



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS



MECLYCIA SHAMARA ALVES

**DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE PARTÍCULAS DE PRATA APLICADAS NA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM
SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Maceió

2024

MECLYCIA SHAMARA ALVES

**DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE PARTÍCULAS DE PRATA APLICADAS NA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM SUPERFÍCIES
METÁLICAS**

Tese de Doutorado apresentada à Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro.

Coorientador: Perito Prof. Dr. Alexandro Mangueira Lima de Assis

Maceió

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Maria Helena Mendes Lessa – CRB-4 – 1616

- A474d Alves, Meclycia Shamara.
Deposição eletroquímica de partículas de prata aplicadas na revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálica / Meclycia Shamara Alves. – 2024.
[152] f. : ils., grafs. e tabs. color.
- Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Coorientador: Alexandro Manguera Lima de Assis.
Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 88-94.
Apêndices: f. 95-[152].
1. Impressões digitais. 2. Eletroquímica. 3. Ciência Forense. I. Título.

CDU: 621.35:343.98

Meclycia Shamara Alves

**Deposição eletroquímica de partículas de prata aplicadas na
revelação de impressões digitais latentes em superfícies
metálicas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 17 de setembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANA SANTOS RIBEIRO**
Data: 18/09/2024 09:51:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro (Orientadora – PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS**
Data: 26/09/2024 17:29:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alexandro Manguiera Lima de Assis (Coorientador – PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO JORGE DA SILVA FONSECA**
Data: 20/09/2024 08:26:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA**
Data: 20/09/2024 11:29:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMateriais/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **SUSANA INES CORDOBA DE TORRESI**
Data: 24/09/2024 07:47:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Susana Inés Cordoba de Torresi (USP)

Documento assinado digitalmente
 **ALINE THAIS BRUNI**
Data: 18/09/2024 19:26:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Aline Thaís Bruni (USP)

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro pela orientação, acolhimento, conselhos, compreensão e paciência. Uma pessoa fora da curva que mostrou muito além da capacidade intelectual e acadêmica ser uma mulher inspiradora.

Ao Perito Prof. Dr. Alexandro Manguiera Lima de Assis pela coorientação, colaboração, por acreditar e investir tempo e dedicação nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Josealdo Tonholo por contribuir e investir no desenvolvimento científico da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Ao Prof. Dr. A. Robert Hillman (Universidade de Leicester, Inglaterra) pela confiança neste projeto e pela colaboração científica.

Ao Prof. Dr. Johnnathan Duarte de Freitas do Instituto Federal de Alagoas (IFAL) pela colaboração científica.

Aos integrantes do grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses da UFAL (LEPFOR), em especial ao Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira (IFAL) pela colaboração nas discussões científicas; à MSc. Cristiane Viera Costa, MSc. Jeane Caroline da Silva Melo e Vitória Rocha de Oliveira pela colaboração científica, amizade e confiança.

Aos Profs. Drs. do Programa de Pós-graduação em Materiais da UFAL (PPGMateriais/CTEC/UFAL) pelo aprendizado e aprofundamento científico.

À agência de fomento CAPES.

Aos demais profissionais que contribuíram direta e indiretamente para a construção desta tese.

Aos meus amigos.

À minha família por todo o suporte e confiança dada em minha carreira acadêmica que contribuirá para a formação da primeira doutora da família.

À minha Solange Maria, um ser humano que lutou incondicionalmente pela educação dos filhos, é minha base, minha inspiração de ser humano.

Ao Victor Guida ♥

*“Nothing in life is to be feared;
it is only to be understood”*

Marie Curie

RESUMO

Deposição eletroquímica de partículas de prata aplicadas na revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas

As impressões digitais, assim como diversos outros vestígios encontrados em uma cena de crime, participam de um grupo de possíveis incriminadores que devem ser periciados para auxiliar no esclarecimento do fato criminoso. Um dos procedimentos mais comuns na prática forense é a revelação de impressões digitais latentes (IDLs), responsável por promover a visualização da impressão digital para fins de utilização como fonte primária de identificação de um indivíduo. Dentro desta perspectiva, a revelação de impressões digitais através de métodos eletroquímicos em superfícies metálicas tem mostrado elevado potencial. O presente estudo busca realizar uma breve investigação sobre a eletrodeposição de prata (Ag) por meio dos métodos potenciodinâmico (PDN) e potencioestático (PST) através de um sistema eletroquímico com solução de nitrato de prata (AgNO_3 5×10^{-3} mol/L) e nitrato de potássio (KNO_3 5×10^{-3} mol/L), com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat.) e promover a revelação de IDLs recentes e envelhecidas pelo método PST ($E = -0,35$ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)) em placas de aço inoxidável, latão e cobre e em objetos como estojos de munição (latão), chaves e moedas. Os resultados foram avaliados através de protocolos internacionais estabelecidos na comunidade científica. Das 42 placas de aço inoxidável, latão e cobre, 89,7 % das amostras apresentaram forte desenvolvimento de detalhes da impressão digital atingindo as maiores notas no sistema de classificação. Dos 41 estojos de munição submetidos ao procedimento 98,29 % das revelações promoveram forte desenvolvimento de detalhes. De maneira geral, todas as revelações atingiram altos níveis de qualidade e foram submetidas à análise através de *software* forense que facilmente reconheceu diversos padrões característicos da impressão digital como tipo fundamental, bifurcações, núcleo, delta e ponta de linha. A revelação de IDL em chaves e moedas apresentou grande potencial de aplicação em objetos metálicos do uso cotidiano. Os resultados obtidos sugerem que a eletrodeposição de Ag é uma metodologia inovadora e sensível para revelar IDLs em diferentes substratos metálicos, o filme formado apresentou boa uniformidade e aderência às superfícies e mostrou-se eficiente na formação de contraste entre superfície e impressão digital em amostras recentes e envelhecidas.

Palavras-chave: Ag, Impressões digitais, Eletroquímica, Ciência Forense.

ABSTRACT

Electrochemical deposition of silver particles applied to the development of latent fingerprints on metal surfaces

Fingerprints and several other traces found at a crime scene participate in a group of traces that must be analyzed to help clarify the criminal fact. One of the most common procedures in forensic practice is the development of latent fingerprints (LFP), which are crucial for visualizing fingerprints and using them as a primary source of identification for individuals. In this context, the development of fingerprints using electrochemical methods on metal surfaces has shown great potential. The purpose of this study is to conduct a brief investigation into the process of depositing silver (Ag) using the potentiodynamic (PDN) and potentiostatic (PST) methods in an electrochemical system with silver nitrate (AgNO_3 5×10^{-3} mol/L) and potassium nitrate (KNO_3 5×10^{-3} mol/L) solutions, a platinum counter electrode and Ag/AgCl (KCl sat.) as a reference electrode. Additionally, the study aims to facilitate the detection of recent and aged LFP using the PST method ($E = -0.35$ V vs. Ag/AgCl (KCl sat.)) on steel, brass, and copper plates, as well as on objects like cartridge cases (brass), keys, and coins. The results were evaluated using international protocols established in the scientific community. Out of the 42 stainless steel, brass, and copper plates, 89.7% of the samples showed strong development of fingerprint details, achieving the highest scores in the classification system. Similarly, out of the 41 cartridges, 98.29% of the samples showed strong details development. All the fingerprint developments achieved high levels of quality and were analyzed using forensic software. The software easily recognized various characteristic fingerprint patterns such as fundamental type, bifurcations, core, delta, and ridge ending. The development of latent fingerprint processing on keys and coins showed great potential for application on everyday metal objects. The results suggest that Ag electrodeposition is an innovative and sensitive methodology to develop LFPs on different metallic substrates, the Ag film showed good uniformity and adhesion to the surfaces and was efficient in producing contrast between surface and fingerprint in recent and aged samples.

Keywords: Ag, Fingerprint, Electrochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplos de aplicações históricas das impressões digitais: a) desenhos de linhas papilares em cavernas neolíticas e b) argila chinesa com uma marca de identificação de um lado e impressão digital do outro (300 a.C.).	16
Figura 2 - Ilustrações criadas por Purkinge para demonstrar os padrões das cristas de fricção na polpa dos dedos.	17
Figura 3 - Estudos de persistência das cristas de fricção feitos por William Herschell entre 1859-1913.	18
Figura 4 - Ficha Dactilar utilizada por Juan Vucetich na Polícia da Província de Buenos Aires para armazenar as impressões digitais e informações de identificação dos detentos.	20
Figura 5 - a) Esquema ilustrativo das camadas da pele; b) Fotomicrografia da junção derme-epidérmica destacando as papilas dérmicas e a camada basal que formam as cristas e o sulcos do desenho digital.	22
Figura 6 - Esquema ilustrativo dos momentos de aparecimento e regressão dos coxins em semanas (weeks) (a) e das regiões de aparecimento na mão e dedos (b).	23
Figura 7 - Esquema ilustrativo do aparecimento das cristas papilares nos dedos ao longo do tempo. As cristas surgem a partir da ponta do dedo, da região central e da região da prega de flexão entre as falanges distais e médias.	24
Figura 8 - Esquema ilustrativo das diferentes conformações das linhas papilares em relação ao tempo de regressão dos coxins e proliferação das cristas papilares.	25
Figura 9 - Superfície da polpa digital (com aumento de 40x no destaque) mostrando as cristas de fricção, os sulcos papilares e os poros de suor.	25
Figura 10 - Tipos de impressões digitais: a) impressão digital patente em papel; b) impressão digital plástica em argila e c) impressão digital latente em estojo de munição calibre 7.62.	26
Figura 11 - Ficha decadactilar de uma doadora do sexo feminino feita pela Polícia Federal Argentina.	27
Figura 12 – Ilustração do delta e dos quatro tipos fundamentais estabelecidos por Juan Vucetich em seu Sistema de Identificação. Em vermelho estão em destaque as regiões de localização do delta.	28
Figura 13 – Impressão digital revelada com destaque para os pontos característicos, núcleo e delta.	29
Figura 14 - Ilustração dos tipos de superfícies e do comportamento do resíduo das IDLs no envelhecimento.	30
Figura 15 - Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico.	38
Figura 16 - Imagem representativa dos substratos utilizados na investigação.	39

Figura 17 - Representação de impressões digitais desenvolvidas com notas 1 (A), 2 (B), 3 (C) e 4 (D).	42
Figura 18 - Voltamogramas obtidos através de varredura de potencial com intervalo de $-0.60\text{ V} \leq E \leq 0.90\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Soluções aquosas de KNO_3 (linha preta), AgNO_3 (linha vermelha) e $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (linha azul) sobre aço inoxidável. A seta indica o sentido da varredura.	44
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos de aço inoxidável sem depósito de impressão digital (esquerda) e com depósito de impressão digital (direita) exposto a potencial com intervalo de $-0.60\text{ V} \leq E \leq 0.90\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Os ciclos são indicados através das linhas preta (1º ciclo), vermelho (2º ciclo) e azul (3º ciclo).	45
Figura 20 - Esquema ilustrativo do processo de nucleação e formação do filme de Ag na superfície metálica. Em 1, representação da cela eletroquímica com a placa aço inoxidável em solução aquosa, em destaque os íons Ag^+ direcionados à superfície metálica. Em 2, representação do processo de nucleação (cluster) da prata na placa distribuindo-se na superfície. Em 3, os núcleos formados favorecem a deposição de nova camada de partículas de Ag. Em 4 e 5, processos de crescimento 2D e 3D.	47
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos de latão (preto) e cobre (vermelho) expostos a varredura com intervalo de $-0.60\text{ V} \leq E \leq 0.90\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). A seta indica o sentido da varredura.	48
Figura 22 - Esquema representativo da variação da espessura do filme no substrato. Em corte transversal é possível visualizar a variação da espessura da camada do filme de prata na superfície. Filmes com espessuras muito grossa ou finas não são ideais para uma visualização adequada da impressão digital.	50
Figura 23 – Cronoamperograma representativo da revelação eletroquímica de impressões digitais de 1 dia em placas de aço inoxidável (preto), latão (verde) e cobre (vermelho) sob potencial de -0.35 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.).	51
Figura 24 - Imagem representativa da revelação de IDL em placas de aço inoxidável, cobre e latão respectivamente desenvolvidas por eletrodeposição de Ag por cronoamperometria sob as condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada).	52
Figura 25 - Imagens produzidas por MEV da revelação de impressão digital em aço inoxidável. a e b: minúcias papiloscópicas; c: visualização dos sulcos e cristas e na seta um poro de suor; d: limite entre sulco e crista.	53
Figura 26 - Imagens obtidas por MEV da revelação de impressão digital em aço inoxidável destacando os dendritos (setas).	55
Figura 27 - Imagens obtidas por MEV da revelação de impressões digitais de 1 dia em placas de latão (a e b) e cobre (c e d) destacando os sulcos, as cristas, os poros de suor (azul) e as fissuras dos substratos (seta).	56
Figura 28 - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em a) aço inoxidável, b) latão e c) cobre após 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.	59
Figura 29 - Imagens representativas das revelações de impressões digitais latentes em aço inoxidável, latão e cobre com envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.	61

Figura 30 – Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em aço inoxidável envelhecidas em 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano. Nas setas as falhas nas revelações das impressões digitais devido à evaporação dos resíduos da impressão digital. 62

Figura 31 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em aço inoxidável seguidos de imagem ampliada por MEV para visualização das cristas, vales e dendritos em impressões digitais envelhecidas. a) 15 dias; b) 30 dias c) 60 dias. 63

Figura 32 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em latão e cobre seguidos de imagem ampliada por MEV para visualização das cristas, vales, dendritos e poros de suor (setas) em impressões digitais envelhecidas. a) Latão: 15 dias; b) Latão: 60 dias; c) Cobre: 15 dias e d) Cobre: 60 dias. 64

Figura 33 - Imagens dos detalhes observados para a categorização em níveis de qualidade. a) latão (60 dias de envelhecimento), na imagem estão destacados os principais pontos observados para classificar a revelação em níveis de qualidade (amplificação em 40x obtida por microscópio digital); b) revelações de IDL com envelhecimento de 7 dias (esquerda) e 60 dias (direita), estão destacados os poros de suor que são mais distintos e perceptíveis na imagem da direita. 67

Figura 34 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos em aço inoxidável (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 1 dia de envelhecimento, 44 pontos característicos detectados; (embaixo) 30 dias de envelhecimento, 30 pontos característicos detectados. 68

Figura 35 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos em latão (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 1 dia de envelhecimento, 48 pontos característicos detectados; (embaixo) 60 dias de envelhecimento, 56 pontos característicos detectados. 69

Figura 36 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos no cobre (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 7 dias de envelhecimento, 49 pontos característicos detectados; (embaixo) 60 dias de envelhecimento, 45 pontos característicos detectados. 70

Figura 37 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em estojos de munição calibres 7,62x51 mm (a), 9x19 mm (b) e 5,56x45 mm (c) através da eletrodeposição de Ag e seus respectivos cronoamperogramas. 73

Figura 38 – Ampliação planificada da revelação de IDL com 1 dia de deposição em estojo de latão calibre 5,56x45 mm. Em destaque estão as minúcias da impressão digital evidenciadas..... 74

Figura 39 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 7,62x51 mm através eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano..... 75

Figura 40 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 9x19 mm através da eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano..... 76

- Figura 41** - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 5,56x45 mm através da eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano. 76
- Figura 42** - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em estojo calibre 7,62 x 51 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento. 77
- Figura 43** - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em estojo calibre 9x19 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento. 77
- Figura 44** - Cronoamperogramas das eletrodeposições de AgNPs em estojo calibre 5,56x45 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento. 78
- Figura 45** - A: Uma imagem ampliada do estojo destacando as imperfeições da superfície e os vários poros de suor desenvolvidos. B: Morfologia do depósito do filme de Ag através de microscopia 3D do estojo 7,62x51 mm: à esquerda, mostrando o depósito de prata na superfície livre de resíduos da impressão digital destacando as minúcias bifurcação e ponta de linha; à direita, o depósito de prata não parece interferir na visualização das ranhuras do estojo. 79
- Figura 46** - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos (à direita: ampliações digitais da imagem). a) estojo calibre 7,62x51 mm, revelação de 1 dia, 52 pontos característicos detectados; b) estojo calibre 9x19 mm, revelação de 15 dias, 38 pontos característicos detectados; c) estojo calibre 5,56x45 mm, revelação de 1 ano, 28 pontos característicos detectados. 81
- Figura 47** – Impressões digitais reveladas em estojos não deflagrados por técnicas distintas. a) três revelações sendo a primeira por CA, a segunda por CA + GB e a terceira por CA + GB + BY40; b) eletrodeposição de PEDOT, à esquerda tempo de deposição 100 s, à direita tempo de deposição 180 s; c) eletrodeposição de PPy; d) eletrodeposição de Ag. 82
- Figura 48** – Imagens e ampliação (em preto e branco) da revelação de IDLs de 1 dia por eletrodeposição de Ag em: a) e b) chave de latão; c) chave de aço inoxidável; e descrição das condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada). 83
- Figura 49** – Imagens e amplificação digital (em preto e branco) da revelação de IDLs de 15 dias por eletrodeposição de Ag em: a) moeda de 1 real brasileira (círculo interno: Cu, Ni, Sn e Ag, círculo externo: Cu e Ni); b) moeda de 25 centavos brasileira (Aço inoxidável revestido de Cu e Sn); e descrição das condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada). 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de notas em relação ao nível de detalhe.	42
Tabela 2 Classificação em níveis dos detalhes observados.	43
Tabela 3 - Distribuição de potencial e tempo de deposição de acordo com os substratos: aço inoxidável, latão e cobre.	49
Tabela 4 - Distribuição geral de notas de acordo com o nível de detalhes das impressões digitais reveladas em aço inoxidável, latão e cobre.	65
Tabela 5 - Categorização das revelações de impressões digitais em níveis de qualidade de acordo com os diferentes substratos nas amostras com 1, 7, 15, 30, 60, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.	66
Tabela 6 - Distribuição geral de notas de acordo com o nível de detalhes das impressões digitais reveladas nos estojos calibre 7,62x51 mm, 9x19 mm e 5,56x45 mm.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	- Bidimensional
3D	- Tridimensional
ACE-V	- <i>Analysis, Comparison, Evaluation and Verification</i>
AgNP	- Nanopartícula de prata
DFO	- Diazafluorenona
E	- Potencial
EDOT	- 3,4-etilenodioxítiofeno
Epa	- Potencial anódico
Epc	- Potencial catódico
F	- Constante de Faraday
GST	- Galvanostático
IDL	- Impressão digital latente
j	- Densidade de corrente
M	- Massa atômica
mA	- miliampere
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
mM	- Mili molar
MMD	- <i>Multi metal deposition</i>
PD	- <i>Physical developer</i>
PDN	- Potenciodinâmico
PEDOT	- Poli-(3,4-etilenodioxítiofeno)
PPy	- Polipirrol
PST	- Potenciostático
Q	- Densidade de carga elétrica
sat.	- Saturado
SMD	- Single metal deposition
V	- Volts
VC	- Voltametria cíclica
Γ	- Quantidade de massa depositada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Breve histórico da papiloscopia	16
2.2 Formação do desenho digital.....	21
2.3 A impressão digital.....	26
2.3.2 Revelação de impressões digitais latentes	29
2.4 Nanotecnologia e revelação de IDL	32
2.4.1 Nanopartículas metálicas aplicadas à revelação de IDLs	32
2.4.2 Nanopartículas de prata (AgNPs).....	33
2.5 Revelação eletroquímica de IDLs	34
3 OBJETIVOS.....	37
3.1 Geral.....	37
3.2 Específicos	37
4 METODOLOGIA	38
4.1 Reagentes	38
4.2 Instrumentação.....	38
4.3 Substratos metálicos.....	39
4.3.1 Preparação dos substratos.....	40
4.3.2 Deposição das impressões digitais	40
4.4 Eletrodeposição da prata	40
4.5 Avaliação das impressões digitais reveladas	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Eletrodeposição do filme de prata nos substratos metálicos	44
5.2 Revelação de impressões digitais latentes em aço inoxidável, latão e cobre	51
5.2.1 Revelação de impressões digitais em amostras envelhecidas	57
5.2.2 Avaliação da revelação das impressões digitais	64

5.3 Revelação de IDLs em estojos não deflagrados	71
5.3.1 Avaliação das revelações de impressões digitais nos estojos.....	80
5.4 Aplicação da técnica eletroquímica em objetos metálicos	83
5.5 Considerações sobre a revelação de IDL através da eletrodeposição de Ag.....	85
6. CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICE.....	95

1 INTRODUÇÃO

Em uma investigação criminal, os vestígios materiais localizados no local do crime devem ser periciados. Cada tipo de vestígio será analisado por uma ou várias áreas científicas que integram o ramo das ciências forenses inter-relacionadas com a criminalística, esta é classificada como um sistema interdisciplinar por ser uma organização de conhecimentos oriundos de diversas ciências e possui a finalidade de gerar respostas às questões técnicas formuladas pela justiça e transmiti-las para instruir um processo (VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013).

Essa inter-relação de várias áreas da ciência forense (papiloscopia, química, odontologia, psicologia, toxicologia, entre outras) contribui para a compreensão da mecânica do delito. As diversas áreas científicas trabalham juntas com o intuito de promover a sustentação dos três pilares fundamentais da criminalística: a existência de um crime, a identidade do criminoso e o *modus operandi* através das análises dos mais diversos tipos de vestígios, sejam eles visíveis ou latentes como as impressões digitais (objeto desta tese), explosivos, sangue, saliva, fios de cabelo, entre outros.

A papiloscopia forense é uma ciência que estuda os desenhos e as impressões formados pelas cristas de fricção nas regiões das pontas dos dedos (Datiloscopia), palmas das mãos (Quiroscopia) e plantas dos pés (Podoscopia). Segundo Friezen (2015), as impressões digitais são estudadas há mais de 100 anos e constituem os vestígios encontrados em cenas de crimes que podem relacionar evidências físicas ao crime e ao criminoso. São padrões distintos e exclusivos de cada indivíduo presentes nas polpas dos dedos e formadas quando a polpa dos dedos toca em uma superfície sólida através da transferência do suor dos poros da pele produzindo uma imagem refletida dos tais padrões.

A comparação datiloscópica é considerada um dos métodos primários de identificação, vem sendo aprimorada ao longo dos anos acompanhando a evolução da civilização e é pautada em princípios fundamentais da papiloscopia que confere a esta ciência a confiabilidade necessária. Os princípios são: universalidade, perenidade, imutabilidade e variabilidade que, respectivamente, são descritos como universal porque os desenhos digitais estão presentes em todos os indivíduos, independente de gênero, idade e etnia; perene porque os desenhos digitais são formados durante o desenvolvimento embrionário e perduram após a morte; imutável

porque os desenhos não se alteram durante toda a vida do indivíduo e variável porque o desenho digital varia de pessoa para pessoa, mesmo entre gêmeos univitelinos (CHAMPOD et al., 2016; FIGINI, 2012).

Nesta área de investigação é de grande importância o estudo e o desenvolvimento de novas técnicas e materiais para auxiliar na identificação das impressões digitais nos mais diversos tipos de superfícies sob as mais diversas condições, uma vez que as técnicas tradicionais de desenvolvimento de impressão digital podem não atender totalmente os diferentes tipos de vestígios encontrados em locais de crime.

Por isso, esta tese busca refletir sobre uma nova abordagem na revelação de impressões digitais através da deposição de partículas de prata por técnicas eletroquímicas. Por se tratar de uma abordagem recente, as investigações são escassas e há a necessidade de se aprofundar em busca de aprimoramentos para o desenvolvimento de uma técnica viável, reproduzível e sensível.

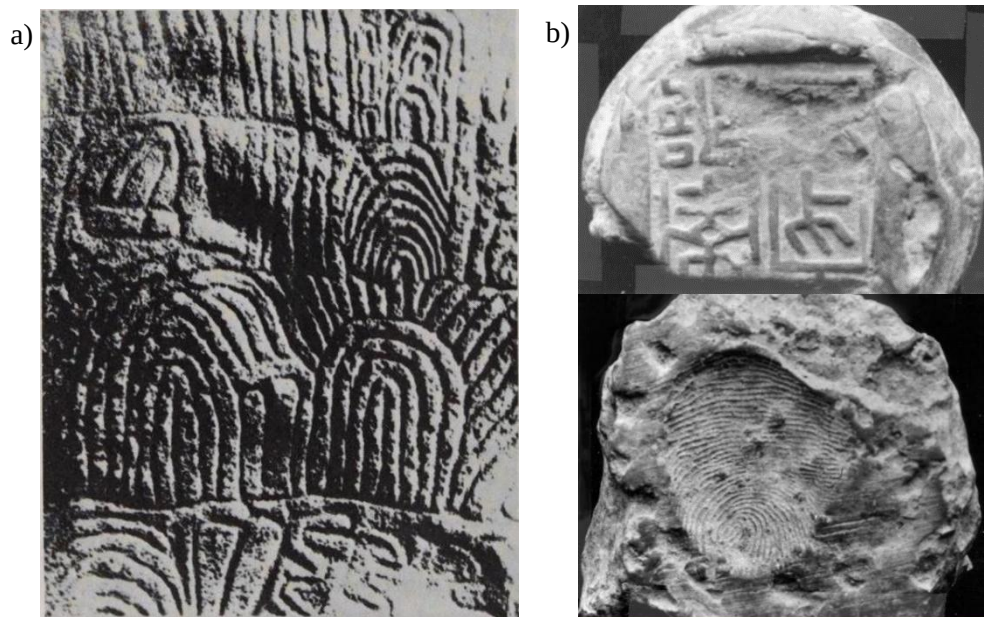
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Breve histórico da papiloscopia

Há evidências do conhecimento das impressões digitais desde aproximadamente 7.000 anos a.C. De acordo com descobertas arqueológicas, as impressões eram utilizadas como forma de expressão cultural através de representações humanas em paredes e monumentos ou como forma de criar registros de atividades através da marcação de tijolos e cerâmicas, Figura 1 (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; LEE; GAENSSLEN, 2001; MALTONI et al., 2022).

Segundo a literatura, por volta de 300 a.C., os chineses teriam sido os primeiros a desenvolver uma espécie de identificação através da deposição de impressões digitais em argila e em papéis com o intuito de criar selos e produzir uma assinatura que pudesse ser relacionada com o real autor daquela mensagem, Figura 1. Há relatos de que no Japão os documentos eram assinados com impressões digitais feitas em sangue para assegurar a confiabilidade da identidade do autor do documento. Essa prática se repete por vários séculos sendo utilizada com frequência na idade média; (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012).

Figura 1 - Exemplos de aplicações históricas das impressões digitais: a) desenhos de linhas papilares em cavernas neolíticas e b) argila chinesa com uma marca de identificação de um lado e impressão digital do outro (300 a.C.).

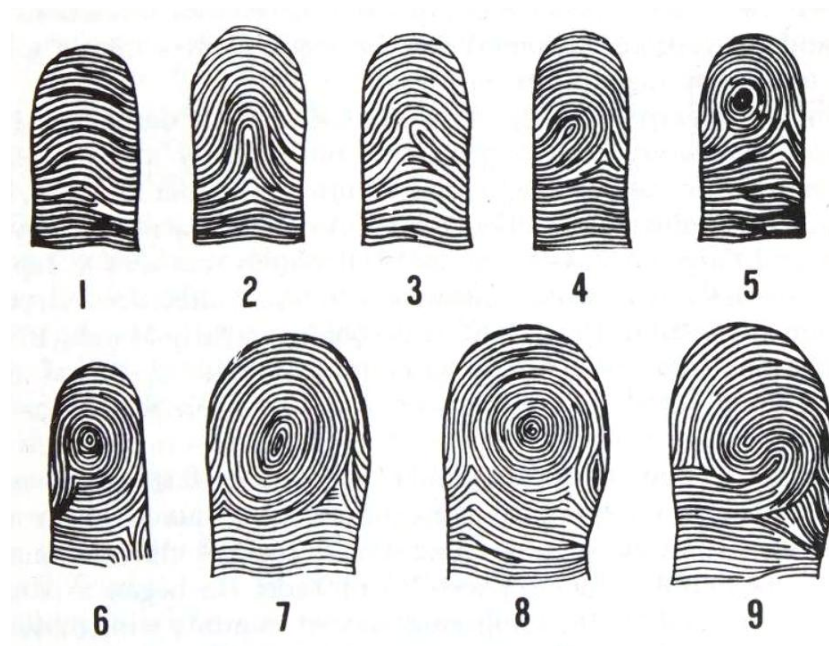


Fonte: a) MOENSSENS (1971) e b) (ASHBAUGH, 1999).

Na idade moderna, um dos primeiros relatos científicos sobre as cristas de fricção foi realizado por Marcello Malpighi, médico e fundador da Anatomia Microscópica, que identificou os receptores sensoriais da pele (papilas dérmicas) em seu trabalho *“De Externo Tactus Organo”*, em 1668. Nehemiah Grew, por sua vez, publicou em 1684 um trabalho intitulado *“The Description and Use of the Pores in the Skin of the Hands and Feet”*, no qual relata seus estudos sobre os poros de suor presentes nas cristas de fricção (FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022).

No ano de 1788, o médico e anatomista J. C. A. Meyer descreveu detalhadamente sobre a formação das impressões digitais, Meyer é considerado pioneiro ao publicar a teoria de que o arranjo das estrias da pele nunca seria duplicado em dois indivíduos, poderiam ter certa similaridade, mas nunca seriam idênticos. Em 1823, Johannes Evangelist Purkinge, professor de anatomia e fisiologia, publicou sua tese intitulada *“Commentatio de examine physiologico organi visus et systematis cutanei”*, a qual dividiu os padrões das cristas de fricção observados em seus estudos em 9 categorias agrupadas em três grandes grupos: arcos, presilhas e verticilos, Figura 2 (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022). Segundo Caballero (2012) Purkinge é considerado o pai da papiloscopia.

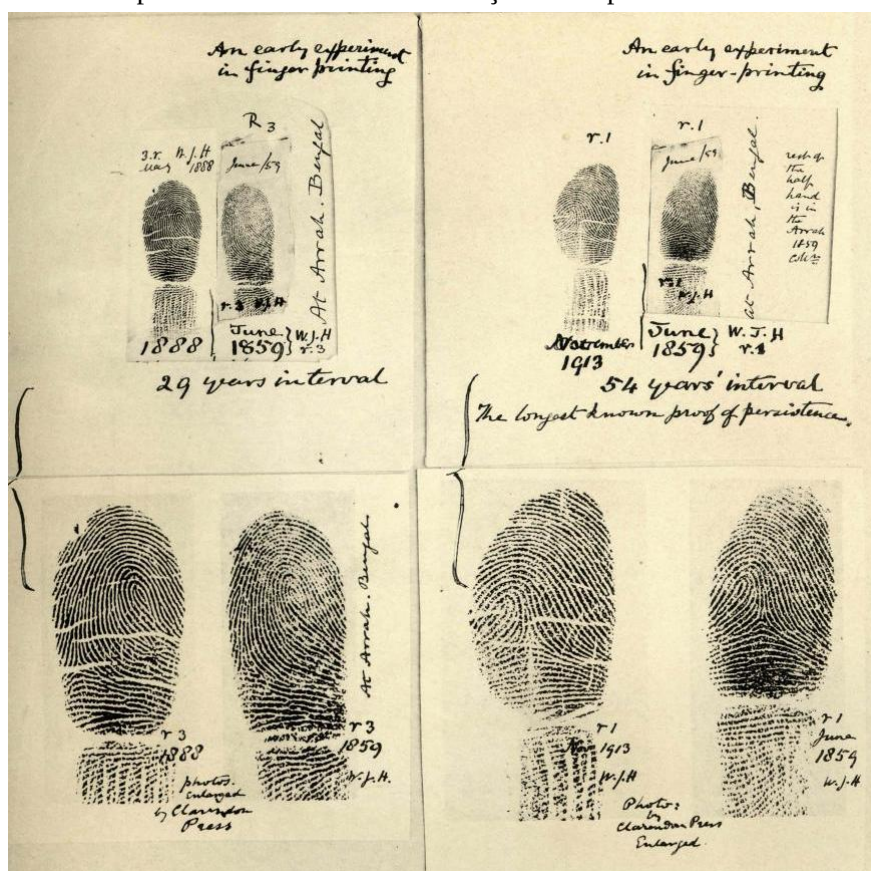
Figura 2 - Ilustrações criadas por Purkinge para demonstrar os padrões das cristas de fricção na polpa dos dedos.



Fonte: MOENSSENS (1971).

No final do século 19, William Herschell foi o primeiro a descobrir dois princípios fundamentais da papiloscopia: a perenidade e a imutabilidade. Após anos de estudos com impressões digitais chegou à conclusão de que as linhas papilares da pele não sofriam modificações ao longo da vida de um indivíduo. Herschell tomou suas próprias impressões digitais e palmares no ano de 1859 e voltou a repetir esse processo em intervalos de 29 e 54 anos identificando a persistência da disposição das cristas de fricção na pele, Figura 3 (ASHBAUGH, 1999; CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022).

Figura 3 - Estudos de persistência das cristas de fricção feitos por William Herschell entre 1859-1913.



Fonte: ASHBAUGH (1999).

O primeiro a relacionar os padrões das impressões digitais à identificação de criminosos foi o médico escocês Henry Faulds. Ele desenvolveu diversos estudos sobre as impressões digitais descrevendo diferentes padrões como presilhas e verticilos, sugerindo a possibilidade de padronizar essas características. Faulds apresentou técnicas de revelação de impressões digitais e metodologias de coleta e foi o primeiro a utilizar o *cartão decadactilar*, uma ficha na qual eram depositadas as dez impressões digitais dos dedos das mãos. Publicou três livros intitulados “Guide do Finger-Print Identification” (1905), “Dactylography or the Study of Finger-Prints” (1912) e “A Manual of Practical Dactylography” (1923), seus estudos

auxiliaram outras grandes personalidades da papiloscopia como Juan Vucetich e Francis Galton (ASHBAUGH, 1999; CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022).

Um dos nomes mais relevantes na papiloscopia, o médico e antropólogo Francis Galton lutou pelo uso das impressões digitais como método confiável de identificação humana. Seus estudos foram de extrema importância ao reconfirmar algumas observações feitas anteriormente por Herschell e Faulds. Galton em seu livro intitulado *“Finger Prints”* (1892) comprovou cientificamente outro princípio fundamental da papiloscopia: a unicidade das impressões papilares, o qual estabelece que o desenho digital é único para cada indivíduo, e através de suas observações criou um sistema de classificação baseando-se nas características macroscópicas das linhas papilares conhecido por *“Pontos Galton”* ou *“Detalhes de Galton”* ou *“Características de Galton”* (ASHBAUGH, 1999; CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022).

É importante destacar que até então as impressões papilares não eram utilizadas como método confiável de identificação criminal. Naquela época o método antropométrico de Alphonse Bertillon, que consistia em tomar medidas corporais, era o mais aceito pelas polícias do mundo. Somente depois de algum tempo, observou-se que os resultados imprecisos gerados pelo método poderiam produzir grande número de falsos positivos que provocariam muitos erros de identificação. A partir daí, através de diversos estudos científicos publicados e muitos anos de resistência, a identificação através das cristas de fricção começou a ser considerada (FERRARI; GALEANO, 2016; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022; MOENSSENS, 1971).

No entanto, identificar um ser humano através das impressões digitais era um processo lento, sem praticidade, uma vez que cada pesquisador utilizava um sistema próprio e geralmente cheio de inconveniências. Somente em 1901 Edward Richard Henry criou o Sistema Henry, publicado em seu livro intitulado *“The Classification and Use of Fingerprints”*. Seus estudos baseados em Herschel e Galton foram fundamentais para a criação do sistema que foi adotado pela *Scotland Yard* em Londres e pelo *Federal Bureau of Investigation* (FBI) (ASHBAUGH, 1999; CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022; MOENSSENS, 1971).

Além de Henry, Juan Vucetich também criou um sistema de identificação, o croata naturalizado argentino influenciado pelos estudos de Faulds e Galton desenvolveu um sistema simplificado de coleta de impressões digitais e de classificação publicado no início do século XX em seu livro *“Dactiloscopia Comparada”*. Vucetich foi um dos primeiros a aprimorar a *“ficha dactilar”* (Figura 4) antes utilizada por Faulds e conseguiu melhorar o sistema de

identificação publicado por Galton. Em seu sistema, as impressões digitais foram classificadas em quatro tipos fundamentais: presilha interna, presilha externa, verticilo e arco. O sistema de Vucetich aos poucos foi reconhecido na América do Sul e logo passou a ser utilizado mundialmente e continua sendo empregado até os dias atuais (ASHBAUGH, 1999; CABALLERO, 2012; FERRARI; GALEANO, 2016; FIGINI, 2012; MALTONI et al., 2022).

Figura 4 - Ficha Dactilar utilizada por Juan Vucetich na Polícia da Província de Buenos Aires para armazenar as impressões digitais e informações de identificação dos detentos.

The image shows two parts of a fingerprint card. The top part is a grid of ten fingerprints, arranged in two rows of five. The left row is labeled 'Izquierda' (Left) and the right row is labeled 'Derecha' (Right). The columns are labeled 'Pulgares' (Thumbs), 'Indios' (Index fingers), 'Medios' (Middle fingers), 'Anulares' (Ring fingers), and 'Auriculares' (Pinky fingers). The fingerprints are numbered 1 through 10. The bottom part is a form with handwritten identification data for Luis Ramirez.

Ficha Dactilar (Top Part):

Índice	1	2	3	4	5
Izquierda	[Fingerprint 1]	[Fingerprint 2]	[Fingerprint 3]	[Fingerprint 4]	[Fingerprint 5]
Derecha	[Fingerprint 6]	[Fingerprint 7]	[Fingerprint 8]	[Fingerprint 9]	[Fingerprint 10]

Ficha Dactilar (Bottom Part):

FILIACION *Sup.*

Núm. de la tarjeta *22* Núm. de *deten* *1*

Nombre *Luis Ramirez*

Nacionalidad *Argentino* Edad *20* Profesión *Jornalero*

Lee y escribe *no* Estatura *1.65* Color del Iris *m. ch. az. verd.*

Barba *negra* Cabello *negro* Nata *Convec. H.*

Largo *19.2* Ancho *15.1/2* Medio iz *11* - Pié iz *24.1*

Causa de la detencion actual: *Salto y robo.*

Clase de condena:

Fonte: (FERRARI; GALEANO, 2016)

No Brasil, devido a fortes influências que o país recebia de países europeus, especialmente da França, o sistema de medidas antropométricas de Bertillon começou a ser adotado como método de identificação criminal, no entanto, o sistema passou a receber diversas resistências de juristas e políticos que viam a técnica como “prática vexatória”, dada a necessidade de se tomar medidas de todo o corpo dos indivíduos. Embora tenha durado alguns anos, o sistema antropométrico foi rapidamente deixado de lado e substituído pela datiloscopia (FERRARI; GALEANO, 2016; FIGINI, 2012).

O uso das cristas de fricção para a identificação de indivíduos não demorou muito a chegar no Brasil, dada a proximidade do país com a Argentina, o Sistema Vucetich foi facilmente aceito e passou a ser utilizado para a identificação criminal. Logo depois deu-se início às identificações civis através de carteira de trabalho e profissional (FERRARI; GALEANO, 2016; FIGINI, 2012).

Atualmente, segundo a legislação brasileira, a identificação criminal inclui o processo fotográfico e datiloscópico, este último somente é realizado após a impossibilidade de atestar as informações nos documentos de identificação civil como carteira de identidade, carteira de trabalho, carteira profissional, passaporte, carteira de identificação profissional ou outro documento público que permita a identificação como a carteira nacional de habilitação ou documentos de identificação militares. (BRASIL, 1983, 2009).

É evidente que a papiloscopia traz uma carga histórica rica em questões culturais, literárias e principalmente científicas e está presente em nosso cotidiano apresentando-se como uma ferramenta aliada nas mais diversas esferas da nossa sociedade.

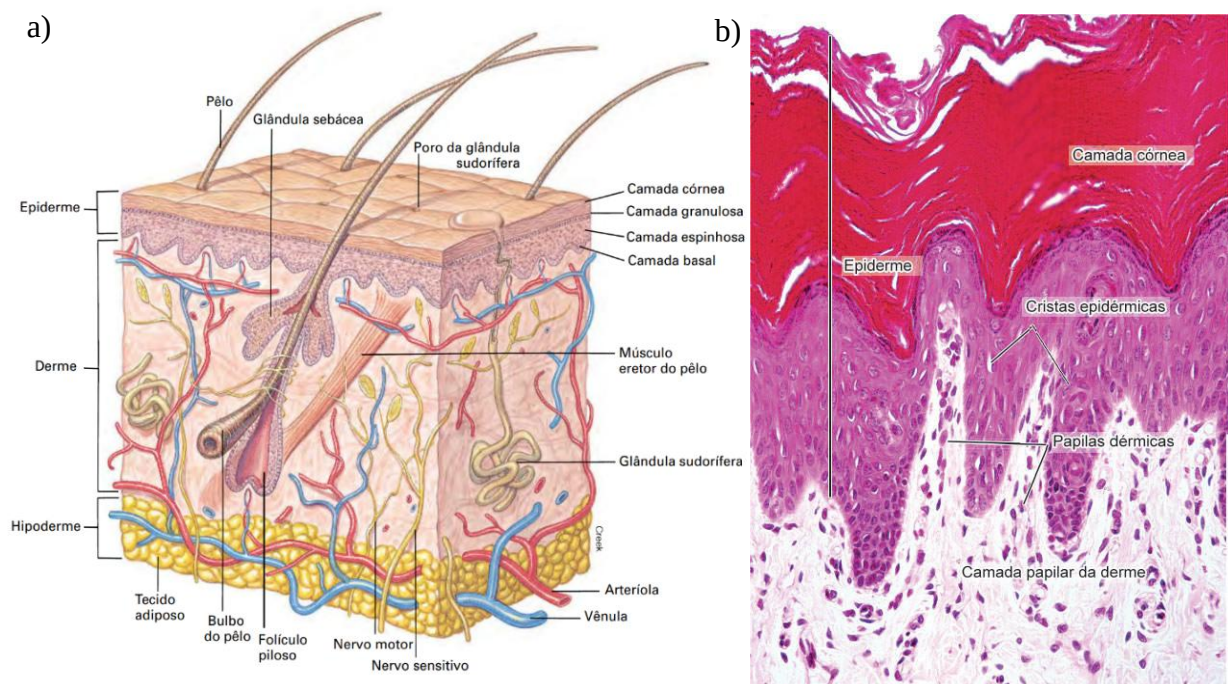
2.2 Formação do desenho digital

O desenho digital é formado por cristas e sulcos presentes nos dedos das mãos projetados a partir das papilas dérmicas, para compreender essa formação é importante ter noção da fisiologia da pele, o maior órgão do corpo humano, que é responsável por formar uma barreira de proteção contra o ambiente externo, regular a temperatura corporal, excretar de suor e participar do processo inicial de síntese de vitamina D. A pele é formada por três camadas que desempenham diferentes funções: epiderme, derme e hipoderme. A epiderme e a derme, de maneira geral, são as camadas mais estudadas no campo da papiloscopia (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; VAN DE GRAAF, 2003).

A epiderme é a camada mais externa da pele e é estratificada em outras diferentes camadas que são originadas a partir de uma camada mais interna, a camada basal, que apresenta grande atividade de divisão celular e devido a uma série de diferenciações celulares vai formando as camadas mais externas, chegando a uma última camada celular, a camada córnea, que apresenta células anucleadas preenchidas por queratina. Esta última camada é constantemente renovada pelas camadas mais internas, Figura 5(a) (FIGINI, 2012; U.S, 2011; VAN DE GRAAF, 2003).

A derme é a camada intermediária da pele que oferece nutrientes para epiderme devido à presença de vasos sanguíneos e linfáticos, como também de glândulas sebáceas e écrinas, folículos pilosos e terminações nervosas. No limite entre a derme e a epiderme existe uma espécie de junção derme-epidérmica onde são formadas pequenas projeções na camada basal da epiderme através da camada mais externa da derme, a derme papilar, que produz pequenas reentrâncias e protuberâncias, Figura 5(b). Essas projeções são chamadas de papilas dérmicas e são responsáveis pela formação dos dermatóglifos, padrões que formam as cristas proeminentes dos dedos das mãos, palmas das mãos e plantas dos pés (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; FIGINI, 2012; U.S, 2011; VAN DE GRAAF, 2003).

Figura 5 - a) Esquema ilustrativo das camadas da pele; b) Fotomicrografia da junção derme-epidérmica destacando as papilas dérmicas e a camada basal que formam as cristas e o sulcos do desenho digital.



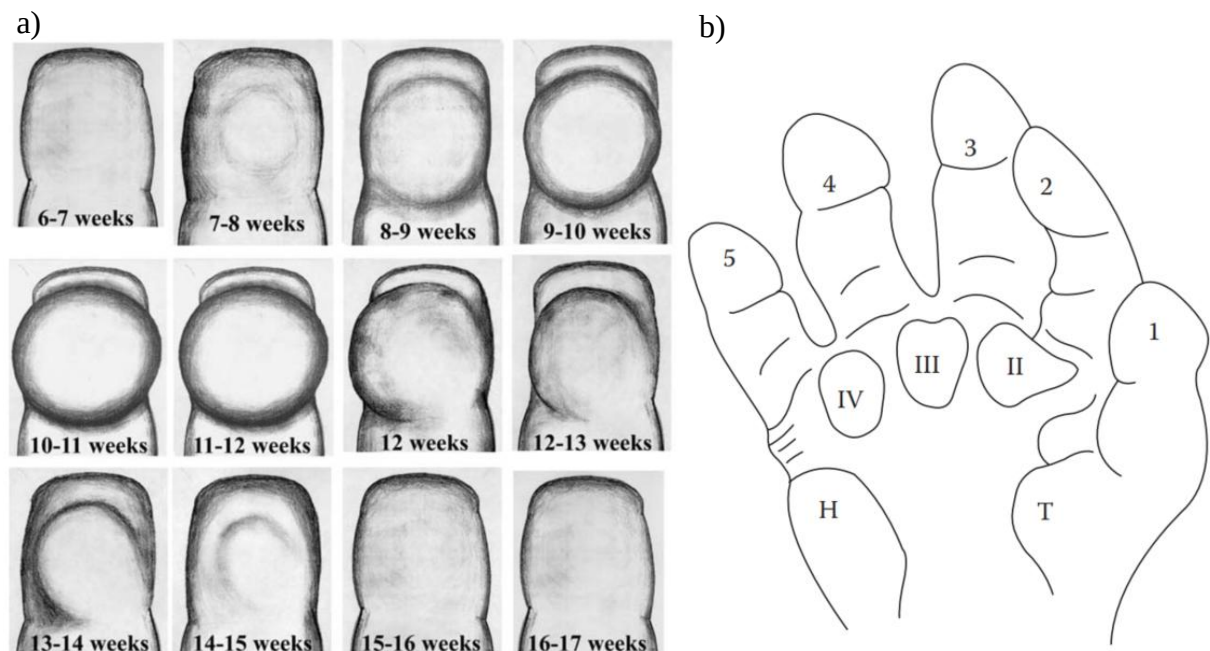
Fonte: a) (VAN DE GRAAF, 2003) e b) (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2018).

Atualmente a teoria de formação do desenho digital mais aceita é a teoria embrionária, segundo a qual entre a quinta e a sexta semana de gestação as mãos começam a se desenvolver e, a partir da sexta semana os dedos começam a se diferenciar, nesta fase há a formação de uma

curiosa estrutura quando os diferentes tecidos do corpo estão se organizando, esta estrutura é chamada de “*volar pad*” ou “almofada volar” em tradução livre ou “coxim”, são inchaços transitórios de tecido mesenquimal que se formam nas pontas dos dedos e em outras regiões das mãos e, segundo a literatura, estão intimamente relacionadas com a conformação das linhas papilares nas pontas dos dedos (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; OKAJIMA, 1975; WERTHEIM; MACEO, 2002).

Na Figura 6 estão as imagens ilustrativas dos momentos de aparecimento e regressão nas regiões de formação dos coxins, os quais começam a aparecer por volta da sexta semana de gestação, regredem por volta da décima sétima semana e localizam-se nas regiões centrais do polegar até o dedo mínimo (1 a 5), região interdigital (II a IV) e nas regiões tênar (T) e hipotênar (H). Enquanto ocorre esse aparecimento e regressão dos coxins a superfície sofre tensões físicas que interferem no alinhamento das cristas de fricção que estão em fase de desenvolvimento (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; OKAJIMA, 1975; U.S, 2011; WERTHEIM; MACEO, 2002).

Figura 6 - Esquema ilustrativo dos momentos de aparecimento e regressão dos coxins em semanas (*weeks*) (a) e das regiões de aparecimento na mão e dedos (b).

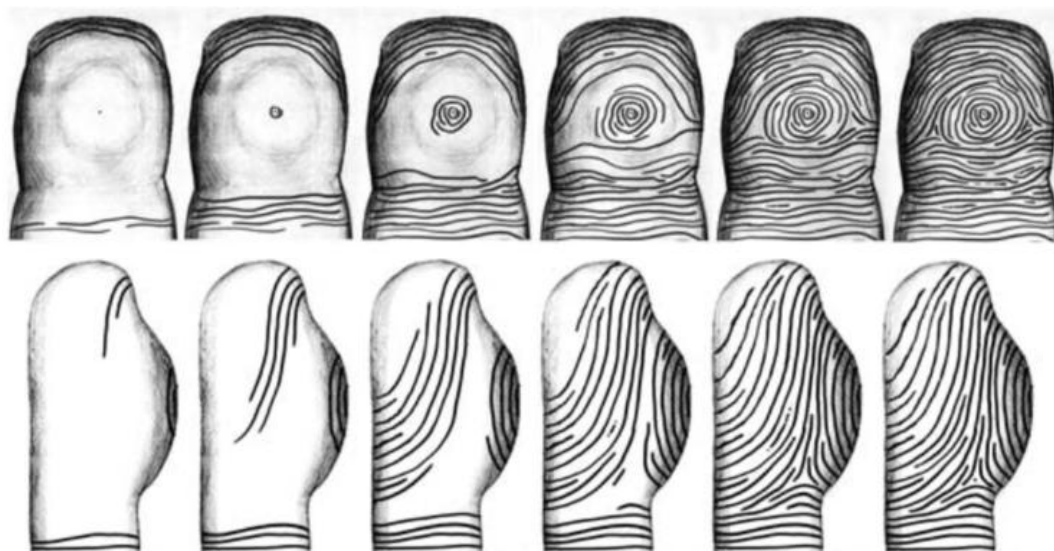


Fonte: a) (WERTHEIM; MACEO, 2002) e b) (CHAMPOD et al., 2016) apud ASHBAUGH (1999).

O tamanho e a forma dos coxins são únicos em cada indivíduo e contribui para a diferenciação da conformação das linhas de fricção, isto porque as cristas de fricção começam a aparecer em três regiões distintas nos dedos: no ápice (região onde será o núcleo do desenho digital), na ponta dos dedos (periferia distal) e na prega de flexão entre as falanges distais e

médias, Figura 7 (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; OKAJIMA, 1975; U.S, 2011; WERTHEIM; MACEO, 2002).

Figura 7 - Esquema ilustrativo do aparecimento das cristas papilares nos dedos ao longo do tempo. As cristas surgem a partir da ponta do dedo, da região central e da região da prega de flexão entre as falanges distais e médias.



Fonte: (WERTHEIM; MACEO, 2002)

O aparecimento das cristas ocorre paralelamente ao momento de regressão dos coxins sendo um dos principais responsáveis pela formação do desenho digital, na Figura 8 a ilustração ajuda a compreender visualmente este fenômeno. Na linha de cima estão ilustradas a regressão da almofada e na linha de baixo estão as impressões digitais que evoluíram dessas condições. Da esquerda para a direita estão dispostas as imagens onde houve regressão lenta dos coxins e proliferação rápida das cristas nas curvaturas dessas estruturas. Enquanto da direita para a esquerda houve uma regressão dos coxins mais rápida e uma proliferação das cristas mais lenta. A teoria da formação do desenho digital baseando-se na proliferação das cristas nas curvas formadas pelos coxins é aceita cientificamente e corroborada por modelos matemáticos. A conformação das linhas papilares é estabelecida até os seis meses de gestação e não é alterada durante toda a vida do indivíduo. (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; KÜCKEN, 2007; OKAJIMA, 1975; U.S, 2011; WERTHEIM; MACEO, 2002).

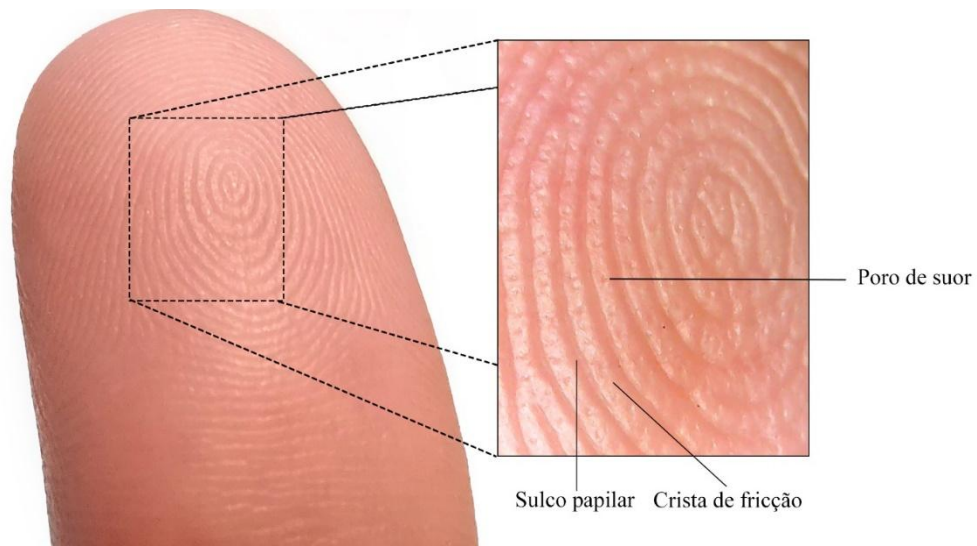
Figura 8 - Esquema ilustrativo das diferentes conformações das linhas papilares em relação ao tempo de regressão dos coxins e proliferação das cristas papilares.



Fonte: adaptado de WERTHEIM; MACEO, 2002.

Na pele as cristas de fricção formam padrões característicos variados, as linhas podem se bifurcar, convergir, encerrar em algum ponto, iniciar em outro, podem seguir em uma conformação paralela, linear, circular etc. São formações individuais que podem se apresentar de inúmeras maneiras distintas. Nas cristas de fricção estão localizados os poros de suor écrino responsáveis por liberar o resíduo de suor nos dedos, nas palmas das mãos e nas plantas dos pés. Entre as cristas encontram-se os sulcos papilares (vales), que são intervalos ou depressões que ocorrem as distanciando. A Figura 9 mostra imagens obtidas por câmera fotográfica profissional da polpa digital com aumento de 40x obtido por microscopia óptica da superfície da pele do dedo que contêm as cristas de fricção, os sulcos papilares e os poros de suor.

Figura 9 - Superfície da polpa digital (com aumento de 40x no destaque) mostrando as cristas de fricção, os sulcos papilares e os poros de suor.



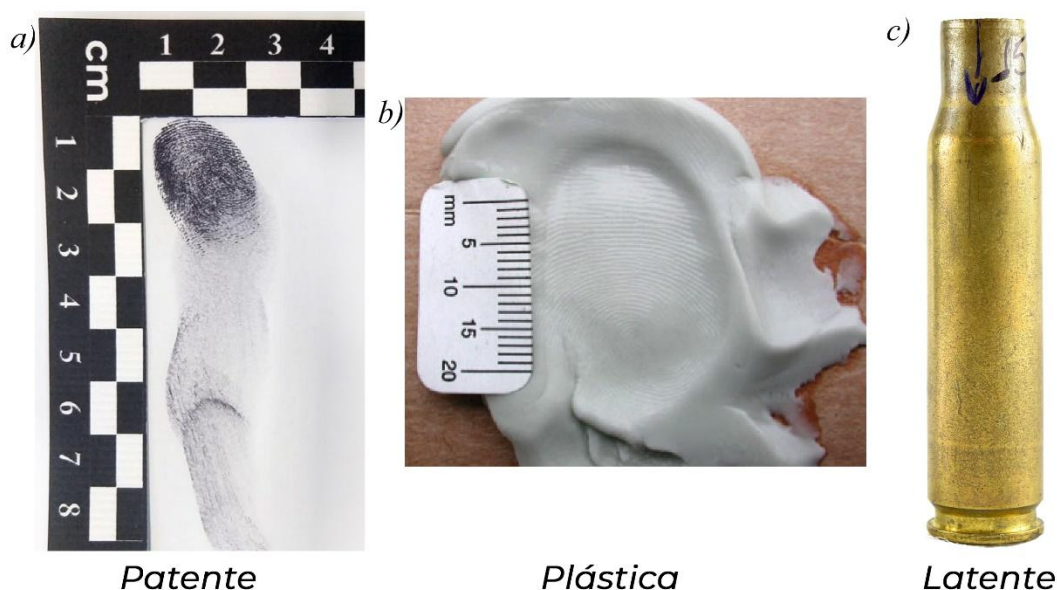
Fonte: elaborado pela autora (2024).

2.3 A impressão digital

A impressão digital é formada após a transferência de suor e/ou outras substâncias através do contato entre a polpa dos dedos e a superfície, como resultado desse contato há a formação de uma marca na superfície que reflete o desenho digital. As impressões digitais são alvo de estudos em diversas áreas do conhecimento principalmente relacionadas com aplicações na identificação civil e criminal (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013).

As impressões digitais podem ser consideradas patentes, plásticas ou latentes como mostra a Figura 10. As impressões patentes são visíveis a olho nu e podem ser formadas em sangue, tintas, óleos, pós, entre outros, normalmente este tipo de impressão é visualizada sem dificuldades, mas pode ser necessário o auxílio de fontes de iluminação para facilitar a detecção. As impressões plásticas são impressões formadas em suportes que geram uma espécie de desenho tridimensional da impressão, normalmente são feitas em areia, cimento, argila, entre outros. As impressões latentes são impressões que não são visíveis a olho nu e devem ser submetidas a técnicas de revelação para se tornarem visíveis e serem examinadas corretamente. (CABALLERO, 2012; CHAMPOD et al., 2016; FIGINI, 2012; U.S, 2011; VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013).

Figura 10 - Tipos de impressões digitais: a) impressão digital patente em papel; b) impressão digital plástica em argila e c) impressão digital latente em estojo de munição calibre 7.62.



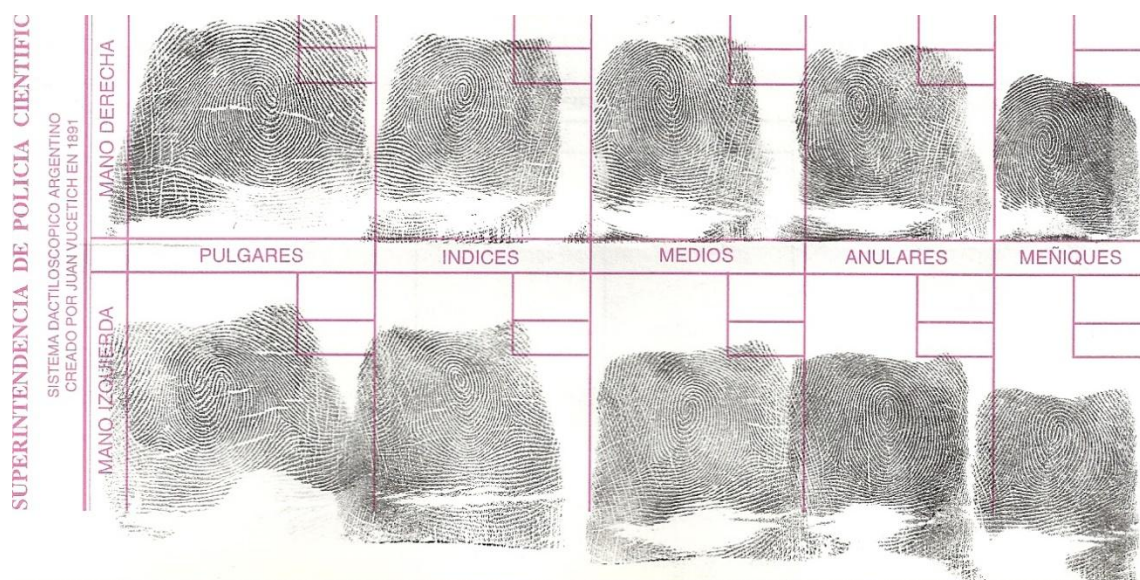
Fonte: a) e c) elaborado pela autora (2024); b) adaptado de SARI et al., © 2018 CC BY-NC 4.0.

Dentre os tipos mencionados anteriormente, as impressões digitais latentes são mais desafiadoras porque necessitam passar por processo de revelação para que possam ser visualizadas, são vestígios importantes nas investigações criminais porque podem auxiliar na identificação de quem a depositou.

Considerando que cada indivíduo possui desenhos digitais distintos entre os próprios dedos das mãos e entre outros indivíduos, chega-se ao fato de que existe uma grande variabilidade de padrões de desenho digital. Assim, são necessários sistemas que auxiliem o processamento e classificação dos padrões das linhas de fricção e os pontos característicos para que possam ser analisados com agilidade, coerência e confiabilidade. O sistema de identificação estabelecido no Brasil e em diversos países é o Sistema de Identificação criado por Juan Vucetich (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013; VUCETICH, 1904).

Nesse sistema, Vucetich cataloga as impressões digitais de um indivíduo em uma ficha decadactilar, na qual de um lado há informações pessoais da pessoa e no outro lado há a deposição das dez impressões digitais dos dedos das mãos. Na ficha, disponível na Figura 11, as impressões dos dedos da mão direita são depositadas na parte superior, chamada de série, e as impressões dos dedos da mão esquerda na parte inferior, chamada de seção. Em ambas as partes a deposição das impressões inicia-se pelo polegar e segue até o dedo mínimo (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013; VUCETICH, 1904).

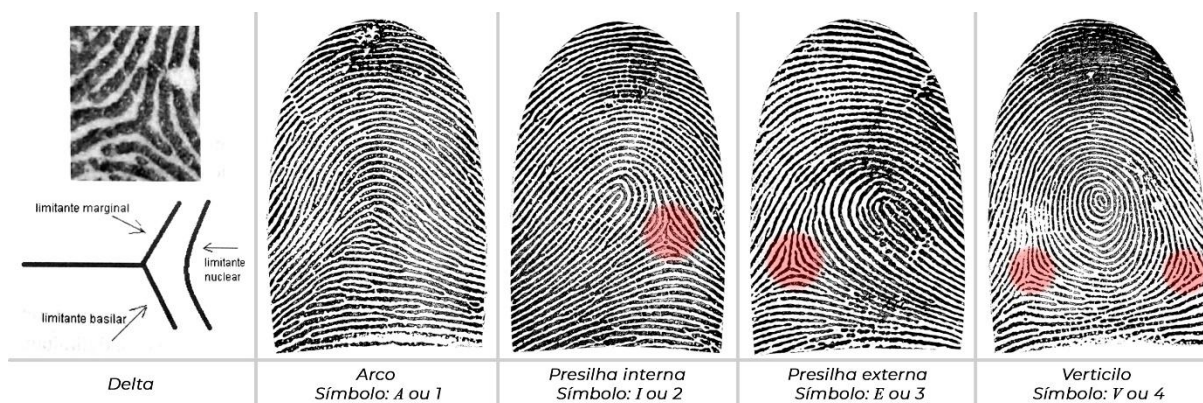
Figura 11 - Ficha decadactilar de uma doadora do sexo feminino feita pela Polícia Federal Argentina.



Fonte: Metrónomo © 2014. De Wikimedia Commons.

O sistema de identificação organiza os padrões das cristas de fricção em quatro tipos fundamentais baseando-se na presença, ausência e localização do delta. O delta é uma região onde há a conformação das cristas papilares do núcleo, da ponta dos dedos e da região interfalagiana resultante dos processos de proliferação das cristas no período gestacional. Na Figura 12 estão ilustrados os tipos fundamentais, o delta e sua respectiva localização, assim temos o Arco (símbolos A ou 1) no qual nota-se a ausência do delta, a Presilha Interna (símbolos I ou 2) com delta localizado à direita, a Presilha Externa (símbolos E ou 3) com delta localizado à esquerda e o Verticilo (símbolos V ou 4) com dois deltas localizados à direita e à esquerda. Cada tipo fundamental é representado por símbolo formado por uma letra ou número que são utilizados em uma fórmula datiloscópica para gerenciar o arquivamento e facilitar o acesso das informações das fichas decadactilares (VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013; VUCETICH, 1904).

Figura 12 – Ilustração do delta e dos quatro tipos fundamentais estabelecidos por Juan Vucetich em seu Sistema de Identificação. Em vermelho estão em destaque as regiões de localização do delta.



Fonte: adaptado de (VUCETICH, 1904).

Além dos tipos fundamentais outras características são avaliadas em uma impressão digital, são os chamados “pontos característicos” ou minúcias. Esses pontos foram inicialmente descobertos por Francis Galton e chamados de “*pontos Galton*” como visto anteriormente na seção 2.1. São pequenos desvios ou acidentes de origem fisiológica que afetam a trajetória das linhas papilares. Essas características ocorrem de forma aleatória e variam entre os dedos das mãos de um indivíduo. Os pontos característicos encontrados com mais frequência podem ser visualizados na Figura 13 (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013; VUCETICH, 1904).

Figura 13 – Impressão digital revelada com destaque para os pontos característicos, núcleo e delta.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Em um processo de identificação de um indivíduo a quantidade de pontos característicos encontrados e comparados entre impressões digitais são importantes para uma identificação robusta e confiável.

2.3.2 Revelação de impressões digitais latentes

As impressões digitais latentes normalmente são deixadas em objetos de enorme valor para a investigação criminal e, devido à dificuldade de serem visualizadas a olho nu, passam por alguns processos de revelação para tornarem-se visíveis. Para proceder a essas revelações deve se levar em conta alguns pontos principais que são cruciais para o correto emprego dos métodos de revelação para esse tipo de impressão: a composição da impressão digital e o tipo de superfície (VELHO; GEISER; ESPÍNDULA, 2013).

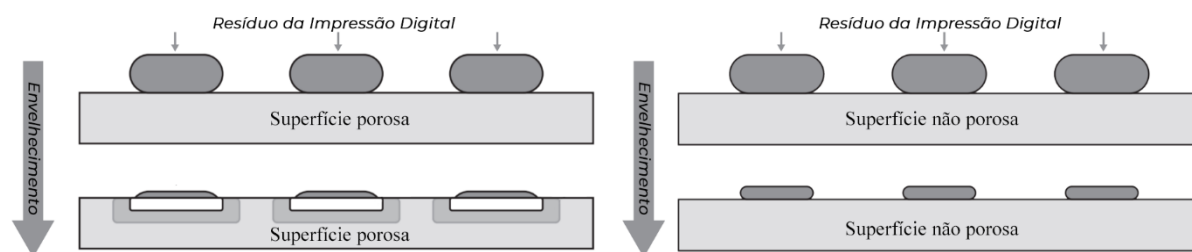
A IDL é composta principalmente por secreções naturais seguidas de elementos da epiderme e contaminantes do ambiente. As secreções naturais comumente presentes nas impressões digitais são o suor écrino e sebáceo. As secreções écrinas são liberadas nos poros encontrados nas cristas de fricção das mãos e pés e apresentam cerca de 98% de água e o restante de sais inorgânicos, aminoácidos, proteínas, açúcares e gordura. As secreções sebáceas

são liberadas pelos poros associados aos folículos capilares (pelo) e apresentam grande número de compostos orgânicos lipídicos como ácidos graxos, triglicerídeos, colesterol, esqualeno e uma pequena parte de água e compostos inorgânicos. Frequentemente as IDLs apresentam uma mistura de suor écrino e sebáceo (CADD et al., 2015; CHAMPOD et al., 2016; FRIESEN, 2015; GOMES et al., 2023; ROBSON et al., 2022; SONG et al., 2012).

As técnicas de revelação são desenvolvidas para detectar alguns dos componentes das IDLs, por exemplo a *ninidrina* é utilizada devido sua sensibilidade à presença de proteínas e aminoácidos enquanto os *pós de revelação* são mais indicados para IDLs com maior quantidade de água e gorduras. No entanto, para a escolha da técnica de revelação é importante combinar a técnica com o tipo de superfície na qual a IDL está depositada (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; U.S, 2011).

As superfícies dos substratos são divididas em dois grupos: porosas e não porosas. As superfícies porosas, em sua maioria, são absorventes e os compostos das IDLs depositadas tendem a ser absorvidos. O papel, o papelão, a madeira ou outros derivados da celulose são exemplos desse grupo. As superfícies não porosas não são absorventes, dessa forma, os compostos das IDLs tendem a sofrer mais influência do ambiente e são mais susceptíveis à danos. O metal, o vidro, madeira envernizada e alguns materiais poliméricos como plástico e borracha são alguns exemplos desse grupo. Nem todos os tipos de superfícies se encaixam perfeitamente nesses grupos, algumas podem ser consideradas como semiporosas (CHAMPOD et al., 2016; DALUZ, 2019; U.S, 2011). Na Figura 14 estão as ilustrações do comportamento dos dois tipos de superfície.

Figura 14 - Ilustração dos tipos de superfícies e do comportamento do resíduo das IDLs no envelhecimento.



Fonte: adaptado de (CHAMPOD et al., 2016).

Estudos preliminares têm apontado que características específicas de cada superfície devem ser analisadas individualmente, isto porque tem sido demonstrado que a rugosidade e a hidrofobicidade da superfície podem influenciar no padrão dos depósitos dos resíduos das impressões digitais (ROBSON et al., 2022). Segundo Hughes et al. (2021) superfícies que

apresentam rugosidade mais alta tendem a reter depósitos de impressão digital mais facilmente em comparação com superfícies com rugosidade mais baixa. A hidrofobicidade da superfície é outra característica que pode afetar na aderência do depósito do resíduo na superfície, a alta hidrofobicidade superficial tende a aderir resíduos ricos em gorduras e óleos, por outro lado, a baixa hidrofobicidade superficial tende a aderir resíduos ricos em água e pobres em gorduras e óleos.

As técnicas tradicionais aplicadas às superfícies porosas buscam detectar alguns componentes do resíduo das IDLs absorvidos pelo substrato e, normalmente atuam por reação química. Os métodos mais conhecidos são os que se baseiam na reação com aminoácidos como a ninidrina e diazafluorenona (DFO). A ninidrina é mais empregada na revelação de IDLs em papeis e, em algumas situações, podem não conseguir produzir uma imagem com visibilidade razoável carecendo da aplicação de alguns corantes ou agentes fluorescentes para aprimorar a revelação. O DFO é um material que produz excelente imagem através da fluorescência, mas o procedimento exige sérios cuidados no momento da aplicação dada sua alta toxicidade (CABALLERO, 2012; CHAMPOD et al., 2016; DA SILVA et al., 2023; DALUZ, 2019; FIGINI, 2012; U.S, 2011).

Nas superfícies não porosas as técnicas tradicionais mais empregadas são os pós reveladores e o vapor de cianoacrilato. Na revelação com pós as partículas se aderem aos componentes do resíduo da IDL, é o método mais rápido, fácil e barato. Os pós mais comuns são os granulados (branco, preto ou outras cores), magnéticos, fluorescentes e metálicos. Para algumas condições especiais como nas superfícies molhadas, o reagente de pequenas partículas (*Small Particle Reagent*) é recomendado, são partículas insolúveis suspensas em um líquido e são aplicadas através de spray, mergulhado ou enxaguado no líquido. (CABALLERO, 2012; CHAMPOD et al., 2016; DA SILVA et al., 2023; DALUZ, 2019; U.S, 2011).

Na vaporização de cianoacrilato ocorre a polimerização do cianoacrilato de metila, um líquido incolor que ao ser vaporizado na superfície desejada adere aos componentes da IDL. Esta técnica requer uma série de procedimentos cuidadosos para ser realizada, é necessária uma cabine especial fechada, controle de umidade e utilização de equipamento de proteção individual devido a toxicidade do produto. A revelação com cianoacrilato produz uma imagem clara e dependendo da superfície pode ser necessária a utilização de corantes que podem ser fluorescentes ou não. Os corantes mais utilizados em conjunto com o cianoacrilato são o Ardrex e o Amarelo Básico 40 (CABALLERO, 2012; CHAMPOD et al., 2016; DA SILVA et al., 2023; DALUZ, 2019; U.S, 2011).

2.4 Nanotecnologia e revelação de IDL

Com os avanços da nanotecnologia, diversas áreas da ciência forense evoluíram devido aos excelentes resultados obtidos através da manipulação de materiais em escala nanométrica. Uma dessas áreas que recebeu grandes contribuições foi a papiloscopia, especialmente no desenvolvimento de novos reveladores de IDLs. A fabricação de pós reveladores com nanopartículas, *carbon dots*, *quantum dots* e *upconverters materials* tem crescido devido a facilidade de manipulação desses materiais criando uma variabilidade de partículas com formatos, cores, fluorescência e propriedades distintas. (ASSIS et al., 2022; CHAMPOD et al., 2016; KANODARWALA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2024; PRASAD et al., 2019; WANG et al., 2017).

2.4.1 Nanopartículas metálicas aplicadas à revelação de IDLs

A utilização de nanopartículas metálicas na revelação de IDLs não é recente. Em 1970 uma técnica conhecida como revelador físico (*Physical Developer – PD*) foi desenvolvida para a revelação de IDL em superfícies porosas baseando-se nos processos de revelação fotográfica através da ação de redução da prata. O revelador físico é uma solução aquosa contendo íons prata Ag^+ , um sistema de redução ferroso/férrico, agentes complexantes (ácido cítrico) e um surfactante. A revelação ocorre quando da deposição do papel na solução ou vice-versa ocorre o contato entre os componentes da impressão digital e os íons Ag^+ desencadeando uma série de reações químicas e resultando na formação de nanopartículas de prata sobre as cristas da IDL (CANTU, 2001; CHAMPOD et al., 2016; COULSTON et al., 2022; SODHI; KAUR, 2016).

Além do revelador físico outras técnicas utilizam nanopartículas metálicas, a deposição multi metálica (*Multi Metal Deposition – MMD*) e a deposição de metal simples (*Simple Metal Deposition - SMD*). Técnicas que se baseiam na imersão de superfícies não porosas, normalmente um metal, em soluções coloides de metais como ouro e prata. Na MMD ocorrem dois processos de deposição metálica, no primeiro há a deposição de partículas de ouro na superfície, no segundo há uma deposição de partículas de prata sobre as partículas de ouro para melhorar o contraste da revelação. Na SMD há a deposição de apenas um único tipo de partícula metálica, normalmente o ouro, o que contribui para a redução de tempo e custos comparados à MMD (KANODARWALA et al., 2019; SAMETBAND et al., 2007; SODHI; KAUR, 2017).

As técnicas citadas acima apresentam bom desempenho em superfícies molhadas e servem como opção em casos que esteja impossibilitado o uso de pós reveladores ou outros métodos como o cianoacrilato. Além dessas metodologias as nanopartículas de óxidos metálicos são nanomateriais que estão em estudos e apresentam grande potencial na revelação das IDLs. Segundo Kanodarwala et al., (2019), as quatro principais nanopartículas de óxidos metálicos que apresentam potencial são o óxido de ferro (Fe_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Esses nanomateriais são aplicados em forma de pó revelador seco ou em suspensão.

2.4.2 Nanopartículas de prata (AgNPs)

As AgNPs são amplamente aplicadas em diversos segmentos. Devido à relação superfície-volume, essas nanopartículas apresentam melhorias em suas propriedades físico-químicas, permitindo o manuseio de átomos e moléculas, tornando-se uma importante ferramenta no desenvolvimento de técnicas de detecção e desenvolvimento das IDLs (CALDERÓN-JIMÉNEZ et al., 2017). A prata é utilizada como agente ativo e/ou em coparticipação com outros agentes em diversas técnicas como reveladores físicos, deposição multi metálica (MMD) e pós reveladores de acordo com os tipos e as condições da superfície (CANTU, 2001; MOULE et al., 2017; NIU et al., 2015; SAMETBAND et al., 2007).

Os mecanismos envolvidos na revelação das IDLs com AgNPs não são bem conhecidos, entretanto as diferentes técnicas podem atuar de maneira individual ou conjunta de acordo com alguma das seguintes proposições:

1. Há um processo de redução $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ que pode ser desencadeado por um agente redutor. Este agente pode ser um agente químico como os íons ferroso/férrico em reveladores físicos, ou outras nanopartículas metálicas como partículas de ouro em processos MMD e/ou a interação entre um precursor de prata, como o nitrato de prata, com íons cloreto presentes nos componentes residuais das impressões digitais (CANTU, 2001; COULSTON et al., 2022; PRASAD et al., 2021; SAMETBAND et al., 2007; SODHI; KAUR, 2016, 2017);

2. A prata coloidal carregada negativamente pode sofrer interação eletrostática entre componentes orgânicos carregados positivamente da impressão digital (CANTU, 2001; MORET; BÉCUE; CHAMPOD, 2014; PRASAD et al., 2021);

3. As AgNPs depositadas podem tanto interagir com componentes das IDLs quanto com a superfície para formar um filme destacando a impressão digital produzindo contraste.

As técnicas convencionais que utilizam as AgNPs são o revelador físico e o MMD. Na primeira ocorre reação entre os componentes da solução e os componentes do resíduo da IDL, enquanto na segunda há reação entre as partículas metálicas e a superfície do substrato. No entanto, certas limitações prejudicam o uso de alguns métodos. O revelador físico, por exemplo, é um método utilizado em superfícies porosas que requerem muito tempo de processamento e tensoativos para promover a estabilização das partículas e um grande número de reagentes (CANTU, 2001; COULSTON et al., 2022; PRASAD et al., 2021). O método MMD é utilizado em superfícies não porosas, porém requer a participação de mais de um reagente no processo, aumentando os custos do procedimento, além de não ter desenvolvimento satisfatório em superfícies escuras e, assim como os reveladores físicos, são procedimentos que demandam tempo de processamento (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018).

Devido à sua versatilidade, as AgNPs podem ser manipuladas para aprimorar diversas técnicas de desenvolvimento das IDLs em diferentes superfícies com resultados satisfatórios que podem preencher as lacunas deixadas por outras técnicas. Uma estratégia promissora para o desenvolvimento de impressões digitais em superfícies metálicas é a deposição eletroquímica de AgNPs. O método foi relatado pela primeira vez por Qin et al., (2013) adaptando técnicas baseadas na deposição eletroquímica de polímeros condutores em superfícies metálicas.

2.5 Revelação eletroquímica de IDLs

A revelação eletroquímica de IDLs baseia-se na deposição de materiais condutores como nanopartículas metálicas e polímeros condutores em superfícies metálicas utilizando um ou mais destes três métodos eletroanalíticos: potenciodinâmico (PDN) através da voltametria cíclica; galvanostático (GST) através de aplicação de corrente constante ou potenciostático (PST) através de aplicação de potencial constante (cronoamperometria) (BERSELLINI et al., 2001; QIN et al., 2013).

Os métodos eletroanalíticos e suas técnicas são ferramentas aplicadas à eletroquímica para o estudo das propriedades de um material ao sofrer influência de um potencial ou corrente elétrica. A voltametria cíclica, uma técnica do método PDN, mede a corrente elétrica gerada após a aplicação de uma variação de potencial em uma velocidade constante, a técnica fornece

informações importantes sobre os potenciais de redução e oxidação dos materiais avaliados. A cronopotenciometria, uma técnica do método GST, faz a medida do potencial gerado em função do tempo após a aplicação de uma densidade de corrente constante. A cronoamperometria, uma técnica do método PST, mede a densidade de corrente formada após a aplicação de um potencial constante em função do tempo, através dessa técnica é possível calcular a quantidade de massa depositada, como também estudar os processos de nucleação e crescimento dos filmes poliméricos ou das nanopartículas metálicas (BARD; FAULKNER, 1944; BRETT; BRETT, 1993).

Embora todas essas técnicas tenham sido criadas com aplicações diversas, a utilização dos procedimentos de aplicação de potencial e densidade de corrente na revelação de IDLs em superfícies metálicas trouxe grandes contribuições à papiloscopia, devido ao baixo custo com reagentes, tempo de revelação reduzido, baixa toxicidade e praticidade.

O emprego de materiais condutores para a revelação das IDLs tem sido estudado por vários pesquisadores como Bersellini et al., (2001) que, utilizando-se de processos de deposição eletroquímica de polímeros condutores, como o polipirrol, demonstraram uma abordagem de polimerização em superfícies metálicas (Pt, Au, Ag e Ergal) utilizando as impressões digitais como uma máscara ou “*template*”. As lacunas deixadas pelas impressões digitais foram preenchidas por polímeros através de um sistema que utiliza uma célula eletroquímica e três eletrodos que trabalham com a função de aplicar uma diferença de potencial elétrica resultando em uma imagem da impressão digital em “negativo”.

Beresford; Hillman, (2010) aplicaram algumas melhorias com o objetivo de conseguir uma eletrodeposição espacialmente seletiva em aço inoxidável, utilizando um filme de polianinina com propriedades ópticas manipuláveis a fim de gerar uma gama de cores e assim evitar a produção de uma imagem de impressão digital visualmente fixa (normalmente produzida por outras técnicas). Outros aprimoramentos foram realizados, Brown; Hillman, (2012) investigaram a eletrodeposição seletiva utilizando PEDOT, poli-(3,4-etilenodioxitiofeno), com foco no controle potencial do polímero para poder variar suas propriedades ópticas e obter imagens com mais contrastes, permitindo a visualização de detalhes mais nítidos. Sapstead et al., (2013) buscaram funcionalizar filmes poliméricos para melhorar suas características de absorção óptica e fluorescência. Sapstead; Corden; Hillman, (2015), por sua vez, conseguiram produzir filmes de copolímeros utilizando pirrol e EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno) otimizando a metodologia e conseguindo visualizar impressões digitais com mais contraste e definição.

O Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses (LEPFOR) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) é hoje uma referência nos processos de revelação eletroquímica de IDLs em superfícies metálicas. Em 2020 Costa et al. promoveram a eletrodeposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) em estojos de armas de fogo para revelação de impressões digitais latentes obtendo resultados impressionantes. No mesmo ano Costa et al., eletrodepositaram uma bicamada de polímeros conjugados (pirrol ou EDOT) e fluorescentes (poli(2,2':5',2''-tertiofeno) em uma superfície de aço inoxidável. Em 2021, Lyra et al. conseguiram funcionalizar derivados de pirrol e um copolímero pirrol/EDOT e aplicá-los à revelação de IDLs em aço inoxidável. No mesmo ano ASSIS, Alexandro M. L. publicou sua tese de doutorado intitulada “*Avaliação sobre dupla prova forense a partir da análise genética de impressões digitais reveladas pela eletrodeposição de polipirrol*” na qual promoveu a revelação de IDLs através da eletrodeposição de polipirrol (PPy) em placas de aço inoxidável e estojos de munição e verificou o impacto do processo em análises genéticas subsequentes.

Além da aplicação de polímeros condutores, nanopartículas metálicas têm sido empregadas em processos de eletrodeposição em superfícies metálicas. Qin et al., (2013) depositaram nanopartículas de prata e ouro obtendo impressões digitais de alta qualidade. Utilizando uma abordagem semelhante Zhang et al. (2016) conseguiram depositar nanopartículas de prata e cobre em diferentes superfícies metálicas obtendo impressões digitais em alta resolução. No entanto, ainda é necessário o desenvolvimento de estudos para entender sobre os mecanismos de deposição que ainda não são amplamente conhecidos, assim como a aplicação da técnica em amostras envelhecidas, de diferentes doadores, em diferentes substratos e aplicação direta em instrumentos metálicos como facas, moedas, chaves, maçanetas, entre outros.

A busca por técnicas eletroquímicas que resultem na otimização do tempo, investimento e complexidade empregados na ciência forense, principalmente na revelação das impressões digitais, vem contribuindo para o aperfeiçoamento de abordagens que possibilitem fornecer subsídio para auxiliar as investigações criminais. Esta tese visa ampliar os conhecimentos dos mecanismos de eletrodeposição de prata em substratos metálicos de interesse forense e compreender a influência dessa deposição na revelação de impressões digitais latentes através de um protocolo confiável, eficiente e robusto.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Revelar impressões digitais latentes a partir da eletrodeposição de prata em substratos metálicos de relevância forense.

3.2 Específicos

Compreender o depósito eletroquímico da prata em aço inoxidável, latão e cobre;

Aplicar a eletrodeposição da prata em estojos de munição e objetos metálicos;

Avaliar a qualidade e a viabilidade da revelação das impressões digitais recentes e envelhecidas através de protocolos estabelecidos.

Avaliar a morfologia do filme de prata depositado através de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica e Microscopia 3D.

4 METODOLOGIA

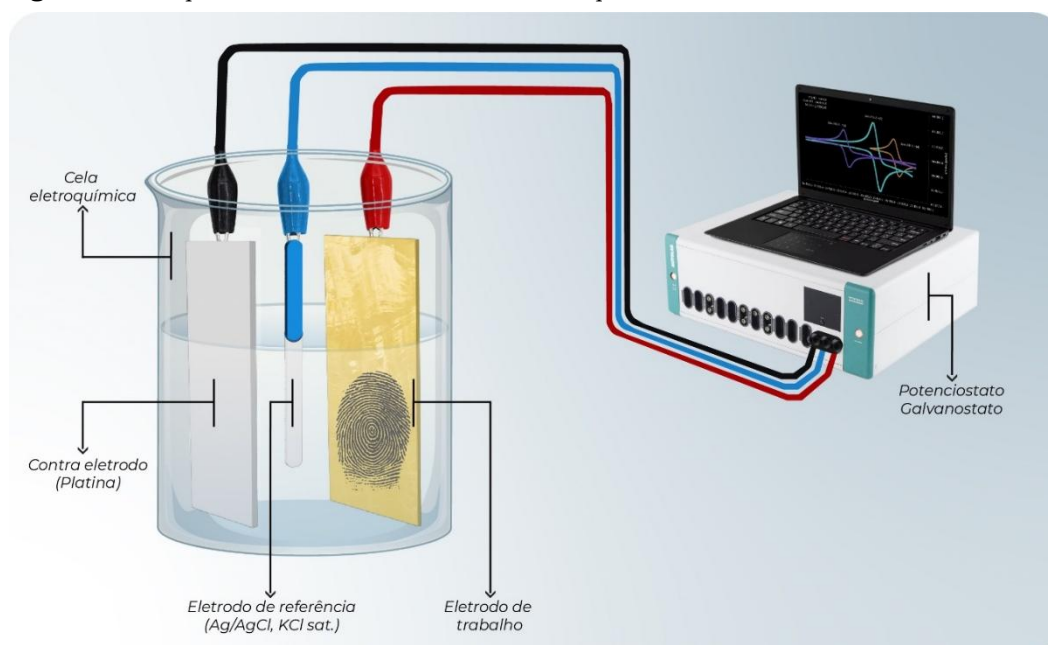
4.1 Reagentes

Foram utilizados o nitrato de prata (AgNO_3 , 5×10^{-3} mol/L) P.A. (*Dinâmica®*) como precursor da nanopartícula de prata e nitrato de potássio (KNO_3 , 5×10^{-3} mol/L) (*Dinâmica®*) como eletrólito de suporte e água deionizada.

4.2 Instrumentação

Para realizar os procedimentos eletroquímicos de deposição de nanopartículas de prata foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm®) com um sistema constituído de uma cela eletroquímica possuindo um único compartimento de três eletrodos: sendo o eletrodo de referência, o Ag/AgCl (KCl saturado) da Metrohm®; contra eletrodo, uma placa de platina e como eletrodo de trabalho, placas metálicas (aço inoxidável, latão e cobre) e estojos de munição, conforme a Figura 15.

Figura 15 - Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

As imagens das revelações das impressões digitais foram obtidas utilizando uma câmera digital Nikon D5500 (Nikon Corporation, Kogaku, Japão) e submetidas a análises através do

software forense de reconhecimento biométrico *Griaule Forensic Fingerprint 2011* mediante colaboração científica com o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal Brasileira.

A avaliação da deposição dos filmes de prata foi realizada através das análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio Vega LM TESCAN Orsay Holdin, microscopia óptica digital e Microscopia 3D (Ultra Forensic Technology's).

4.3 Substratos metálicos

Foram utilizados três tipos de substratos diferentes como eletrodo de trabalho. Placas de tamanho 3,5 cm x 2 cm de aço inoxidável, cobre e latão foram confeccionadas para possuir área eletroquimicamente ativa de 4 cm² utilizando a fita *Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M®)*. Estojos de munição calibres 7,62 x 51 mm, 9 x 19 mm e 5,56 x 45mm fabricados pela Companhia Brasileira de Cartuchos com composição química aproximada da liga metálica de 75% Cu e 25% Zn foram cedidos pelo Setor Técnico Científico da Polícia Federal de Alagoas, Figura 16.

Figura 16 - Imagem representativa dos substratos utilizados na investigação.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

4.3.1 Preparação dos substratos

Os substratos foram lavados com água destilada e mergulhados em álcool isopropílico por um período de 20 minutos. Em seguida foram deixados secar em temperatura ambiente. Após a secagem, os substratos foram polidos com o auxílio de um pano de microfibras para permitir um acabamento espelhado na superfície.

4.3.2 Deposição das impressões digitais

Esta tese está amparada pelo Projeto de Título Público "Tecnologia e Inovação em Perícias de Local de crime: Eletroquímica, Polímeros e Nanotecnologia Aplicados na Revelação de Impressões Digitais" sob responsabilidade da Pesquisadora Adriana Santos Ribeiro aprovado pelo Comitê de Ética da Universidade Federal de Alagoas.

Os procedimentos de deposição de impressões digitais latentes para esta investigação seguiram os protocolos internacionais de normatização ética através do *International Fingerprint Research Group* (IFRG, 2014) e as metodologias para a pesquisa de impressões digitais estabelecidas na literatura (SEARS et al., 2012).

A doadora lavou suas mãos com água e sabão neutro para a eliminação de possíveis contaminantes, depois suas mãos foram secas em papel toalha e mantidas em temperatura ambiente até a secagem total, sem tocar em nenhuma superfície ou região do corpo. As pontas dos dedos foram friccionadas em regiões do corpo que apresentam maior produção de suor sebáceo como testa, nariz e região atrás da orelha. Seguindo o procedimento, a doadora pressionou a superfície metálica por um tempo de dois segundos transferindo o padrão digital formado pelas cristas papilares da polpa dos dedos para o substrato. Os substratos foram armazenados em temperatura ambiente em recipientes fechados até o procedimento de revelação considerando tempo de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.

4.4 Eletrodeposição da prata

A eletrodeposição do filme de prata para a revelação das IDL foi realizada através do método potencioestático (PST), utilizando um sistema eletroquímico acoplado a um

potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm®) que pode ser visualizado na seção 4.2. A montagem do sistema foi realizada de modo que o processo eletroquímico ocorresse apenas por transporte de massas através de difusão, sem qualquer influência externa ou agitação.

Foi preparada uma solução aquosa de AgNO_3 5×10^{-3} mol/L e KNO_3 5×10^{-3} mol/L com volume final de 20mL. Os filmes de prata foram depositados nos substratos por cronoamperometria utilizando um potencial de -0,35 V com intervalo de tempo de deposição variando entre 80 s e 250 s a depender do substrato. Os dados eletroquímicos obtidos foram tratados e analisados utilizando o programa Origin, versão 6.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

Para estimar a quantidade de massa de Ag depositada nos eletrodos de trabalho foi utilizada a fórmula da combinação das Leis de eletrólise de Faraday. A primeira lei afirma que a quantidade de massa uma substância liberada em qualquer um dos eletrodos, assim como a massa da substância decomposta é proporcional à quantidade de carga elétrica (Q) do sistema, enquanto a segunda lei diz que as quantidades de mudanças químicas produzidas pela mesma quantidade de carga elétrica em diferentes substâncias são proporcionais aos seus pesos equivalentes.

Dessa forma, as leis de Faraday podem ser combinadas como:

$$\Gamma = \frac{M Q}{n F} \quad \text{Equação 1}$$

Onde Γ é a massa depositada estimada em g cm^{-2} , M é a massa atômica da espécie química que está sendo depositada ou dissolvida em g mol^{-1} , Q é a densidade de carga de deposição em C cm^{-2} , F é a constante de Faraday, $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ e n é o número de elétrons envolvidos no processo.

4.5 Avaliação das impressões digitais reveladas

A avaliação da qualidade e da reprodutibilidade das impressões digitais latentes reveladas foi realizada considerando critérios estabelecidos internacionalmente. Para tanto, foi necessário produzir imagens em alta resolução das impressões digitais utilizando uma câmera digital e um microscópio portátil digital USB e submetê-las a diversas análises.

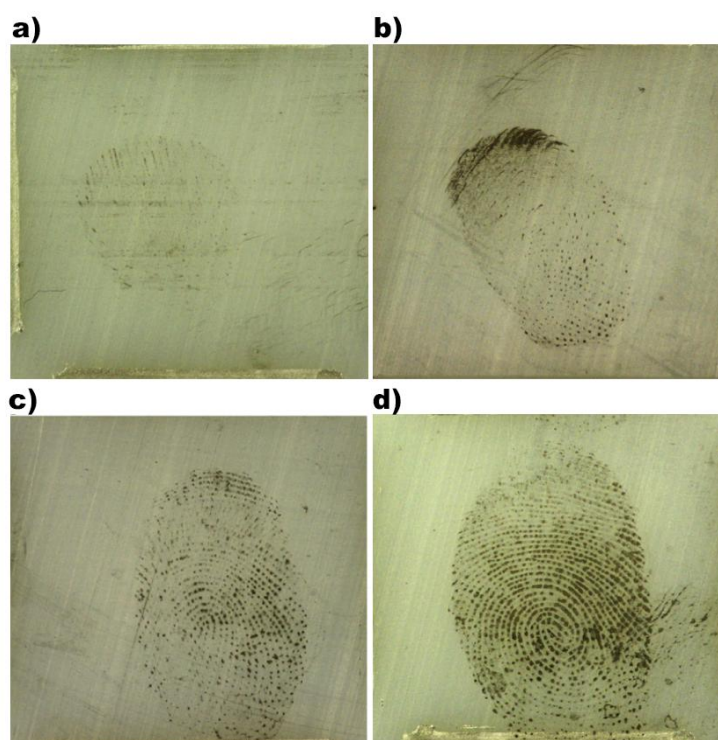
A primeira análise foi levada a cabo de acordo com a classificação desenvolvida pelo *UK Home Office* (SEARS et al., 2012). Segundo a escala de classificação, as impressões digitais são avaliadas por três pessoas que distribuem notas de acordo com o nível de detalhes obtidos através da revelação da impressão digital, Tabela 1 e Figura 17.

Tabela 1 - Distribuição de notas em relação ao nível de detalhe.

Nota	Nível de detalhe
0	Sem evidência de marca
1	Desenvolvimento fraco. Com evidência de contato, mas sem detalhes das cristas papilares.
2	Desenvolvimento limitado. Cerca de 1/3 das dos detalhes das cristas papilares presentes, mas provavelmente não poderá ser utilizada para fins de identificação.
3	Desenvolvimento forte. Entre 1/3 e 2/3 dos detalhes das cristas papilares presentes. Impressão digital identificável.
4	Desenvolvimento muito forte. Detalhes das cristas papilares completos. Impressão digital identificável.

Fonte: adaptado de SEARS et al. (2012).

Figura 17 - Representação de impressões digitais desenvolvidas com notas 1 (A), 2 (B), 3 (C) e 4 (D).



Fonte: SEARS et al. 2012.

A segunda análise permitiu qualificar as revelações das impressões digitais utilizando as recomendações do SWGFAST (*Scientific Working Group on Friction Ridge Analysis, Study and Technology*). Esta etapa permite discernir com clareza as características das linhas papilares, determinando o grau de tolerância a ser utilizado em metodologias de comparação de impressões digitais como o ACE-V (*Analysis, Comparison, Evaluation and Verification*).

Nesse sentido, quanto mais alta a qualidade da revelação, maior a capacidade de discernimento e a confiabilidade durante a comparação. Os resultados foram inicialmente classificados em três níveis de acordo com os detalhes observados, Tabela 2. Em seguida categorizados em níveis de qualidade, conforme Quadro 1 (FIGINI, 2012; SWGFAST, 2013).

Tabela 2 Classificação em níveis dos detalhes observados.

Níveis	Detalhes observados	Interpretações
I	▪ Fluxo das linhas papilares; ▪ Morfologia geral.	Definição do tipo fundamental e a orientação da impressão. Não é utilizado para fins de individualização. Pode ser utilizado para exclusão em casos de divergências entre tipos fundamentais.
II	▪ Trajetória individual das linhas papilares; ▪ Presença de desvios ou perturbações (ex: ponta de linha, bifurcação e ponto); ▪ Ausência de desvios ou perturbações (ex: linhas contínuas); ▪ Morfologia das linhas papilares (tamanho e forma).	Analisado em conjunto com o Nível I. Pode ser utilizado para fins de individualização e/ou exclusão.
III	▪ Estrutura individual das linhas papilares (forma das linhas e posição relativa dos poros); ▪ Outras morfologias específicas da impressão papilar (presença de linhas secundárias, quebra de linhas etc.).	Analisado em conjunto com os Níveis I e II. Pode ser utilizado para fins de individualização e/ou exclusão.

Fonte: adaptado de FIGINI (2012) e SWGFAST (2013).

Quadro 1 - Categorias de qualidade em função dos níveis de detalhes observados.

Qualidade			
Alta	Nível I: distinto Nível II: detalhes distintos Nível III: abundantes detalhes distintos	Média Baixa	Nível I: distinto Nível II: alguns detalhes distintos Nível III: poucos detalhes distintos
Média Alta	Nível I: distinto Nível II: maioria dos detalhes distintos Nível III: poucos detalhes distintos	Baixa	Nível I: pode não ser distinto Nível II: maioria dos detalhes indistintos Nível III: sem detalhes distintos

Fonte: adaptado de SWGFAST (2013).

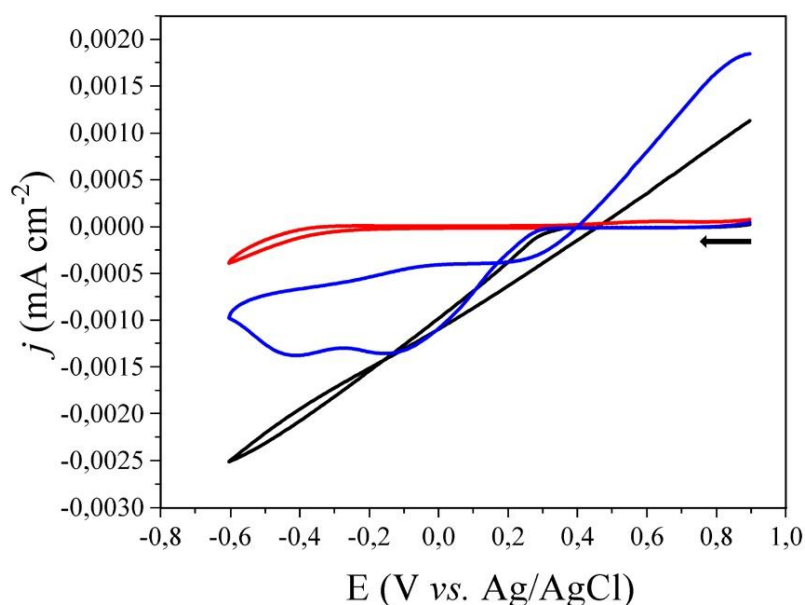
A terceira análise foi executada com o objetivo de identificar as minúcias datiloscópicas das impressões digitais reveladas utilizando o programa forense *Griaule Forensic Fingerprint®*. O programa possui um sistema de ajuste de imagens e reconhecimento de minúcias baseando-se em um algoritmo que identifica automaticamente as singularidades das impressões. Neste programa são detectadas a presença de minúcias como ponta de linha, bifurcação, núcleo e delta (GRIAULE BIOMETRICS, 2010). Quanto maior a quantidade de singularidades detectadas, mais informações podem ser adquiridas contribuindo para um processo mais robusto e confiável de identificação de um indivíduo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eletrodeposição do filme de prata nos substratos metálicos

A investigação das condições experimentais ideais para a eletrodeposição do filme de prata nos substratos metálicos foi realizada pelo método potenciodinâmico (PDN) através da técnica eletroquímica voltametria cíclica (VC). Com a finalidade de conhecer as características dos reagentes utilizados foram obtidos voltamogramas para as soluções aquosas contendo apenas o eletrólito de suporte (KNO_3 , 5×10^{-3} mol/L), apenas a fonte de íons metálicos (AgNO_3 , 5×10^{-3} mol/L) e uma solução contendo KNO_3 e AgNO_3 com um intervalo de $-0.60 \text{ V} \leq E \leq 0.90 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.) sobre o aço inoxidável sem depósito de impressão digital como eletrodo de trabalho, conforme Figura 18.

Figura 18 - Voltamogramas obtidos através de varredura de potencial com intervalo de $-0.60 \text{ V} \leq E \leq 0.90 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Soluções aquosas de KNO_3 (linha preta), AgNO_3 (linha vermelha) e $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (linha azul) sobre aço inoxidável. A seta indica o sentido da varredura.



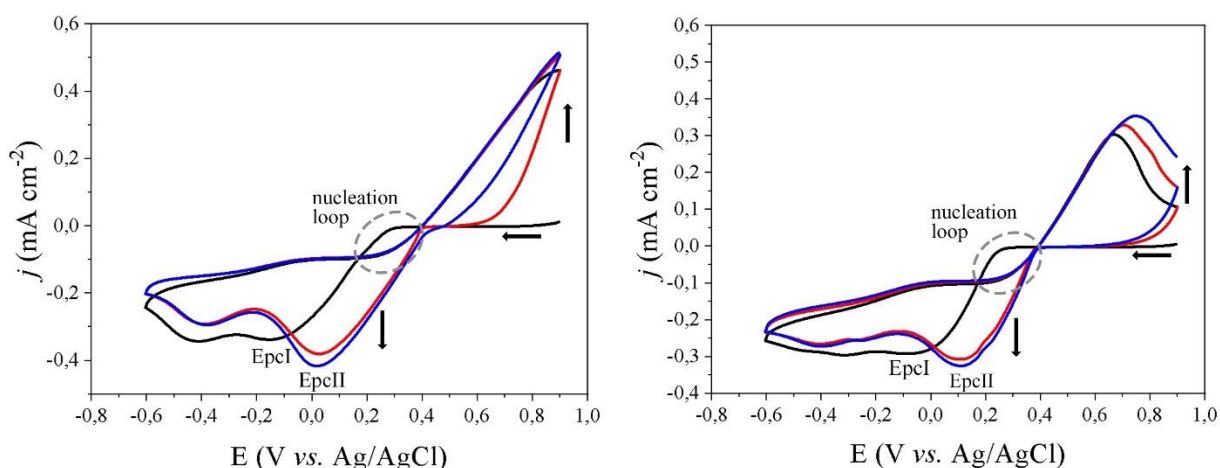
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Os voltamogramas demonstram as densidades de corrente relacionadas com o potencial aplicado em cada solução aquosa testada, as etapas de redução e oxidação (varredura reversa) para as soluções aquosas KNO_3 e AgNO_3 separadas apresentaram diferentes características correspondentes aos picos catódicos e anódicos de acordo com as suas propriedades individuais. Foi observado que para o sistema utilizando apenas a solução de KNO_3 , como esperado, o

eletrólito produziu uma corrente capacitiva do carregamento da dupla camada elétrica não apresentando modificações na superfície do eletrodo de trabalho, enquanto para o sistema utilizando apenas a solução de AgNO_3 nota-se uma corrente faradaica mais negativa produzindo um depósito muito fino de uma camada de prata sobre o eletrodo.

Quando juntos em uma mesma solução aquosa os reagentes $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$ contribuíram para o depósito de uma camada de filme mais espesso de Ag no eletrodo de trabalho, que ocorreu devido ao aumento da condução da solução devido à presença do eletrólito. Após essa constatação, foi preparada uma placa de aço inoxidável contendo depósito de impressão digital e submetida à VC para fins de comparação entre as amostras com e sem o resíduo de impressão digital, conforme Figura 19.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos de aço inoxidável sem depósito de impressão digital (esquerda) e com depósito de impressão digital (direita) exposto a potencial com intervalo de $-0.60 \text{ V} \leq E \leq 0.90 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). Os ciclos são indicados através das linhas preta (1º ciclo), vermelho (2º ciclo) e azul (3º ciclo).



Fonte: elaborado pela autora (2024).

O comportamento observado sugere que qualitativamente os voltamogramas apresentaram o mesmo perfil, embora tenham apresentado diferentes valores de corrente consistente com uma menor área superficial produzida pelo caráter isolante do resíduo da impressão digital no eletrodo.

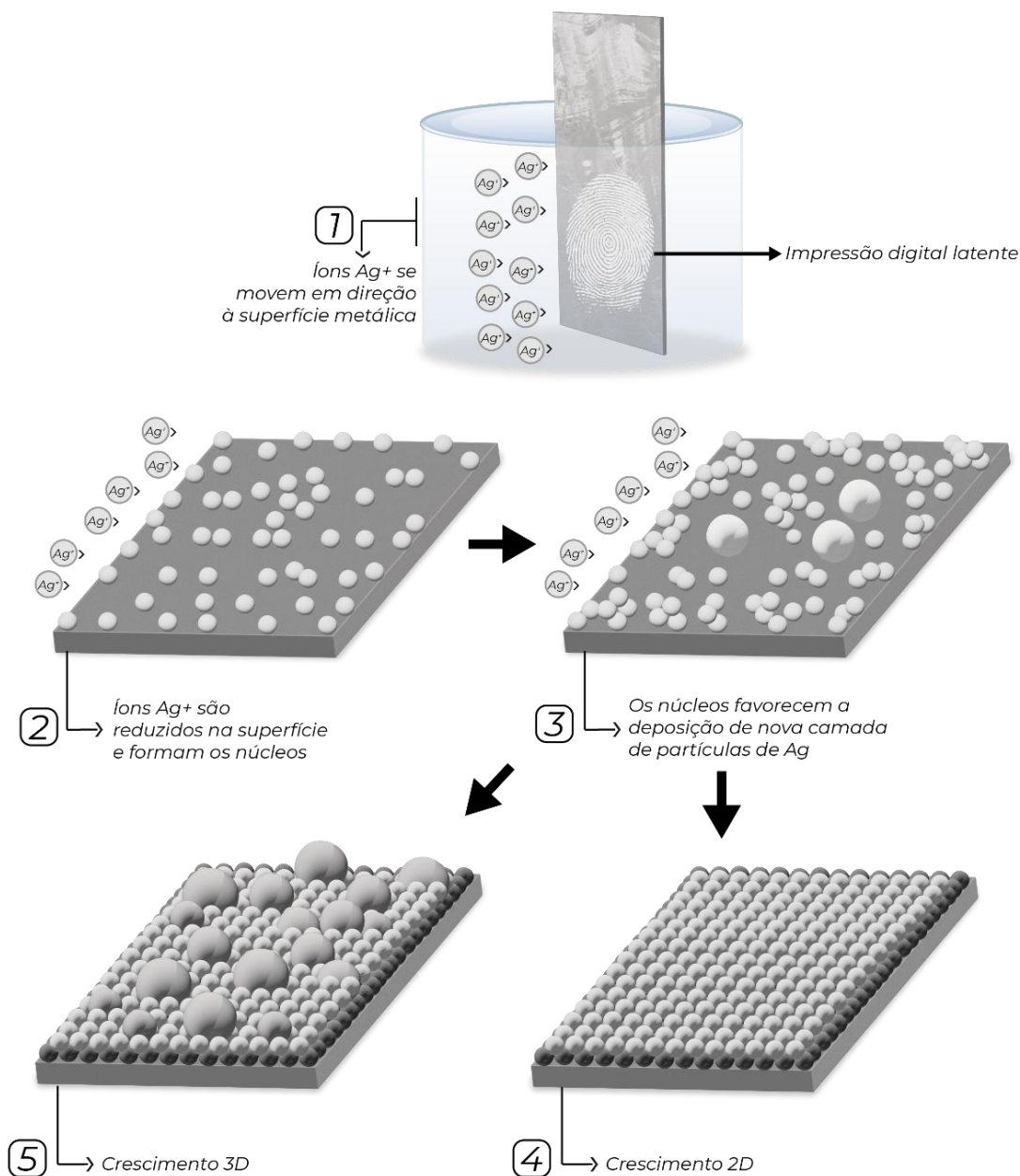
Nos 2º e 3º ciclos a primeira etapa de redução (E_{pcI}) foi deslocada para um potencial menos negativo (E_{pcII}) e o pico de oxidação (varredura reversa) subsequente foi gradualmente deslocado para potenciais mais positivos. Essa conduta pode estar relacionada com a fraca redissolução da Ag que foi previamente depositada na etapa de redução do 1º ciclo, nessa etapa

íons Ag^+ são reduzidos a átomos de Ag na superfície do eletrodo e sua agregação forma núcleos (*clusters*) promovendo um acúmulo de material eletroativo na superfície, representado pelo *loop* de nucleação na varredura reversa do 1º ciclo voltamétrico. Nos 2º e 3º ciclos subsequentes, os átomos de Ag gerados eletroquimicamente depositam-se preferencialmente nos núcleos de Ag devido ao menor potencial de ativação (CHENG et al., 2019).

Durante a execução de técnicas eletroquímicas os processos de nucleação e crescimento das partículas de Ag no eletrodo de trabalho estão envolvidos. A nucleação pode ocorrer de forma instantânea e progressiva e o crescimento de forma bidimensional (2D) e tridimensional (3D), ver Figura 20. Após o início da execução do procedimento eletroquímico ocorre a difusão dos íons de Ag da solução para o eletrodo, uma vez que esses íons atingem a superfície do eletrodo são reduzidos e depositados na superfície. À medida que a Ag reduzida se deposita no eletrodo formam núcleos que são eletricamente atraentes para a deposição de mais Ag reduzida. A nucleação instantânea acontece quando todos os núcleos são formados instantaneamente no eletrodo no início do processo de eletrodeposição. A nucleação progressiva acontece quando os centros de nucleação são formados de forma distribuída no eletrodo à medida que a eletrodeposição ocorre. O crescimento 2D ocorre quando os núcleos de prata crescem em duas dimensões resultando em uma camada fina na superfície do eletrodo, enquanto o crescimento 3D ocorre quando os núcleos de prata não se restringem a um plano, crescem de forma tridimensional e formam uma camada mais espessa na superfície do eletrodo (LUO et al., 2022; MIRANDA-HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2004).

Considerando esses processos na revelação da impressão digital, o crescimento 2D pode desempenhar um papel importante na qualidade da revelação, uma vez que é resultado de uma deposição camada por camada, é mais compacto e camadas mais finas tendem a se depositar na superfície livre do desenho digital produzido pelos sulcos, contornar as cristas de fricção com mais suavidade e apresentar mais detalhes. Enquanto o crescimento 3D favorece o aparecimento de aglomerados e nanoestruturas como os dendritos de Ag serão discutidos no próximo tópico. Os estágios de crescimento de Ag analisados nesta tese podem ser resultados de uma combinação de nucleação instantânea com crescimentos 2D e 3D.

Figura 20 - Esquema ilustrativo do processo de nucleação e formação do filme de Ag na superfície metálica. Em 1, representação da cela eletroquímica com a placa aço inoxidável em solução aquosa, em destaque os íons Ag^+ direcionados à superfície metálica. Em 2, representação do processo de nucleação (*cluster*) da prata na placa distribuindo-se na superfície. Em 3, os núcleos formados favorecem a deposição de nova camada de partículas de Ag. Em 4 e 5, processos de crescimento 2D e 3D.



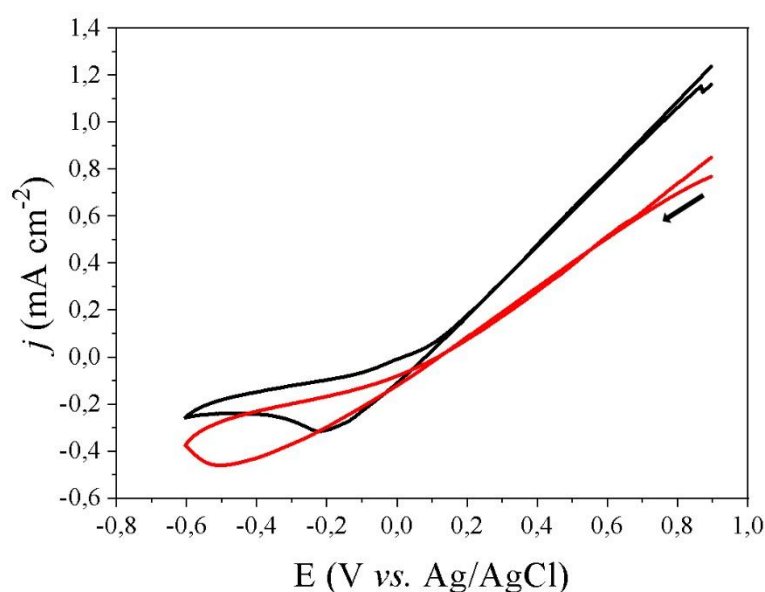
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Congruente com o que foi abordado, o processo de nucleação da Ag na superfície do eletrodo produzindo sítios eletroativos pode estar relacionado com o deslocamento dos picos catódicos (EpcI à EpcII) para potenciais menos negativos, assim como a não formação dos *loops* de nucleação e o deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais positivos dos ciclos subsequentes da VC.

Quantitativamente é possível atribuir valores de deslocamento dos picos catódicos para ambas as análises. Para o eletrodo de trabalho sem deposição de impressão digital o pico catódico $E_{pcI} = \sim -0,2 \text{ V}$ foi deslocado para um potencial menos negativo $E_{pcII} = \sim 0,0 \text{ V}$; para o eletrodo de trabalho com a deposição de impressão digital o pico catódico $E_{pcI} = \sim -0,1 \text{ V}$ foi também deslocado para um potencial menos negativo $E_{pcII} = \sim 0,1 \text{ V}$. Os valores de corrente diferem entre os eletrodos de trabalho devido a presença dos resíduos da impressão digital que atua mascarando a superfície do metal impedindo o depósito de partículas na região da impressão. Razão pela qual se baseia a estratégia de visualização de impressões digitais latentes através desta técnica eletroquímica.

A eletrodeposição de Ag em substratos metálicos pode apresentar comportamentos distintos segundo a composição do material. O aço inoxidável como eletrodo de trabalho apresenta respostas inerentes à sua natureza inerte, outros substratos metálicos de interesse forense como o latão (liga metálica de Cu e Zn) e o cobre apresentaram respostas diferentes quando submetidos à VC, conforme Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos de latão (preto) e cobre (vermelho) expostos a varredura com intervalo de $-0,60 \text{ V} \leq E \leq 0,90 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.). A seta indica o sentido da varredura.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Os eletrodos de latão e de cobre apresentaram caráter ôhmico consistente com a propriedade eletroativa desses materiais, uma vez que possuem maior potencial de oxidação e reagem mais intensamente à variação do potencial aplicado. Devido a isso, a polarização

anódica dos eletrodos leva a processos de leve redissolução da prata e dissolução dos componentes dos próprios eletrodos.

Para os materiais que são eletrodepositados em potenciais mais positivos, como polímeros condutores, essa reação pode ser um fator que dificulte sua deposição nesses eletrodos porque o metal pode sofrer uma dissolução mais rápida que a deposição do polímero. Em contrapartida, metais como a Ag não tendem a correr esses riscos porque a redução e eletrodeposição ocorre em potenciais mais negativos (BIALLOZOR; KUPNIEWSKA, 2005; ROMAINE et al., 2020).

Embora a voltametria cíclica promova uma deposição gradativa de partículas de Ag no eletrodo ao longo dos ciclos, é difícil estabelecer uma padronização e determinar quantitativamente o mecanismo envolvido. Dito isso, estabelecer um potencial (PST) ou corrente (GST) constantes com base nas análises potenciodinâmicas previamente realizadas adiciona praticidade à metodologia porque nesses processos é possível promover a formação do filme de forma instantânea e controlada.

A investigação prosseguiu com estudos através de análises cronoamperométricas pelo método PST com o objetivo de definir o potencial e o tempo de deposição para estabelecer as condições ideais de eletrodeposição com base nas observações visuais de qualidade e de análise de software forense (ver seção 4.5). Para as revelações das IDLs nesta investigação as condições ideais foram $E = -0,35 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl (KCl_{sat.})) e um tempo de deposição na faixa de 80 – 200 s, conforme Tabela 3.

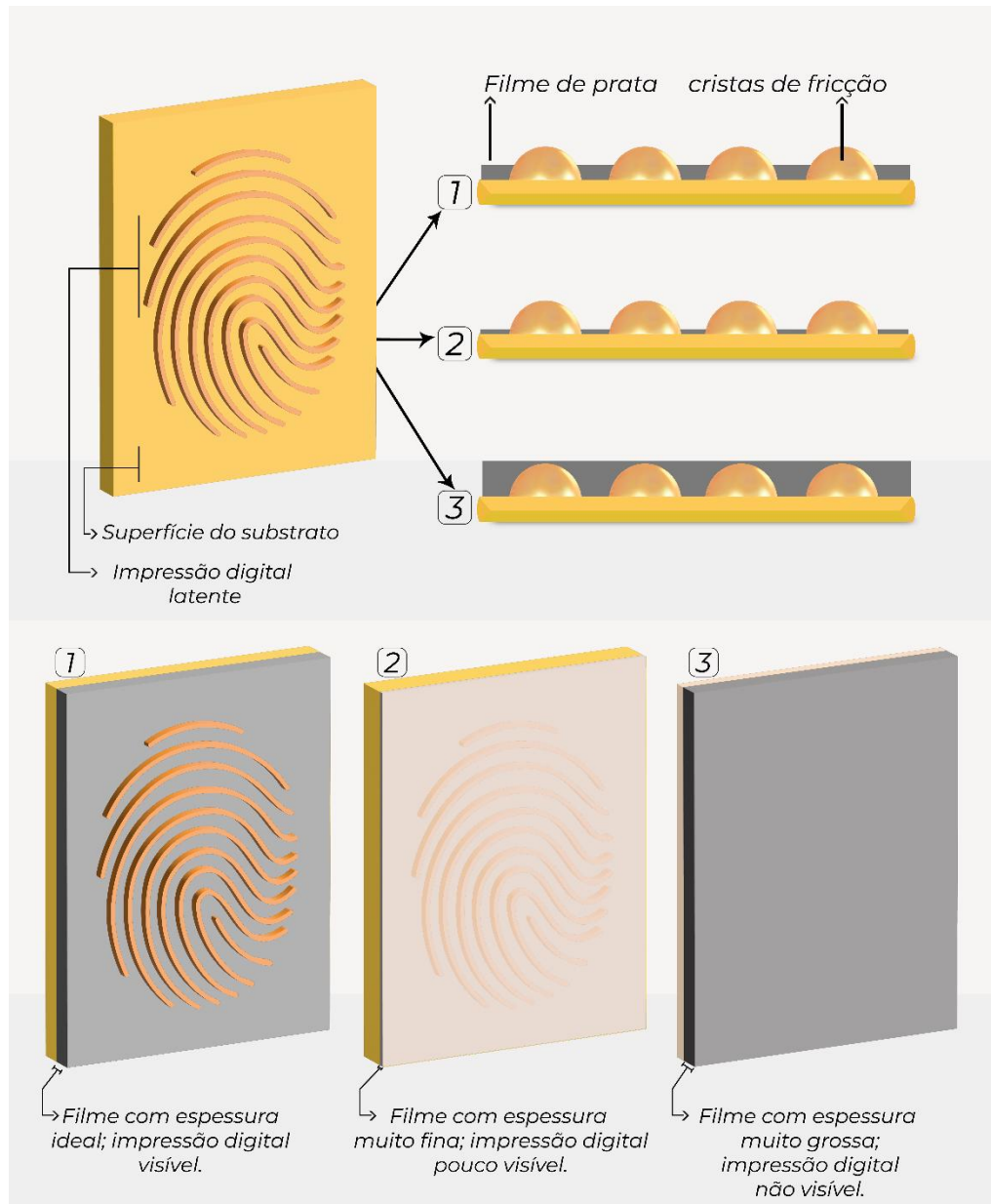
Tabela 3 - Distribuição de potencial e tempo de deposição de acordo com os substratos: aço inoxidável, latão e cobre.

	Aço inoxidável	Latão	Cobre
Potencial (E)	- 0,35 V	- 0,35 V	- 0,35 V
Tempo de deposição	200 s	80 s	80 s

Fonte: elaborado pela autora (2024).

Para garantir a revelação de impressões digitais com contraste e qualidade ideais é necessária a formação de um filme que tenha espessura suficientemente compatível com a altura das cristas papilares e que contribua com a visualização da impressão digital, Figura 22. A espessura do filme das Ag tem forte ligação com a quantidade de massa depositada devido a influência do potencial e do tempo de deposição aplicados.

Figura 22 - Esquema representativo da variação da espessura do filme no substrato. Em corte transversal é possível visualizar a variação da espessura da camada do filme de prata na superfície. Filmes com espessuras muito grossa ou finas não são ideais para uma visualização adequada da impressão digital.

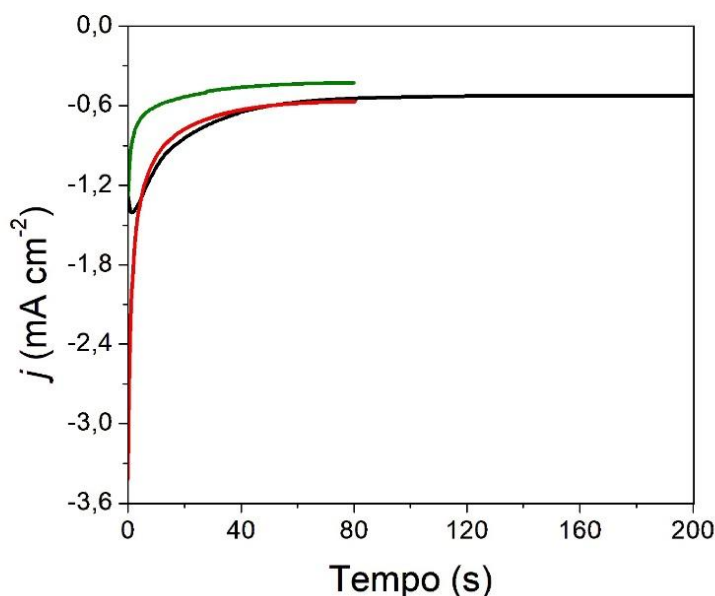


Fonte: elaborado pela autora (2024).

5.2 Revelação de impressões digitais latentes em aço inoxidável, latão e cobre

As revelações das impressões digitais sebáceas nas placas de aço inoxidável, latão e cobre foram realizadas em amostras envelhecidas de 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano através da eletrodeposição de Ag por cronoamperometria. As respostas eletroquímicas para as revelações de 1 dia em aço inoxidável, latão e cobre obtidas através dos cronoamperogramas estão agrupadas na Figura 23.

Figura 23 – Cronoamperograma representativo da revelação eletroquímica de impressões digitais de 1 dia em placas de aço inoxidável (preto), latão (verde) e cobre (vermelho) sob potencial de - 0.35 V vs. Ag/AgCl (KCl sat.).



Fonte: elaborado pela autora (2024).

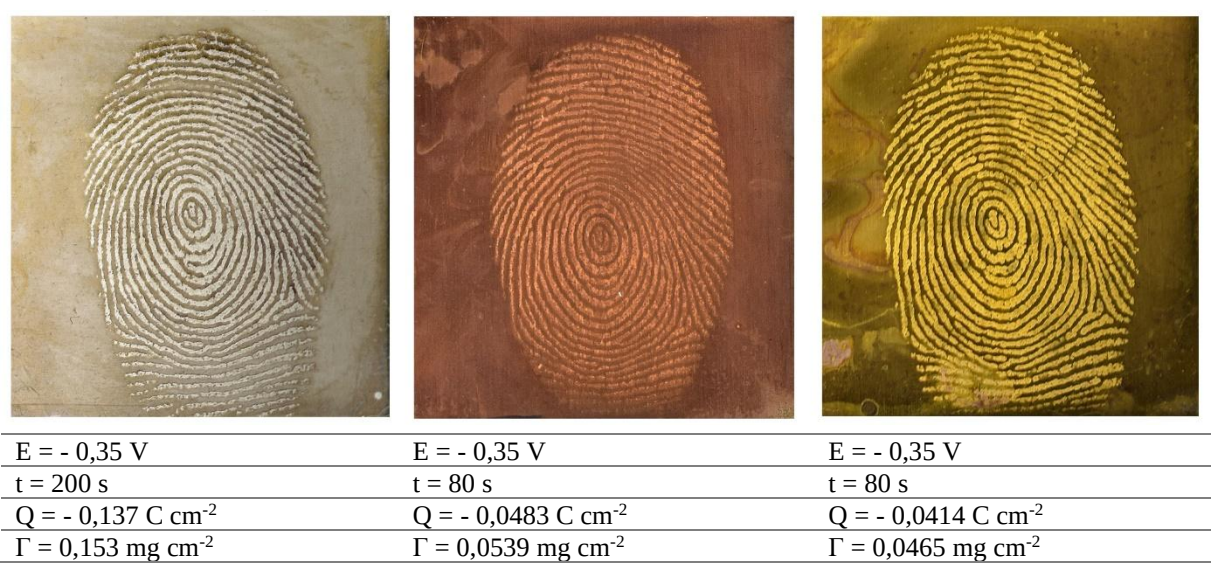
Observa-se que há uma elevação na densidade de corrente (j) muito rápida nos primeiros segundos de experimentação. Entre 10 s e 40 s aproximadamente há uma elevação de curva até a formação de um platô ao atingir a máxima densidade de corrente em aproximadamente $-0,7 \pm 0,2$ mA cm⁻², que permanece até a interrupção do experimento (80 s para latão e cobre e 200 s para o aço inoxidável). É um comportamento que pode estar relacionado com os processos de nucleação e crescimento do filme de Ag. Em todas as amostras estudadas o tempo de deposição aplicado tem sido suficiente para promover o desenvolvimento das impressões digitais nestas condições.

Considerando a carga de deposição (Q) valores médios obtidos para o aço inoxidável ($-0,13$ C cm⁻²), latão ($-0,04$ C cm⁻²) e cobre ($-0,05$ C cm⁻²) foram observados nas revelações

de IDL de 1 dia. As cargas negativas obtidas estão relacionadas ao processo de eletrodeposição de Ag nos substratos, tendo em mente que o latão e o cobre são mais ativos em comparação com o aço inoxidável, não foram observados processos de dissolução desses materiais porque durante o procedimento foi aplicado um E negativo.

As imagens na Figura 24 são importantes para a interpretação do contraste formado entre a superfície metálica e a impressão digital, nota-se que a superfície está mais escura que o desenho digital, o que favorece o entendimento de que houve a formação do filme de Ag nas regiões livres de impressão digital com espessura ideal relacionado com a quantidade de massa depositada. No aço a estimativa de massa foi maior em comparação com os outros substratos consistente com o tempo de deposição maior devido às características inertes dessa superfície e com a coloração natural do substrato que é muito próxima ao tom acinzentado do filme de Ag.

Figura 24 - Imagem representativa da revelação de IDL em placas de aço inoxidável, cobre e latão respectivamente desenvolvidas por eletrodeposição de Ag por cronoamperometria sob as condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada).



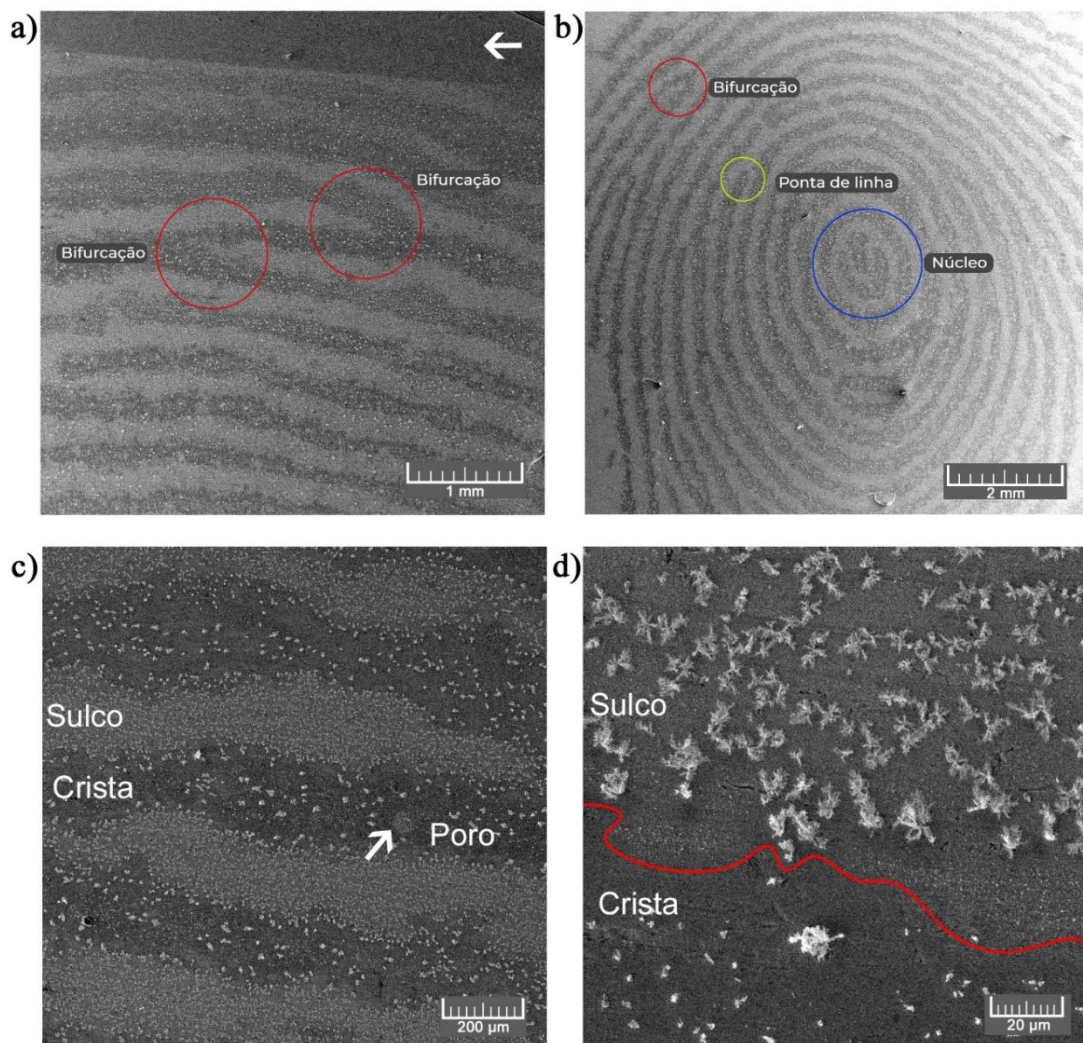
Fonte: elaborado pela autora (2024).

O contraste está relacionado ao fato de que os substratos metálicos apresentam superfícies não porosas, dessa forma a impressão digital não é absorvida e pode formar uma espécie de máscara isolante, devido a presença de lipídios, protegendo a superfície de alterações provocadas pela natureza ou por outros estímulos externos e, no caso em estudo, estaria funcionando como proteção contra a deposição do filme de Ag (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018; BOND; PHILL, 2008a; CADD et al., 2015; CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; HOSTÝNEK, 2004; PITERA et al., 2018; WIGHTMAN et al., 2015).

Além do caráter isolante provocado pelo resíduo gorduroso da impressão digital, alguns componentes como cloretos e outros sais também interagem com a superfície, essa interação contribui para uma leve corrosão do metal, principalmente em metais mais susceptíveis como o latão e o cobre. Somadas a esses processos, a rugosidade e a hidrofobicidade da superfície também contribuem para uma maior retenção do resíduo da impressão digital (BOND; PHILL, 2008a; CADD et al., 2015; HOSTÝNEK, 2004; HUGHES et al., 2021; MELO, 2022; PITERA et al., 2018; ROMAINE et al., 2020; WIGHTMAN et al., 2015).

Para aprofundar a compreensão do comportamento da Ag na superfície metálica e como sua distribuição contribui para o contraste obtido foram produzidas imagens através do MEV, conforme Figura 25. É uma etapa necessária porque permite que seja feita a interpretação correta da disposição das cristas e dos sulcos da impressão digital em busca das minúcias papiloscópicas.

Figura 25 - Imagens produzidas por MEV da revelação de impressão digital em aço inoxidável. a e b: minúcias papiloscópicas; c: visualização dos sulcos e cristas e na seta um poro de suor; d: limite entre sulco e crista.



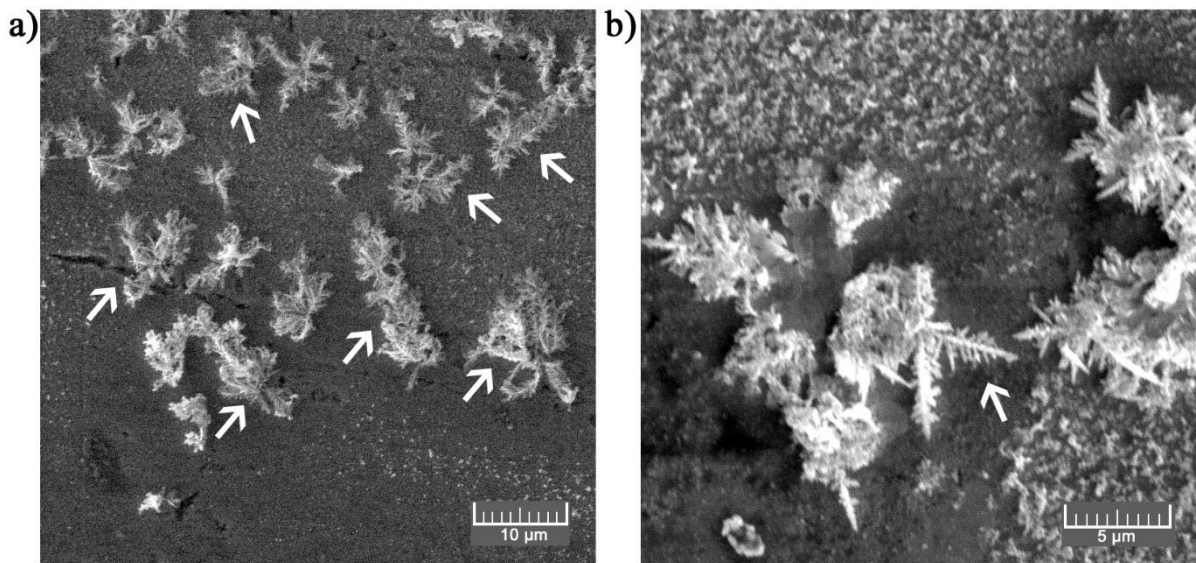
Fonte: elaborado pela autora (2024).

As imagens obtidas demonstraram que o filme de Ag foi depositado na superfície livre de resíduo da impressão digital nos substratos e na região formada pelos sulcos do desenho digital, como é possível observar na Figura 25 (a) na qual há uma seta apontando para uma região eletroquimicamente inativa, que não participou do processo de deposição, apresentando nenhuma alteração. Levando-se em conta a deposição do filme nos sulcos, a definição das cristas ficou evidente e possibilitou a determinação da posição relativa das cristas (regiões escuras) e sulcos (regiões claras).

Nas revelações desenvolvidas em aço inoxidável as minúcias papiloscópicas foram facilmente identificadas, como pode ser visualizado na Figura 25 (a) e (b). Na Figura 25 (c) e (d) as regiões limitantes entre as cristas e os sulcos apresentaram características curiosas: no sulco há a presença de um filme de Ag muito fino formando algo semelhante a um “tapete de pequenas partículas”, uma camada fina e compacta de Ag que sugere que houve uma nucleação instantânea com crescimento 2D e, acima dessa camada compacta nota-se alguns aglomerados de Ag consistentes com um crescimento 3D. Nas cristas, considerando a máscara de proteção promovida pelos resíduos sebáceos da impressão digital, a deposição do filme compacto de Ag foi minimizada, nota-se maior quantidade de aglomerados que pode estar relacionada com nucleações aleatórias que foram sendo feitas enquanto o procedimento eletroquímico estava sendo realizado.

As partículas de Ag tendem a se depositar nas regiões que sejam mais eletroativas. O que acabou contribuindo também com a formação de dendritos, estruturas em formato de galhos e árvores produzidas por uma série de agregados de nanopartículas nos núcleos de regiões de menor ativação potencial, Figura 26. Essas morfologias de agregados de Ag são facilmente formadas em processos eletroquímicos desde que alguns parâmetros estejam em equilíbrio: concentração de AgNO_3 , tipos de eletrólitos e eletrodo de trabalho, variação de temperatura, densidade de corrente e outros (AVRAMOVIĆ et al., 2018; CHENG et al., 2019; JOVIĆ et al., 2010; LIANG et al., 2010; QIN et al., 2011). Os dendritos foram visualizados em todas as amostras estudadas, no entanto a quantidade dessas estruturas variou de acordo com o envelhecimento das impressões digitais, quanto mais envelhecida a impressão digital, maior a quantidade de dendritos formados.

Figura 26 - Imagens obtidas por MEV da revelação de impressão digital em aço inoxidável destacando os dendritos (setas).

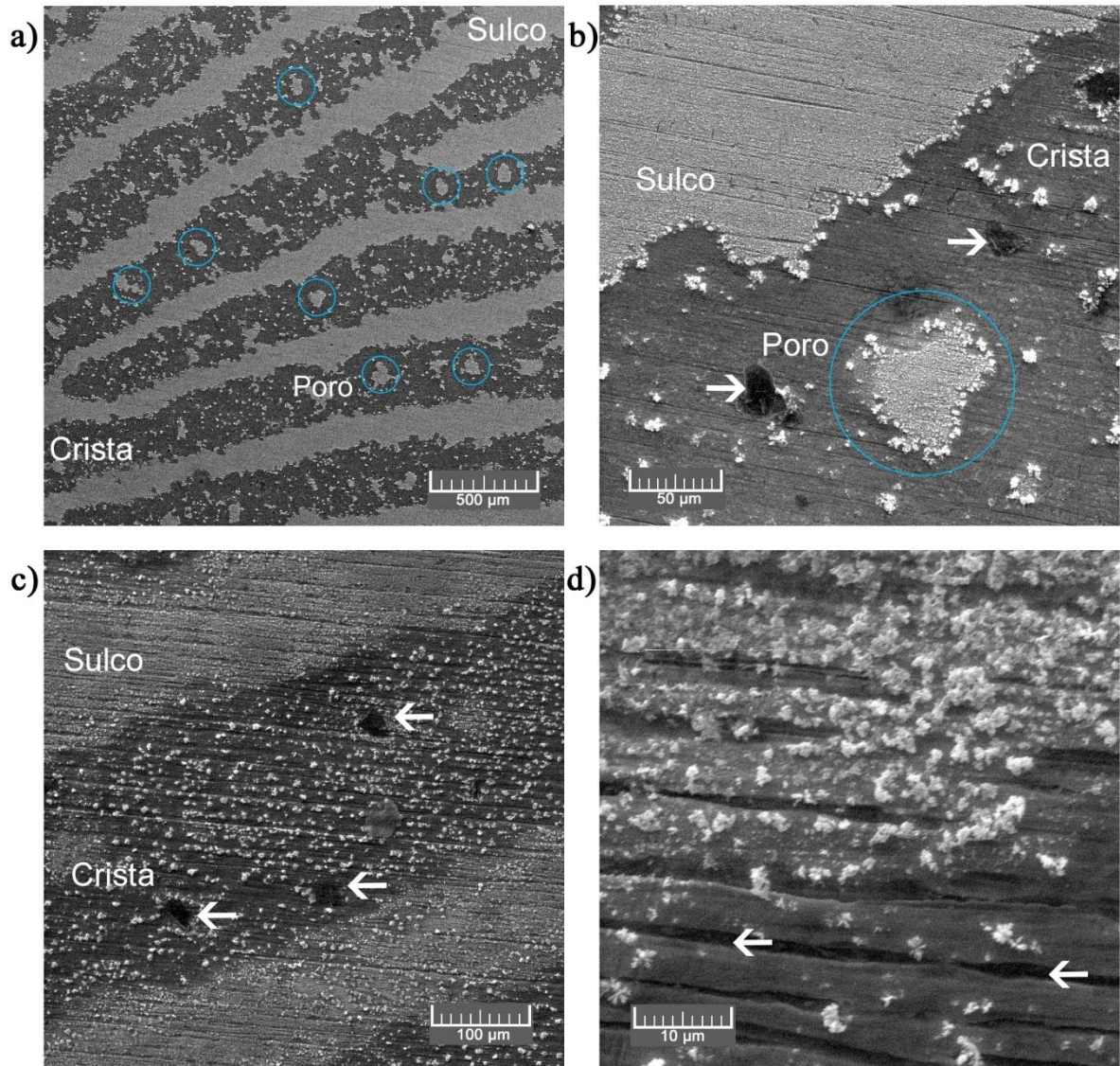


Fonte: elaborado pela autora (2024).

As imagens obtidas por MEV das revelações das impressões digitais em latão e cobre também foram estudadas, as características observadas anteriormente no aço inoxidável estão presentes e foram evidenciadas, é possível visualizar com maior clareza a delimitação entre as cristas e os sulcos, o filme de Ag e os poros de suor. Na Figura 27 (a) e (b) a camada compacta de Ag formando o “tapete” de partículas é regular e promove um contorno eficiente do desenho das cristas e dos poros. Um detalhe importante desses substratos é que eles apresentam superfície rugosa e microscopicamente irregular com várias imperfeições, conforme Figura 27 (c) e (d).

A morfologia do filme de Ag nesses substratos sugere que houve uma deposição suave de partículas de prata, não alterando as imperfeições da superfície dos substratos. É uma particularidade de interesse porque dependendo do instrumento metálico a ser submetido a este tipo de procedimento, o filme de Ag muito provavelmente não irá alterar padrões que podem servir como identificação como, por exemplo, estojos de munição que sofrem ranhuras decorrentes do disparo de arma de fogo.

Figura 27 - Imagens obtidas por MEV da revelação de impressões digitais de 1 dia em placas de latão (a e b) e cobre (c e d) destacando os sulcos, as cristas, os poros de suor (azul) e as fissuras dos substratos (seta).



Fonte: elaborado pela autora (2024).

5.2.1 Revelação de impressões digitais em amostras envelhecidas

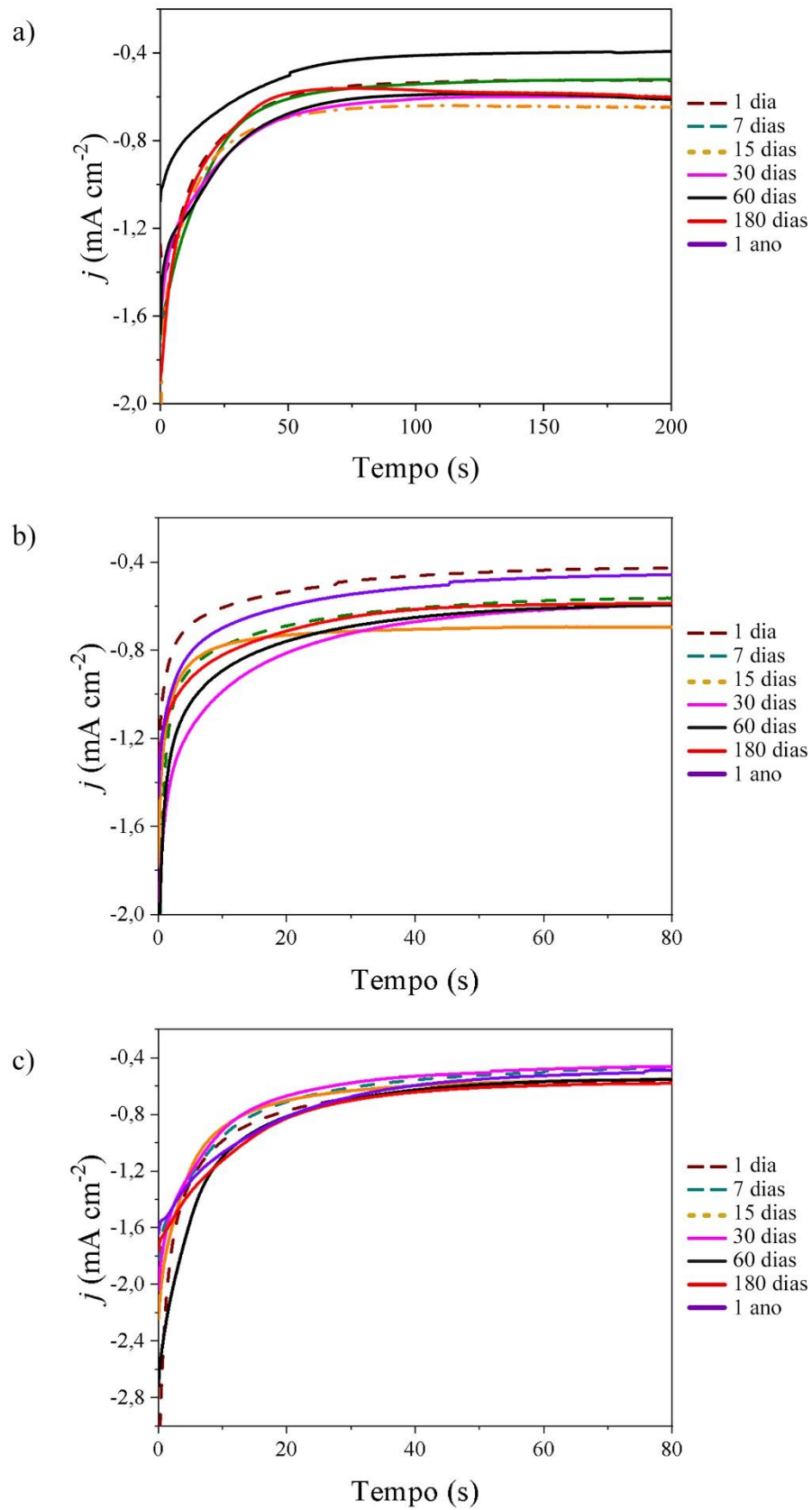
Também foram estudadas as revelações de impressões digitais em amostras de 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano para analisar a eficácia da metodologia em impressões digitais envelhecidas. O estudo da aplicabilidade da técnica em impressões digitais antigas é uma ferramenta valiosa levando-se em conta que vários métodos tradicionais de revelação não são capazes de realizar um bom desenvolvimento dessas impressões. Isso se dá devido a ação de diversas variáveis que, com o envelhecimento, podem afetar a composição do resíduo da impressão digital e contribuir para sua degradação como o ambiente do armazenamento, a umidade e a temperatura. No entanto, deve-se levar em conta que cada indivíduo apresenta composição do resíduo da impressão digital única com concentrações de água, sais, proteínas, lipídios próprios, sendo assim, cada impressão digital vai responder ao envelhecimento de maneira diferente. Porém, existem alguns comportamentos dos componentes orgânicos desses resíduos que são esperados, como é o caso da quantidade de água, compostos voláteis e lipídios insaturados que tendem a diminuir, enquanto que a quantidade de lipídios saturados aumentam (ARCHER et al., 2005; CADD et al., 2015; FRIESEN, 2015; HINNERS; THOMAS; LEE, 2020).

As metodologias de revelação de impressão digital, em sua maioria, são viáveis para a revelação de impressões digitais mais recentes e, para conseguir uma boa revelação em impressões digitais envelhecidas necessitam atuar em conjunto com outras metodologias ou utilizar um método mais agressivo. Nesta investigação as impressões digitais envelhecidas foram desenvolvidas com grande possibilidade de serem levadas para o processo de análise de provas forenses.

As respostas cronoamperométricas da Figura 28 mostram o comportamento da revelação das amostras envelhecidas através da eletrodeposição de Ag. As densidades de corrente obtidas não apresentaram grande variação permanecendo entre $-0.7 \leq j \leq -0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ no aço inoxidável, $-0.7 \leq j \leq -0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ no latão e $-0.5 \pm 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ no cobre. Essas respostas podem estar relacionadas com a maneira na qual cada substrato metálico se comporta com o envelhecimento, levando em consideração a ação do ambiente (umidade, temperatura, oxidação etc.) e do resíduo da impressão digital (processos de degradação) nas superfícies. Embora o aço inoxidável e o latão tenham apresentado variação maior que o cobre, estão seguindo um aspecto de curva e comportamento semelhante, o que garante a reprodutividade da técnica de revelação.

Os cronoamperogramas sinalizam os processos de nucleação e crescimento das partículas de Ag e, nos resultados obtidos, o comportamento da densidade de corrente nas amostras envelhecidas não apresentou grandes diferenças nesses processos. Dito isso, é possível considerar que a técnica de revelação utilizada nesta investigação não promove grandes modificações nas superfícies dos substratos, no entanto, mais estudos precisam ser realizados para avaliar os efeitos da técnica nessas superfícies.

Figura 28 - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em a) aço inoxidável, b) latão e c) cobre após 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.

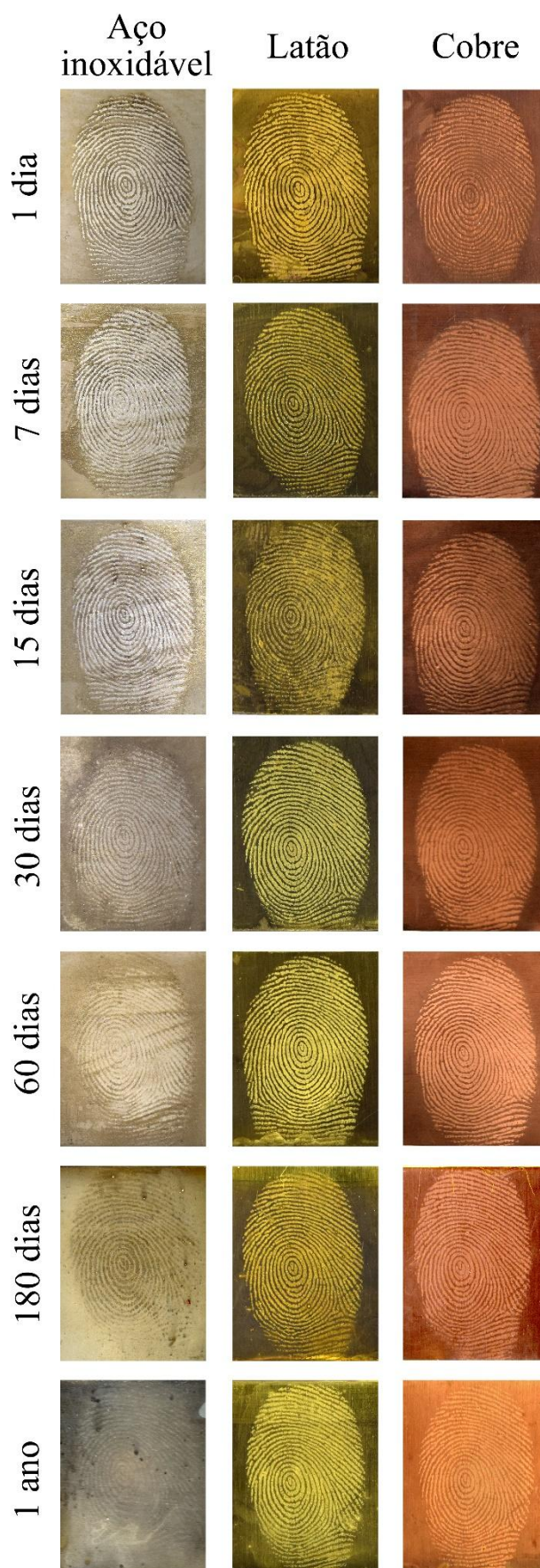


Fonte: elaborado pela autora (2024).

Na Figura 29 estão disponíveis as imagens representativas das revelações de impressões digitais envelhecidas em aço inoxidável, latão e cobre. Os resultados obtidos nos substratos de latão e cobre após 60 dias de envelhecimento mostraram revelações evidenciando muitos detalhes da impressão, bastante semelhante às revelações de 1 dia.

Os substratos de latão e cobre sofrem ação oxidativa mais intensa em suas superfícies porque não possuem camada protetora contra oxidação como o aço inoxidável, por isso alguns cloretos e outros sais presentes no resíduo da impressão digital em contato por vários dias, meses e anos podem ter colaborado com o contraste obtido. Ao mesmo tempo, levando em consideração essa ação oxidativa na superfície, os lipídios saturados também presentes no resíduo dessas impressões podem ter protegido a região onde as cristas papilares se depositaram formando uma máscara isolante e, conseqüentemente, ao sofrer a ação da deposição do filme de Ag essas regiões foram evidenciadas (BOND; PHILL, 2008a, 2008b; HOSTÝNEK, 2004).

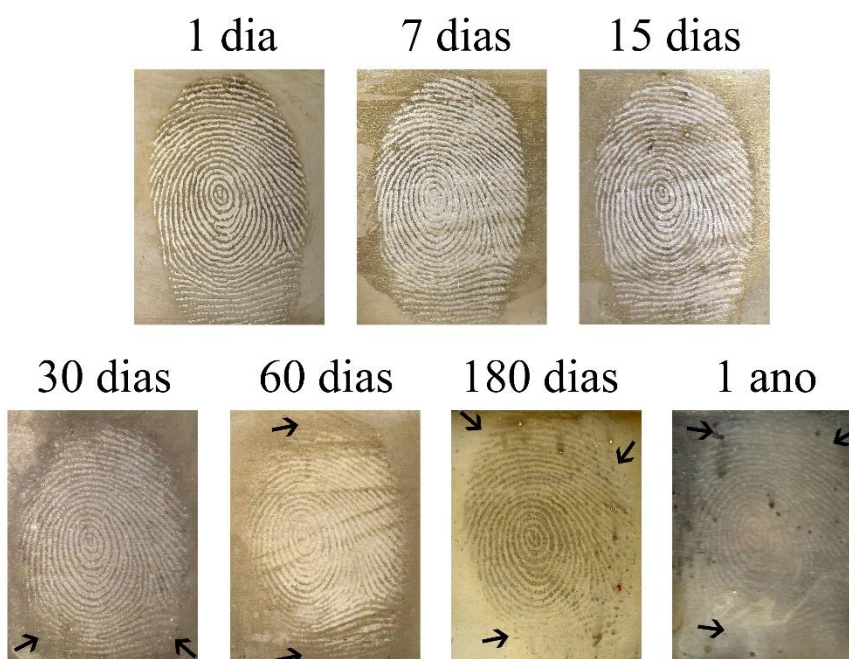
Figura 29 - Imagens representativas das revelações de impressões digitais latentes em aço inoxidável, latão e cobre com envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

As revelações em aço inoxidável mostraram-se prejudicadas com o envelhecimento em comparação com os outros substratos. A formação de filmes passivos de óxidos, produzidos pela redução do oxigênio na superfície, pode ter protegido a superfície metálica de sofrer processos corrosivos (BOND; PHILL, 2008b, 2008a). Assim, com o envelhecimento, a superfície do aço não sofreu fortes alterações do ambiente como pode ter ocorrido nos outros substratos. Somada a esses processos a evaporação dos resíduos da impressão digital pode ter dificultado a manutenção de um filme isolante em todo o depósito da impressão digital, causando pequenas falhas nas bordas como visto nas revelações de 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano, Figura 30.

Figura 30 – Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em aço inoxidável envelhecidas em 1, 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano. Nas setas as falhas nas revelações das impressões digitais devido à evaporação dos resíduos da impressão digital.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

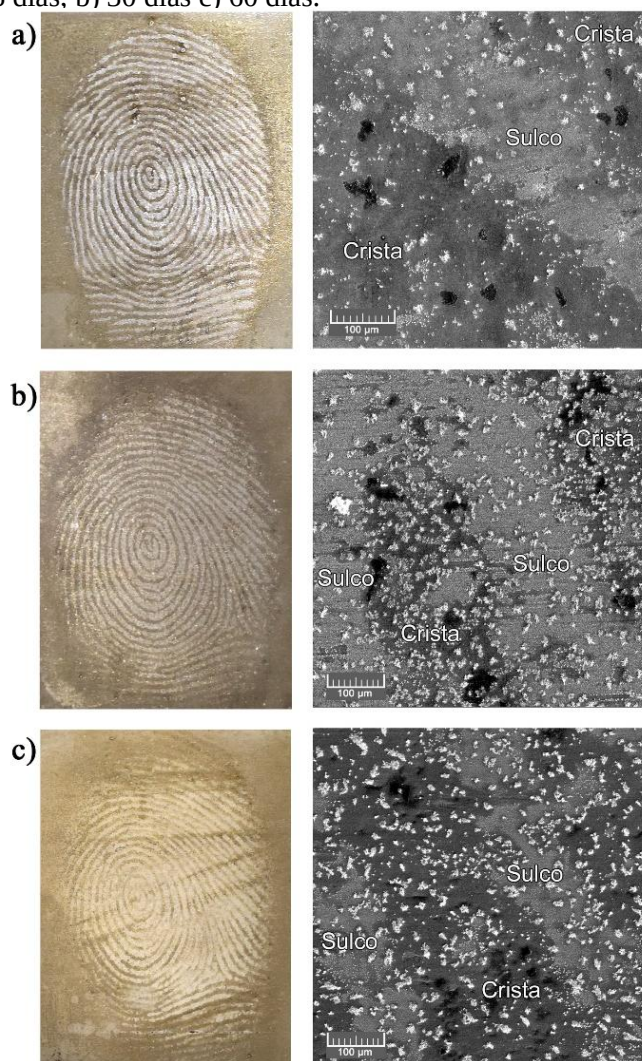
Nesse substrato as revelações apresentaram boas condições de revelação em amostras envelhecidas até 180 dias. Com 1 ano de envelhecimento as impressões digitais não atingiram os requisitos ideais de desenvolvimento que possibilitassem a identificação facilitada das minúcias papiloscópicas, necessitando aprimoramentos na metodologia para atender a essa variação de tempo.

Foram notadas algumas mudanças no comportamento da deposição das Ag nas amostras envelhecidas quando submetidas à microscopia por MEV. Quanto mais envelhecida a impressão digital maior a presença de dendritos nas superfícies. A grande formação dessas

estruturas pode estar envolvida com a evaporação da água e de alguns componentes orgânicos da impressão digital, contribuindo para a livre dispersão da deposição e agregação das nanopartículas em diversas regiões com menor potencial de ativação dos pontos de nucleação (AVRAMOVIĆ et al., 2018; CHENG et al., 2019; JOVIĆ et al., 2010; LIANG et al., 2010).

Na Figura 31 estão disponíveis as imagens representativas das revelações das impressões digitais em aço inoxidável com envelhecimento de 15, 30 e 60 dias. É possível observar que nas amostras de 30 e 60 dias de envelhecimento há uma maior quantidade de dendritos distribuídos nos vales e nas cristas. Curiosamente a dispersão dessas estruturas não dificultou a visualização das minúcias papiloscópicas, isto porque o principal responsável pelo contraste das cristas e dos vales é a deposição do fino filme de Ag nos vales.

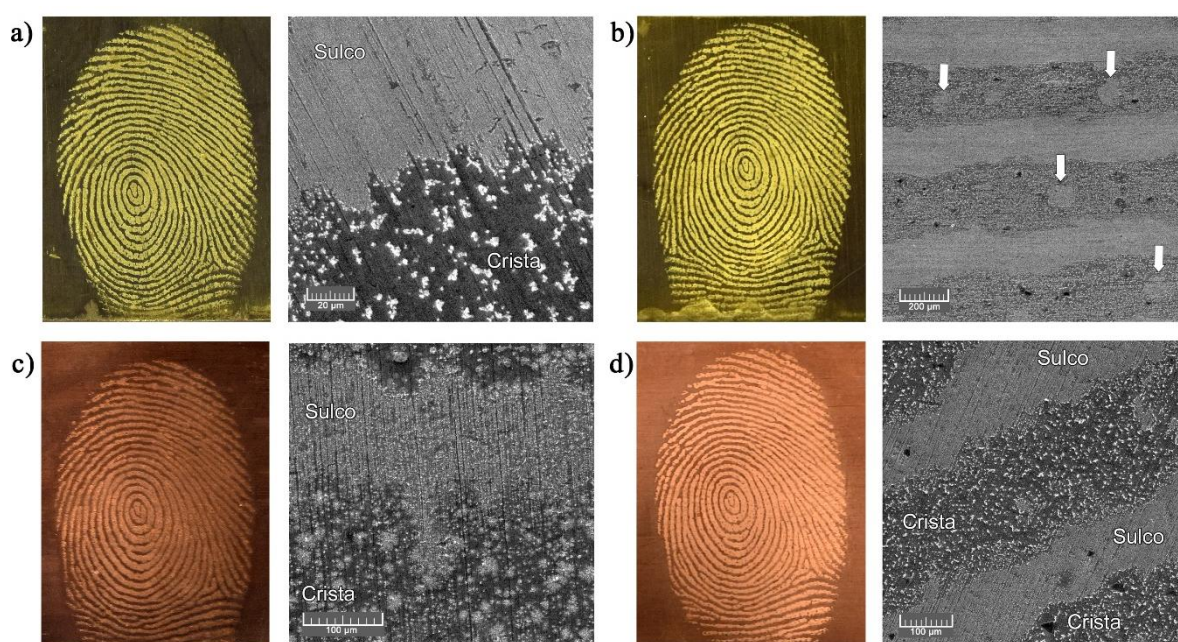
Figura 31 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em aço inoxidável seguidos de imagem ampliada por MEV para visualização das cristas, vales e dendritos em impressões digitais envelhecidas. a) 15 dias; b) 30 dias c) 60 dias.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Nos demais substratos estudados, características observadas no aço inoxidável foram visualizadas. Na Figura 32, as revelações de impressões digitais envelhecidas de 15 e 60 dias em latão e cobre evidenciam a grande formação de aglomerados de Ag e a manutenção do contraste entre os sulcos e as cristas devido ao filme de Ag. A sensibilidade observada na detecção dos poros de suor nas amostras envelhecidas sustenta a viabilidade da aplicação da técnica nessas condições.

Figura 32 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em latão e cobre seguidos de imagem ampliada por MEV para visualização das cristas, vales, dendritos e poros de suor (setas) em impressões digitais envelhecidas. a) Latão: 15 dias; b) Latão: 60 dias; c) Cobre: 15 dias e d) Cobre: 60 dias.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

5.2.2 Avaliação da revelação das impressões digitais

Um total de 42 amostras (14 de aço inoxidável, 14 de latão e 14 de cobre) foram submetidas às avaliações dos níveis de detalhes, qualidade e identificação de pontos característicos. Para as avaliações dos níveis de detalhes e qualidade as amostras foram submetidas à inspeção visual realizado por três examinadores independentes que conferiram notas às amostras segundo com a *UK Home Office scale* (ver seção 4.5) (SEARS et al., 2012).

De acordo com os resultados obtidos, nenhuma amostra avaliada recebeu notas 0 (sem evidência de marca) ou 1 (desenvolvimento fraco). Os resultados ficaram entre notas 2

(desenvolvimento limitado), 3 (desenvolvimento forte) e 4 (desenvolvimento muito forte) inclusive entre as amostras envelhecidas (a partir de 7 dias). Foi observada uma porcentagem de 89,7% entre notas 3 e 4, um resultado que sugere que as revelações podem ser utilizadas em confrontos papiloscópicos para promoção de uma identificação inequívoca de um indivíduo (IFRG, 2014). Na tabela 4 estão distribuídas as notas de acordo com cada substrato estudado.

Tabela 4 - Distribuição geral de notas de acordo com o nível de detalhes das impressões digitais reveladas em aço inoxidável, latão e cobre.

Superfície	0	1	2	3	4
Aço inoxidável	0%	0%	26,19%	40,48%	33,33%
Latão	0%	0%	0%	2,38%	97,62%
Cobre	0%	0%	4,76%	4,76%	90,48%

Fonte: elaborado pela autora (2024).

As revelações realizadas em latão e cobre foram as que mais receberam notas 4, nível mais alto de desenvolvimento, em comparação com as revelações em aço inoxidável. Essa variação de notas entre o aço e as demais superfícies era esperada uma vez que as revelações no aço de amostras envelhecidas mostraram-se menos desenvolvidas, mas não diminui, de forma alguma, a possibilidade de utilizar essas amostras em um processo de identificação.

No aço, a revelação das IDL através da eletrodeposição de filmes de polímeros condutores como o Poli(3,4-etilendioxítiofeno) (PEDOT) e o Polipirrol (PPy) tem se demonstrado mais efetiva em comparação com a revelação através de eletrodeposição do filme de Ag. Uma vantagem provocada principalmente pelo excelente contraste produzido pelos filmes de PEDOT e PPy na superfície do aço que possibilitou a obtenção de mais de 80% de notas 4 do total de amostras avaliadas (ASSIS, 2021; COSTA, 2020).

Para a avaliação de qualidade, as amostras foram analisadas segundo as recomendações do SWGFAST (*Scientific Working Group on Friction Ridge Analysis, Study and Technology*). As imagens foram cuidadosamente avaliadas, classificadas em níveis de detalhes e categorizadas em baixa, média baixa, média alta e alta qualidade, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Categorização das revelações de impressões digitais em níveis de qualidade de acordo com os diferentes substratos nas amostras com 1, 7, 15, 30, 60, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.

Envelhecimento	Aço inoxidável	Latão	Cobre
1 dia	Média Alta	Alta	Média Alta
7 dias	Média Alta	Alta	Média Alta
15 dias	Média Alta	Alta	Média Alta
30 dias	Média Alta	Alta	Média Alta
60 dias	Média Alta	Alta	Alta
180 dias	Média Alta	Alta	Média Alta
1 ano	Média Baixa	Média Alta	Média Alta

Fonte: elaborado pela autora (2024).

As imagens produzidas por microscópio digital auxiliaram na classificação dos níveis de qualidade da impressão digital. Foi observado que a maioria das amostras estudadas oscilaram entre média alta e alta qualidade atingindo níveis I e II e III de detalhes, possibilitando identificar o tipo fundamental da impressão, as trajetórias individuais das linhas papilares, as minúcias papiloscópicas e a determinação da posição relativa dos poros de suor sem dificuldades.

As revelações das IDL no latão apresentaram uma excelente distinção entre os poros de suor e foram classificadas em alta qualidade, o mais alto nível da escala de classificação, como mostra a Figura 34. A alta qualidade obtida é resultado do contraste entre a impressão digital e a superfície proporcionado pelo filme fino de Ag produzindo um desenvolvimento eficiente da marca da digital. Considerando a mesma escala de avaliação, outras técnicas de revelação como a revelação por eletrólito em meio aquoso atingiram nível de qualidade inferior (JASUJA et al., 2015).

Na Figura 33 podemos observar que a revelação no cobre após 60 dias de envelhecimento apresentou detalhes distintos dos poros de suor, o que contribuiu para atingir um nível de qualidade alto. Nesse substrato a maioria das amostras foram classificadas em média alta qualidade obtendo poucos níveis distintos de detalhes dos poros de suor. Esses resultados não sugerem que a revelação somente resultará em alto nível de qualidade em marcas de impressão depositadas há 60 dias, mas que outras variáveis podem estar relacionadas como a pressão colocada no momento do depósito, a conservação do material antes e depois do depósito, a composição do resíduo da impressão e os processos relacionados ao envelhecimento da impressão.

De maneira geral, mesmo considerando o envelhecimento do resíduo da impressão digital, a maioria das amostras avaliadas foram classificadas em média alta qualidade. As amostras de aço inoxidável com envelhecimento de 1 ano foram classificadas em média baixa qualidade porque poucos detalhes distintos das trajetórias, morfologia e estrutura individual das linhas papilares foram observados.

Figura 33 - Imagens dos detalhes observados para a categorização em níveis de qualidade. a) latão (60 dias de envelhecimento), na imagem estão destacados os principais pontos observados para classificar a revelação em níveis de qualidade (amplificação em 40x obtida por microscópio digital); b) revelações de IDL com envelhecimento de 7 dias (esquerda) e 60 dias (direita), estão destacados os poros de suor que são mais distintos e perceptíveis na imagem da direita.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Após as avaliações de níveis de detalhe e qualidade, as amostras foram submetidas às análises de identificação de minúcias através de um programa forense que permite detectar os pontos característicos das impressões digitais por meio de algoritmos biométricos, as imagens capturadas por câmera digital passaram por um processo de inversão de cores para serem

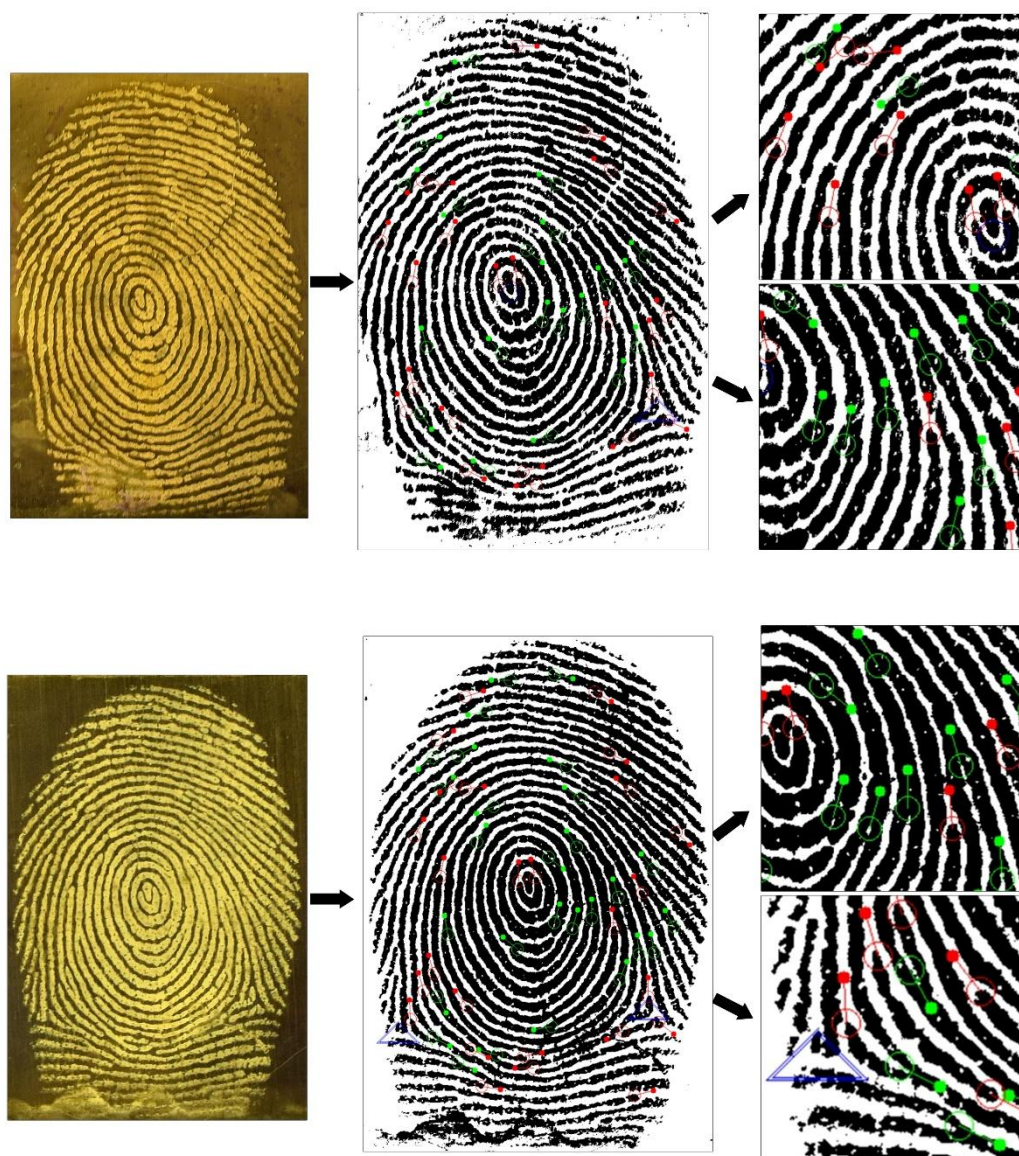
analisadas pelo programa. Nas Figuras 34, 35 e 36 estão as imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos nos diferentes substratos em diferentes tempos de envelhecimento. Os destaques feitos em cor vermelha indicam ponta de linha, em cor verde indicam bifurcação, círculo em cor azul indica núcleo e triângulo em cor azul indica delta.

Figura 34 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos em aço inoxidável (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 1 dia de envelhecimento, 44 pontos característicos detectados; (embaixo) 30 dias de envelhecimento, 30 pontos característicos detectados.



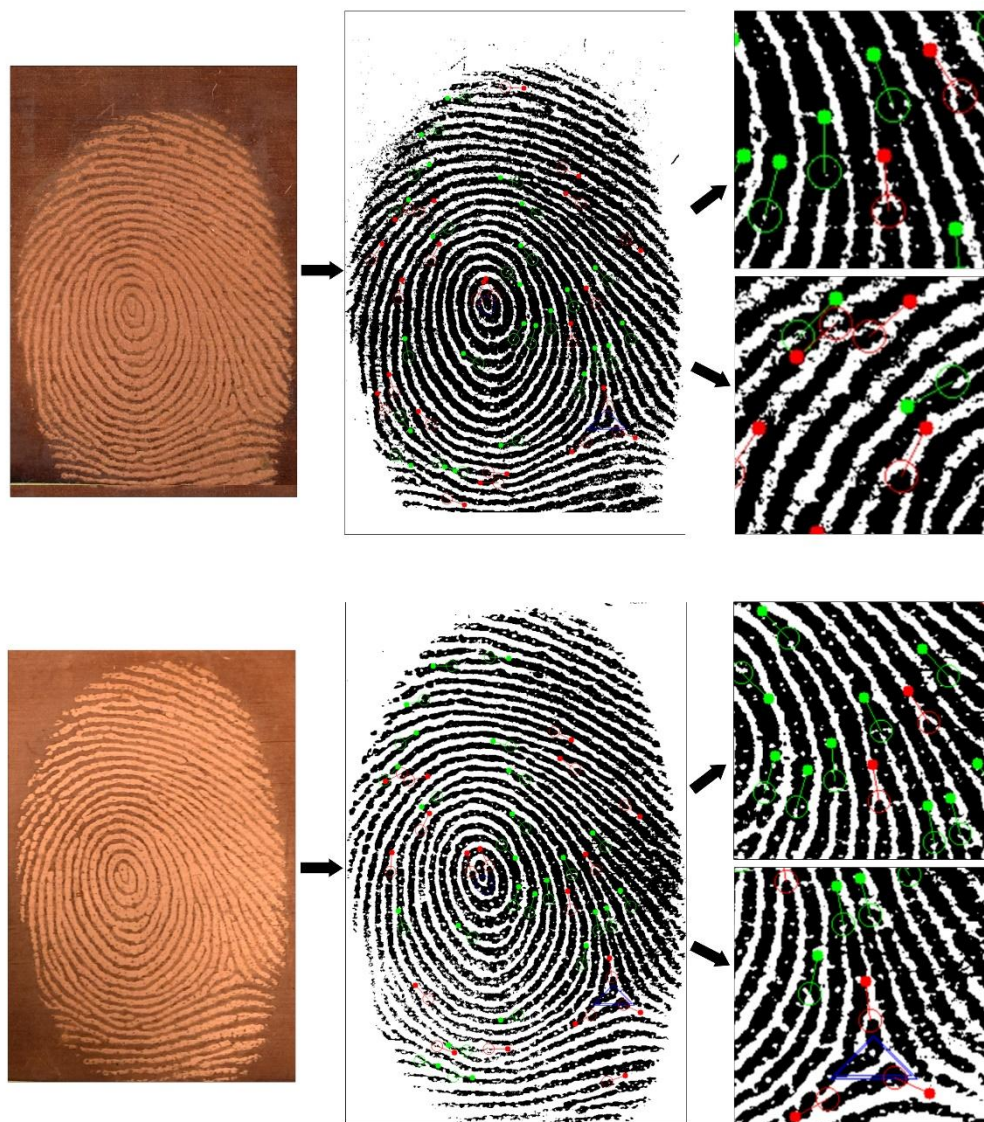
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Figura 35 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos em latão (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 1 dia de envelhecimento, 48 pontos característicos detectados; (embaixo) 60 dias de envelhecimento, 56 pontos característicos detectados.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Figura 36 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos no cobre (à direita amplificação digital da imagem). (em cima) 7 dias de envelhecimento, 49 pontos característicos detectados; (embaixo) 60 dias de envelhecimento, 45 pontos característicos detectados.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

O método de desenvolvimento de IDL empregado garantiu o reconhecimento de muitos padrões característicos da impressão digital formados pelas cristas e sulcos, permitindo a identificação do tipo fundamental e minúcias como bifurcação, núcleo, delta e ponta de linha. Esses pontos singulares presentes nas impressões digitais são únicos e imutáveis para cada indivíduo e seu número é variável, não sendo o mesmo entre os dedos das mãos e entre diferentes indivíduos.

É importante destacar que a morfologia e a quantidade desses pontos característicos são diferentes entre indivíduos, existem pessoas que apresentam uma maior quantidade e diversidade morfológica dos pontos característicos, enquanto outras podem apresentar impressões digitais com menos pontos e com menor diversidade morfológica. O objetivo desta avaliação é verificar a sensibilidade da técnica de revelação no destacamento desses pontos a fim de serem detectados pelo programa forense.

5.3 Revelação de IDLs em estojos não deflagrados

O estojo é um dos componentes do cartucho de munição que é composto também por projétil, espoleta, pólvora e embuchamento (este último presente em algumas munições de armas de alma lisa), é geralmente feito de metal ou ligas metálicas, como latão, aço inoxidável, alumínio e níquel, e serve como um recipiente tubular que carrega um *primer* (ignição), uma carga propulsora e um ou mais projéteis. Ele pode ser fabricado em muitos formatos diferentes, como cilíndrico, cônico e garrafa (WALKER, 2013).

Estojos são um dos elementos de informação encontrados em cenas de crime, através desses materiais é possível identificar o tipo de arma de fogo utilizada e, em algumas situações o autor dos disparos (RAMOS; VIEIRA, 2012; WIGHTMAN et al., 2015). Promover o desenvolvimento de impressões digitais nesses materiais é um desafio, diversos fatores podem influenciar nas características obtidas após a revelação. Um dos fatores mais importantes é o manejo e manuseio dos estojos antes de serem inseridos na arma de fogo. Há de se considerar também o formato característico dos estojos que pode prejudicar a aplicação de algumas técnicas de revelação de IDLs por não conseguir interagir inteiramente com a superfície (GIRELLI et al., 2018).

Usualmente técnicas empregadas na revelação de IDL em superfície metálica são aplicadas em estojos de munição como a vaporização por cianoacrilato (CA), pós regulares ou magnéticos, deposição metálica a vácuo, eletrólitos em meio aquoso, e técnicas eletroquímicas através da deposição de polímeros condutores (BERSELLINI et al., 2001; BUMBRAH, 2017; CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018, 2019; COSTA et al., 2020a; FREEMAN, 1999; GIRELLI et al., 2015, 2018; JASUJA et al., 2015; POLLITT et al., 2020).

A técnica de vaporização do cianoacrilato tem sido bastante utilizada por se tratar de uma técnica que atende bem às necessidades de se obter impressões ao redor do estojo,

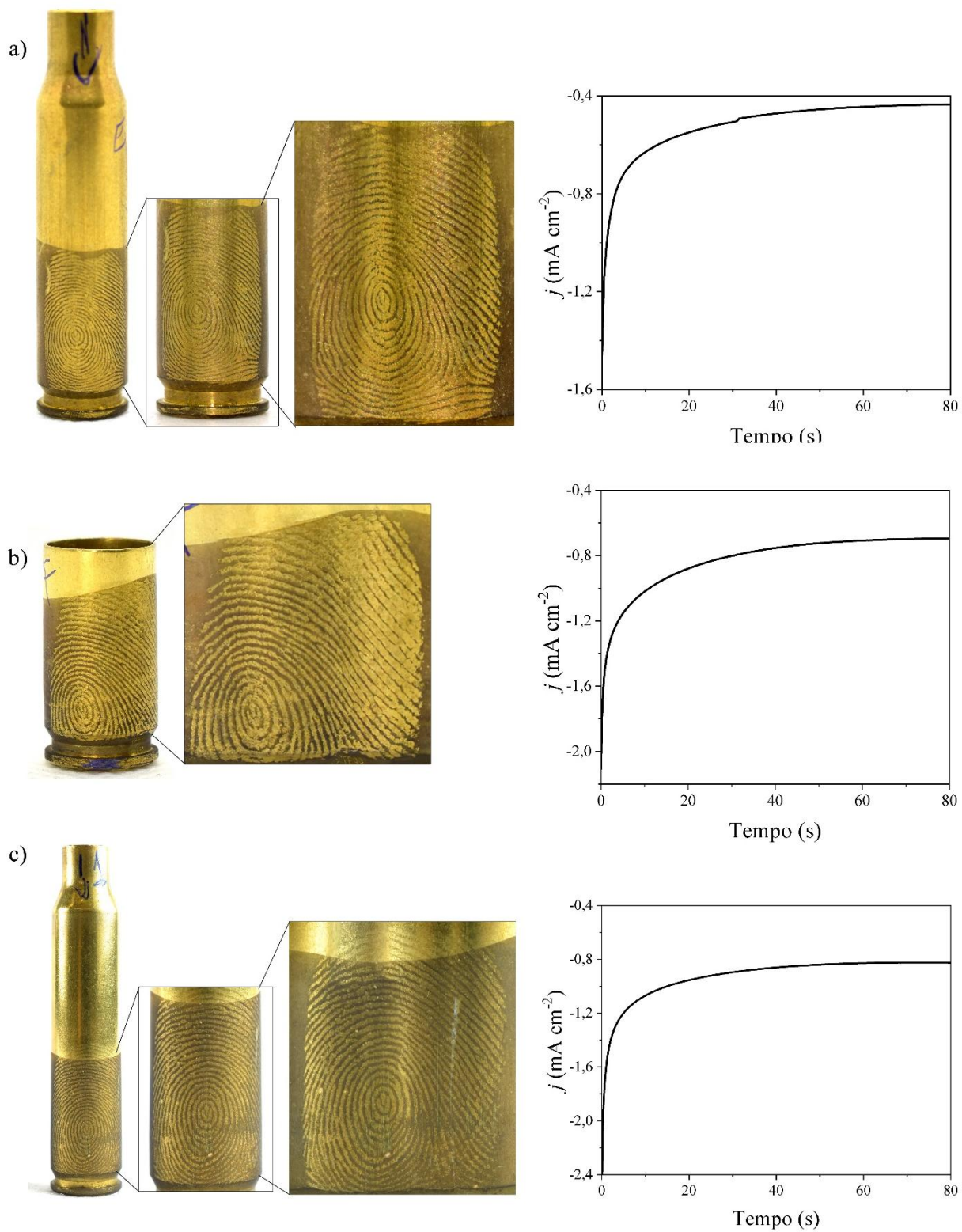
entretanto sua aplicação é limitada em superfícies molhadas diminuindo drasticamente sua eficiência, além de, em muitos casos necessitar da aplicação de corantes fluorescentes adicionais para realçar as impressões digitais desenvolvidas tornando a técnica demorada e cara (BUMBRAH, 2017; CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; GIRELLI et al., 2015, 2018).

O sistema de deposição de filmes metálicos finos através do vácuo tem demonstrado resultados iniciais promissores para o desenvolvimento de impressões digitais. Christofidis et al. 2018 em testes preliminares utilizou dois protocolos de deposição metálica a vácuo (ouro/zinco e prata/zinco) na obtenção de características de cristas de fricção em estojos deflagrados. O estudo demonstrou resultado inicial promissor, principalmente por se tratar de uma técnica que não promove degradação de material genético, podendo ser uma ferramenta importante para estudos relacionados à dupla prova forense.

A aplicação de técnicas eletroquímicas no desenvolvimento de IDL em estojos têm demonstrado bons resultados com bons níveis de detalhes através da eletrodeposição de polímeros condutores (ASSIS, 2021; COSTA, 2020). Costa, et al. 2020 promoveu a eletrodeposição de filme de PEDOT em estojos de latão não deflagrados obtendo resultados promissores importantes.

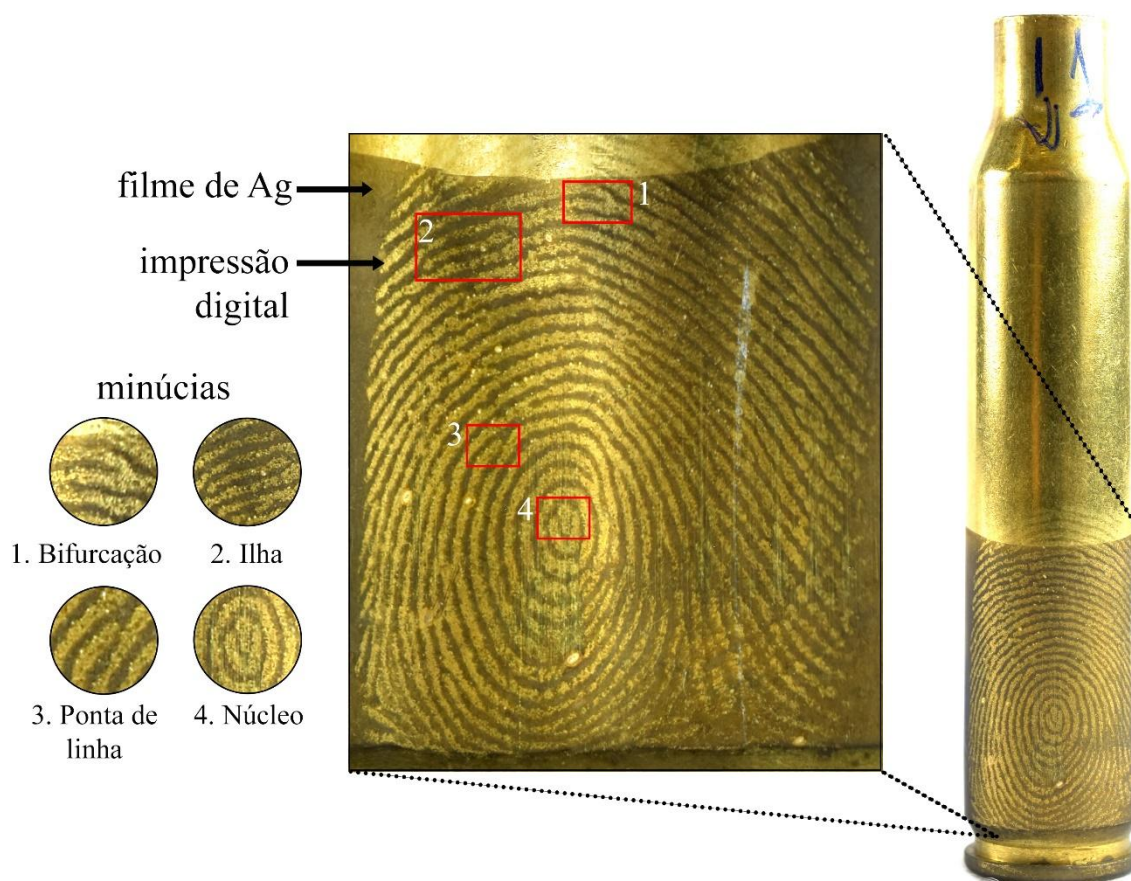
Com a finalidade de promover a revelação de IDL nos estojos através da eletrodeposição de Ag e assim corroborar com os estudos para o desenvolvimento de técnicas inovadoras foram reveladas as impressões digitais em estojos de latão (Cu e Zn) de calibres 7,62x51 mm, 9x19 mm e 5,56x45 mm sob as condições ideais de $E = -0,35 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl (KClsat.)) com tempo de deposição de 80 s. Na Figura 37 estão disponíveis as revelações das IDL com 1 dia de envelhecimento, nota-se nas respostas cronoamperométricas que a densidade de corrente diminui conforme a área eletroquímica disponível em cada estojo.

Figura 37 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais em estojos de munição calibres 7,62x51 mm (a), 9x19 mm (b) e 5,56x45 mm (c) através da eletrodeposição de Ag e seus respectivos cronoamperogramas.



Na Figura 38 temos uma imagem ampliada planificada da revelação de IDL no estojo 5,56x45 mm. O contraste do filme de Ag é essencial para a visualização dos detalhes da impressão digital e, assim como demonstrado nas placas de latão, as revelações nesse substrato conseguem produzir grande número de detalhes da impressão digital.

Figura 38 – Ampliação planificada da revelação de IDL com 1 dia de deposição em estojo de latão calibre 5,56x45 mm. Em destaque estão as minúcias da impressão digital evidenciadas.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

As revelações das impressões digitais envelhecidas podem ser visualizadas nas Figuras 39, 40 e 41. Os resultados são bastante promissores para a aplicação da técnica de revelação nesse tipo de material. Foram obtidos bons níveis de detalhes nas amostras estudadas inclusive nas amostras mais envelhecidas, podendo tornar-se uma alternativa ao uso dos métodos de revelações tradicionais que podem ser tóxicos ao ser humano, são mais caros, demandam tempo de procedimento e requerem a utilização de outros corantes como o vapor de cianoacrilato (BUMBRAH, 2017; DOMINICK; LAING, 2011).

Figura 39 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 7,62x51 mm através eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Figura 40 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 9x19 mm através da eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

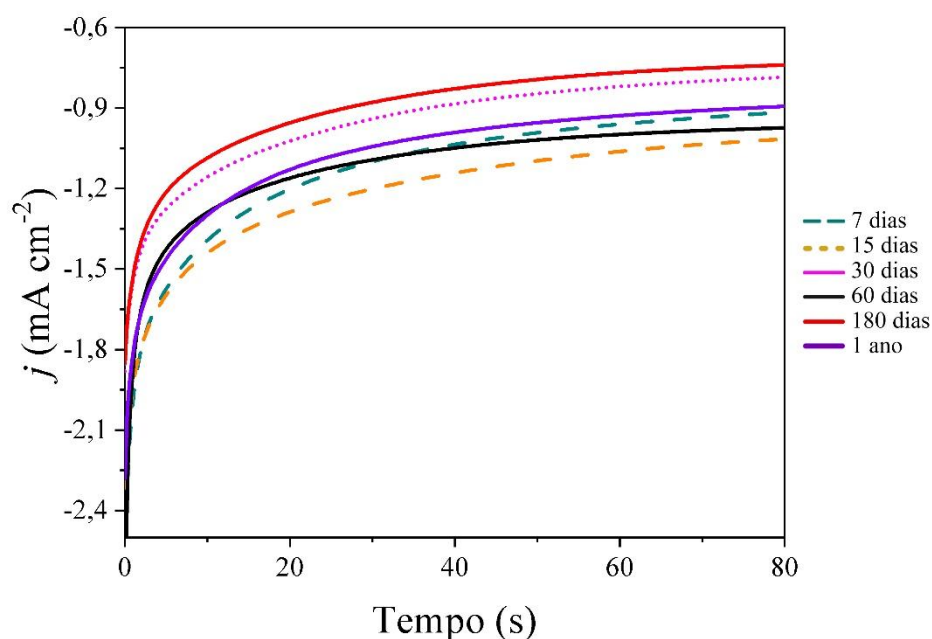
Figura 41 - Imagens representativas da revelação de impressões digitais latentes em estojos de munição calibre 5,56x45 mm através da eletrodeposição de Ag em amostras envelhecidas em 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

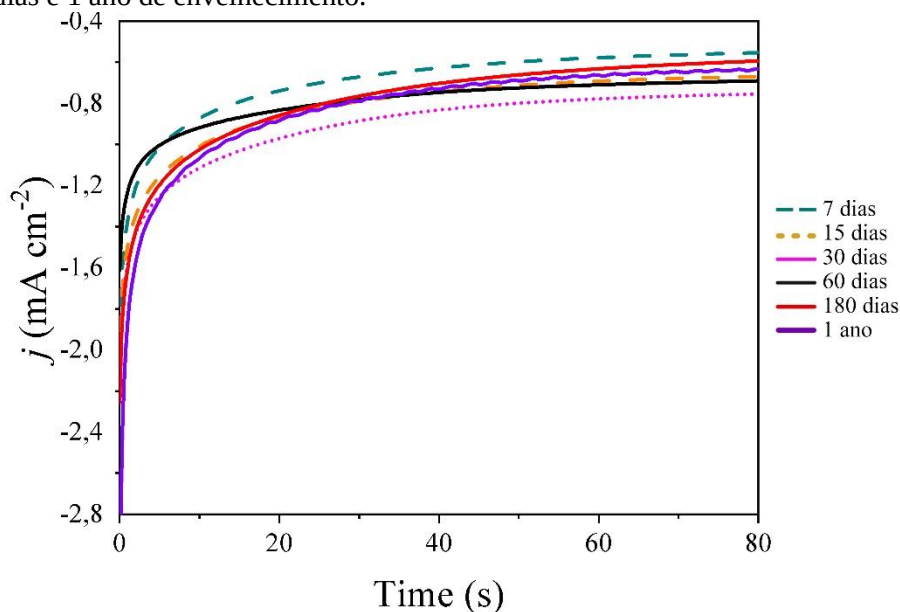
As respostas cronoamperométricas das eletrodeposições de Ag nas amostras envelhecidas estão disponíveis nas Figuras 42, 43 e 44. Com o comportamento semelhante às respostas das placas de latão, houve uma pequena variação de densidade de corrente em todos os calibres estudados levando em consideração o envelhecimento da impressão digital, no entanto, o padrão de nucleação e crescimento permaneceu em todas as eletrodeposições.

Figura 42 - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em estojo calibre 7,62 x 51 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.



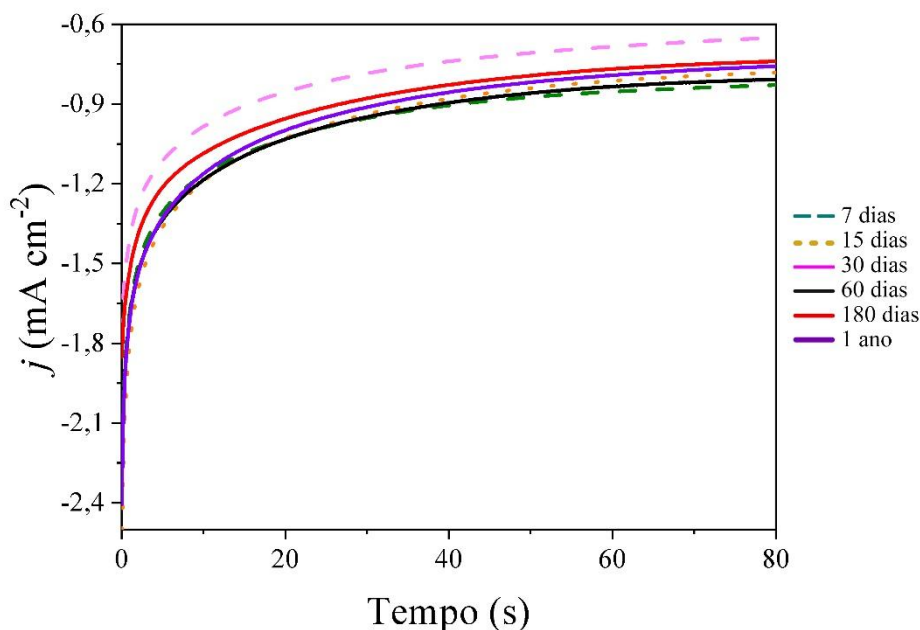
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Figura 43 - Cronoamperogramas das eletrodeposições de Ag em estojo calibre 9x19 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Figura 44 - Cronoamperogramas das eletrodeposições de AgNPs em estojo calibre 5,56x45 mm após 7, 15, 30, 60 dias, 180 dias e 1 ano de envelhecimento.

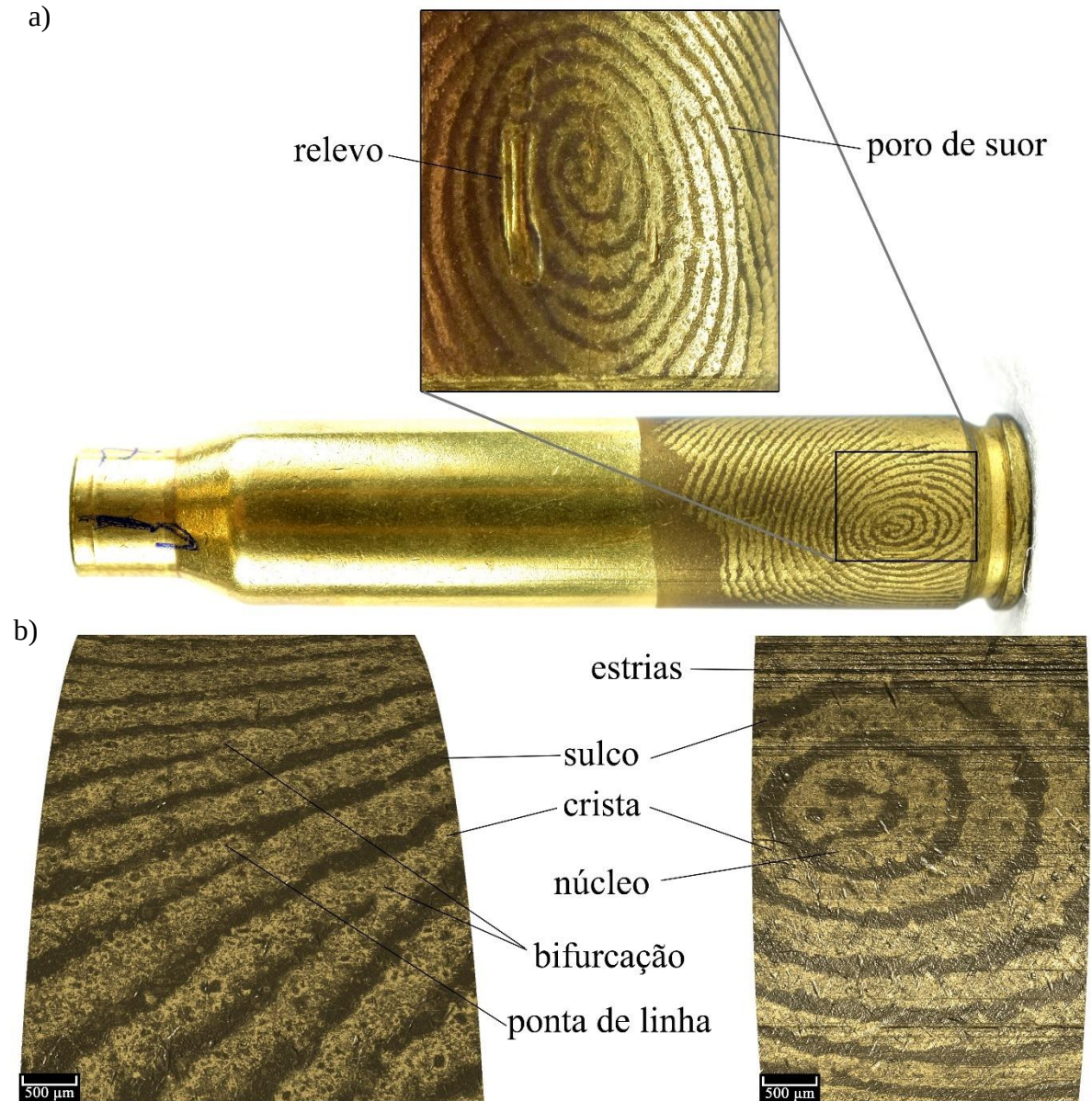


Fonte: elaborado pela autora (2024).

Em relação à carga de deposição, em média foram observados os valores de $-0,087 \text{ C cm}^{-2}$, $-0,063 \text{ C cm}^{-2}$, e $-0,072 \text{ C cm}^{-2}$ respectivos aos calibres 7,62x51 mm, 9x19 mm e 5,56x45 mm. Considerando os valores de Q obtidos e os cronoamperogramas representativos não houve grande variação nos processos de eletrodeposição nas amostras, mesmo considerando que o envelhecimento do resíduo das impressões digitais. Entre os calibres, a variação entre as médias obtidas é pequena, podendo estar relacionada à variação da área eletroativa.

A sensibilidade da técnica é um ponto importante a ser discutido porque o fino depósito da película de prata contorna delicadamente as cristas e sulcos da impressão digital, o que nos permite obter resultados precisos mesmo em superfícies com alguma deformação ou relevo. Como mostra a Figura 45, as imperfeições da superfície do estojo não impossibilitaram uma revelação nível III em detalhes, algo bastante promissor quando se leva em conta a possibilidade de utilizar a técnica de revelação e logo após submeter o estojo em um confronto balístico, uma vez que as ranhuras (estrias) formadas no estojo pelo processo de fabricação ou dentro da arma não são alteradas ou deformadas pelo depósito do filme de Ag.

Figura 45 - A: Uma imagem ampliada do estojo destacando as imperfeições da superfície e os vários poros de suor desenvolvidos. B: Morfologia do depósito do filme de Ag através de microscopia 3D do estojo 7,62x51 mm: à esquerda, mostrando o depósito de prata na superfície livre de resíduos da impressão digital destacando as minúcias bifurcação e ponta de linha; à direita, o depósito de prata não parece interferir na visualização das ranhuras do estojo.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

5.3.1 Avaliação das revelações de impressões digitais nos estojos

Um total de 41 amostras (13 de 7,62x51 mm, 14 de 9x19 mm e 14 de 5,56x45 mm) foram submetidas às avaliações dos níveis de detalhes, qualidade e identificação de pontos característicos. Para a avaliação dos níveis de detalhes segundo SEARS (2012), as amostras foram submetidas à análise de três avaliadores independentes. Os resultados obtidos demonstraram que nenhuma amostra avaliada recebeu notas 0 ou 1, a distribuição ficou entre notas 2, 3 e 4 inclusive entre as amostras envelhecidas (a partir de 7 dias). Foi observada uma porcentagem de 98,29% entre notas 3 e 4, um resultado consistente com o visualizado nas amostras reveladas nas placas de latão. Na tabela 5 estão distribuídas as notas de acordo com cada calibre avaliado.

Tabela 6 - Distribuição geral de notas de acordo com o nível de detalhes das impressões digitais reveladas nos estojos calibre 7,62x51 mm, 9x19 mm e 5,56x45 mm.

Estojo (Calibre)	0	1	2	3	4
7,62x51 mm	0%	0%	2,57%	64,1%	33,33%
9x19 mm	0%	0%	2,38%	57,14%	40,48%
5,56x45 mm	0%	0%	0%	28,57%	71,43%

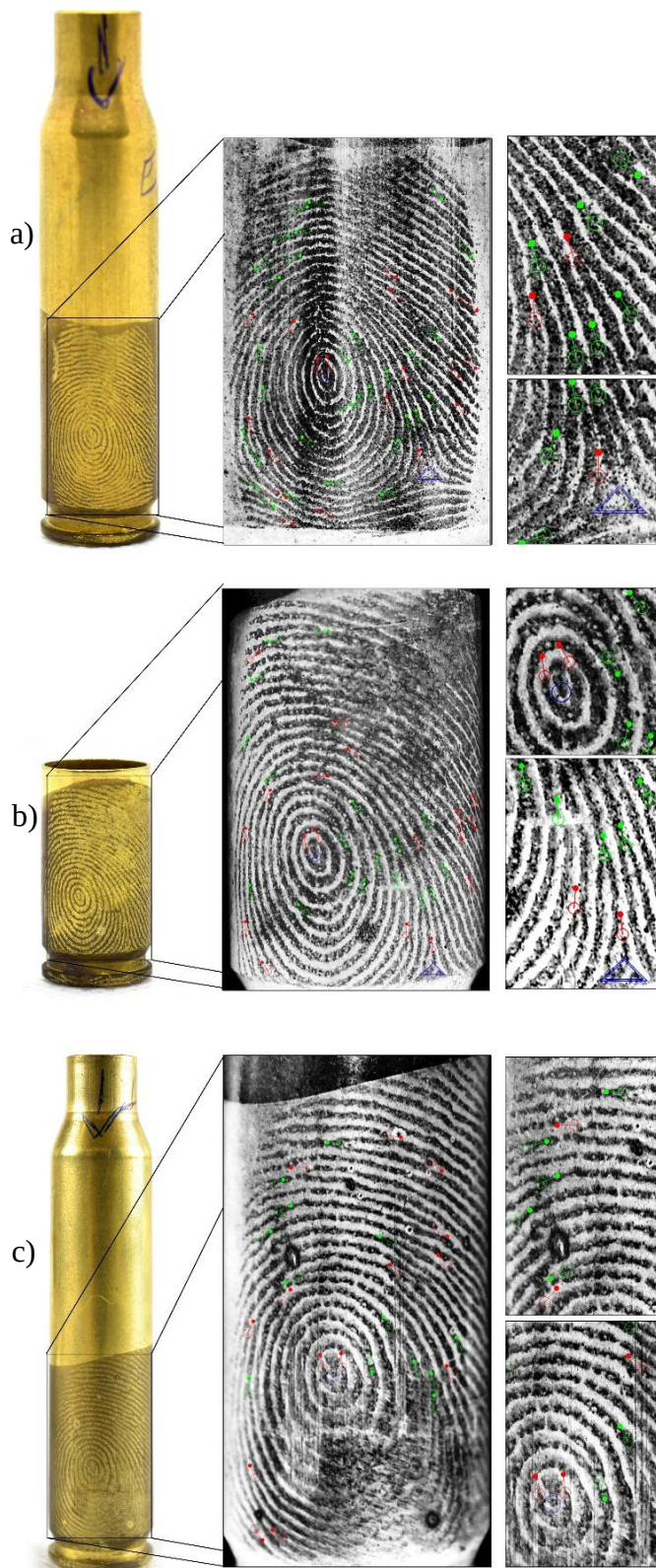
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Do total de amostras, as notas 2 foram dadas a revelações em amostras envelhecidas (180 dias e 1 ano) que devido aos fatores de envelhecimento já mencionados podem ter contribuído para um desenvolvimento limitado das impressões, mais estudos precisam ser realizados para aprimorar as revelações nestas condições. No entanto, as notas 3 e 4 obtidas sustentam a eficiência da técnica na conquista de bons níveis de detalhes da impressão digital.

Quando submetidas à avaliação para a classificação de nível de qualidade as revelações atingiram níveis I, II e III produzindo padrões distintos das linhas papilares, sendo possível visualizar com muita facilidade as estruturas individuais das linhas e outras morfologias específicas da IDL, as amostras foram avaliadas entre nível Médio Alto e Alto de qualidade.

A etapa de análise para detecção de minúcias papiloscópicas através do programa forense foi bastante promissora, as revelações proporcionaram imagens com alta resolução que colaboraram para a detecção de vários pontos característicos. A Figura 46 traz imagens representativas das análises realizadas em amostras recentes e envelhecidas, as marcações em cor vermelha indicam ponta de linha, em cor verde indicam bifurcação, o círculo em cor azul indica núcleo e triângulo em cor azul indica delta.

Figura 46 - Imagens representativas das análises realizadas pelo programa forense para identificação de pontos característicos (à direita: ampliações digitais da imagem). a) estojo calibre 7,62x51 mm, revelação de 1 dia, 52 pontos característicos detectados; b) estojo calibre 9x19 mm, revelação de 15 dias, 38 pontos característicos detectados; c) estojo calibre 5,56x45 mm, revelação de 1 ano, 28 pontos característicos detectados.

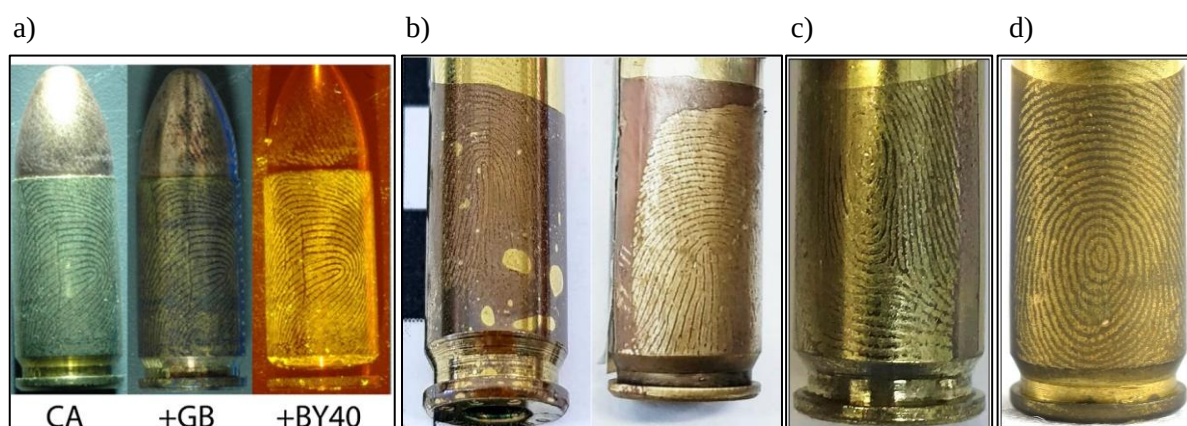


Fonte: elaborado pela autora (2024).

Conforme os resultados apresentados na Figura 46, revelações que desenvolvem impressões digitais com boa resolução apresentam mais detalhes que são captados pelo programa forense promovendo a detecção dos pontos característicos. Observamos que mesmo em revelações envelhecidas a quantidade de minúcias destacadas pode contribuir para uma identificação inequívoca de um indivíduo.

Das técnicas tradicionais o CA é o mais empregado para o desenvolvimento de impressões em estojos não deflagrados, apresentando resultados mais eficientes quando aplicado na sequência CA + *gun blue* (GB) + *basic yellow 40* (BY40), no entanto a técnica apresenta algumas limitações quanto a sua aplicação porque a eficiência é reduzida em amostras envelhecidas e a técnica não pode ser aplicada em amostras que não estão secas. Considerando que outras técnicas de eletrodeposição utilizando polímeros condutores como o PEDOT e o PPy também produzem bons níveis de detalhes das IDLs em estojos não deflagrados, a eletrodeposição de Ag mostrou-se bastante eficaz e pode ser considerada como uma alternativa viável (ASSIS, 2021; COSTA et al., 2020a; GIRELLI et al., 2015). Na Figura 47 estão exemplificadas revelações de IDLs em estojos não deflagrados através das técnicas mencionadas.

Figura 47 – Impressões digitais reveladas em estojos não deflagrados por técnicas distintas. a) três revelações sendo a primeira por CA, a segunda por CA + GB e a terceira por CA + GB + BY40; b) eletrodeposição de PEDOT, à esquerda tempo de deposição 100 s, à direita tempo de deposição 180 s; c) eletrodeposição de PPy; d) eletrodeposição de Ag.



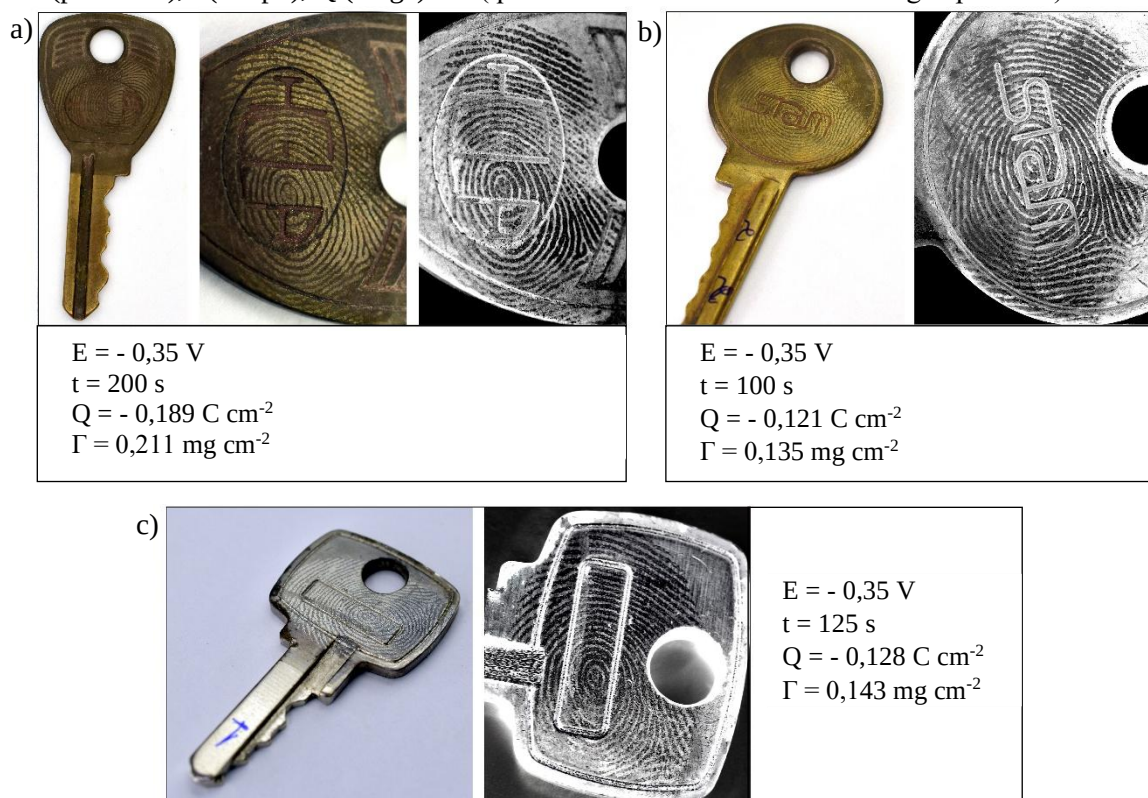
Fonte: a) (GIRELLI et al., 2015); b) (COSTA et al., 2020a); c) (ASSIS, 2021); d) autora (2024).

5.4 Aplicação da técnica eletroquímica em objetos metálicos

Uma das características mais interessantes da revelação de IDLs através da eletrodeposição é a possibilidade de modificar as condições do procedimento de acordo com cada tipo de substrato metálico. O contraste que o filme de Ag irá produzir na superfície irá impactar na visualização das características da impressão digital, levando em consideração que cada superfície de metal ou liga metálica pode apresentar cores diferentes. Considerando essa versatilidade da técnica é possível controlar o tempo de deposição de Ag ajustando visualmente a espessura do filme de acordo com cada substrato com a finalidade de obter o contraste ideal que promova o destacamento dos padrões das linhas papilares.

Foram reveladas IDLs em objetos metálicos comumente utilizados no cotidiano como chaves e moedas, para isso as condições eletroquímicas de tempo de deposição foram ajustadas visualmente de acordo com as características de cada amostra. As imagens na Figura 48 exibem as revelações obtidas exibindo os padrões das cristas de fricção com muitos detalhes característicos, apresentando alto contraste nos substratos das chaves.

Figura 48 – Imagens e ampliação (em preto e branco) da revelação de IDLs de 1 dia por eletrodeposição de Ag em: a) e b) chave de latão; c) chave de aço inoxidável; e descrição das condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada).



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Como visualizado nas imagens acima, o ajuste realizado tratou apenas do controle do tempo de execução da técnica, levando em consideração as condições de desgaste, marcas de uso e diferentes níveis de processos oxidativos de cada material. Os tempos de deposições distintos influenciou diretamente na quantidade de massa de Ag estimada, que está relacionada com a espessura do filme de Ag na superfície.

Ao prosseguir para a revelação de IDLs em moedas, foi observado que a superfície apresenta relevos que poderiam dificultar a identificação das linhas papilares da impressão. No entanto, visualiza-se na Figura 49 que as revelações obtidas foram satisfatórias, exibindo um desenho rico em detalhes.

Figura 49 – Imagens e amplificação digital (em preto e branco) da revelação de IDLs de 15 dias por eletrodeposição de Ag em: a) moeda de 1 real brasileira (círculo interno: Cu, Ni, Sn e Ag, círculo externo: Cu e Ni); b) moeda de 25 centavos brasileira (Aço inoxidável revestido de Cu e Sn); e descrição das condições de E (potencial), t (tempo), Q (carga) e Γ (quantidade estimada de massa de Ag depositada).



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Considerando os protocolos internacionais de normatização e metodologias para a pesquisa de impressões digitais estabelecidas na literatura, os resultados obtidos foram bastante promissores, as revelações obtidas podem ser utilizadas em procedimentos de comparação datiloscópica para fins de identificação.

5.5 Considerações sobre a revelação de IDL através da eletrodeposição de Ag

A revelação de IDL através da eletrodeposição de Ag é uma proposta altamente promissora, a técnica apresenta alta sensibilidade revelando grande quantidade de informações morfológicas devido à forma como o filme fino de Ag se deposita. O processo não envolve riscos para o indivíduo por não utilizar reagentes tóxicos, e não é dispendioso porque requer quantidades mínimas desses materiais. Embora para esta investigação tenha sido utilizado um potenciostato que é um equipamento de alto valor agregado, existe a possibilidade de adaptação da técnica para a aplicação através de uma fonte portátil que se encontra em desenvolvimento.

De maneira geral é um procedimento rápido, uma vez que boas revelações podem ser obtidas com no mínimo 80 s, e a possibilidade de ajuste no tempo de deposição é uma ferramenta importante considerando os inúmeros tipos de substratos e condições ambientais sob os quais podem estar expostos. O potencial negativo aplicado também é um fator que impacta na aplicação dessa técnica em metais ativos, sendo uma alternativa viável à aplicação de técnicas eletroquímicas que utilizam potenciais positivos evitando processos de redissolução catódica.

Dentre as limitações da técnica, a configuração da célula eletroquímica limita a área de trabalho e dificulta a aplicação em objetos metálicos maiores, assim como também a cor do filme de Ag pode não produzir um bom contraste em superfícies claras como o aço inoxidável.

Levando em consideração a compatibilidade forense, a eletrodeposição de Ag tem potencial para ser utilizada em conjunto com outras técnicas como a comparação balística nos estojos de munição e análises e identificação de DNA e outras substâncias. Mais estudos são necessários para avaliar a interferência do método eletroquímico na superfície e nos resíduos da impressão digital que possam impactar outras técnicas de interesse forense.

6. CONCLUSÃO

A revelação das impressões digitais latentes recentes e envelhecidas através da eletrodeposição de Ag nas superfícies de aço inoxidável, latão e cobre foi realizada com êxito. As imagens produzidas a partir das impressões digitais reveladas demonstram a sensibilidade da técnica que é capaz de evidenciar os pontos característicos, as linhas papilares e o tipo fundamental com muita distinção.

As revelações em estojos de munição, chaves e moedas também se mostraram promissoras, sendo possível revelar nesses objetos impressões digitais recentes e envelhecidas, evidenciando a potencial aplicação do método eletroquímico em diferentes superfícies.

A viabilidade da técnica é uma questão importante, através da aplicação de um potencial baixo, pouca quantidade de reagentes e tempo reduzido foi possível desenvolver impressões digitais sem a necessidade da utilização de outros materiais corantes ou fluorescentes, o que contribui para a diminuição de custos e tempo.

A avaliação morfológica da eletrodeposição de Ag nas superfícies através das diversas técnicas de microscopia utilizadas corrobora para a compreensão de que o filme fino de Ag é depositado preferencialmente nas regiões livres de resíduos de impressão digital o que contribui para a produção de imagens com bons contrastes entre superfície e impressão digital. A caracterização sustenta também que o filme formado apresentou bons resultados em superfícies deformadas e com relevo.

Os filmes de Ag formados possuem a capacidade de evidenciar as impressões digitais sebáceas com níveis de detalhe de média alta e alta qualidade, desenvolvendo impressões digitais com níveis de desenvolvimento forte e muito forte, tornando-se possíveis de serem utilizadas em confrontos datiloscópicos com a finalidade de identificar um indivíduo considerando os protocolos normativos utilizados.

Por mais que esta investigação tenha sido realizada dentro de um ambiente controlado, com condições estabelecidas, a potencial aplicação do método eletroquímico de deposição de Ag para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas torna-se viável considerando que foram respeitados padrões normativos e técnicas de avaliação internacionais no desenvolvimento deste estudo.

Diante do exposto, diferentes investigações podem ser produzidas a partir dos resultados obtidos para fins de aprofundamento da compreensão das interações do filme de Ag com a superfície e com os resíduos de impressão digital. Podem ser explorados temas como a influência do filme de Ag na determinação da idade da impressão digital; desenvolvimento de análises sistemáticas em impressões digitais de doadores diferentes; avaliação da aplicação da técnica na revelação de impressões digitais em telas; e revelação de IDLs em estojos de munição deflagrados. De maneira geral, estudos sobre métodos eletroquímicos aplicados na revelação de impressões digitais ainda é recente na Ciência Forense, a aplicação da técnica ainda não está disponível no mercado e necessitam ser explorados.

REFERÊNCIAS

ARCHER, Nia E.; CHARLES, Yannis; ELLIOTT, Julia A.; JICKELLS, Sue. Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 154, p. 224–239, 2005.

ASHBAUGH, David R. **Quantitative-Qualitative Friction Ridge Analysis: An Introduction to Basic and Advanced Ridgeology**. [s.l.]: CRC Press, 1999. ISBN: 0-8493-7007-8.

ASSIS, Alexandre M. L. **Avaliação sobre dupla prova forense a partir da análise genética de impressões digitais reveladas pela eletrodeposição de polipirrol**. 2021. 154 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2021.

ASSIS, Alexandre M. L.; COSTA, Cristiane V.; ALVES, Meclycia S.; MELO, Jeane C. S.; OLIVEIRA, Vitória R.; TONHOLO, Josealdo; HILLMAN, A. Robert; RIBEIRO, Adriana S. From nanomaterials to macromolecules: Innovative technologies for latent fingerprint development. **WIREs Forensic Science**, [S. l.], n. e1475, p. 1–34, 2022. DOI: 10.1002/wfs2.1475.

AVRAMOVIĆ, Ljiljana; IVANOVIĆ, Evica R.; MAKSIMOVIĆ, Vesna M.; PAVLOVIĆ, Miroslav M.; VUKOVIĆ, Marina; STEVANOVIĆ, Jasmina S.; NIKOLIĆ, Nebojša D. Correlation between crystal structure and morphology of potentiostatically electrodeposited silver dendritic nanostructures. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [S. l.], v. 28, p. 1903–1912, 2018.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed., [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1944. ISBN: 0-471-04372-9.

BERESFORD, Ann L.; HILLMAN, A. Robert. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 82, p. 483–486, 2010. DOI: 10.1021/ac9025434.

BERSELLINI, Claudio; GAROFANO, Luciano; GIANNETTO, Marco; LUSARDI, Francesco; MORI, Giovanni. Development of Latent Fingerprints on Metallic Surfaces Using Electropolymerization Processes. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], 2001. DOI: 10.1520/JFS15060J.

BIALLOZOR, S.; KUPNIEWSKA, A. Conducting polymers electrodeposited on active metals. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 155, p. 443–449, 2005. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.09.002.

BLEAY, Stephen M.; CROXTON, Ruth S.; PUIT, Marcel De. **Fingerprint development techniques: theory and application**. [s.l.]: Wiley, 2018.

BOND, John W.; PHILL, D. Visualization of Latent Fingerprint Corrosion of Metallic Surfaces. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 4, p. 812–822, 2008 a. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00738.x.

BOND, John W.; PHILL, D. The Thermodynamics of Latent Fingerprint Corrosion of Metal Elements and Alloys. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1344–1352, 2008 b. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00860.x.

BRASIL. 7.116. Assegura validade nacional às Carteiras de Identidade, regula sua expedição e dá outras providências. . 29 ago. 1983.

BRASIL. 12.037. Dispõe sobre a identificação criminal do civilmente identificado, regulamentando o art. 5º, inciso LVIII, da Constituição Federal. . 1 out. 2009.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. [s.l.] : Oxford University Press Inc., 1993.

BROWN, Rachel M.; HILLMAN, A. Robert. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 14, p. 8653–8661, 2012. DOI: 10.1039/c2cp40733g.

BUMBRAH, Gurvinder Singh. Cyanoacrylate fuming method for detection of latent fingermarks: a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 7, n. 4, 2017. DOI: 10.1186/s41935-017-0009-7.

CABALLERO, Samuel Alfonso Delgado. **Papiloscopia: certeza ou dúvida? Apologia à micropapiloscopia**. Campinas, São Paulo: Millennium Editora, 2012.

CADD, Samuel; ISLAM, Meez; MANSON, Peter; BLEAY, Stephen. Fingerprint composition and aging: A literature review. **Science and Justice**, [S. l.], v. 55, p. 219–238, 2015.

CALDERÓN-JIMÉNEZ, Bryan; JOHNSON, Monique E.; BUSTOS, Antonio R. Montoro; MURPHY, Karen E.; WINCHESTER, Michael R.; BAUDRIT, José R. Vega. Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges. **Frontiers in Chemistry**, [S. l.], v. 5, 2017. DOI: 10.3389/fchem.2017.00006.

CANTU, A. A. Silver Physical Developers for the Visualization of Latent Prints on Paper. **Forensic Science Review**, [S. l.], v. 13, n. 1, 2001.

CHAMPOD, Christophe; LENNARD, Chris; MARGOT, Pierre; STOILOVIC, Milutin. **Fingerprint and Other Ridge Skin Impressions**. 2. ed., [s.l.] : CRC Press, 2016.

CHENG, Zi-Qiang; LI, Zong-Lin; LUO, Xin; SHI, Hai-Quan; LUO, Chun-Ling; LIU, Zhi-Min; NAN, Fan. Enhanced second harmonic generation by double plasmon resonances in mesoscale flower-like silver particles. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 114, p. 011901–01/04, 2019.

CHRISTOFIDIS, George; MORRISSEY, Joanne; BIRKETT, Jason W. Detection of Fingermarks—Applicability to Metallic Surfaces: A Literature Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 63, n. 6, p. 1616–1627, 2018. DOI: 10.1111/1556-4029.13775.

CHRISTOFIDIS, George; MORRISSEY, Joanne; BIRKETT, Jason W. A Preliminary Study on Vacuum Metal Deposition as a Standalone Method for Enhancement of Fingermarks on Ballistic Brass Materials. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 64, n. 5, p. 1500–1505, 2019. DOI: 10.1111/1556-4029.14052.

COSTA, Cristiane V. **Inovação em biometria forense: polímeros condutores aplicados na revelação de impressões digitais latentes**. 2020. 103 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2020.

COSTA, Cristiane V.; ASSIS, Alexandro M. L.; FREITAS, Johnnatan D.; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, [S. l.], v. 1, p. 405–412, 2020 a. DOI: 10.1002/nano.202000040.

COSTA, Cristiane V.; GAMA, Lillia I. L. M.; DAMASCENO, Natali O.; ASSIS, Alexandro M. L.; SOARES, Wanessa M. G.; SILVA, Rosanny C.; TONHOLO, Josealdo; RIBEIRO, Adriana S. Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 262, 2020 b.

COULSTON, Jodie L.; SEARS, Vaughn; BLEAY, Sthepen; HILLMAN, A. Robert. Dynamics and mechanism of the physical developer process for visualization of latent fingerprints on paper. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 333, 2022.

DA SILVA, B. R. S.; NOGUEIRA, C. A.; PERILO, F. F. L.; FRIZON, J.; DOS SANTOS, C. O. S. Levantamento papiloscópico: revisão bibliográfica, avaliação cotidiana e determinação de melhores métodos químicos de revelação utilizados no Setor de Criminalística da Superintendência Regional de Polícia Científica de Fronteira em Chapecó. **Revista Brasileira de Criminalística**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 63–80, 2023. ISSN: 2237-9223. DOI: 10.15260/rbc.v12i4.685.

DALUZ, Hillary Moses. **Fundamentals of Fingerprints Analysis**. 2. ed., [s.l.] : CRC Press, 2019.

DOMINICK, Aisley J.; LAING, Kenny. A Comparison of Six Fingerprint Enhancement Techniques for the Recovery of Latent Fingerprints from Unfired Cartridge Cases. **Journal of Forensic Identification**, [S. l.], v. 2, n. 61, p. 155–165, 2011.

FERRARI, Mercedes García; GALEANO, Diego. Police, anthropometry, and fingerprinting: the transnational history of identification systems from Rio de la Plata to Brazil. **História, Ciências, Saúde-Manguinhos [online]**, [S. l.], v. 23, p. 171–194, 2016. ISSN: 1678-4758. DOI: 10.1590/S0104-59702016000500010.

FIGINI, Adriano (coordenador). **Datilosopia e revelação de impressões digitais**. Campinas, São Paulo: Millennium Editora, 2012.

FREEMAN, Howard N. Magnetic fingerprint powder on firearms and metal cartridges. **Journal of Forensic Identification**, [S. l.], v. 49, n. 5, p. 1999, [s.d.].

FRIESEN, J. Brent. Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 92, p. 497–504, 2015. DOI: 10.1021/ed400597u.

GIRELLI, Carlos M. A.; LOBO, Bernardo J. M.; CUNHA, Alfredo G.; FREITAS, Jair C. C.; EMMERICH, Francisco G. Comparison of practical techniques to develop latent fingermarks on fired and unfired cartridge cases. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 250, p. 17–26, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2015.02.012.

GIRELLI, Carlos M. A.; VIEIRA, Mariana A.; SINGH, Kulvir; CUNHA, Alfredo G.; FREITAS, Jair C. C.; EMMERICH, Francisco G. Recovery of latent fingermarks from brass cartridge cases: Evaluation of developers, analysis of surfaces and internal ballistic effects.

Forensic Science International, [S. l.], v. 290, p. 258–278, 2018. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.07.026.

GOMES, Francisco M.; DE PEREIRA, Claudio Martin Pereira; MARIOTII, Kristiane de Cássia; PEREIRA, Thieres Magaiver; DOS SANTOS, Nayara Araujo; ROMÃO, Wanderson. Study of latent fingerprints – A review. **Forensic Chemistry**, [S. l.], v. 35, p. 100525, 2023. DOI: 10.1016/j.forc.2023.100525.

GRIAULE BIOMETRICS. **Manual Forensic Fingerprint 2010**. 2010.

HINNERS, Paige; THOMAS, Madison; LEE, Young Jin. Determining Fingerprint Age with Mass Spectrometry Imaging via Ozonolysis of Triacylglycerols. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 92, n. 4, p. 3125–3132, 2020. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b04765.

HOSTÝNEK, Jurij J. Corrosion Chemistry of Copper: Formation of Potentially Skin-Diffusible Compounds. **Exogenous Dermatology**, [S. l.], v. 3, p. 263–269, 2004. DOI: 10.1159/000091906.

HUGHES, Deborah A.; SZKUTA, Bianca; VAN OORSCHOT, Roland A. H.; YANG, Wenrong; CONLAN, Xavier A. Impact of surface roughness on the deposition of saliva and fingerprint residue on non-porous substrates. **Forensic Chemistry**, [S. l.], v. 23, p. 100318, 2021. DOI: 10.1016/j.forc.2021.100318.

IFRG. Guidelines for the assessment of fingermark detection techniques. **Journal of Forensic Identification**, [S. l.], v. 164, n. 2, p. 1–19, 2014.

JASUJA, O. P.; SINGH, Kulvir; KUMAR, Parveen; SINGH, Gagandeep. Development of latent fingermarks by aqueous electrolytes on metallic surfaces: further studies. **Canadian Society of Forensic Science Journal**, [S. l.], v. 48, n. 3, p. 122–136, 2015. DOI: 10.1080/00085030.2015.1051316.

JOVIĆ, V. D.; NIKOLIĆ, N. D.; LAČNJEVAC, U. Č.; JOVIĆ, B. M.; POPOV, J. I. Morphology of Different Electrodeposited Pure Metal Powders. *Em: Electrochemical Production of Metal Powders*. [s.l.] : Springer, 2010. v. 54. . (Modern Aspects of Electrochemistry).

JUNQUEIRA, Luiz Carlos Uchoa; CARNEIRO, José. **Histologia Básica : texto e atlas**. 13. ed., [s.l.] : Guanabara Koogan, 2018. ISBN: 978-85-277-3216-1.

KANODARWALA, Fehmida K.; MORET, Sébastien; SPINDLER, Xanthe; LENNARD, Chris; ROUX, Claude. Nanoparticles used for fingermark detection—A comprehensive review. **WIREs Forensic Science**, [S. l.], v. 1, p. 1–41, 2019. DOI: 10.1002/wfs2.1341.

KÜCKEN, Michael. Models for fingerprint pattern formation. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 171, p. 85–96, 2007. DOI: 10.1016/j.forsciint.2007.02.025.

LEE, Henry C.; GAENSSLEN, R. E. **Advances in fingerprint technology**. 2. ed., [s.l.] : CRC Press, 2001.

LIANG, C. L. et al. Synthesis of morphology-controlled silver nanostructures by electrodeposition. **Nano-Micro Letters**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 6–10, 2010.

LUO, Gong; YUAN, Yuan; LI, De-Yu; LI, Ning; YUAN, Guo-Hui. Current Transition of Nucleation and Growth under Diffusion-Controlled Electrocrystallization: A Brief Review. **Coatings**, [S. l.], v. 12, p. 1195., 2022. DOI: 10.3390/coatings12081195.

LYRA, Ana Carolina F.; SILVA, Luis P. A.; NETO, Jorge de Lima; COSTA, Cristiane V.; ASSIS, Alexandro M. L.; FREITAS, Johnnatan D.; LIMA, Dimas J. P.; RIBEIRO, Adriana S. Functionalization of pyrrole derivatives as a way to improve their solubility in aqueous medium for applying in latent fingerprints development. **Forensic Chemistry**, [S. l.], v. 26, 2021. DOI: 10.1016/j.forc.2021.100373.

MALTONI, Davide; MAIO, Dario; JAIN, Anil K.; FENG, Jianjiang. **Handbook of Fingerprint Recognition**. 3. ed., [s.l.] : Springer Cham, 2022. 522 p. ISBN: 978-3-030-83623-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-83624-5>.

MELO, Jeane C. S. **Estudo da Corrosão em Superfícies Metálicas Eletrodepositadas com Polímeros Condutores para Revelação de Impressões Digitais Latentes**. 2022. 184 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2022.

MIRANDA-HERNÁNDEZ, Margarita; GONZÁLEZ, Ignacio. Effect of Potential on the Early Stages of Nucleation and Growth during Silver Electrocrystallization in Ammonium Medium on Vitreous Carbon. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 151, n. 3, p. C220–C228, 2004. DOI: 10.1149/1.1646154.

MOENSSSENS, Andre A. **Fingerprint Techniques**. 1. ed., [s.l.] : Chilton Book Company, 1971. ISBN: 0-8019-5527-0.

MORET, S.; BÉCUE, A.; CHAMPOD, C. Nanoparticles for fingermark detection: an insight into the reaction mechanism. **Nanotechnology**, [S. l.], v. 25, 2014. DOI: 10.1088/0957-4484/25/42/425502.

MOULE, Eliza C.; GUINAN, Taryn M.; GUSTAFSSON, O. Johan R.; KOBUS, Hilton; KIRKBRIDE, K. Paul; VOELCKER, Nicolas H. Silver-assisted development and imaging of fingermarks on non-porous and porous surfaces. **International Journal of Mass Spectrometry**, [S. l.], v. 422, p. 27–31, 2017. DOI: 10.1016/j.ijms.2017.08.001.

NIU, Penghuai; LIU, Baocang; LI, Yingjun; WANG, Qin; DONG, Alideertu; HOU, Heting; ZHANG, Li; GAO, Yuxi; ZHANG, Jun. CdTe@SiO₂/Ag nanocomposites as antibacterial fluorescent markers for enhanced latent fingerprint detection. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 119, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.03.018.

OKAJIMA, M. Development of dermal ridges in the fetus. **Journal of Medical Genetics**, [S. l.], v. 12, p. 243–250, 1975.

OLIVEIRA, Lais F. A. M. et al. Dansyl fluorophore functionalized hierarchically structured mesoporous silica nanoparticles as novel latent fingerprint development agents. **RSC Advances**, [S. l.], v. 14, p. 22504–22512, 2024. DOI: 10.1039/d4ra03074e.

PITERA, M.; SEARS, V. G.; BLEAY, S. M.; PARK, S. Fingermark visualisation on metal surfaces: An initial investigation of the influence of surface condition on process effectiveness. **Science & Justice**, [S. l.], v. 58, p. 372–383, 2018.

POLLITT, Jessica N.; CHRISTOFIDIS, George; MORRISSEY, Joanne; BIRKETT, Jason W. Vacuum metal deposition enhancement of friction ridge detail on ballistic materials. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 316, p. 110551, 2020. DOI: 10.1016/j.forsciint.2020.110551.

PRASAD, Vandana; LUKOSE, Sally; AGARWAL, Prashant; PRASAD, Lalit. Role of Nanomaterials for Forensic Investigation and Latent Fingerprinting—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], p. 1–11, 2019. DOI: 10.1111/1556-4029.14172.

PRASAD, Vandana; PRASAD, Lalit; LUKOSE, Sally; AGARWAL, Prashant. Latent fingerprint development by using silver nanoparticles and silver nitrate—A comparative study. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], p. 1–10, 2021. DOI: 10.1111/1556-4029.14664.

QIN, Gang; ZHANG, Meiqin; ZHANG, Yang; ZHU, Yu; LIU, Shouliang; WU, Wenjin; ZHANG, Xueji. Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 693, p. 122–126, 2013.

QIN, Xia; WANG, Huicai; WANG, Xinsheng; MIAO, Zhiying; FANG, Yuxin; CHEN, Qiang; SHAO, Xueguang. Synthesis of dendritic silver nanostructures and their application in hydrogen peroxide electroreduction. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 56, p. 3170–3174, 2011.

RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. An efficient strategy to detect latent fingermarks on metallic surfaces. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 217, p. 196–203, 2012. DOI: 10.1016/j.forsciint.2011.10.047.

ROBSON, Rachel; GINIGE, Tilak; MANSOUR, Saleh; KHAN, Iftikhar; ASSI, Sulaf. Analysis of fingerprint constituents: a systematic review of quantitative studies. **Chemical Papers**, [S. l.], v. 76, p. 4645–4667, 2022. DOI: 10.1007/s11696-022-02232-x.

ROMAINE, Alexandre; CROZET, Martial; MARY, Nicolas; NORMAND, Bernard; CHASSAGNE, Marie. Importance of the surface and environmental conditions on the corrosion behavior of brass, steel and brass coated steel wires and brass coated steel cords. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 177, p. 108966 Available, 2020. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108966.

SAMETBAND, Matias; SHWEKY, Itzhak; BANIN, Uri; MANDLER, Daniel; ALMOG, Joseph. Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints. **Chemical Communications**, [S. l.], p. 1142–1144, 2007.

SAPSTEAD, Rachel M.; CORDEN, Natalie; HILLMAN, A. Robert. Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 162, p. 119–128, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.061.

SEARS, V. G.; BLEAY, S. M.; BANDEY, H. L.; BOWMAN, V. J. A methodology for finger mark research. **Science and Justice**, [S. l.], p. 145–160, 2012.

SODHI, G. S.; KAUR, Jasjeet. Physical developer method for detection of latent fingerprints: A review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 6, p. 44–47, 2016. DOI: 10.1016/j.ejfs.2015.05.001.

SODHI, Gurvinder S.; KAUR, Jasjeet. Multimetal deposition method for detection of latent fingerprints: a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 7, n. 17, 2017. DOI: 10.1186/s41935-017-0017-7.

SONG, Wei; MAO, Zhu; LIU, Xiaojuan; LU, Yong; LI, Zhishi; SHAO, Bing; LU, Lehui. Detection of protein deposition within latent fingerprints by surface-enhanced Raman spectroscopy imaging. **Nanoscale**, [S. l.], v. 4, 2012.

SWGFAST, Scientific Working Group on Friction Ridge Analysis, Study and Techonology. **Standards for Examining Friction Ridge Impressions and Resulting Conclusions (Latent/Tenprint)**. 2013. Disponível em: https://www.nist.gov/system/files/documents/2016/10/26/swgfast_examinations-conclusions_2.0_130427.pdf. Acesso em: 28 set. 2022.

U.S, Departament of Justice. **The Fingerprint Sourcebook**. [s.l.] : National Institute of Justice, 2011. (Office Justice Programs).

VAN DE GRAAF, Kent M. **Anatomia Humana**. 6. ed., [s.l.] : Manole, 2003.

VELHO, Jesus Antônio; GEISER, Gustavo Caminoto; ESPÍNDULA, Alberi. **Ciências Forenses: uma introdução às principais áreas da criminalística moderna**. Campinas, São Paulo: Millennium Editora, 2013.

VUCETICH, Juan. **Dactiloscopia Comparada: el nuevo sistema argentino**. [S. l.], 1904.

WALKER, Robert E. **Cartridges and Firearm Identification**. [s.l.] : CRC Press, 2013.

WANG, Meng; LI, Ming; YU, Aoyang; ZHU, Ye; YANG, Mingying; MAO, Chuanbin. Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 27, p. 1–16, 2017. DOI: 10.1002/adfm.201606243.

WERTHEIM, Kasey; MACEO, Alice. The Critical Stage of Friction Ridge and Pattern Formation. **Journal of Forensic Identification**, [S. l.], v. 52, n. 1, 2002.

WIGHTMAN, G.; EMERY, F.; AUSTIN, C.; ANDERSSON, I.; HARCUS, L.; ARJU, G.; STEVEN, C. The interaction of fingermark deposits on metal surfaces and potential ways for visualisation. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 249, p. 241–254, 2015.

APÊNDICE

Dados Curriculares

Identificação

Nome: Meclycia Shamara Alves

Nome em citações bibliográficas: ALVES, M. S.; ALVES, Meclycia Shamara; ALVES MS; ALVES, MECLYCIA S.

Formação Acadêmica/Titulação

2020 Doutorado em Materiais.

Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil

Título: Deposição eletroquímica de partículas de prata aplicadas na revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas

Orientador: Adriana Santos Ribeiro

Coorientador: Alexandro Mangueira Lima de Assis

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

2016 - 2018 Mestrado em Perícias Forenses.

Universidade de Pernambuco, UPE, Recife, Brasil

Título: Síntese, caracterização e estudo do efeito antimicrobiano de nanopartículas de prata. Estudo da potencial aplicação em ciências forenses.

Orientador: Rosana Anita da Silva Fonseca

2013 - 2014 Período sanduíche na Universitat de Barcelona, UB, Barcelona, Espanha.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

2009 - 2014 Graduação em Biomedicina.

Centro Universitário - CESMAC, Maceió, Brasil

Título: *Acinetobacter baumannii* em isolados clínicos e estratégias para uso de *OmpA* em testes imunogênicos *in silico*

Orientador: Yáskara V. R. Barros e Fernanda Cristina de A. Maranhão

Produção bibliográfica (2020-2024)

1. Alves, Meclycia S.; Melo, Jeane C.S.; Costa, Cristiane V.; Ula, Mariyam; De Freitas, Johnnatan D.; Tonholo, Josealdo; Hillman, A. Robert; De Assis, Alexandro M.L.; Ribeiro, Adriana S.. Latent fingerprint enhancement by Ag nanoparticle electrodeposition on metal surfaces. *Electrochimica Acta*. v.n, p.143925, 2024.

2. Oliveira, Lais F. A. M.; Da Silva, Lais V. A. T.; Sonsin, Artur F.; Alves, Meclycia S.; Costa, Cristiane V.; Melo, Jeane C. S.; Ross, Nicholas; Wady, Paul T.; Zinn, Thomas; Do Nascimento, Ticiano G.; Fonseca, Eduardo J. S.; De Assis, Alexandre M. L.; Hillman, A. Robert; Ribeiro, Adriana S.. Dansyl fluorophore functionalized hierarchically structured mesoporous silica nanoparticles as novel latent fingerprint development agents. RSC Advances. v.14, p.22504 - 22512, 2024.

3. Assis, Alexandre M. L.; Costa, Cristiane V.; Alves, Meclycia S.; Melo, Jeane C. S.; De Oliveira, Vitória R.; Tonholo, Josealdo; Hillman, A. Robert; Ribeiro, Adriana S.. From nanomaterials to macromolecules: Innovative technologies for latent fingerprint development. WIREs Forensic Science. v.n/a, p.1 - 31, 2022.

Apresentação de trabalho e palestra (2020-2024)

1. Ribeiro, Adriana Santos; Hillman, A. R.; Assis, A. M. L.; Fonseca, E.; Alves, Meclycia Shamara; Ross, N.; Oliveira, L.. Novel Fluorophore-Functionalised Nanoparticles For Latent Fingerprint Visualisation, 2023. (Congresso, Apresentação De Trabalho).

2. Santos, E. B.; Oliveira, V. R.; Melo, J. C. S.; Alves, M. S.; Costa, C. V.; Silva, M. O.; Xavier, J. A.; Goulart, M. O. F.; Assis, A. M. L.; Freitas, J. D.; Ribeiro, Adriana Santos. Ciência Forense Como Estratégia Inovadora Para O Ensino De Química, 2022. (Simpósio, Apresentação De Trabalho).

3. Oliveira, V. R.; Nogueira, F. A. R.; Melo, J. C. S.; Santos, E. B.; Costa, C. V.; Alves, Meclycia Shamara; Tonholo, J.; Ribeiro, Adriana Santos. Desenvolvimentos De Dispositivos Eletroquímicos Fluorescentes Baseados Em Polímeros Conjugados Derivados Do Tiofeno, 2022. (Outra, Apresentação De Trabalho).

4. Santos, E. B.; Melo, J. C. S.; Oliveira, V. R.; Costa, C. V.; Alves, Meclycia Shamara; Ribeiro, Adriana Santos; Tonholo, J.. Eletrodeposição De Polímeros Condutores Na Revelação De Impressões Digitais Latentes: Uma Estratégia Para O Ensino De Química, 2022. (Outra, Apresentação De Trabalho).

5. Ribeiro, Adriana Santos; Santos, E. B.; Melo, J. C. S.; Alves, Meclycia Shamara; Costa, C. V.; Silva, M. O.; Xavier, J. O.; Goulart, M. O.; Freitas, J. D.; Assis, A. M. L.. Ensino-Pesquisa-

Extensão: A Importância Da Interação Entre Escola, Academia E Órgãos De Segurança Pública, 2022. (Congresso,Apresentação De Trabalho).

6. Ribeiro, Adriana Santos; Melo, J. C. S.; Tavares, M. G.; Costa, C. V.; Alves, Meclycia Shamara; Oliveira, V. R.; Lane, H.; Skidmore, K.; Ula, M.; Hillman, A. R.; Assis, A. M. L.. Latent Fingerprint Enhancement On Metallic Surfaces Using Electropolymerised Polypyrrole Doped With Dyes, 2022. (Congresso,Apresentação De Trabalho).

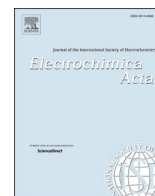
7. Assis, A. M. L.; Ribeiro, Adriana Santos; Hillman, A. R.; Tonholo, J.; Costa, C. V.; Melo, J. C. S.; Alves, Meclycia Shamara; Oliveira, V. R.. Macromolecules For Latent Fingerprint Enhancement On Unfired Ammunition Cartridge Cases, 2022. (Congresso,Apresentação De Trabalho).

8. Assis, A. M. L.; Ribeiro, Adriana Santos; Silva, L. A. F.; Costa, C. V.; Melo, J. C. S.; Alves, Meclycia Shamara. Touch DNA From Electrochemically Developed Fingerprints, 2022. (Congresso,Apresentação De Trabalho).

Atuação Profissional

Faculdade Estácio de Alagoas - Estácio FAL

2023 – Atual - Enquadramento funcional: Docente, Regime: Parcial.



Latent fingerprint enhancement by Ag nanoparticle electrodeposition on metal surfaces

Meclycia S. Alves^a, Jeane C.S. Melo^a, Cristiane V. Costa^a, Mariyam Ula^b,
Johnnatan D. de Freitas^c, Josealdo Tonholo^a, A. Robert Hillman^{b,1,*}, Alexandro M.L. de
Assis^{a,d}, Adriana S. Ribeiro^{a,1,*}

^a Federal University of Alagoas, Maceió, AL 57072-970, Brazil

^b School of Chemistry, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, United Kingdom

^c Federal Institute of Alagoas, Campus Maceió, Maceió, AL 57020-600, Brazil

^d National Institute of Criminalistics, Technical and Scientific Section of Alagoas, Federal Police, Maceió, AL 57025-080, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Electrodeposition
Silver nanoparticles
Latent fingerprint
Forensic science
Surface imaging

ABSTRACT

Fingerprints are central to criminal investigations as the most common physical evidence for identification of an individual. However, visualising latent (non-visible) fingerprints is a challenge, particularly on metallic surfaces. In this work, silver nanoparticles (AgNPs) were electrodeposited on fingermarked metal surfaces (stainless steel, copper, brass) by reduction of silver ions in aqueous $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ under potentiostatic control. The effectiveness of this methodology and the quality of the developed fingermark images were assessed by scanning electron microscopy, the UK Home Office grading system, automated forensic analysis software and a novel quantitative contrast evaluation methodology. The images clearly permit identification of the ridge patterns and minutiae of the fingermark, even for aged samples and metallic substrates with complex background colour and/or texture, typified by keys and coins. On the basis of the data presented, we propose that this methodology is useful for latent fingermark development on diverse metals, producing high fidelity images of quantifiable contrast.

1. Introduction

A fingermark is the result of adventitious contact between the papillary ridges present on the fingertips and palms of an individual, and a surface [1]. During this contact, transfer onto the surface of the secretions present on the skin, such as sweat and oily substances, duplicate (in part or whole) the original ridge pattern, resulting in the formation of a fingermark [2]. Usually, latent fingerprints are the most common evidence present at crime scenes, but they are not visible to the naked eye. Thus, the requirement is to make them visible using appropriate physicochemical development techniques [3] to generate visual contrast between the fingermark residues and the underlying substrate.

The majority of latent fingerprint development approaches that have been investigated include optical, physical, and chemical processes, exemplified by the use of coloured powders, cyanoacrylate or iodine fuming, ninhydrin, or silver nitrate solution [3–6]. The facility to manipulate the properties of materials with nanoscale dimensions, and

to functionalise such materials with chemical moieties that bind with fingermark residue, have recently led to innovative nanomaterial and nanotechnology based approaches to latent fingermark visualisation [5, 7,8]. The growing interest in research and application of nanoparticles, such as silver and gold nanoparticles (AgNPs and AuNPs), quantum dots (QDs) and carbon dots (CDs) for latent fingerprint enhancement is attributable to the dependence of electronic and optical properties on physical size (as well as chemical composition) when operating at the nanoscale. High surface area brings the additional benefit of a high density of molecular interactions (binding site population) with specific components (e.g. amino acids, fatty acids or metabolites) present within the sweat at cellular and molecular scales [5,7,9–12]. The high spatial resolution of the created image is a further advantage.

Notwithstanding the attractions listed above, nanomaterial-based methodologies for latent fingerprint development still present some limitations associated with their synthesis, stability, and health and safety concerns. These may be circumvented by exploring the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: arh7@leicester.ac.uk (A.R. Hillman), aribeiro@qui.ufal.br (A.S. Ribeiro).

¹ ISE member

preparation of composite materials in the form of core-shell structures involving SiO_2 , Fe_2O_3 or zeolites [10,13–16]. Another strategy consists of exploring the synthesis of nanoparticles able to interact with the surface instead of the fingerprint residue. For example, AgNP-based materials can generate a negative or reversed development of latent fingerprints on paper [17], glass, aluminum foil and ceramic substrates [18]. A similar approach was reported by Jaber et al. [19], involving a bifunctional reagent attached to AuNPs followed by silver precipitation, forming a negative image of a latent fingerprint on paper. A silver sputtering method for the enhancement of latent fingerprints on plastic, glass, paper, and metal substrates was proposed by Moule et al. [20]. Nonetheless, despite the number of reports concerning the use of silver-based materials for the development of latent fingerprints present on several surfaces (usually paper), the success rate in recovering evidential quality fingerprints on metallic surfaces, even using conventional methodologies, such as powder or cyanoacrylate, is still quite low [21]. In this sense, the electrochemical deposition of electroactive species, such as conjugated polymers [22] and AgNPs (this work), on fingerprinted metallic surfaces has emerged as an effective methodology. The improved success rates are attributable to their preferential interaction with the surface as compared to the fingerprint residue.

The use of electrochemical techniques for the development of latent fingerprints on conducting surfaces is considered a very promising strategy. Reported examples include electrostatic enhancement [23,24], electrolysis [23,25], and the scanning Kelvin probe [23,26]. However, these methods are often expensive and require technical refinements that are not routinely available for application in forensic laboratories [21]. Electrochemical deposition is a powerful and straightforward method for the preparation of metal NPs. Qin et al. [27] proposed the use of spatially selective electrodeposition of AgNPs or AuNPs on conducting surfaces, such as indium/tin oxide-coated glass (ITO), Au, Pt and stainless steel coin, for enhancement of latent fingerprints. In this technique, the fingerprint residue acts as an insulator to the electrodeposition process, so that the metal NPs can only be generated on the areas without residue (representing the “furrows” on the finger), resulting in a negative image of the fingerprint with high contrast. The process is basically a through-mask electrodeposition where the organic matter, fatty acids from the contact printing by the finger, provides the deposition blocking overlayer, as an analogy to contact printing of blocking “monolayer like” films. In a materials sense, this complements the spatially directed electrodeposition of polymer films to exposed regions of bare metal on fingerprinted surfaces [28–32].

Here we advance this concept, via the electrodeposition of AgNPs on substrates of forensic relevance (stainless steel, copper and brass). The overall goal is a controllable, efficient and robust protocol for enhancement of latent fingerprints on metallic surfaces. Specific objectives pursued here are (i) identification and optimisation of the electrochemical control function for AgNP deposition; (ii) understanding of the influence of latent mark aging on the ultimate developed mark; (iii) morphology of the electrodeposited material, and (iv) quality assessment of the resulting images. The last of these involves established approaches (the UK Home Office grading system [33] and forensic analysis software) and a novel method to generate a quantitative measure of contrast.

2. Experimental

2.1. Instrumentation

Electrochemical experiments were carried out using an Autolab PGSTAT30 potentiostat/galvanostat. The images from the developed fingerprints were acquired using a Nikon D5500 digital camera (Nikon Corporation, Kogaku, Japan) and analysed using Griaule® Forensic Fingerprint 2011 software, through scientific collaboration with the National Institute of Criminalistics of the Brazilian Federal Police. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was conducted using a

Vega LM TESCAN Orsay Holdin microscope.

2.2. Substrates and fingerprint deposition

The substrates were stainless steel, copper and brass plates, in which the area containing the fingerprint (2.0×2.0 cm) was delimited with adhesive tape (Minnesota Mining and Manufacturing Company, 3M®). Prior to fingerprint deposition, each plate was immersed in isopropyl alcohol for 20 min, dried at room temperature and polished with a soft cloth before use. Fingerprint deposits were collected following the procedure described by Sears et al. [33], in which the donor (female) washed their hands with soap and dried them with paper towel, then, rubbed the fingers across the oily parts of the body like the retro-auricular, forehead and nose regions to ensure deposition of a sebaceous fingerprint. Then, the donor deposited the marks by contact with the surface for 1–2 s with minimal pressure. The collected fingerprints were stored in a covered box under ambient conditions for further analysis.

2.3. Electrodeposition of AgNPs on fingerprinted surfaces

AgNPs were electrodeposited on fingerprinted metallic plates in a single compartment cell from 5.0×10^{-3} mol dm^{-3} AgNO_3 / 5.0×10^{-3} mol dm^{-3} KNO_3 solution in deionised H_2O . Silver (the morphology of which we demonstrate below) was electrodeposited on stainless steel, copper, or brass, in a single compartment cell using a platinum foil as the counter electrode and Ag/AgCl ($\text{KCl}_{\text{sat.}}$) as reference electrode. In order to optimise the potential for potentiostatic Ag deposition, cyclic voltammograms were acquired within the potential range $-0.35 \leq E/\text{V}$ vs. Ag/AgCl ≤ 0.9 , starting from 0.9 V, then scanning negatively to -0.35 V, at which potential the sweep direction was reversed to the potential limit of 0.9 V. From these experiments, optimised AgNP electrodeposition for latent mark visualisation was performed under potentiostatic conditions ($E = -0.35$ V vs. Ag/AgCl; deposition time 80–200 s, as indicated in figure legends).

2.4. Contrast analysis of the developed marks

Greyscale SEM images of developed fingerprints were processed using MATLAB for binarization. This enabled differentiation between areas with silver nanoparticles (white areas in images of the type represented by Fig. 5) and those without (black areas in images of the type represented by Fig. 5). In the binarized images, boundaries were drawn to identify the background (indicative of the furrows) and the fingerprint residue (representative of the ridges). For each of the designated marked areas, the ratio of the white (silver decorated) area to the total area was calculated by counting light and dark image pixels. The threshold for this was set using an automatic thresholding technique available within the image processing toolbox of MATLAB. The resolution of all the evaluated images is 768×763 pixels. The contrast for each image was then determined by dividing these two ratios: the quotient derived from the background area (without fingerprint residue) by the ratio from the fingerprint residue area. This gives an objective value for the contrast of the developed fingerprint; the higher the quotient, the greater the contrast. For a perfect reagent system, the furrow regions (bare substrate surface) would be totally covered by silver, and the residue regions would be completely free of silver; the calculated contrast provides a measure of the extent to which this ideal outcome is approached.

2.5. Forensic analysis of developed fingerprints

The as-developed fingerprints were photographed with a Nikon D5500 professional camera, and each image was analysed by 3 different examiners using the UK Home Office grading scale [33] for quality assessment. This was followed by forensic analysis according to the protocol suggested by Champod et al. [4], including the definition of the

three levels of friction ridge skin features via automated analysis by Griaule® Forensic Fingerprint v.1.1 software. The outcomes were validated by at least two independent forensic practitioners, from scientific collaboration with the National Criminalistics Institute of the Federal Police of Brazil.

3. Results and discussion

3.1. Electrodeposition of silver nanoparticles

The optimal experimental conditions for silver electrodeposition on surfaces containing a latent fingerprint were established by cyclic voltammetry studies of clean (non-fingerprinted) and fingerprinted metal surfaces exposed to $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ solution (see Fig. 1 for the case of a fingerprinted stainless steel surface). Qualitatively, the features of the voltammetric responses were the same for clean and fingerprinted surfaces. Quantitatively, the current values differ as a consequence of the “masking” effect by the fingerprint residue obscuring part of the surface area – the phenomenon on which the visualisation strategy is based. For latent fingerprint development on stainless steel, the first voltammetric cycle showed a reduction step (cathodic peak potential, $E_{\text{pc}} = -0.15$ V) and an oxidation step in the reverse scan (anodic peak potential, $E_{\text{pa}} = 0.67$ V) corresponding to redissolution of the previously deposited silver. The anodic stripping (at positive potentials) is not 100 % efficient, so there is a small amount of Ag left on the surface to act as nucleation sites. The consequence of this is that the second and subsequent voltammetric cycles do not show the nucleation loop present in the first cathodic scan. Consistent with this, the first reduction step (E_{pcI}) was shifted to a less negative potential ($E_{\text{pcII}} \approx 0.0$ V) and the subsequent oxidation peak (at 0.67 V) was gradually shifted to more positive potentials with increasing cycle number. The peak currents increased on repetitive scans, consistent with progressive accumulation of electroactive material on the surface.

Nucleation and growth phenomena in metal electrodeposition (including silver) have been the subject of detailed mechanistic studies [34–38], which we do not set out to replicate or extend; here, we simply acknowledge and use these works, with a focus on the aspects that more directly relate to the declared objectives of this study. Simplistically,

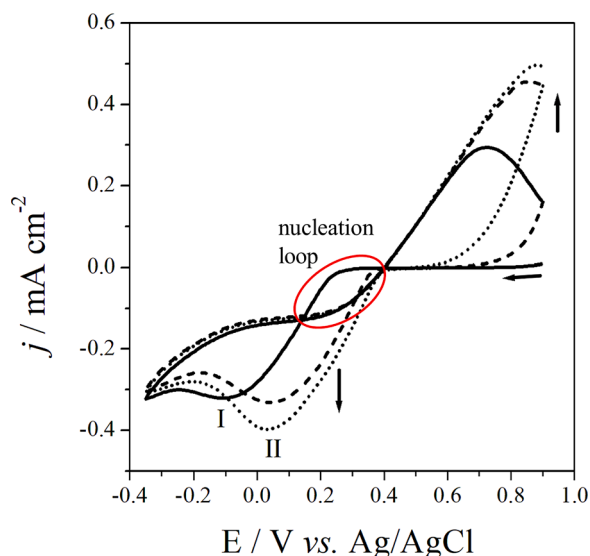


Fig. 1. Cyclic voltammograms of fingerprinted stainless steel electrode exposed to $\text{KNO}_3/\text{AgNO}_3$ solution for development of latent fingerprints by AgNP electrodeposition. Scan rate (ν) = 20 mV s^{-1} . Linestyles represent first (—), second (---) and third (···) cycles. The nucleation loop seen in the first scan is indicated by the red ellipse. Current density calculated based on the geometric area of the electrode (see main text).

silver deposition involves two electrochemical steps. First, there is the reduction of Ag^+ ions to Ag atoms on the electrode surface (here, stainless steel) and their aggregation to form critical nuclei (clusters) (step I); this is evidenced by the nucleation loop in the reverse scan of the first voltammetric cycle (see Fig. 1). In subsequent cycles, electrochemically generated Ag atoms preferentially deposit on the Ag nuclei rather than at the bare surface: this is due to the lower activation overpotential required for growth of nuclei (step II) than their creation (see Scheme 1). As will be discussed later in the context of SEM image analysis, the control of experimental parameters (such as potential range and scan rate for cyclic voltammetry and potential/current density and deposition time in chronoamperometry) can lead to the formation of silver dendrite nanostructures in progressive nucleation and growth scenarios [39]. Similar electrochemical behaviour was reported by Arcos and Miranda-Hernandez [40] for silver electrodeposition on multiwalled carbon nanotubes and by Cheng et al. [41] for electrodeposition of flower-like silver mesoparticles and silver micro-hemispheres on indium tin oxide (ITO) coated glass substrates. Comparison of AgNP size with fingerprint features will be discussed later, in the context of fingerprint image analysis and resolution.

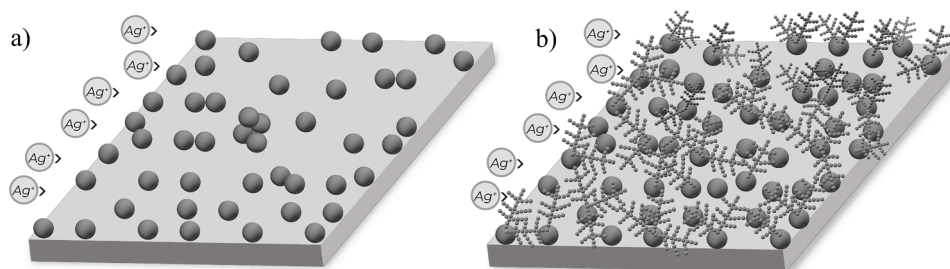
Under the conditions used here, it is noteworthy that the electrochemical behaviour of the silver deposition depends on the composition of the electrode surface. The general form of cyclic voltammograms observed for silver electrodeposition/dissolution on copper or brass surfaces are different to those observed for inert substrates, such as stainless steel; Fig. 2 shows their ohmic character at positive potentials. When using active metal substrates for electrodeposition two simultaneous processes may occur at positive potentials, namely the dissolution of silver deposited previously at negative potentials and of the component(s) of the electrode, exemplified here by copper and brass (a Cu/Zn alloy) [42–44] (Fig. 2). In this situation, the experiment does not provide a means to resolve the two processes.

In practical forensic application, it is difficult to specify a quantitative description and standardisation of the electrodeposition process using cyclic voltammetry. Electrochemical control functions involving constant potential or current density (j) for electrodeposition avoid the practical drawbacks of a potentiodynamic control function because the control parameters (E or j , and deposition time) are set. The requirement here is to deposit sufficient Ag to make the mark readily visible, but not so much that overgrowth of the deposit obscures the mark. This is achieved by selection of deposition potential and time, based on exploratory potentiodynamic experiments (of the type shown in Fig. 1). Based on visual observations and software evaluation (see Experimental section and Supporting information Table S1) we find that, for the fingerprints deposited here, the optimum conditions for silver electrodeposition are $E = -0.35$ V (vs. Ag/AgCl (KCl_{sat})) and a deposition time in the range 80–200 s, depending on the substrate (stainless steel, copper or brass).

The morphological, physical, chemical, and electric characteristics of metal deposits are determined by nucleation-and-growth processes that may involve a two-dimensional layer-by-layer (2D) or a three-dimensional (3D) mechanism (or a combination of both) [35,45–47] driven by thermodynamic and kinetic aspects. The initial stages of nucleation and growth are central to selection of electrochemical control function and parameters, and dictate the shape and size of the Ag electrodeposits. Representative chronoamperometric responses for silver electrodeposition on fingerprinted stainless steel, copper and brass substrates are displayed in Fig. 3.

3.2. Effect on image of fingerprint ageing prior to development

The concept of latent fingerprint development through AgNPs electrodeposition on metallic surfaces relies on the fact that the fatty acids present in the fingerprint residue act as an insulating mask which locally prevents Ag^+ reduction. In this situation, AgNPs can only be deposited in the “valleys” between fingerprint ridges and on areas of the metallic



Scheme 1. Schematic representation of (a) silver nucleation process on stainless steel surface (step I) and b) formation of silver dendrites onto the Ag nuclei (step II).

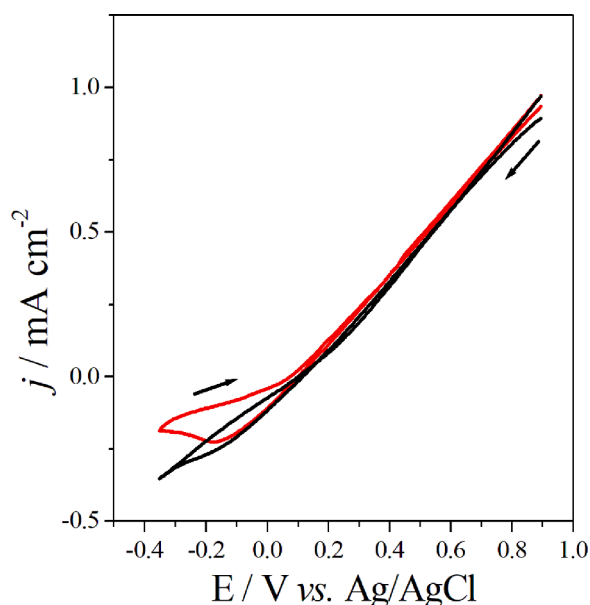


Fig. 2. Cyclic voltammograms of copper (—) and brass (—) electrodes exposed to $\text{KNO}_3/\text{AgNO}_3$ solution (see experimental) for development of latent fingerprints via silver electrodeposition. Scan rate (ν) = 20 mV s^{-1} . Arrows indicate scan direction.

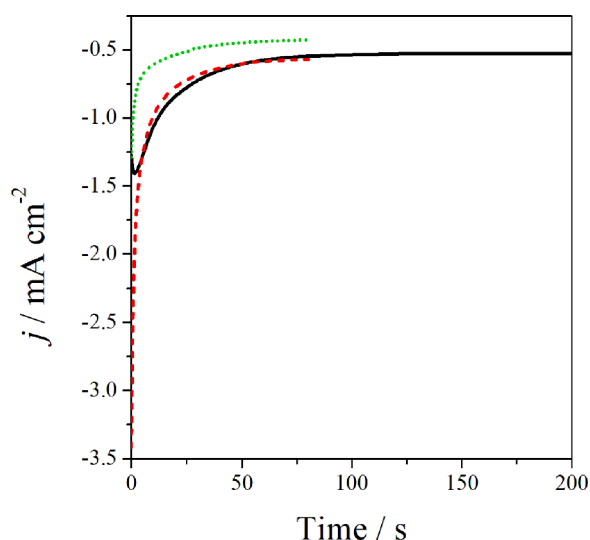


Fig. 3. Representative chronoamperometric responses for Ag deposition (see Experimental for details) to develop latent fingerprints on stainless steel (—), copper (—) and brass (····). Current density is used to permit comparison of the different substrates, but normalisation uses full substrate geometric area, uncorrected for residue-obscured area.

surfaces outside the fingerprint. The result is a negative image of the fingerprint. Qin et al. [27] reported the electrodeposition of AgNPs on indium tin oxide (ITO) and coin surfaces for latent fingerprint development, but other surfaces were not investigated. A similar latent fingerprint enhancement strategy was used by Zhang et al. [48] to co-electrodeposit silver and copper particles from deep eutectic solvent media onto ITO electrodes and metallic substrates (Mg, Cu, Zn and stainless steel). Recently, Zhang's group electrochemically deposited Cu films to develop the latent sebaceous fingerprints on metal substrates and investigated the effect of electrodeposited charge (current density and deposition time) on fingerprint sharpness and obtained the latent fingerprints' primary, secondary and tertiary features [49,50]. These authors have investigated the influence of some experimental conditions (solvent, current density, deposition time) in the quality of the electrochemical deposition and enhancement of the fingerprints. Here, we extend those proof of concept studies, with particular reference to the effect of fingerprint residue ageing and systematic analysis and evaluation of the developed fingerprints.

The chemical composition of the fingerprint residue changes over time, mainly within the first few days after contact with a surface [51, 52]. Therefore, a typical experiment may include fingerprints left under ambient conditions for a certain period [28] to further demonstrate the feasibility of the methodology for practical use. Representative images of latent fingerprints developed by electrodeposition of AgNPs on stainless steel, copper and brass according to aging (stored for periods from 1 day up to 1 year) are depicted in Fig. 4. Under the conditions of the experiment, the lighter regions correspond to the fingerprint itself, whilst the darker regions are formed by the silver electrodeposited on the metal surface between the fingerprint ridges.

Detailed images of latent fingerprints present on stainless steel surfaces (see Fig. 4a) could be clearly seen for samples aged up to 30 days. For longer ageing times, the contrast between the surface and fingerprint decreased. We speculate that this may be the consequence of spontaneous passivation of the stainless steel surface. Given the high percentage of chromium in the stainless steel, we suggest that after 60 days a thin layer of chromium oxide grows to the point that it significantly inhibits silver deposition (see Figure S1, Supplementary Material) [53–55].

For copper and brass (see Fig. 4b and c), silver electrodeposition on fingerprinted substrates aged for as long as 1 year generated high quality images, in many cases of similar contrast to fingerprints developed only 1 day after deposition. Unlike stainless steel, these are reactive surfaces, susceptible to interaction with the inorganic salts present in the “natural” fingerprint residue. Surface corrosion may generate an “eroded fingerprint mask” on the surface [24,56]. Bond [53] examined the electrochemical aspects of fingerprint visualisation on several elemental metals and alloys and rationalised the degree of corrosion caused by fingerprint residue on each surface on a thermodynamic basis. A combination of the Nernst equation and the relevant complexation constant for ligands such as chloride was used to assemble a “fingerprint corrosion series”, ordering the metals and alloys according to the ease with which fingerprints might produce durable corroded images on the surface. The results found in the present work for aged

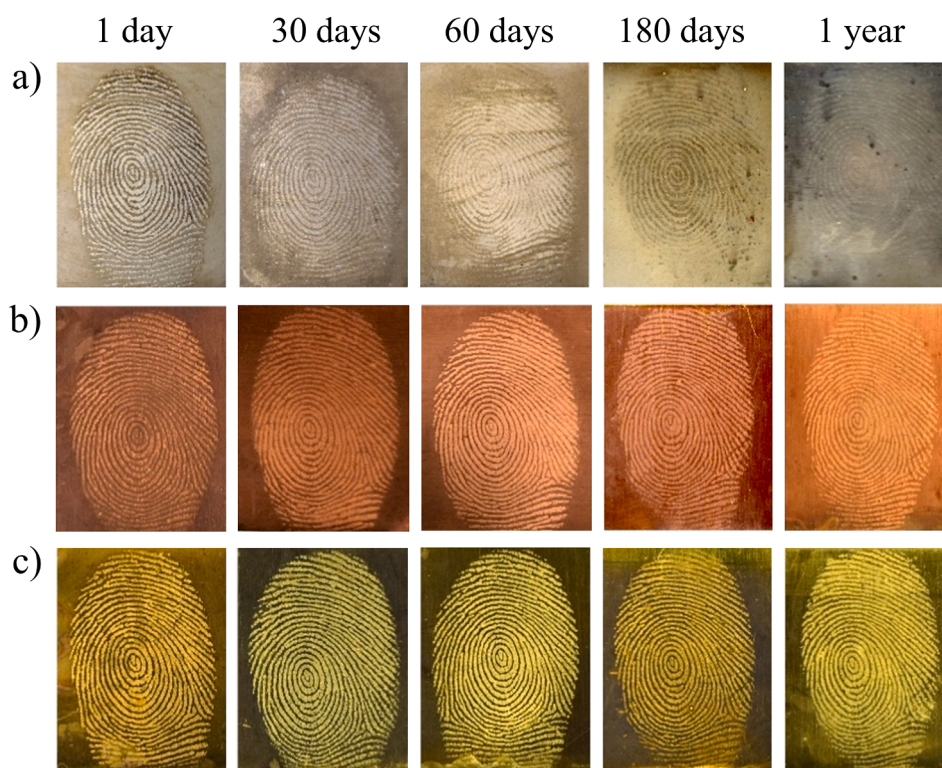


Fig. 4. Images of developed fingerprints by electrodeposition of AgNPs on fingerprinted a) stainless steel, b) copper and c) brass surfaces as a function of sample aging under ambient conditions. Potentiostatic AgNP deposition: $E = -0.35$ V (vs. Ag/AgCl). Deposition time: 200 s (stainless steel), 80 s (copper and brass).

fingermarks are consistent with this “fingerprint corrosion series”, which explains why the quality of developed aged fingerprint images is brass > copper > stainless steel. We note that, while the metal ion/chloride complexation constants are different for these metals, they are not so different as to alter the sequence indicated by the standard electrode potentials of zinc, copper and chromium.

3.3. Morphological analysis of the developed fingerprints

Scanning electron microscopy (SEM) can be an extremely valuable tool for identification of second level fingerprint features, such as the core, delta, ridge endings and bifurcations [4,12]. Fig. 5 shows data for representative developed fingerprints on stainless steel (Fig. 5a–c), copper (Fig. 5d–f) and brass (Fig. 5g–i), respectively. Second level (bifurcation and ridge ending) features that would be used for identification purposes are clearly visible, and even third level features (pores) can be seen.

The AgNPs are preferentially electrodeposited on the bare surface between the fingerprint ridges (valleys), leading to the visualisation of two compositionally distinct surface regions: ridges and intervening spaces. At higher magnification, images of the interface between the fingerprint ridges and the electrodeposited AgNPs can be clearly seen. However, the electrodeposited Ag layer is morphologically distinct depending on the surface. The influence of substrate in the nucleation and growth processes and, consequently, on the morphology of electrodeposited silver has been intensively investigated by using SEM [36–38,41,45]. We now utilise this facility in the context of Ag deposition on fingerprinted surfaces of the three metals (stainless steel, copper and brass).

Figs. 5b, e and h show the formation of a “nanoparticle carpet” (assembly of nanoparticle clusters) that covers the bare metallic surface. On stainless steel, the AgNPs are more dispersed and present a dendritic shape (Fig. 5c), whilst on copper and brass the silver nanostructures are smaller and more comprehensively cover the areas between the fingerprint ridges. From this observation one may envisage that the formation

of a compact layer of small nanoparticles (brass > copper > stainless steel) is correlated with the quality of the developed fingerprint images. Even though a few nanoparticle clusters may also be found on the ridges (fingerprint residue) in all substrates, they are not enough to affect the perception of visual contrast between the ridges and the AgNPs electrodeposit. This qualitative deduction is pursued quantitatively below.

At higher magnification (Fig. 5c), dendritic silver structures are clearly seen, together with a few nanoparticles deposited on the stainless steel surface. The mechanism of electrochemical formation of silver dendrites on aluminum cathodes was discussed by Liu et al. [36] in terms of the compromise between diffusion and reaction rates, *i.e.* according to Ag^+ concentration and deposition current density and time. Similar dendritic nanostructures formed by silver electrodeposition on glassy carbon, Si and Pt electrodes were reported, respectively, by Basile et al. [37], Kaniyankandy et al. [57] and Avramović et al. [58]. Otherwise, the morphology of AgNPs deposited on copper or brass was predominantly formed by agglomerated AgNPs, Figs. 5f and 5i, as found for silver electrodeposits onto fluoride-doped tin oxide (FTO) [38], and gold/glass anti-reflective electrodes [59]. In the present study, the choice of deposition potential results in a high nucleation density: ultimately, the many (closely spaced) growing nuclei agglomerate.

The contrast values for the developed marks on the three metal substrates were determined by analysing the SEM images in the second column of Fig. 5, *i.e.* Fig. 5b, e and h (refer to Section 2.4 for the procedure). Fig. 6 shows the binarized images, annotated with the boundary that was drawn to separate the region with the fingerprint residue from bare substrate. For stainless steel, copper and brass, the contrast values were determined to be 4.0, 3.5 and 15.5, respectively. Deeper exploration of this approach and the underlying explanations will be the topic of a subsequent report: the immediate conclusions are that these values are associated with clearly identifiable marks and they highlight the excellent spatial selectivity displayed by AgNPs. This is particularly true for the brass surface, for which the contrast is *ca.* 4 times higher than that on either stainless steel or copper.

Analysis of the SEM images from aged samples provides an

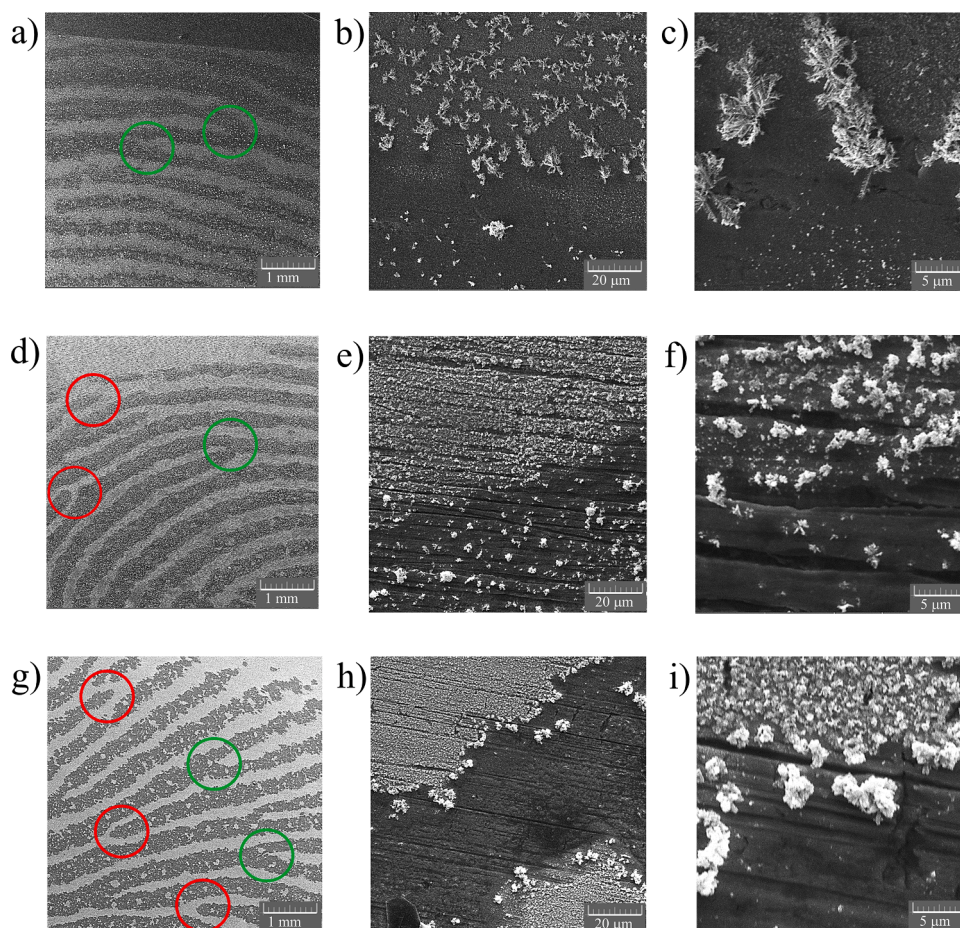


Fig. 5. SEM images of developed fingerprints by electrodeposition of AgNPs on (a-c) stainless steel, (d-f) copper, and (g-i) brass showing fingerprint details, such as ridge ending (red) and bifurcation (green), together with their magnified images showing the edge between the fingerprint residue (darker region) and the electrodeposited AgNPs onto metal surface (lighter and rough region) and the AgNP morphology. The scale bars on the SEM images in a given vertical column are identical: 1 mm (left), 20 μm (centre) and 5 μm (right).

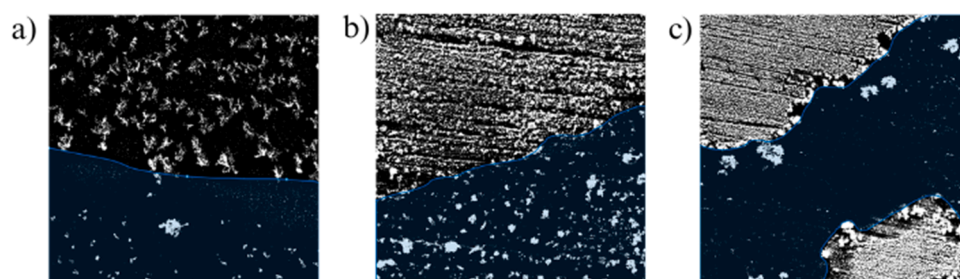


Fig. 6. Binarized SEM images from column two of Fig. 5 (5b, 5e and 5h) on: (a) stainless steel; (b) copper; and (c) brass. The blue highlighted areas are the regions nominally covered by fingerprint residue (where Ag deposition is “masked”). These are the lower sections in images a and b, and the middle section in c. The line is drawn such that the boundary between this area and the background area is separated.

explanation for the decrease with ageing time of the visual (“by eye”) perception of contrast between the fingerprint and the electrodeposited silver surface according to the time. In other words, we have a microscopic explanation of the macroscopic evaluation of the quality of the developed images, particularly for stainless steel substrates. With ageing, the water present in the fingerprint residue has evaporated and some organic components have oxidised or otherwise degraded [4]: this results in a less effective “masking” effect (Ag deposition on the residue is less inhibited). Additionally, over these long timescales, the viscous residue may spread laterally: this results in some undesirable “masking” of the previously bare metal surface. The combined outcome of these effects is decreased discrimination of Ag deposition on the (initially)

bare and residue covered regions of the surface, *i.e.* diminished image contrast, as evidenced in Fig. 7.

3.4. Analysis of the developed fingerprints by forensic protocols

Developed fingerprint images were assessed by three forensic experts and graded according to the UK Home Office scale [28,46], in which grade 3 or 4 images contain sufficient area of clear ridge detail for an identification to be made. Grade 2 images may occasionally be identifiable (as assessed by an expert), and grades 1 or 0 are considered unacceptable for identification. The outcomes are presented in Table 1. From a set of 42 samples (14 stainless steel, 14 copper and 14 brass

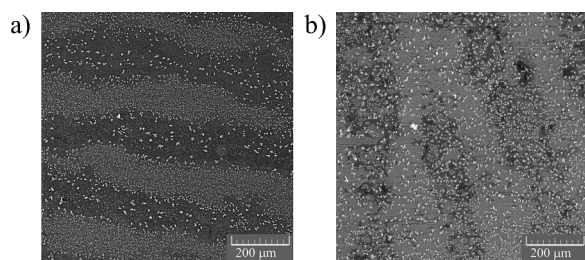


Fig. 7. SEM images of developed fingerprints by electrodeposition of AgNPs on stainless steel of a) 1 day aged sample, showing Ag predominantly deposited on the bare surface (valleys) and b) 30 day aged sample, showing the deposition of agglomerated AgNPs and dendrites on both the valley (initially bare surface) and ridge (initially residue coated) regions of the fingerprint.

Table 1

Summary of UK Home Office grading scale evaluations (see main text for details).

Surface	Grade 0	1	2	3	4
Stainless steel	0 %	0 %	26.19 %	40.48 %	33.33 %
Copper	0 %	0 %	4.76 %	4.76 %	90.48 %
Brass	0 %	0 %	0 %	2.38 %	97.62 %

fingerprinted surfaces), each evaluated by 3 independent examiners (*i.e.* 42 evaluations per metal), 89.7 % of the total evaluations were rated as grade 3 or 4 (acceptable) and the remaining 10.3 % of the evaluations were rated as grade 2 (potentially identifiable). None of the samples was rated as grade 0 or 1. Although this scale is designed for research rather than legal application, it is broadly accepted that images of grades 3 and 4 would provide unequivocal identification of an individual [60]. We conclude that, under the conditions employed, AgNP electrodeposition is highly effective for development of (latent) fingerprints, particularly on copper and brass surfaces. For example, it is more effective than electrostatic enhancement [24], for which 11 % of the samples were rated as grade 3 or 4 on the same evaluation scale.

The high-resolution fingerprint images developed by AgNP electrodeposition were also analysed by the Griaule Forensic Fingerprint software. From this analysis it was possible to obtain information about the characteristic pattern of the fingerprint (arches, loops, whorls), singular points (core, delta, bifurcation, ridge ending, etc.) and individual *minutiae* [61], that could be clearly identified in Fig. 8. The *minutiae* are the most important characteristics of a fingerprint in the biometric identification process, since their spatial disposition is an essential concept of fingerprint recognition and classification. According to the forensic software, 34, 46 and 47 *minutiae* were identified in the 1 day aged samples presented for stainless steel, copper, and brass surfaces, respectively. The results of the forensic analyses demonstrated that the fingerprints enhanced are suitable for unequivocal identification of individuals through fingerprint comparison, in accordance with international standards [62,63].

To further demonstrate the applicability of AgNP electrodeposition for latent fingerprint development in practical application, metallic substrates commonly handled in daily life, represented here by keys and coins, were used for verification. As shown in Fig. 9, the images with magnification on substrates displayed clear fingerprint patterns in which the details of fingerprint ridges are easily visualized by naked eye with high contrast, providing practical identification evidence acceptable in forensic investigations.

In closing the discussion, we make comparisons with other latent fingerprint enhancement techniques based on electrochemical phenomena, such as electrolysis [25], electrostatic enhancement [64] and the Scanning Kelvin Probe [65]. While such comparisons are not straightforward (since the operating parameters are quite different),

nonetheless the modest potential required (-0.35 V vs. Ag/AgCl), the relatively rapid processing time, and the absence of hazardous materials in the AgNP deposition process are clearly advantageous. It is also worth making comparison with the physical developer (PD) process, in which chemical reduction of silver ions generates elemental silver as colloidal particles. PD is widely used on *non-conducting* porous substrates (notably paper) and requires surface pre-treatment in order to ensure good image contrast [21,66,67]. Unlike the present method, the silver particles in the PD process adhere to the residue, to generate a positive image of the fingerprint. While the AgNP methodology described here is not as well established as the PD process, we suggest that the complementary nature of the two methodologies (in terms of substrates, image generation and final image format) holds the prospect of a clearly defined role for electrochemically generated AgNPs.

4. Conclusion

The overall goal of developing a controllable, efficient and robust protocol for the enhancement of latent fingerprints on metallic surfaces has been realised. To accomplish this, AgNPs were successfully electrodeposited on metallic surfaces (of diverse chemical nature) from aqueous medium under practically relevant conditions (non-hazardous reagents, modest potential, rapid development time). From a pseudo-operational perspective, this strategy has been successfully applied for latent fingerprint development on metallic substrates (represented by keys and coins) with complex background color and textures.

Turning to the four specific objectives defined above, voltammetric experiments (in conjunction with literature data) resulted in selection of a potentiostatic control function with optimised parameters for spatially selective AgNP deposition on the bare regions of the fingerprinted surface. This proved to be effective on both reactive (copper, brass) and non-reactive (stainless steel) substrates. Second, the forensically relevant challenge of visualising fingerprints on objects not found until somewhat later than the commission of a crime was addressed. This scenario was explored by AgNP deposition on “aged” fingerprints on metal objects. For copper and brass substrates, fingerprints aged for up to one year under ambient conditions were developed using AgNPs to yield high quality images (as defined below); the decline in contrast compared to fingerprints aged for one day was not significant. For stainless steel, the decline in developed image quality was apparent after ageing for more than one month, but useable images were obtained after ageing periods up to 6 months; thereafter, image quality diminished significantly.

Third, SEM imaging revealed some differences in the extent and morphology of the electrodeposited AgNPs, dependent on the circumstances. The spatial selectivity of deposition on the bare vs fingerprint residue coated surface regions increased in the order stainless steel < copper < brass. For the copper and brass surfaces, the deposited particles were more homogeneous in size and shape; generally, rafts of distinct (but closely spaced) spherical particles were formed on the bare surface. On stainless steel, there was a tendency for deposition of dendritic deposits. In the case of one month aged marks on stainless steel, for which spatial selectivity was lower, the Ag deposits on the nominally residue-coated areas were few but large and dendritic. Explanation of these morphologies in terms of the spatially variant nucleation and growth kinetics is outside the scope and goals of this study, but no doubt such mechanistic aspects lie at the origin of these observations.

Finally, developed image quality has been assessed by three complementary strategies. Overall value was assessed at whole mark level by eye, against the UK Home Office grading scheme, a five-point scale primarily enabling determination of the utility (or otherwise) of a mark for identification purposes. At a finer level of spatial resolution (focusing on so-called second and third level detail), the smaller features whose unique spatial relationship is the basis of identification of an individual, were readily recognised using forensic software. Together, these methods signal the power of AgNP deposition to reveal latent

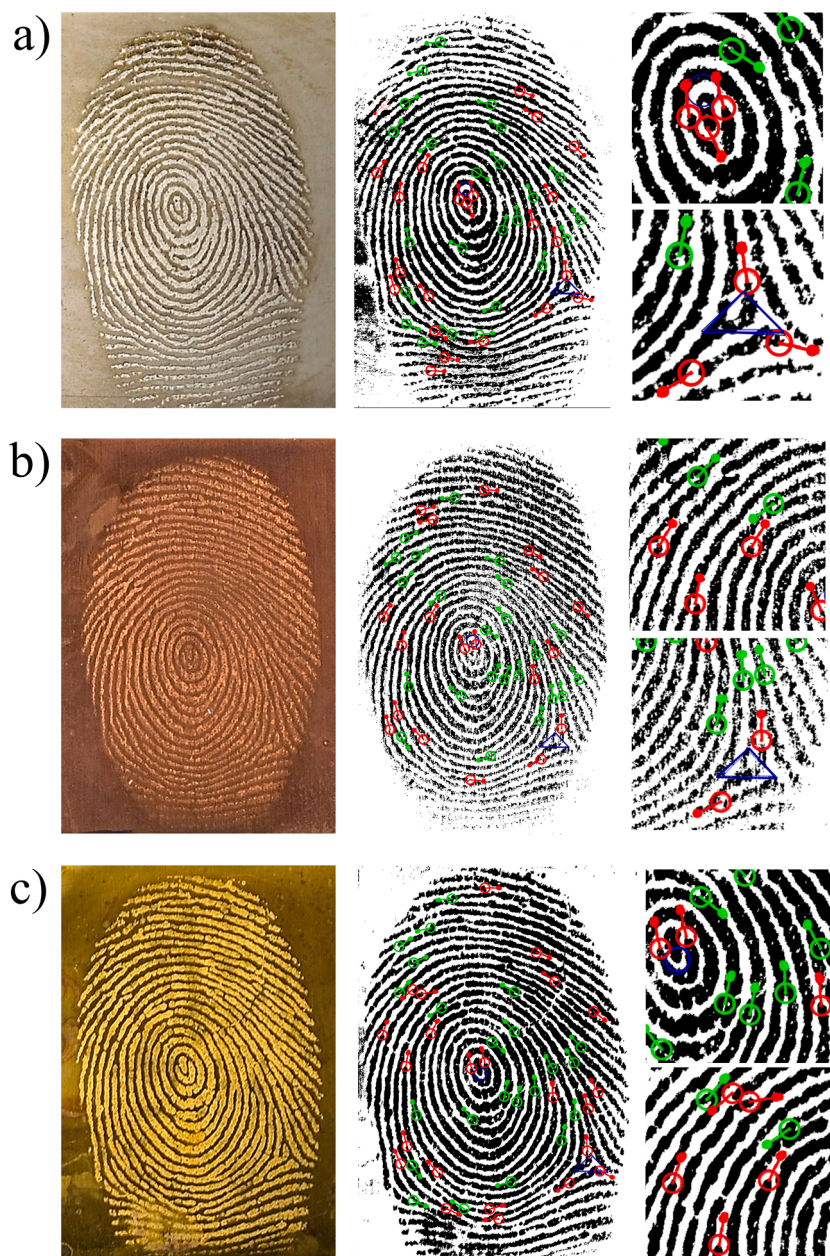


Fig. 8. Representative images of developed latent fingermarks on stainless steel (row a), copper (row b) and brass (row c). In the centre and right hand columns, the binarized images (full and magnified, respectively) are annotated with level 1, 2 and 3 details: ridge ending (red), bifurcation (green), delta (blue triangle) and core (blue circle).

fingermarks and readily pick out the features within the ridge pattern (the “minutiae”) that are the basis of an identification according to internationally accepted criteria. The third evaluation method we have used addresses the more challenging aspiration of placing a quantitative value on the contrast between the ridge detail and the background. This involves binarization of the images, setting the spatial locations covered by vs free from AgNPs to binary values and taking the ratio of these on the recognizable ridge and furrow regions. Dependent on the substrate and circumstances, the contrast ratio lies between 4 and 15. Extension of this methodology holds the forensically significant promise of an objective criterion for non-contentious identifications.

CRediT authorship contribution statement

Meclycia S. Alves: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Jeane C.S.**

Melo: Validation, Investigation. **Cristiane V. Costa:** Validation, Investigation. **Mariyam Ula:** Methodology, Formal analysis, Investigation. **Johnnatan D. de Freitas:** Conceptualization, Formal analysis. **Josealdo Tonholo:** Resources, Supervision. **A. Robert Hillman:** Conceptualization, Resources, Supervision, Writing – review & editing. **Alexandro M.L. de Assis:** Conceptualization, Supervision, Resources, Writing – review & editing. **Adriana S. Ribeiro:** Conceptualization, Formal analysis, Resources, Writing – review & editing, Visualization, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Prof Dr A. Ribeiro reports financial support was provided by Foundation for Research Support of Alagoas State. Prof Dr A. Ribeiro reports

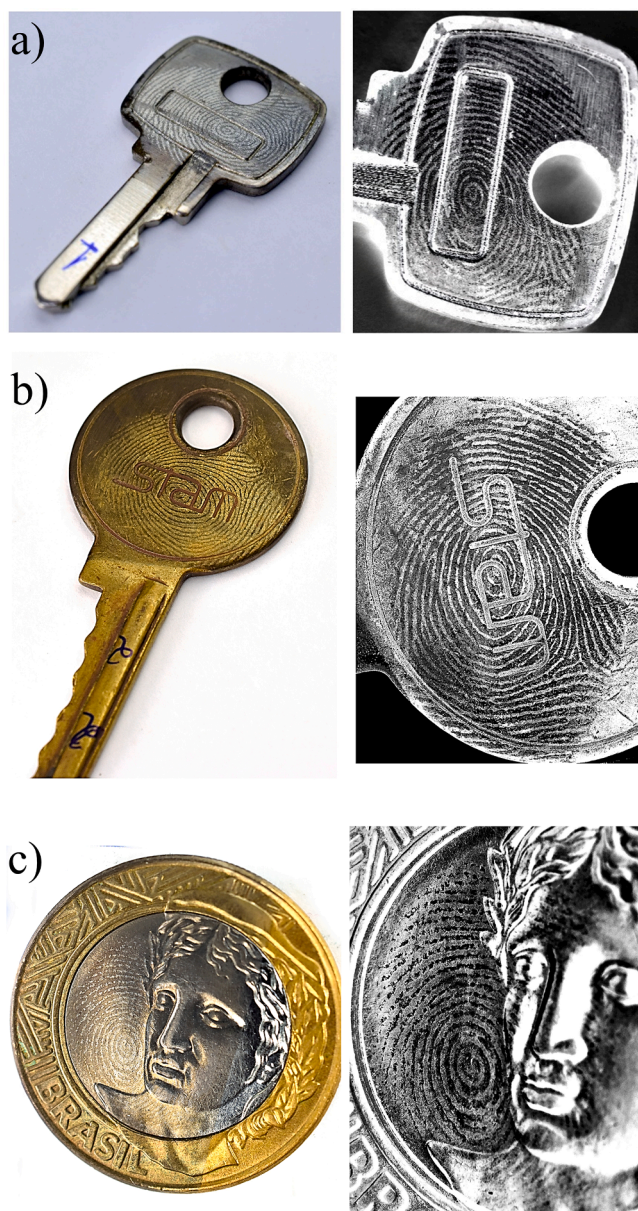


Fig. 9. Images of latent fingerprints developed by AgNP electrodeposition showing practical application of the methodology on: (a) stainless steel key, (b) brass key and (c) coin (inner circle: Cu, Ni, Sn and Ag, outer circle: Cu and Ni).

financial support was provided by National Council for Scientific and Technological Development. Prof Dr A. Ribeiro reports financial support was provided by Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Brazil). If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors wish to thank the granting authorities FAPEAL (process 60030.0000001635/2022), CNPq and CAPES for financial support. The authors also are grateful to Jeniffer M.D. de Freitas (Federal University

of Alagoas, Brazil) for technical support in SEM image acquisition and the National Institute of Criminalistics of the Brazilian Federal Police for technical support.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.electacta.2024.143925](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143925).

References

- [1] A. Bécue, Emerging fields in fingerprint (meta) detection – a critical review, *Anal. Methods* 8 (2016) 7983–8003, <https://doi.org/10.1039/C6AY02496C>.
- [2] M. Wang, M. Li, A. Yu, Y. Zhu, M. Yang, C. Mao, Fluorescent nanomaterials for the development of latent fingerprints in forensic sciences, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1606243–1606258, <https://doi.org/10.1002/adfm.201606243>.
- [3] R. Ramotowski, Lee and Gaensslen's advances in fingerprint technology, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2013.
- [4] C. Champod, C. Lennard, P. Margot, M. Stoilovic, *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2016.
- [5] F.K. Kanodarwala, S. Moret, X. Spindler, C. Lennard, C. Roux, Nanoparticles used for fingerprint detection – a comprehensive review, *WIREs Forensic Sci.* 1 (2019) e1341, <https://doi.org/10.1002/wfs2.1341>.
- [6] G.S. Sodhi, J. Kaur, Physical developer method for detection of latent fingerprints: a review, *Egypt. J. Forensic Sci.* 6 (2016) 44–47, <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.05.001>.
- [7] E. Prabhakaran, P. Kriveshini, Nanomaterials for latent fingerprint detection: a review, *J. Mater. Res. Technol.* 122 (2021) 1856–1885, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.110>.
- [8] V. Prasad, S. Lukose, P. Agarwal, L. Prasad, Role of nanomaterials for forensic investigation and latent fingerprinting – a review, *J. Forensic Sci.* 65 (1) (2020) 26–36, <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14172>.
- [9] H.S. Mansur, Quantum dots and nanocomposites, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnology* 2 (2010) 113–129, <https://doi.org/10.1002/wnan.78>.
- [10] B.M.F. Costa, D.V. Freitas, F.L.N. Sousa, K.D. Silva, J.M.M. Dias, A.M.L. Assis, A. C. Jesus, A.S. Ribeiro, M. Navarro, SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications, *Dyes Pigments* 180 (2020) 108483, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108483>.
- [11] T.B. Anuradha, Novel nanomaterials in forensic investigations: a review, *Mater. Today Proc.* 50 (2022) 1071–1079, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.466>.
- [12] A.M.L. Assis, C.V. Costa, M.S. Alves, J.C.S. Melo, V.R. de Oliveira, J. Tonholo, A. R. Hillman, A.S. Ribeiro, From nanomaterials to macromolecules: innovative Technologies for latent fingerprint development, *WIREs Forensic Sci.* 5 (2) (2023) e1475, <https://doi.org/10.1002/wfs2.1475>.
- [13] Y.B. Zhao, Y.J. Ma, D. Song, Y. Liu, Y. Luo, S. Lin, C.-Y. Liu, New luminescent nanoparticles based on carbon dots/SiO₂ for the detection of latent fingerprints, *Anal. Methods* 9 (2017) 4770–4775, <https://doi.org/10.1039/C7AY01316G>.
- [14] J. Wan, L. Chen, W. Li, S. Cui, B. Yuan, Preparation of novel magnetic nanomaterials based on “facile coprecipitation” for developing latent fingerprints in crime scenes, *ACS Omega* 7 (2022) 1712–1721, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04208>.
- [15] L.Y. Zhang, T. Chu, Synthesis of composite particles with Fe₃O₄ core and Ag shell for the development of fingerprints, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (5) (2013), <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.5.1457>.
- [16] Z. Hu, H. Dai, W. Zhou, J. Wei, H. Zhang, Z. Ye, Y. Qiu, Y. Chen, Z. Duan, J. Wang, W. Zhang, F. Xie, R. Guo, Corrosion resistant solid-state carbon dots@silicalite-1 composite for latent fingerprints detection, *J. Alloys. Compd.* 889 (2021) 161660, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161660>.
- [17] Y. Yang, X. Liu, Y. Lu, L. Tang, J. Zhang, L. Ge, F. Li, Visualization of latent fingerprints using a simple “silver imaging ink”, *Anal. Methods* 8 (2016) 6293, <https://doi.org/10.1039/C6AY01811D>.
- [18] V. Prasad, L. Prasad, S. Lukose, P. Agarwal, Latent fingerprint development by using silver nanoparticles and silver nitrate – a comparative study, *J. Forensic Sci.* 66 (3) (2021) 1065–1074, <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14664>.
- [19] N. Jaber, A. Lesniewski, H. Gabizon, S. Shenawi, D. Mandler, J. Almog, Visualization of latent fingerprints by nanotechnology: reversed development on paper – a remedy to the variation in sweat composition, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12224–12227, <https://doi.org/10.1002/anie.201205259>.
- [20] E.C. Moule, T.M. Guinan, O.J.R. Gustafsson, H. Kobus, K. Paul Kirkbride, N. H. Voelcker, Silver-assisted development and imaging of fingerprints on non-porous and porous surfaces, *Int. J. Mass Spectrom.* 422 (2017) 27–31, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.08.001>.
- [21] C.M.A. Girelli, M.A. Vieira, K. Singh, A.G. Cunha, J.C.C. Freitas, F.G. Emmerich, Recovery of latent fingerprints from brass cartridge cases: evaluation of developers, analysis of surfaces and internal ballistic effects, *Forensic Sci. Int.* 290 (2018) 258–278, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.026>.
- [22] C.V. Costa, A.M.L. Assis, J.D. Freitas, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Nano Select* 1 (4) (2020) 405–412, <https://doi.org/10.1002/nano.202000040>.
- [23] G. Christofidis, J. Morrissey, J.W. Birkett, Detection of fingerprints—applicability to metallic surfaces: a literature review, *J. Forensic Sci.* 63 (6) (2018) 1616–1627.

- [24] J.W. Bond, Visualization of latent fingerprint corrosion of metallic surfaces, *J. Forensic Sci.* 53 (4) (2008) 812–822, <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13775>.
- [25] F. Nizam, W. Knaap, J.D. Stewart, Development of fingerprints using electrolysis: a technical report into the development of fingerprints on fired brass cartridge cases, *J. Forensic Identif.* 62 (2) (2012) 129–142.
- [26] G. Williams, N. McMurray, Latent fingerprint visualisation using a scanning Kelvin probe, *Forensic Sci. Int.* 167 (2007) 102–109, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.08.018>.
- [27] G. Qin, M. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhu, S. Liu, W. Wu, X. Zhang, Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles, *J. Electroanal. Chem.* 693 (2013) 122–126, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.016>.
- [28] R.M. Sapstead, N. Corden, A.R. Hillman, Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel, *Electrochim. Acta* 162 (2015) 119–128, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.061>.
- [29] A.L. Beresford, A.R. Hillman, Electrochromic enhancement of latent fingerprints on stainless steel surfaces, *Anal. Chem.* 82 (2010) 483–486, <https://doi.org/10.1021/ac9025434>.
- [30] R.M. Brown, A.R. Hillman, Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8653–8661, <https://doi.org/10.1039/C2CP40733G>.
- [31] R.M. Sapstead (nee Brown), K.S. Ryder, C. Fullerton, M. Skoda, R.M. Dalgliesh, E. B. Watkins, C. Beebe, R. Barker, A. Glidle, A.R. Hillman, Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement, *Faraday Discuss.* 164 (2013) 391–410, <https://doi.org/10.1039/C3FD00053B>.
- [32] C.V. Costa, L.L.M. Gama, N.O. Damasceno, A.M.L. Assis, W.M.G. Soares, R.C. Silva, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel, *Synth. Met.* 262 (2020) 116347, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116347>.
- [33] V.G. Sears, S.M. Bleay, H.L. Bandey, V.J. Bowman, A methodology for finger mark research, *Sci. Justice* 52 (2012) 145–160, <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.10.006>.
- [34] A.N. Naik, S. Patra, D. Sen, A. Goswami, Evaluating the mechanism of nucleation and growth of silver nanoparticles in a polymer membrane under continuous precursor supply: tuning of multiple to single nucleation pathway, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 4193, <https://doi.org/10.1039/C8CP06202A>.
- [35] G. Luo, Y. Yuan, D.Y. Li, N. Li, G.H. Yuan, Current transition of nucleation and growth under diffusion-controlled electrocrystallization: a brief review, *Coatings* 12 (2022) 1195, <https://doi.org/10.3390/coatings12081195>.
- [36] W. Liu, T. Yang, C. Li, P. Che, Y. Han, Regulating silver morphology via electrochemical reaction, *CrystEngComm* 17 (2015) 6014, <https://doi.org/10.1039/C5CE01005E>.
- [37] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2895–2905, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.083>.
- [38] R. Hamdi, A. Rached, I. Massoudi, R. AlZuraie, K. AlHamadah, A. AlOtaibi, T. Flemban, N. Alonizan, T. Ghrib, Electrodeposition study of silver: nucleation process and theoretical analysis, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 5507–5513, <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09055-8>.
- [39] S.K. Guin, R. Phatak, J.S. Pillai, A. Sarkar, S.K. Aggarwal, A mechanistic study on the effect of surface protecting agent on electrocrystallization of silver nanoparticles, *RSC Adv.* 104 (2014) 59927–59935, <https://doi.org/10.1039/C4RA12877J>.
- [40] A.A.A. Arcos, M. Miranda-Hernández, Electrochemical formation of silver nanoparticles and nanoclusters on multiwall carbon nanotube electrode films, *IntechOpen* (2018), <https://doi.org/10.5772/intechopen.74056>.
- [41] Z. Cheng, Z. Li, X. Luo, H. Shi, C. Luo, Z. Liu, F. Nan, Enhanced second harmonic generation by double plasmon resonances in mesoscale flower-like silver particles, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 011901, <https://doi.org/10.1063/1.5079241>.
- [42] S. Bialozor, A. Kupniewska, Conducting polymers electrodeposited on active metals, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 132 (1982) 277–289, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.09.002>.
- [43] A. Romaine, M. Crozet, N. Mary, B. Normand, M. Chassagne, F. Dufour, Importance of the surface and environmental conditions on the corrosion behavior of brass, steel and brass coated steel wires and brass coated steel cords, *Corros. Sci.* 177 (2020) 108966, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108966>.
- [44] A. Mallik, B.C. Ray, Implication of low temperature and sonication on electrocrystallization mechanism of Cu thin films. A kinetics and structural correlation, *Materials Research* 16 (2013) 539–545, <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000009>.
- [45] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2559–2574, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00353-4).
- [46] A. Milchev, B. Scharifker, G. Hills, A potentiostatic study of the electrochemical nucleation of silver on vitreous carbon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 132 (1982) 277–289, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)85025-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)85025-0).
- [47] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879–889, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9).
- [48] Y. Zhang, M. Zhang, Q. Wei, Y. Gao, L. Guo, X. Zhang, Latent fingermarks enhancement in deep eutectic solvent by co-electrodepositing silver and copper particles on metallic substrates, *Electrochim. Acta* 211 (2016) 437–444, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.200>.
- [49] C. Yuan, M. Li, M. Wang, H. Cao, T. Lin, A critical review of fundamentals and applications of electrochemical development and imaging of latent fingerprints, *Electrochim. Acta* 390 (2021) 138798, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138798>.
- [50] K.M. Yao, M. Xu, X.Z. Huang, D.C. Mo, S.S. Lyu, *J. Electroanal. Chem.* 941 (2023) 117526, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117526>.
- [51] S. Cadd, M. Islam, P. Manson, S. Bleay, Fingerprint composition and aging: a literature review, *Sci. Justice* 55 (4) (2015) 219–238, <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.02.004>.
- [52] A. Girod, R. Ramotowski, C. Weyermann, Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review, *Forensic Sci. Int.* 223 (2012) 10–24, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.05.018>.
- [53] J.W. Bond, The thermodynamics of latent fingerprint corrosion of metal elements and alloys, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 1344–1352, <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00860.x>.
- [54] G. Wightman, F. Emery, C. Austin, I. Anderson, L. Marcus, G. Arju, C. Steven, The interaction of fingerprint deposits on metal surfaces and potential ways for visualization, *Forensic Sci. Int.* 249 (2015) 241–254, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.01.035>.
- [55] M. Pitera, V.G. Sears, S.M. Bleay, S. Park, Fingerprint visualization on metal surfaces: an initial investigation of the influence of surface condition on process effectiveness, *Sci. Justice* 58 (2018) 372–383, <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.05.005>.
- [56] J.J. Hostýnek, Corrosion chemistry of copper: formation of potentially skin-diffusible compounds, *Exog. Dermatol.* 3 (2004) 263–269, <https://doi.org/10.1159/000091906>.
- [57] S. Kaniyankandy, J. Nuwad, C. Thinhahan, G.K. Dey, C.G.S. Pillai, Electrodeposition of silver nanodendrites, *Nanotechnology* 18 (2007) 125610, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/12/125610>.
- [58] L. Avramović, E.R. Ivanović, V.M. Maksimović, M.M. Pavlović, M. Vuković, J. S. Stevanović, N.D. Nikolić, Correlation between crystal structure and morphology of potentiostatically electrodeposited silver dendritic nanostructures, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28 (2018) 1903–1912, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64835-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64835-6).
- [59] J.F. Lemineur, J.M. Noël, C. Combella, F. Kanoufi, Optical monitoring of the electrochemical nucleation and growth of silver nanoparticles on electrode: from single to ensemble nanoparticles inspection, *J. Electroanal. Chem.* 872 (2020) 114043, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114043>.
- [60] H.L. Bandey, Fingerprint Development and Imaging newsletter: The powders Process, Police Scientific Development Branch, Home Office, Sandridge, UK, 2004.
- [61] C. Wang, J. Zhou, L. Lulu, Q. Song, Rapid visualization of latent fingerprints with color-tunable solid fluorescent carbon dots, *Part. Part. Syst. Charact.* 35 (3) (2018) 1700387, <https://doi.org/10.1002/ppsc.201700387>.
- [62] IFRG, International fingerprint research group - guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques, *J. Forensic Identif.* 64 (2) (2014) 174–200.
- [63] S. Bleay, V. Sears, R. Downham, H. Bandey, A. Gibson, V. Bowman, L. Fitzgerald, T. Ciukasz, J. Ramadani, C. Selway, *Fingerprint Source Book*, 2nd ed., Home Office Centre for Applied Science and Technology, 2017.
- [64] J. Xu, Z. Zhang, X. Zheng, J.W. Bond, A modified electrostatic adsorption apparatus for latent fingerprint development on unfired cartridge cases, *J. Forensic Sci.* 62 (2017) 776, <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13344>.
- [65] P. Watson, R.J. Prance, S.T. Beardsmore-Rust, H. Prance, Imaging electrostatic fingerprints with implications for a forensic timeline, *Forensic Sci. Int.* 209 (2011) e41, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.02.024>.
- [66] J.L. Coulston, V. Sears, S. Bleay, A.R. Hillman, Dynamics and mechanism of the physical developer process for visualization of latent fingerprints on paper, *Forensic Sci. Int.* 333 (2022) 111195, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111195>.
- [67] A. Thomas-Wilson, Z.Y. Guo, R. Luck, L.J. Hussey, M. Harmsworth, J.L. Coulston, A.R. Hillman, V.G. Sears, Replacing Synerponic® N in the Physical Developer fingerprint visualisation process: reformulation, *Forensic Sci. Int.* 323 (2021) 110786, <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110786>.


Cite this: *RSC Adv.*, 2024, **14**, 22504

Dansyl fluorophore functionalized hierarchically structured mesoporous silica nanoparticles as novel latent fingerprint development agents†

Lais F. A. M. Oliveira,^a Lais V. A. T. da Silva,^a Artur F. Sonsin,^a Meclycia S. Alves,^a Cristiane V. Costa,^a Jeane C. S. Melo,^a Nicholas Ross,^b Paul T. Wady,^c Thomas Zinn,^c Ticiano G. do Nascimento,^a Eduardo J. S. Fonseca,^a Alexandro M. L. de Assis,^{ade} A. Robert Hillman^{*b} and Adriana S. Ribeiro^{ida}

A nanostructured hybrid material based on mesoporous silica nanoparticles (MCM-41) functionalized with chitosan and a fluorescent dye (dansylglycine), designated MCM-41@Ch@DnsGly, was synthesized and characterized with a view to its application for the visualization of latent fingerprints. These nanoparticles were applied as latent fingerprint developers for marks on surfaces of diverse chemical composition, topography, optical characteristics, and spatially variant nature, typical of forensically challenging evidence. For quality assessment of the enhanced fingermarks, the developed images were analyzed holistically using the UK Home Office scale, forensic protocols and, in terms of their constituent features (minutiae), using forensic software. Across a substantive collection of marks deposited on chemically diverse surfaces and subject to complex environmental and temporal histories, 94% of the enhanced images presented sufficient minutiae for comparison with model dactyloscopy images. This novel nanomaterial presents enhanced performance with significant promise for superior exploitation by forensic practitioners in the acquisition and analysis of crime scene evidence.

Received 25th April 2024
Accepted 4th July 2024

DOI: 10.1039/d4ra03074e

rsc.li/rsc-advances

Introduction

The papillary ridge patterns present on the tips of human fingers, which remain topologically unchanged during (and beyond) the life of an individual, provide the primary method of personal identification in criminal investigations. Thus, from the moment that the surface of an object is touched by a finger, sweat and oily substances can be transferred and deposited onto the surface, resulting in the formation of a fingerprint.^{1–3} Nevertheless, fingerprints (strictly, fingermarks) that are recovered at crime scenes are frequently non-visible (latent) and thus require the use of physicochemical development techniques to enhance their visibility to the naked eye and make them interpretable for forensic purposes.⁴ Conventional fingerprint

development approaches include optical, physical, and chemical processes, involving chemical reaction or interaction between the developing agent (commonly a colored or fluorescent reagent) and component(s) of the fingerprint residue. A wide range of chemical agents, based on simple powders (metal or metal oxide), cyanoacrylate fuming, silver nitrate, ninhydrin, and small particle reagent (SPR) is commercially available. These offer simplicity of application, ease of operation and efficiency,^{3,5,6} but with limits to the circumstances in which they can recover latent fingerprints of adequate quality for forensic identification.

Recently, innovative methodologies based on mass spectrometry,⁷ spectroscopy,⁸ electrochemistry,^{9–17} and nanoparticles^{18–20} have enhanced the performance of latent fingerprint development.²¹ These reagents and technologies hold the promise of efficient development of latent fingerprints with improved contrast, sensitivity, and selectivity, as well as low reagent toxicity.^{11,22} Amongst these, the facility to tune nanomaterial characteristics motivates further improvements in sensitivity and selectivity for visualizing both fresh and aged latent fingerprints.^{20–28}

Mesoporous silica nanoparticles (MSNs) have attracted special attention following discovery of a new family of molecular sieves designated M41S; this includes MCM-41, MCM-48 and SBA-15. They are highly attractive as drug carriers, and

^aFederal University of Alagoas, Campus A. C. Simões, 57072-970, Maceió, AL, Brazil. E-mail: aribeiro@qui.ufal.br

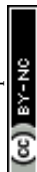
^bDepartment of Chemistry, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, UK. E-mail: arh7@leicester.ac.uk

^cDiamond Light Source, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot OX11 0DE, UK

^{ade}Technical and Scientific Section of Alagoas, Federal Police, 57025-080, Maceió, AL, Brazil

^{*}National Institute of Criminalistics, Federal Police, 70610-902, Brasília-DF, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: XRD and SAXS results, images of developed fingerprints. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra03074e>



for diagnostics, catalysis, separation and sensing,^{29–31} as a consequence of their unique combination of attributes. These include controlled particle size, porosity (pore size ranging from 2–10 nm), morphology (2D-hexagonal and 3D-cubic structures), high specific surface area, high chemical stability, and ease of surface functionalization. Here we exploit these desirable characteristics – notably high surface area and surface modification – for the case of MCM-41 to enhance the interaction between the development reagent and fingerprint residue.

Notwithstanding the above attractive attributes, MSNs still have shortcomings, since it is difficult to achieve monodisperse particles of controllable size. This is because the surface of the MSNs contains a large number of hydroxyl groups and presents a high energy surface, making them prone to agglomeration and difficult to re-disperse. Modification of the nanoparticles is a convenient way to reduce their surface energy and facilitate their dispersion.³² Polymers are the preferred materials for this purpose, since they offer structural diversity and a range of chemical functionalities. Consequently, significant effort has been invested in fabricating versatile MSN surfaces by coating them with polymers such as alginate, chitosan, polyethylene glycol (PEG), and Pluronic P123.^{30,31,33}

The strategy we pursue here employs chitosan as the MCM-41 derivatizing agent. This choice is based on successful application of chitosan modified nanoparticles in drug delivery systems and gene therapy (in the pharmaceutical area),^{32,34,35} and for stabilization of food-grade emulsions.³⁶ More recently, forensic application of chitosan modified microparticles has exploited their polycationic nature and ability to bind to fingerprint lipid residues by both electrostatic and lipophilic interactions.^{37,38} Hejjaji *et al.*³⁷ have prepared chitosan microparticles modified with tripolyphosphate for visualization of latent fingerprints and Vučković *et al.*³⁸ improved the fingerprint development process by adding L-lysine to the system. However, there are few studies employing chitosan for detection and enhancement of latent fingerprints and, to the best of our knowledge, no reports of the use of hierarchically structured MSNs modified with chitosan (MSN@Ch) for such applications – the strategy here.

We have synthesized and characterized a series of modified chitosan derivatives based on red propolis,³⁹ silver nanoparticles,⁴⁰ polyaniline/clay composites^{41,42} and dansyl fluorophores^{43,44} as materials for exploitation in pharmaceutical, biological, electrochromic device and fluorescence sensing applications. Amongst these, dansyl derivatives aroused considerable interest as materials for latent fingerprint development,^{45,46} since they exhibit intense absorption bands in the near UV region and strong fluorescence in the visible region with high emission quantum yields; the synthetic versatility of the sulfonyl group is an additional attraction.⁴⁷ Our materials fabrication strategy also recognizes the common requirement of fluorescent small organic molecules (typified by dansyl derivatives) to be incorporated into another matrix to address their low biocompatibility, low water solubility, and toxicity.^{5,20,48}

In previous work on the visualization of latent fingerprints,⁴⁵ we have made use of the dansylglycine fluorophore, delivered *via* the vehicle of electrospun fluorescent polycaprolactone

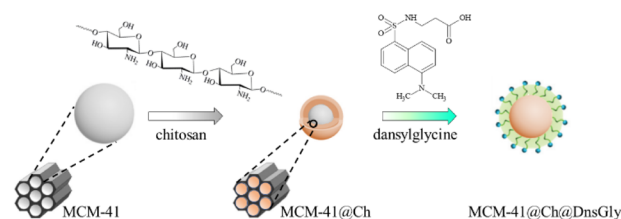
(PCL)/dansylglycine nanofibers. The present work delivering the same fluorophore, but *via* MCM-41@chitosan@dansylglycine nanoparticles, offers two significant practical advantages. First, the nanofiber approach requires a laboratory infrastructure (including a fume hood for safety reasons, and a high potential source (~20–30 kV)), while the nanoparticles require no such facilities and can thus be applied at a crime scene. Second, the effectiveness of the nanofiber material was found to be restricted to latent fingerprints on metallic surfaces (typified by knife blades and bullet cartridge cases) while the MCM-41-based nanoparticles are effective on a wider range of surfaces, illustrated here by glass, plastic, cartridge cases, and polymer banknotes.

The overarching aim of the present study is a versatile and effective latent fingerprint visualization material based on MSNs, chitosan and dansyl derivatives. The strategy for accomplishing this (shown in Scheme 1) builds on and extends previous knowledge on the synthesis of chitosan-based dansyl materials.^{43,44} Specific objectives en route to this are (i) structural characterization of MCM-41@Ch@DnsGly (DnsGly = dansylglycine) nanoparticles; (ii) fluorescence characteristics of the dansyl-functionalized NPs; (iii) exploitation of the NP fluorescence characteristics in the visualization of latent fingerprints on metal, polymer (simplistically, “plastic”) and glass substrates; and (iv) a means of evaluating the quality of developed images based on a forensic protocol for fingerprint examinations including observation at whole mark (first level, pattern type) and individual features (second level, minutiae, detail).

Results and discussion

Structural characterization

The FTIR spectrum of MCM-41 (see Fig. 1) shows a band at 3446 cm^{−1} ascribed to the hydroxyl functionality within adsorbed water molecules and surface silanols (Si–OH).⁴⁹ There are also absorption peaks arising from asymmetric (1244 cm^{−1}, 1068 cm^{−1}) and symmetric (968 cm^{−1}) Si–O–Si vibrations. The band at 1630 cm^{−1} is attributed to the vibration of adsorbed H₂O^{29,50,51} and the band at 803 cm^{−1} corresponds to the asymmetric vibration of Si–OH associated with the formation of the condensed silica structure.^{29,52,53} In the MCM-41@Ch spectrum, the absorption bands at *ca.* 3130 cm^{−1} and 1549 cm^{−1} are characteristic of stretching and bending vibrations of the –NH₂



Scheme 1 Modification of the MCM-41 NPs with chitosan, followed by surface modification of MCM-41@Ch with DnsGly through interaction between the hydroxyl groups of chitosan and carboxylic acid groups of dansylglycine (see Scheme S1, ESI†).



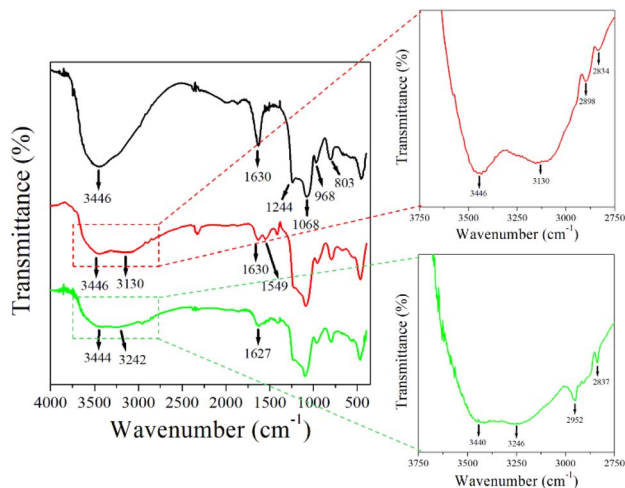


Fig. 1 FTIR spectra for MCM-41 (—), MCM-41@Ch (—) and MCM-41@Ch@DnsGly (—). See main text for commentary on marked features.

group^{42,44,50} related to chitosan (and/or APTES). The absorption band at 1630 cm^{-1} is attributed to the stretching mode of the $\text{C}=\text{O}$ carbonyl group within the *N*-acetyl units (the degree of deacetylation of chitosan is $\sim 85\%$ ⁴⁴). The bands around 2870 cm^{-1} corresponding to the $\text{C}-\text{H}$ stretching mode in chitosan, and the absorption bands at 1151 cm^{-1} (anti-symmetric stretching of $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bridge) and 1070 cm^{-1} (skeletal vibration involving the $\text{C}-\text{O}$ stretching) characteristic of its saccharide structure are overlapped by bands associated with MCM-41 that are also present in this region.

The MCM-41@Ch@DnsGly absorption spectra present a similar feature to that observed in the MCM-41@Ch spectrum. The absorption bands attributed to the $-\text{OH}$ and $-\text{NH}_2$ stretching vibrations are broader, suggesting the formation of hydrogen bonds between the chitosan and dansylglycine moieties.⁵⁴ However, the bands related to the DnsGly are not clear due to the prevalence of MCM-41@Ch with respect to the amount of the DnsGly (5%) in the sample.

XRD data for MCM-41, MCM-41@Ch and MCM-41@Ch@DnsGly (see Fig. S1a, ESI†) are very similar in the region $2\theta > 10^\circ$. The broad feature seen in each case indicates that the dansylglycine-chitosan-modified and unmodified NPs are amorphous. For $2\theta < 10^\circ$, the responses for the modified MCM-41 nanoparticles are distinctly different to that for the unmodified material. For greater insight into this, we turn to SAXS data, in which MCM-41 exhibited one well-resolved peak and other two broad peaks, indexed as (100), (110) and (200) reflections, respectively, corresponding to an ordered 2D hexagonal system. The scattering intensities of MCM-41, MCM-41@Ch and MCM-41@Ch@DnsGly are reported as a function of the scattering vector Q (Fig. S1b, ESI†). The SAXS peaks of MCM-41 show an intense (100) peak at $0.19\text{ \AA}^{-1}$, and two low intensity reflections at $0.29\text{ \AA}^{-1}$ and $0.36\text{ \AA}^{-1}$ that are characteristic of hexagonal structures, consistent with values reported in the literature.^{55,56} After modification with chitosan, the ordered structure of nanocomposites was changed, since the SAXS

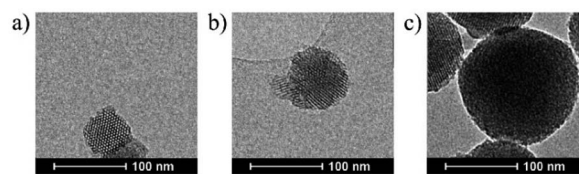


Fig. 2 Representative TEM images of (a) MCM-41, (b) MCM-41@Ch and (c) MCM-41@Ch@DnsGly.

analysis revealed a shift and an apparent decrease in intensity of the (100) diffraction peaks for MCM-41@chitosan and MCM-41@chitosan@DnsGly, besides the disappearance of the (110) and (200) reflection peaks. This structural disorder may be explained by the partial filling of the MCM-41 pores with the chitosan.

The morphologies and microstructures of the as-prepared and modified MCM-41 NPs were determined using TEM (see Fig. 2). The TEM image of the as-prepared MCM-41 (Fig. 2a) shows a highly ordered mesoporous network with a hexagonal array. After functionalization with chitosan, it is possible to observe in the MCM-41@Ch NPs TEM image (Fig. 2b) a slight modification in the ordered pattern of MCM-41, suggesting that chitosan may have partially filled the mesoporous channels of the MCM-41. Further, it is possible to observe in Fig. 2c that the dansylglycine entirely covers the MCM-41@Ch NPs.

The TEM images of unmodified MCM-41 and the surface modified nanoparticles (MCM-41@Ch and MCM-41@Ch@DnsGly) show spherical shapes, with average particle size (diameter) of 68, 82 and 113 nm, respectively (see Fig. 3).

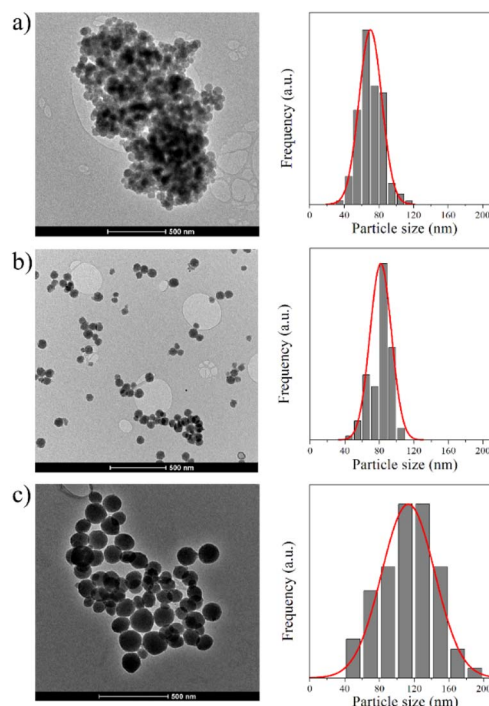


Fig. 3 TEM images of (a) MCM-41, (b) MCM-41@Ch and (c) MCM-41@Ch@DnsGly and their particle size distribution histograms.



The size of Ch and Ch@DnsGly modified MCM-41 NPs was larger than unmodified MCM-41 NPs and they did not vary considerably as shown by the size distribution histograms (Fig. 3). While bearing in mind the nature of the TEM sample preparation (deposition on a grid), we find no evidence for significant agglomeration of particles after surface modification.

Fluorescence properties of the NPs

The solid-state photoluminescence (PL) spectra of MCM-41, MCM-41@Ch, and MCM-41@Ch@DnsGly NPs and of DnsGly are shown in Fig. 4a. It is well known that dansyl derivatives are fluorescent, showing greenish to yellow light emission in the range of 500–550 nm for the fluorophores dissolved in organic solvents such as CH_2Cl_2 and CH_3CN .^{43,45} Anchoring DnsGly on the MCM-41@Ch surface causes a slight bathochromic shift in the emission wavelength of the MCM-41@Ch@DnsGly NPs ($\lambda_{\text{em}} = 515$ nm) and broadening of the emission band, as compared to pristine DnsGly ($\lambda_{\text{em}} = 500$ nm). This is attributed to hydrogen bonding between the carbonyl group of chitosan and the carboxylic acid of the DnsGly. The PL intensity is higher for the MCM-41@Ch@DnsGly NPs than for the pristine dansylglycine, since the NP is covered by dansylglycine moieties, increasing its fluorescence.

The fluorescence behaviour of the MCM-41@Ch@DnsGly NPs as a function of excitation wavelength (λ_{ex}) is shown in Fig. 4b. $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm, independent of λ_{ex} , but the PL intensity is

maximum when $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm. This implication of this characteristic in the forensic context is discussed in the next section, with regard to optimizing optical contrast between the developed fingerprint and substrate, and minimizing background fluorescence from the substrate (particularly in the cases of plastic and paper).

Development of latent fingerprints

Latent fingerprints present on different substrates (glass, plastic, stainless steel and unfired brass cartridge cases) were developed by using the MCM-41@Ch@DnsGly NPs and visualized under UV light (365 nm). Bright fluorescent images of the developed fingerprints could be clearly seen under illumination by visible (Fig. 5b) or UV (Fig. 5c–f) light.

Among the variables that can affect the quality of developed fingerprint images, the residue age and composition are of primary forensic significance, since most conventional methods involve physical or chemical interaction between the developing agent and one or more components of the fingerprint residue. Evaporation from the mark of water and the residual mixture of organic and inorganic compounds ultimately results in accumulation of the less volatile components into a waxy layer.^{57–59} With some variation according to the environment (notably temperature and humidity), the most significant compositional changes occur within the first few days. The outcome is that the fingerprint ridges become thinner and extent of fine detail diminishes; essentially the fidelity of the available image degrades. Thus, visualization of aged latent fingerprints based on adhesion/interaction of the developing agent with the sweat and sebaceous residues can become challenging for conventional materials.⁵⁹

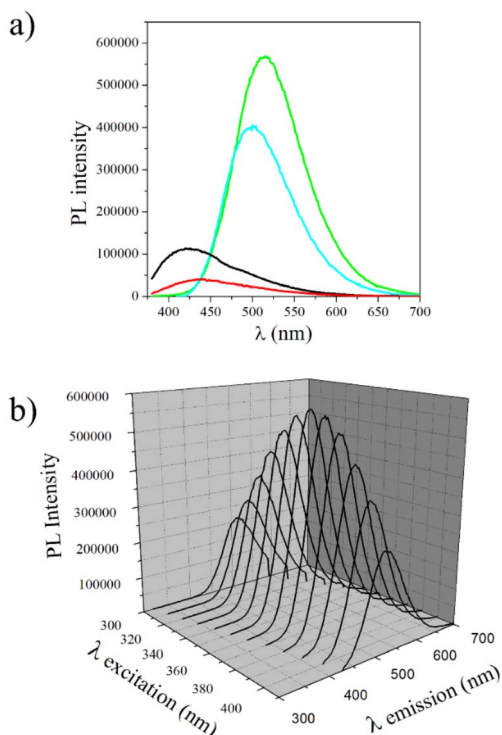


Fig. 4 Fluorescence spectra for (a) MCM-41 (—), MCM-41@Ch (—), DnsGly (—), and MCM-41@Ch@DnsGly (—) with $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, and (b) MCM-41@Ch@DnsGly illuminated at different excitation wavelengths (λ_{ex}).

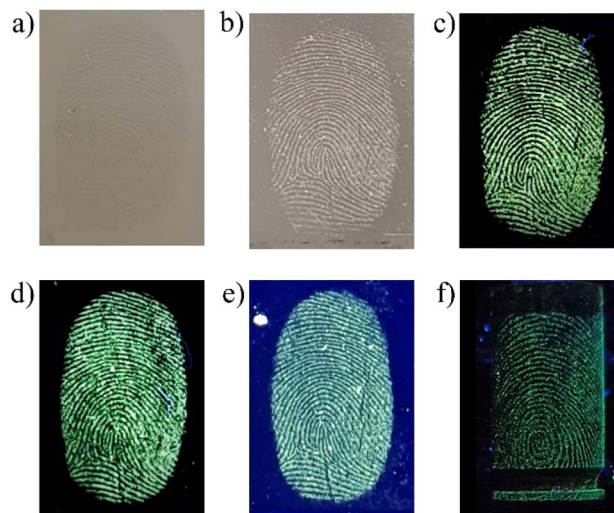


Fig. 5 Representative images of latent fingerprints on stainless steel illuminated by and viewed under visible light (a) before development and (b) after development with MCM-41@Ch@DnsGly NPs. Corresponding images generated by illumination with UV light ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) by MCM-41@Ch@DnsGly NP development on (c) stainless steel, (d) glass, (e) plastic and (f) unfired brass cartridge case substrates.

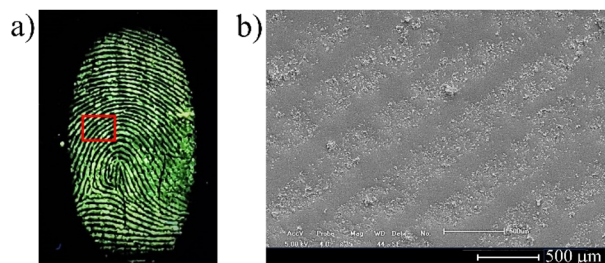


Fig. 6 Representative image of (a) 30 day old fingerprint on stainless steel developed by applying MCM-41@Ch@DnsGly NPs together with (b) SEM image showing the NPs (clusters) preferentially deposited on the fingerprint ridges.

Additionally, dansyl derivatives are known as fluorescent probes for determination of certain human proteins, free amino acids, and biologically generated halogenated compounds,^{60,61} making this class of fluorophores able to effectively interact with the fingerprint residue.⁴⁵ As shown in Fig. 6, delivery to the surface by the NPs of a high population of fluorophores, combined with their high PL intensity offers the potential to overcome this ageing effect. From SEM analysis it was possible to observe that the MCM-41@Ch@DnsGly NPs bind preferentially to latent fingerprint ridges, allowing the enhancement of latent fingerprints with high contrast images and clear visualization of fingerprint patterns, even on aged (30 days) fingerprinted surfaces, Fig. 6 (see also Fig. S2, ESI†).

Fingerprint detection and enhancement is commonly performed using excitation from a suitable forensic light source, with direct image capture onto a high sensitivity charge-coupled device camera. For luminescent marks, a suitable barrier filter is required to block the reflected excitation light and selectively transmit the developed fingerprint emission; use of filters spanning a wide spectral range permits optimization of image contrast.⁶² The developed fingerprints were illuminated with light in the wavelength range from 365 to 640 nm and observed *via* filters of longer wavelength than the excitation light (since emission is at longer wavelengths than absorption). Observations using all available illumination sources and viewing filters were analyzed to yield the optimum illumination/filter

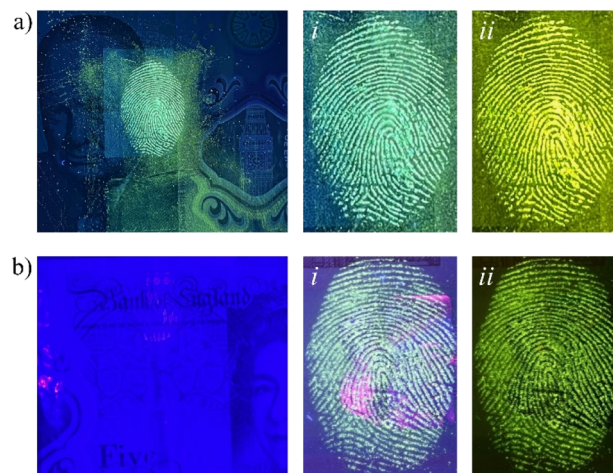


Fig. 8 Fingerprint developed using MCM-41@Ch@DnsGly NPs on a £5 banknote: (a) back security feature illuminated at 365 nm and viewed with no filter (i) and 510 nm filter (ii) (b) holographic foil illuminated at 365 nm and viewed with no filter (i) and a 510 nm filter (ii).

combination (see Fig. S3, ESI†). Representative data are shown in Fig. 7 for a fingerprint on glass visualized with MCM-41@Ch@DnsGly NPs, illuminated at 365 nm (see Fig. 5) and viewed using filters from 435 to 624 nm.

One of the main applications for multispectral imaging and monochromatic illumination is for improvement of developed fingerprints on surfaces presenting topographically, optically, and chemically complex backgrounds. The patterned and/or multicolored backgrounds used as security features on banknotes are a prime example. As an example, UK banknotes show fluorescent patterns, microprinting, transparent areas, holographic foil and raised sections, all of which contribute to the challenge of visualising latent fingerprints. The capability of MCM-41@Ch@DnsGly NPs to generate strong enhancement of latent fingerprints selectively contrasted against background interference in these areas is illustrated in Fig. 8. The only substantive limitation is associated with the holographic foil, from which reflectance results in some glare; this could be overcome by the correct application of viewing filters.

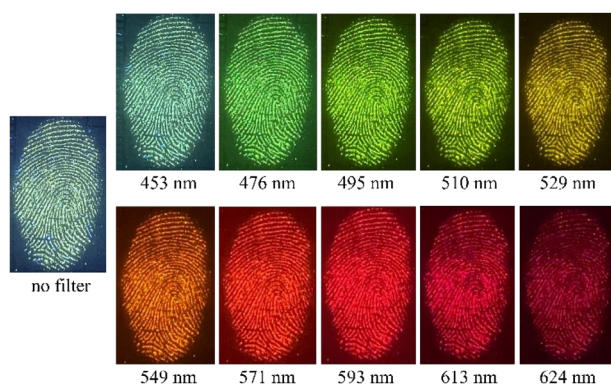


Fig. 7 Images for a fingerprint deposited on glass, enhanced with MCM-41@Ch@DnsGly NPs, illuminated at 365 nm and viewed with different filters (as indicated).

Image analysis

Quality assessment tools for developed fingerprint images are important to attest the effectiveness of the material and/or methodology proposed. These include grading schemes,⁶³ forensic protocols^{1,64} and forensic software for fingerprint recognition and analysis, and provide a link between research and practitioner environments. An individual can be identified through matching the stored fingerprints in a database with the image of its developed fingerprint. Usually, the whole pattern of the mark will first be compared to narrow down the search range and then some minutiae, if available, will be analyzed to complete the identification. This is a convenient process since powerful computer and information analysis techniques are present at most forensic laboratories.



The efficacy of the fluorescent NPs in the latent fingerprint enhancement was evaluated by the analysis of the images of all samples of developed fingerprints, including the different donors (1 male and 4 female), surfaces (stainless steel, glass, plastic, unfired brass cartridge cases and banknotes) and ages of the fingerprint residue (fresh, 1, 7, 15 and 30 days), by using the UK Home Office scale and a forensic software that enables the identification of the main details of the fingerprint, such as characteristic minutiae and pores. A total of 66 images were graded according to the UK Home Office five-point scale running from 0 (no development) to 4 (full development), depending upon the quantity of clear ridge detail taking into account the continuous ridge flow (see Table S1, ESI†).^{1,63,64} Although this scale is designed for research rather than legal application, it is broadly accepted that images of grades 3 and 4 would provide unequivocal identification.⁶³ In the present study, 94% of the samples satisfied this “whole image” based criterion.

Moving to the details of the friction ridge skin features, these can be classified into three levels: level 1 provides the pattern information (arches, loops, whorls) of the fingerprint; level 2 describes the minutiae, including core, bifurcation, delta, bridge, enclosure, termination, island, short ridge, and hook;

and level 3 refers to ridge shape, and the number and location of sweat pores.⁶⁵ With suitable magnification and image analysis using the forensic software, levels 1, 2 and 3 detail could be easily observed in the MCM-41@Ch@DnsGly NP enhanced latent fingerprints (see Fig. 9).

From the forensic software analysis in representative images, it was possible to identify between 14–38 minutiae, depending on the surface on which the fingerprint was present (see Fig. 9 and S4, ESI†). Flat surfaces, such as stainless steel plates (38 minutiae), glass (24 minutiae), plastic (30 minutiae) and banknotes (37 minutiae) allow the interpretation of the whole image by the software to find a great number of minutiae, whilst the cylindrical surface of the cartridge case makes image analysis more difficult, as commonly observed in forensic practice. This is particularly true for the minutiae present at the edges, since the software analyses a two dimensional image registered from a three dimension object and is thus vulnerable to distortion. Even so, at least 14 minutiae could be found in the analysis of the developed fingerprints on cartridge cases by the forensic software. We conclude that combination of visual inspection (Home Office grading system) and image treatment using forensic software is a powerful means of identifying ridge patterns, fingerprint class distinction and minutiae of the MCM-41@Ch@DnsGly NP developed fingerprints. These twin approaches address issues of quantity and quality (94% at grade 3 or 4; and >24 minutiae) that satisfy criteria for safe and robust forensic comparison examination with reference dactyloscopy images to provide unambiguous identification of an individual.

Conclusions

A fluorescent nanoparticle based on hierarchical MCM-41@Ch@DnsGly hybrid structure was synthesized, characterized and applied as a latent fingerprint developer. Due to the small size and functionalization of MCM-41 with chitosan and dansylglycine, the so produced nanoparticle presented fluorescence properties, and strong interaction with specific components (e.g., amino acids, fatty acids) of the fingerprint residue, which provided high adhesion of the nanoparticles, even for aged fingerprints. The fluorescence characteristics of the hybrid material were exploited for the development of latent fingerprints on different surfaces, including metal, plastic and glass. From a pseudo-operational perspective, this material has been successfully applied for visualization of latent fingerprints on polymer banknotes with complex background (holographic markers, color and textures).

Nanostructured MCM-41@chitosan@dansylglycine particles have been demonstrated to provide high quality images of latent fingerprints for substrates with spatially varying topography, composition and colour; the portfolio of holographic and other security features on polymer banknotes exemplifies the point. The fundamental capability, and the ability to realize it without laboratory facilities (*i.e.* at a crime scene), represents a substantive advance over the performance of other dansylglycine materials, such as the electrospun PCL/dansylglycine nanofibers described previously in ref. 45.

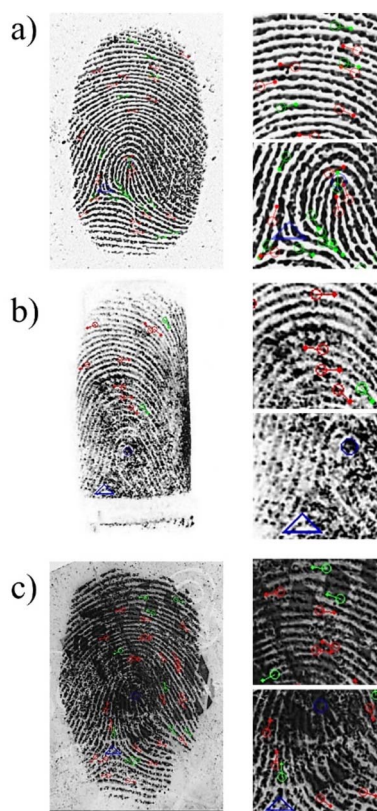
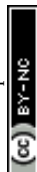


Fig. 9 Representative binarized (B&W) images of developed latent fingerprints on (a) stainless steel, (b) unfired brass cartridge case and (c) UK banknote. In each row, the left hand image shows the whole mark with level 1, 2 and 3 details identified: ridge ending (red), bifurcation (green), delta (blue triangle) and core (blue circle). Images in the right hand column show magnified sections of the mark, similarly annotated using the forensic software.



Developed image quality has been assessed by the UK Home Office grading scheme: 94% of the nanoparticle enhanced images were grade 3 or 4 (carrying the expectation of a successful identification). The smaller features (second and third level detail) whose unique spatial relationship is the basis of identification of an individual, were readily recognized using forensic software. The experimental evidence unequivocally shows that MCM-41@Ch@DnsGly NPs allow the acquisition of images of identification standard; the protocol generating such images is straightforward, rapid, reliable and consistent with the legal identification of an individual (including ethical compliance). Preliminary application in the forensic environment indicates that this concept offers substantive near term future promise for latent fingerprint development and identification in forensic investigations.

Experimental section

Materials

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99%), *N*-cetyl-*N,N,N* trimethyl ammonium bromide (CTAB), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 99%), dansylglycine (DnsGly), anhydrous acetonitrile (CH₃CN, 99.8%), absolute ethanol, anhydrous chloroform (CHCl₃, ≥ 99%), glacial acetic acid (HAc, 99.7%) and ammonium hydroxide (NH₄OH, 25–28 wt%) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Chitosan (deacetylation degree 85%; Mw 100 000–300 000) was provided by Acros Organics. All reagents were used as received.

Synthesis of mesoporous silica nanoparticles MCM-41

MCM-41 samples were prepared by a CTAB-templated co-condensation method,²⁹ adapted from the procedure described by Basumatary *et al.*⁴⁹ First, deionized H₂O (500 mL) was heated at 50 °C, then NH₄OH (26.4 mL, 28.7 wt%) was added to adjust the pH to ~11, followed by the addition of CTAB (0.56 g). The solution was stirred for 15 min for complete homogenization. After that, TEOS (2.9 mL) was added dropwise under magnetic stirring and the mixture was left for 2 hours at 50 °C. The resulting sample was centrifuged at 8000 rpm for 5 min and washed twice with ultrapure H₂O and ethanol until neutral pH, and finally dried at 80 °C overnight. To remove the CTAB template, the resulting material was calcined under atmospheric conditions at 550 °C for 4 hours at a heating rate of 5 °C min⁻¹.

Functionalization of MCM-41 with chitosan

Modification of the MCM-41 surface with chitosan was performed according to the procedure reported by Gan *et al.*⁵² A 1% chitosan solution was prepared by dissolving chitosan (0.5 g) in 50 mL of aqueous 5% HAc solution, under vigorous magnetic stirring for 24 hours. Then, MCM-41 (0.1 g) was added to 10 mL of ethanol and kept in an ultrasonic bath for 1 hour. After this time, the solution was left under vigorous stirring and the pH was adjusted to 3.5–4.5 with HAc, then 0.1 mL of APTES was added to the mixture and the stirring was maintained for 3 hours. The previously prepared 1% chitosan solution (20 mL) was added to

the reaction mixture and left for 24 hours under stirring at room temperature (25 °C). In the next step the solution was centrifuged at 8000 rpm for 5 minutes, washed twice with deionized water and then dried under reduced pressure.

Functionalization of MCM-41@Ch with dansylglycine

A solution of DnsGly (5.0 mg) in dry CH₃CN (5.0 mL) was added to MCM-41@Ch (100 mg). The mixture was maintained under magnetic stirring at 100 rpm for 24 hours, then centrifuged for 3 minutes at 5000 rpm. The reaction product was washed with CHCl₃ until the supernatant did not exhibit fluorescence, then dried at room temperature for 24 h.

Characterization

FTIR spectra were recorded using a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer. The morphology of the samples was assessed by scanning electron microscopy (SEM) (Superscan SSX-550; Shimadzu). High-resolution X-ray diffraction (XRD) patterns of powdered samples were recorded on a Shimadzu XRD-6000 X-ray diffractometer using Cu K α radiation (λ = 1.79 Å). Small angle X-ray scattering (SAXS) results were generated using the Diamond Light Source DL-SAXS lab SAXS instrument, using the Genix3D Molybdenum Micro-Source producing 17.4 keV photons. Signals were detected using an Eiger R 1M (SAXS) (75 micron) detector. Powder samples were sealed in Kapton disks with Scotch Magic Tape and sealed in the sample holder with 15 mm × 6 mm × 0.75 mm spacing. Samples were held 808.15 mm from the beam and distance was confirmed using silver behenate (AgBeh) as the calibrant. Measurements were made with a 1.4 mm slit opening and were measured for 2.5 hours. Data was processed using DAWN according to the procedure described by Filik *et al.*⁶⁶ TEM images were obtained using a transmission electron microscope, with Tecnai Spirit T12 analysis. Nanoparticle average diameters were calculated using ImageJ (NIH, Bethesda, MD) after measuring 100 nanoparticles from each sample. For solid-state fluorescence analysis the powder samples were placed into the solid sample holder accessory of the Fluorolog Horiba Jobin Yvon spectrofluorometer and the fluorescence emission spectra were recorded by front-face (30°) detection.

Fingerprint collection and development process

Prior to fingerprint collection, donors (4 female and 1 male) washed their hands with soap and dried them with paper towel. Then, they rubbed their fingers over the oily parts of the body like the retroauricular, forehead and nose regions to ensure deposition of a rich and even sebaceous fingerprint. Then, the donors deposited their fingerprints on the substrates (glass slides, stainless steel plates, transparency plastic sheets, unfired cartridge cases and UK bank notes) by contact with the surface for 1–2 seconds with minimal pressure.⁶⁴ Written consent from all participants was obtained prior to the research and it was approved by Brazilian Ethics Committee (Plataforma Brasil, CAAE 42419221.2.0000.5013). The collected fingerprints were stored in a covered box under ambient conditions for further use.



For the development process, MCM-41@ChS@DnsGly NPs were gently spread on the fingermark, then the surface was tilted and carefully tapped to remove unattached particles. This procedure was carried out over a watch glass to collect non-adherent particles. The as-developed fingerprints were photographed with a Nikon D5500 professional camera under visible and UV light sources or a modified Nikon D6 camera with 20.8 million effective pixels and the DCS5 imaging system (Foster & Freeman, Evesham, UK). Fingermarks were illuminated and viewed using a Crime-lite 8X4 MK2 (Foster & Freeman), consisting of 32 high intensity LEDs with illumination at 7 different wavelengths (365–640 nm) and 12 slot-in fluorescence viewing filters ranging from 435 to 624 nm. The images obtained from the developed fingerprints were analyzed by applying forensic protocols, including the UK Home Office grading scale⁶⁴ (at whole image level) and the Griaule® Forensic Fingerprint v.1.1 software, through scientific collaboration with the National Criminalistics Institute of the Federal Police of Brazil (to identify individual minutiae).

Data availability

Data supporting this article have been included as part of the ESI.†

Author contributions

Conceptualization by A. S. R., A. R. H., and T. G. N. Methodology by A. R. H., L. F. A. M. O., M. S. A., N. R., P. T. W., T. Z., and A. M. L. A., Validation by L. F. A. M. O., M. S. A., C. V. C., J. C. S. M., and A. M. L. A. Formal analysis by A. R. H., M. S. A., C. V. C., J. C. S. M., A. M. L. A., and A. S. R. Investigation and data curation by L. F. A. M. O., L. V. A. T. S., A. F. S., M. S. A., C. V. C., J. C. S. M., and P. T. W. Resources by T. G. N., E. J. S. F., and A. S. R., writing – original draft by L. F. A. M. O. Visualization by A. R. H., M. S. A., and A. S. R. Supervision by A. R. H., L. F. A. M. O., T. G. N., E. J. S. F., and A. M. L. A. Writing – review & editing by A. R. H., A. M. L. A., and A. S. R. Project administration and funding acquisition by A. S. R.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

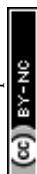
The authors wish to thank the granting authorities FAPEAL (process 60030.0000001635/2022), CNPq and CAPES for financial support. The authors also are grateful to EPSRC as the funder of the Diamond Leeds SAXS Facility (grant no. EP/R042683/1), and National Institute of Criminalistics of the Brazilian Federal Police for technical support.

References

- 1 C. Champod, C. Lennard, P. Margot and M. Stoilovic, *Fingerprints and Other Ridges Skin Impressions*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2nd edn, 2016.
- 2 C. Lennard, *Aust. J. Forensic Sci.*, 2020, **52**, 125.
- 3 M. Wang, M. Li, A. Yu, Y. Zhu, M. Yang and C. Mao, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1606243.
- 4 O. P. Jasuja, P. Kumar and G. Singh, *Sci. Justice*, 2015, **55**, 335.
- 5 G. S. Sodhi and J. Kaur, *Forensic Sci. Int.*, 2001, **120**, 172.
- 6 UK Home Office Centre for Applied Science and Technology CAST, *Fingerprint Visualisation Manual*, The Stationary Office, 1st edn, 2014.
- 7 K. C. O'Neill, P. Hinners and Y. J. Lee, *J. Forensic Sci.*, 2018, **63**, 1854.
- 8 G. Kolhatkar, C. Parisien, A. Ruediger and C. Muehlethaler, *Front. Chem.*, 2019, **7**, 440.
- 9 J. Xu, Z. Zhang, X. Zheng and J. W. Bond, *J. Forensic Sci.*, 2017, **62**, 776.
- 10 C. Yuan, M. Li, M. Wang, H. Cao and T. Lin, *Electrochim. Acta*, 2021, **390**, 138798.
- 11 C. V. Costa, A. M. L. Assis, J. D. Freitas, J. Tonholo and A. S. Ribeiro, *Nano Sel.*, 2020, **1**, 405.
- 12 R. M. Sapstead, N. Corden and A. R. Hillman, *Electrochim. Acta*, 2015, **162**, 119.
- 13 A. L. Beresford and A. R. Hillman, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 483.
- 14 R. M. Brown and A. R. Hillman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 8653.
- 15 R. M. Sapstead (nee Brown), K. S. Ryder, C. Fullarton, M. Skoda, R. M. Dalglish, E. B. Watkins, C. Beebe, R. Barker, A. Glidle and A. R. Hillman, *Faraday Discuss.*, 2013, **164**, 391.
- 16 C. V. Costa, L. I. M. Gama, N. O. Damasceno, A. M. L. Assis, W. M. G. Soares, R. C. Silva, J. Tonholo and A. S. Ribeiro, *Synth. Met.*, 2020, **262**, 116347.
- 17 M. S. Alves, J. C. S. Melo, C. V. Costa, M. Ula, J. D. de Freitas, J. Tonholo, A. R. Hillman, A. M. L. de Assis and A. S. Ribeiro, *Electrochim. Acta*, 2024, **484**, 143925.
- 18 V. Prasad, S. Lukose, P. Agarwal and L. Prasad, *J. Forensic Sci.*, 2020, **65**, 26.
- 19 E. Prabakaran and K. Pillay, *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, **12**, 1856.
- 20 J. Lian, F. Meng, W. Wang and Z. Zhang, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 594864.
- 21 A. M. L. Assis, C. V. Costa, M. S. Alves, J. C. S. Melo, V. R. Oliveira, J. Tonholo, A. R. Hillman and A. S. Ribeiro, *WIREs Forensic Sci.*, 2023, **5**, e1475.
- 22 B. M. F. Costa, D. V. Freitas, F. L. N. Sousa, K. D. Silva, J. M. M. Dias, A. M. L. Assis, A. C. Jesus, A. S. Ribeiro and M. Navarro, *Dyes Pigm.*, 2020, **180**, 108483.
- 23 R. Bahadur, M. K. Kumawat, M. Thakur and R. Srivastava, *J. Lumin.*, 2019, **208**, 428.
- 24 R. Rajan, Y. Zakaria, S. Shamsuddin and N. F. N. Hassan, *Egypt. J. Forensic Sci.*, 2019, **9**, 50.
- 25 W. Huang, X. Li, H. Wang, X. Xu, H. Liu and G. Wang, *Anal. Lett.*, 2015, **48**, 1524.



- 26 S. Zhang, R. Liu, Q. Cui, Y. Yang, Q. Cao, W. Xu and L. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 44134.
- 27 Y. J. Kim, H. S. Jung, J. Lim, S. J. Ryu and J. K. Lee, *Langmuir*, 2016, **32**, 8077.
- 28 H. Zhang, J. You, C. Nie, J. Wang, X. Dong, R. Guan, D. Cao and Q. Chen, *J. Lumin.*, 2019, **215**, 116582.
- 29 L. F. A. M. Oliveira, L. V. A. T. da Silva, T. G. do Nascimento, L. M. de Almeida, R. J. N. Calumby, A. M. Nunes, L. M. T. M. Oliveira and E. J. S. Fonseca, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 2020, **46**, 1199.
- 30 A. Mehmood, H. Ghafar, U. F. Gohar and B. Ahmad, Mesoporous silica nanoparticles: a review, *J. Dev. Drugs*, 2017, **6**, 1000174.
- 31 R. K. Kankala, Y.-H. Han, J. Na, C.-H. Lee, Z. Sun, S.-B. Wang, T. Kimura, Y. S. Ok, Y. Yamauchi, A.-Z. Chen and K. C.-W. Wu, *Adv. Mater.*, 2020, 1907035.
- 32 Q. Li, W. Wang, G. Hu, X. Cui, D. Sun, Z. Jin and K. Zhao, *Molecules*, 2021, **26**, 2490.
- 33 Y. Hu, L. Le, H. Chen, M. Zhuo, X. Yang, D. Zhao, S. Zhung and X. Xiao, *Int. J. Nanomed.*, 2017, **12**, 8411.
- 34 Z. Shakeran, M. Keyhanfar, J. Varshosag and D. S. Sutherland, *Mater. Sci. Eng., C*, 2021, **118**, 111526.
- 35 J.-T. Lin, Z.-K. Liu, Q.-L. Zhu, X.-H. Rong, C.-L. Liang, J. Wang, D. Ma, J. Sun and G. H. Wang, *Colloids Surf., B*, 2017, **155**, 41.
- 36 L. Alison, P. A. Rühls, E. Tervoort, A. Teleki, M. Zanini, L. Isa and A. R. Studart, *Langmuir*, 2016, **32**, 13446.
- 37 E. M. A. Hejjaji, A. M. Smith and G. A. Morris, *Food Hydrocolloids*, 2017, **71**, 290.
- 38 N. Vučković, N. Glodović, Z. Radovanović, D. Janačković and N. Milašinović, *J. Forensic Sci.*, 2021, **66**, 149.
- 39 T. G. do Nascimento, N. M. do Nascimento, A. S. Ribeiro, C. P. de Almeida, J. I. Z. dos Santos, I. D. Basilio-Júnior, F. G. C. Calheiros-Silva, G. M. Lira, P. B. Escodro, I. C. C. M. Porto, V. A. da Silva, C. B. Dornelas, J. S. Sousa and J. D. de Freitas, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2021, **147**, 7837.
- 40 A. P. P. Praxedes, G. D. Weber, S. T. Souza, A. S. Ribeiro, E. J. S. Fonseca and I. N. de Oliveira, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **370**, 25.
- 41 R. C. Silva, M. V. Sarmiento, F. A. R. Nogueira, J. Tonholo, R. J. Mortimer, R. Faez and A. S. Ribeiro, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 14948.
- 42 R. C. Silva, M. V. Sarmiento, R. Faez, R. J. Mortimer and A. S. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2016, **27**, 1847.
- 43 A. J. C. Silva, J. G. Silva Jr, S. Alves Jr, J. Tonholo and A. S. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, **22**, 1808.
- 44 A. P. P. Praxedes, A. J. C. da Silva, R. C. da Silva, R. P. A. Lima, J. Tonholo, A. S. Ribeiro and I. N. de Oliveira, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **376**, 255.
- 45 E. G. Mazzini Júnior, J. D. A. Cantalice, A. M. L. de Assis, J. D. de Freitas, L. M. M. Costa and A. S. Ribeiro, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, **137**, 49804.
- 46 J. B. Friesen, *J. Chem. Educ.*, 2015, **92**, 497.
- 47 A. J. Parola, J. C. Lima, F. Pina, J. Pina, J. S. de Melo, C. Soriano, E. Garcia-España, R. Aucejo and J. Alarcón, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 1200.
- 48 D. S. Bhagat, P. B. Chavan, W. B. Gurnule, S. K. Shejul and I. V. Suryawanshi, *Mater. Today: Proc.*, 2020, **29**, 1223.
- 49 A. K. Basumatary, R. V. Kumar, A. K. Ghoshal and G. Pugazhethi, *J. Membr. Sci.*, 2015, **475**, 521.
- 50 N. Moradpour, S. Sedaghat, P. A. Azar and K. Behzad, *Appl. Organomet. Chem.*, 2021, **35**, e6277.
- 51 S. Elderderi, C. Leman-Loubière, L. Wils, S. Henry, D. Bertrand, H. J. Byrne, I. Chourpa, C. Enguehard-Gueffier, E. Munnier, A. A. Elbashir, L. Boudesocque-Delaye and F. Bonnier, *J. Mol. Liq.*, 2020, **311**, 113361.
- 52 Q. Gan, J. Zhu, Y. Yuan, H. Liu, J. Qian, Y. Li and C. Liu, *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 2056.
- 53 M. K. Amin and J. S. Boateng, *J. Pharm. Sci.*, 2020, **109**, 2271.
- 54 L. Guo, H. Sato, T. Hashimoto and Y. Ozaki, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3897.
- 55 M. A. Sibeko, M. L. Saladino, A. S. Luyt and E. Caponetti, *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**, 3957.
- 56 J. Tovar-Rodriguez, E. Fratini, P. Baglioni, C. Ferrari, J. A. de los Reyes-Heredia, Y. Ramírez-Hernández and I. R. Galindo-Esquivel, *Nanomaterials*, 2023, **13**, 997.
- 57 A. Girod, R. Ramotowski and C. Weyermann, *Forensic Sci. Int.*, 2012, **223**, 10.
- 58 A. Girod and C. Weyermann, *Forensic Sci. Int.*, 2014, **238**, 68.
- 59 S. Cadd, M. Islam, P. Manson and S. Bleay, *Sci. Justice*, 2015, **55**, 219.
- 60 S. Wang, B. G. Vigliarolo, M. A. Chowdhury, J. N. K. Nyarko, D. D. Mousseau and C. P. Phenix, *Bioorg. Chem.*, 2019, **92**, 103194.
- 61 L. C. Bertozzo, M. L. Zeraik and V. F. Ximenes, *Anal. Biochem.*, 2017, **532**, 29.
- 62 D. L. Exline, C. Wallace, C. Roux, C. Lennard, M. P. Nelson and P. J. Treado, *J. Forensic Sci.*, 2003, **48**, 1047–1053.
- 63 H. I. Bandey, *Fingerprint Development and Imaging Newsletter: the Powders Process, Police Scientific Development Branch, Home Office, Sandridge, UK*, 2004.
- 64 V. G. Sears, S. M. Bleay, H. L. Bandey and V. J. Bowman, *Sci. Justice*, 2012, **52**, 145.
- 65 C. Wang, J. Zhou, L. Lulu and Q. Song, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, **35**, 1700387.
- 66 J. Filik, A. W. Ashton, P. C. Y. Chang, P. A. Chater, S. J. Day, M. Drakopoulos, M. W. Gerring, M. L. Hart, O. V. Magdysyuk, S. Michalik, A. Smith, C. C. Tang, N. J. Terrill, M. T. Wharmby and H. Wilhelm, *J. Appl. Crystallogr.*, 2017, **50**, 959.



ADVANCED REVIEW

From nanomaterials to macromolecules: Innovative technologies for latent fingerprint development

Alexandro M. L. Assis^{1,2,3}  | Cristiane V. Costa³  | Meclycia S. Alves³  |
 Jeane C. S. Melo³  | Vitória R. de Oliveira³  | Josealdo Tonholo³  |
 A. Robert Hillman⁴  | Adriana S. Ribeiro³ 

¹Federal Police, Regional Superintendent Office in Alagoas, Technical and Scientific Section, Maceió-AL, Brazil

²Federal Police, National Institute of Criminalistics, Brasília-DF, Brazil

³Postgraduate Program in Materials, Federal University of Alagoas, Campus A.C. Simões, Maceió-AL, Brazil

⁴School of Chemistry, University of Leicester, Leicester, UK

Correspondence

Alexandro M. L. Assis, Technical and Scientific Section, Maceió-AL 57025-080, Brazil.

Email: alex.aml@pf.gov.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Grant/Award Number: 307185/2021-4; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas, Grant/Award Number: 60030 393/2017; Polícia Federal - Academia Nacional de Polícia - Brazil

Edited by: Aline Bruni, Editor

Abstract

The majority of conventional techniques for latent fingerprint enhancement are based on chemical reactions or interactions between the developer and fingermark residue components, providing contrast between the surface and the fingerprint ridges. However, these methods might be limited by factors associated with particle size, toxicity of the reagent, selectivity, or sensitivity, that may be circumvented by the synthetic design of innovative materials based on nanoparticles or macromolecular materials, such as conducting polymers, applied as latent fingerprint developers on different surfaces and conditions. Since the structural, optical and electronic properties of the material can be tailored by its molecular scale, the size control of the developer plays an important role to improve the interaction with the latent fingermark residue and/or the surface, enhancing the color contrast and the quality of the developed image (or dactylogram). Hence, creating new reagents and strategies to apply nano- and macromolecular scale materials as latent fingermark developers constitutes an exciting rapidly expanding area, generating a wealth of new materials that lead to forensic methodologies with enhanced performance. Recent progress in the application of such materials for development of latent fingermarks present on different surfaces and subject to complex circumstances will be discussed. This will focus on the main barriers to making nanoparticles and conducting polymers viable—and occasionally preferred—materials routinely used by forensic experts, and the potential advantages over conventional methodologies in the acquisition and analysis of crime scene evidence.

This article is categorized under:

Forensic Chemistry and Trace Evidence > Trace Evidence

Forensic Chemistry and Trace Evidence > Fingermarks and Other Marks

Forensic Chemistry and Trace Evidence > Emerging Technologies and Methods

This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2022 The Authors. WIREs Forensic Science published by Wiley Periodicals LLC.

KEYWORDS

conducting polymers, fingerprint, fluorescence, nanomaterials

1 | INTRODUCTION

Latent fingerprints are the most common type of crime scene evidence but, since they are not visible to the naked eye, they require application of development techniques to render them visible. Interpretation of the resulting images of appropriate quality allows identification to proceed. The developed fingerprint images contain characteristics at three levels: (1) the basic ridge pattern (arch, loop or whorl); (2) fingerprint minutiae (including ridge ending, bifurcation, delta, core, crossover, lake and island features); and (3) ridge path deviation, width, shape, pores and other details (Champod et al., 2016). Most conventional methods involve chemical reactions or physical interaction between the developing agent and one or more components of the fingermark residue, which consists of a varied mixture of water, triglycerides, fatty acids, sterols, inorganic salts, proteins and amino acids (Cadd et al., 2015; Prabakaran & Pillay, 2021; Steiner et al., 2019). In this context, the selectivity of the developer with specific fingermark residue components can provide an increase in the visual contrast between the surface and the ridge pattern, resulting in high-quality images of the developed fingermarks (Friesen, 2015; Wang et al., 2017). However, for aged fingermark residues, most of the water and volatile compounds evaporate over time, leaving amino acids, inorganic salts, and sebaceous compounds, such as triglycerides and fatty acids, which are subject to degradation (Sodhi & Kaur, 2001; Wargacki et al., 2008). Thus, one particular challenge for the visualization of aged latent fingermarks is the adhesion/interaction of the developing agent with the sweat and sebaceous residues and/or the substrate (porous or nonporous) (Cadd et al., 2015; Wargacki et al., 2008).

The best known methodologies and reagents used for latent fingermark development on different surfaces involve colored, luminescent, magnetic or thermoplastic powders, powder suspension/small particle reagents (SPR), cyanoacrylate fuming, fluorescent dyes, vacuum metal deposition, silver nitrate/physical developer (PD), ninhydrin solution, and 1,2-indandione. (Sodhi & Kaur, 2001; Girelli et al., 2015; Wei & Cui, 2021). A comprehensive listing of such conventional techniques can be found in the Fingermark Visualization Manual (FVM; UK Home Office Centre for Applied Science and Technology CAST, 2014). However, although mark development can be rapid, these traditional visualization methods may suffer from low sensitivity and selectivity, high toxicity (impact on human health and DNA damage), and even may have a destructive effect on the image details or not provide an effective contrast between the surface and the fingermark (see Table 1). In short, success rates are rather variable and there is always room for improvement. Risk assessments have been conducted by health and safety experts for a wide range of existing processes and very few have been found to have significant hazards in routine use. It is well appreciated that the toxicity issues of some reagents, such as cyanoacrylate, largely restricts their use to the controlled environment of a laboratory. However, in most instances this is not a barrier to their widescale application. It is therefore reasonable to anticipate that it will be possible to engineer around toxicity issues. Consequently, whether used in isolation or in sequential treatments, on different surfaces these techniques have capability gaps that require addressing. More effective exploitation of the chemical interaction between the developing agent and the fingermark residues (or the substrate surface) is central to this aim. Design and synthesis of innovative materials hold the promise of more efficient reagent systems with rapid development times.

2 | NANOMATERIALS TO MACROMOLECULES

For more than a century, synthetic chemists have demonstrated their ability to construct molecules and materials capable of fulfilling a huge variety of requirements in terms of optical, electronic, physical, and chemical properties, which may change dramatically according to the molecular structure and particle size and of the material (Mansur, 2010). Thus, it is essential to complement synthetic innovation with improved characterization, aimed at control of material properties by a combination of changing physical dimensions and manipulating molecular structure to bind effectively and selectively with *either* the fingerprint residues *or* with the surface to optimize latent fingermark development efficacy.

We present recent progress in nanoparticles and conducting polymers research for the design and application of these materials aiming at latent fingerprint development. The next section is devoted to a brief overview concerning structure and properties of nanoparticles, such as silver and gold nanoparticles (AgNPs and AuNPs), quantum dots

TABLE 1 Conventional methods for latent fingerprint (LFP) development

Method	Substrate	Interaction	Comments	Limitations
Powder dusting	Nonporous	Powder particles are mechanically or physically adhered to aqueous or oily components of the LFP residues	One of the oldest and more prevalently method. Fluorescent powders have been proposed for use on multicolored surfaces	It may bring about a potential health hazard at a crime scene. Possible contamination by DNA transfer from brushes
Cyanoacrylate fuming	Nonporous	Polymerization of cyanoacrylate esters monomers on LFP residues that covers the raised fingerprint ridges	Effective technique to develop LFP on all nonporous substrates, especially rough surfaces	Often lacks contrast, needing further enhancement with fluorescent dyes. Health and safety issues due to cyanoacrylate toxicity
Silver nitrate	Porous	Reaction of silver nitrate with chloride present in the LFP residues	Simple and effective method	Needs light irradiation or a reducing agent. Does not work for aged LFP
Physical developer (PD)	Porous	Attractive electrostatic forces between charged colloidal silver particles and fingerprint residues, by reaction with lipids and fatty acids present in the LFP residue	Excellent spatial selectivity (contrast) and ability to reveal marks on objects that have been wetted	A surface pretreatment is required. Is time consuming
Ninhydrin	Porous	Reaction of ninhydrin with amino acids present in the LFP residues	Simple, effective and has low toxicity. Works for aged fingerprints	The development reaction often requires strict control of pH, humidity, temperature, light, oxygen to avoid decreased sensitivity and contrast
DFO (1,8-diazafluoren-9-one)	Porous	Reaction of DFO with amino acids present in the LFP residues	The reaction product is fluorescent under green light. More sensitive and efficient than ninhydrin	The development reaction requires high temperature and low humidity. Health and safety issues due to the toxic and carcinogenic properties of DFO
1,2-Indandione	Porous	Reaction of 1,2-indandione with amino acids present in the LFP residues	The reaction product is fluorescent under green light. Combines the strong color of ninhydrin and the fluorescence of DFO	To produce luminescence which exceeded that of DFO, is necessary the addition of a zinc metal salt to 1,2-indandione. Is time consuming

Source: Adapted from Lee and Ladd (2001), Prasad et al. (2021), Ramotowski (2021) and Wang et al. (2017).

(QDs), carbon dots (CDs) and Rare-Earth nanoparticles, along with a critical discussion of strengths, weaknesses, opportunities, and threats for their implementation in daily routine in forensic laboratories. After, we focus on recent advances concerning the synthesis, electrochemical and optical properties of the conducting polymers, underlying the challenges and opportunities of its application as an innovative methodology for latent fingerprint enhancement. In both cases, we explore the physical chemical aspects that drive the interaction of these materials with the fingerprint residue or with the substrate surface seeking for the best material/methodology for the enhancement in harsh situations, such as aged or wet fingerprints.

2.1 | Nanomaterials: design small, see the big picture

The concept of nanotechnology was first introduced by the Nobel Laureate and quantum theorist, Richard Feynman, in his famous talk (1959) and paper (1960) “There’s Plenty of Room at the Bottom,” in which the domain can be defined

as the synthesis of matter on an atomic level, with sizes ranging from 1 to 100 nm. Arguably, the most obvious advantage of nanomaterials is the vast increase in surface area to volume ratio compared to the bulk material, which provides new possibilities in surface-based science including forensic fingerprint detection (Costa, Freitas, et al., 2020). Nanomaterials have structural features between those of isolated atoms and bulk macroscopic materials. In particular, their ultra-small size results in changes to the electronic energy band structure that result in the manifestation of quantum effects (“quantum confinement”) (Prasad et al., 2019; Mansur, 2010), Figure 1. Thereby, a series of physical phenomena become noticeably more pronounced as the size of the system decreased, including for example, the crystal phase of the material, its doping properties and interactions with light, and electron transport properties (Choi et al., 2008).

Traditional developer powders and commercial wet powder suspensions may present heterogeneous (and sometimes not strictly controlled) particle sizes in the submicrometer to micrometer range (5–100 μm) and various shapes (Jones et al., 2010). In contrast, the smaller (and generally more homogeneous size distribution) of nanoparticles means that the adhesion energy required for attachment to the residue is smaller than that for dry powders. This favors the development process via deposition of a greater number of colored or luminescent nanoparticles along the fingerprint residue (Kanodarwala et al., 2019). Other forces and factors come into play for wet powder suspensions, which might operate via destabilization of micelles built up around particles via electrostatic interactions. Additionally, the possibility of functionalization of such nanoparticles may improve their stability and optical properties or even provide the interaction with specific components (e.g., amino acids, fatty acids, etc.) or metabolites within the sweat at cellular and molecular scales (Mansur, 2010; Kanodarwala et al., 2019; Costa, Freitas, et al., 2020; Prabakaran & Pillay, 2021).

2.1.1 | The promising advances in silver and gold nanoparticles-based methodologies

There are both established and emerging technologies here. In the first category is silver physical developer (Ag-PD), in which a redox process generates an aqueous dispersion of silver nanoparticles (AgNPs) that are stabilized by a cationic

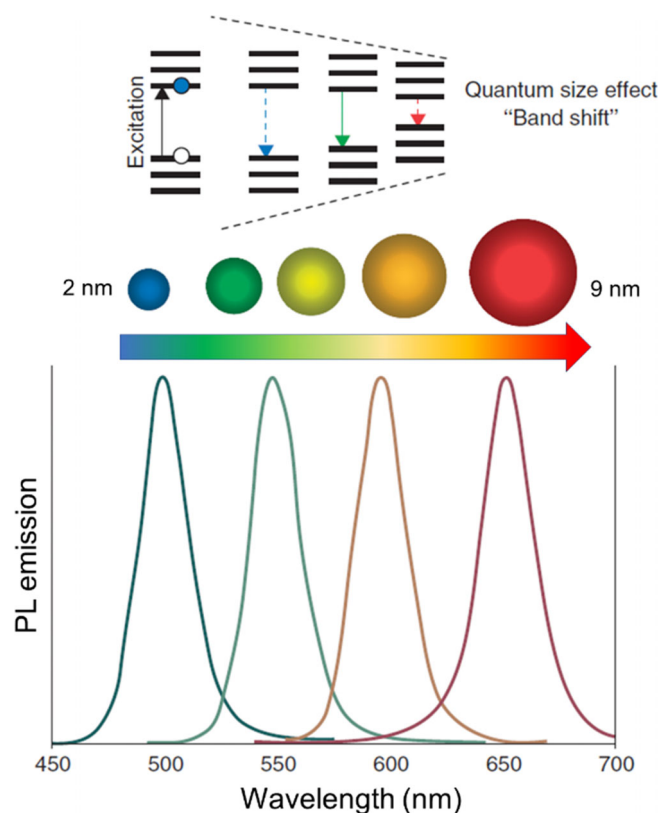


FIGURE 1 Schematic drawing representing the changes on optical behavior of nanoparticles associated with their size. Top: Electronic structure of QDs with “blue shift” due to quantum confinement. Adapted from Mansur (2010) with permission from John Wiley & Sons, Inc.

surfactant. The method was developed by Morris (Morris, 1975; Morris, 1976; Goode & Morris, 1983), using chemistry established by Jonker et al. (1969), followed by operational implementation (Hardwick, 1981; Knowles et al., 2005); see Table 1. Fingerprint development is the consequence of attractive electrostatic forces between the (charged) colloidal silver particles and fingerprint residues and by reaction with lipids and fatty acids present in the residue, producing dark gray impressions (Coulston et al., 2022; Prasad et al., 2021). For paper substrates (paper currency, documents, correspondence, hardcopy financial instruments), which represents the most widely used application of Ag-PD, a surface pretreatment is required. The alkaline content of the paper must first be neutralized by an acid prewash, using acetic acid or maleic acid.

The method has the fundamental and operational *strengths*, respectively, of excellent spatial selectivity (contrast) and ability to reveal marks on objects that have been wetted. The *weaknesses* of the method are largely operational: reagent preparation is time consuming and, like all interfacial chemistries, it is demanding of materials and surface handling. A recent *threat* to the method has been the outlawing of a key surfactant in the formulation: Synperonic N decays in the environment to an endocrine disruptor. Mechanistic studies have revealed the roles and key attributes of the surfactants in the formulation (De la Hunty et al., 2015; Houlgrave et al., 2011; Sauzier et al., 2013; Wright, 2006) and ultimately new formulations with environmentally acceptable surfactants (Thomas-Wilson et al., 2021). Reintroduction of Ag-PD through these formulation studies has brought two *opportunities*. First, with respect to the mutually contradictory aspiration of indefinite reagent shelf-life and immediate image development time, understanding of surfactant stabilization permits optimization of the balance of nanoparticle stability in the liquid phase and deposition on the solid phase (residue). Second, these concepts promise future routes to practical implementation of more complex and chemically novel nanoparticle reagents.

A significant challenge in any nanoparticle reagent system is control of the particle size formed during the development process. Recently, in the case of Ag-PD, Coulston et al. (2022) presented a detailed mechanistic study of the AgNP nucleation and growth dynamics on fingerprints deposited on a paper surface, imaged from macroscopic (whole fingerprint) and microscopic (particle level) perspectives. Comparison of these different length-scale observations provides mechanistic understanding, improvement of development time and maximization of the reagent system (working solution) usable lifetime (Coulston et al., 2022).

In order to circumvent some limitations of the Ag-PD method, Prasad et al. (2021) proposed the synthesis of AgNPs with size ranging from 1 to 100 nm. The notion was that the large specific surface area would develop latent fingerprints at a faster rate with a small quantity of AgNO₃ solution. The AgNPs were prepared by using AgNO₃ as a precursor via chemical reduction method, in the presence of sodium borohydride (NaBH₄) and polyvinyl alcohol (PVA). The method is said to be simpler to use, to require a lower concentration of AgNO₃, and to combine good reagent stability and distinct ridge details.

This may limit the application for actual investigation work whether in the laboratory or at crime scenes. Furthermore, AgNPs often interact with ridge components, being invasive and destructive, obstructing or even completely preventing subsequent analysis, that is, chemical identification and DNA profiling (Haan, 2006; Xu et al., 2013). An alternative way to visualize latent fingerprints may be achieved in a reverse manner by the interaction of the developer with the substrate surface instead of the ridge pattern. Following this procedure, the ridge pattern acts as an inert template or mask (Yang et al., 2011; Brown & Hillman, 2012). Y. Yang et al. (2016) have developed a method for nondestructive visualization of latent fingerprints on nonporous surfaces by using a “silver imaging ink,” which preferentially adheres to the furrow areas of the sebaceous fingerprint rather than to the ridge contact areas. In principle, when the ink is dried at a proper temperature, the silver-amino coordination ions and formic acid contained in the ink react generating dark AgNPs of ca. 100 nm on the fingerprint's furrow areas. The ridge contact areas without ink remain unchanged, resulting in a negative image of latent fingerprint. This method has as advantages the short period time (no more than 10 min) for preparation of silver imaging ink and the visualization of latent fingerprints, besides the clear identification of the level 2 and 3 minutiae, Figure 2.

Silver (and selected other metals) may be deposited onto surfaces on a large scale by vacuum metal deposition (VMD), a well established methodology operationally recommended for latent fingerprint development on nonporous and dry exhibits. The VMD method involves placing the exhibits into a vacuum chamber and vaporizing metal(s) from high temperature resistant metal evaporation sources made from molybdenum foil into the evacuated space to coat the surface of the exhibits (Dafydd et al., 2014). As this technique uses the metal in gas phase, it helps to control the purity of the deposited material (Ag in this case). However, operational disadvantages of VMD are processing time and equipment costs (vacuum chamber), such that the technique is not universally available. Recently, a one-step Ag sputtering method for the enhancement of latent fingerprints on plastic, glass, paper and metal substrates was proposed by Moule

et al. (2017). This method consists of a variant of metal-assisted enhancement, involving simple sputter-coating of Ag onto the fingerprint and its substrate allowing visualization of the ridge patterns and, more importantly, the downstream mass spectrometric imaging (MSI) of the fingerprint. MSI is an emerging technique of interest for forensic applications as it allows the spatial mapping of chemicals trapped in fingermarks, including illicit drugs and their metabolites, explosives, wax esters, tri-acylglycerols, fatty acids and many endogenous compounds. This technique was applied on sputter-coated Ag layers of ~ 15 nm deposited on various substrates to map fingerprint-specific compounds, successfully detecting flunitrazepam in latent fingerprints on glass. In terms of practical applications in daily routine at forensic laboratories, this method is expensive, and the sputtering equipment is not easily accessible.

The preparation of nanocomposites is an excellent strategy to modify and enhance the properties of nanoparticles. For example, Ag-based nanocomposites, such as $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ core-shell structures, may find application for the detection of latent fingerprints deposited onto different surfaces, due to their uniform size, stability against aggregation and high magnetization. Zhang and Chu (2013) have prepared ellipsoidal $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ magnetic nano-powders that exhibited excellent ridge details with minimal background staining in comparison with commercial magnetic powders. Recently, Wan et al. (2022) reported the synthesis of nano- Fe_3O_4 core and its encapsulation by AgNPs to prepare magnetic nanomaterials with the core-shell configuration by coprecipitation, namely P-MNP@Ag, and by surface modification (S-MNP@Ag). The P-MNP@Ag presented low background interference, high sensitivity, and clear secondary details in fingerprint on different objects (metal, plastic, paper and leather), being applied in the crime scenes of some influential cases for biometric identification of criminal suspects.

Like the AgNPs, gold nanoparticles (AuNPs) may be applied to enhance the visualization of latent fingerprints. Multimetal deposition (MMD) is a two-step process in which the surface containing a fingerprint is immersed in a solution of AuNPs stabilized in citrate solution and then replaced with the Ag-PD solution. The AuNPs act a nucleation site for Ag deposition, which is much faster than in the conventional PD method and has high selectivity for ridge detail. MMD is useful to detect latent fingerprints on porous and nonporous surfaces, notably polymer materials used to wrap drugs and explosives. It is commonly superior to cyanoacrylate fuming and vacuum metal deposition (Choi et al., 2008; Gao et al., 2009). The influence of Au particle size, pH, concentration of the colloidal Au solution and the concentration of the stabilizer (Tween 20[®]) for latent fingerprint development by MMD were explored by Schnetz and Margot (2001).

However, MMD has some practical limitations, since the initial deposition of AuNPs on the fingerprint residue is sensitive to the pH of the colloidal solution ($\text{pH} \sim 3$) and requires numerous immersion baths as well (Prabakaran & Pillay, 2021; Prasad et al., 2019). Some operational improvements were proposed by Becue et al. (2007) by using cyclodextrin-modified AuNPs and Acid Blue 25 to provide a good contrast without the need of an Ag-PD step, and with the single-metal deposition (SMD) by replacing the Ag enhancement of the Au colloids by a one-step Au enhancement procedure, giving similar results in terms of sensitivity and selectivity (Mohamed, 2011; Stauffer et al., 2007). D. Gao et al. (2009) reported a simple chemical route for detecting latent fingerprints by one-step single-metal nanoparticle deposition method (SND) on several nonporous items, in which the AuNPs were synthesized using sodium borohydride (NaBH_4) as reducing agent in the presence of glucose as stabilizing agent, producing reddish fingerprints after development. The advantage of SND technique is the minimal immersion baths required (just one step) to obtain clear ridge details in a wide pH range (2.5–5.0), whereas the standard multimetal deposition (MMD) technique requires six baths in a narrow pH range. The limitation of the SND technique concerns the color of the substrate. For nonporous items

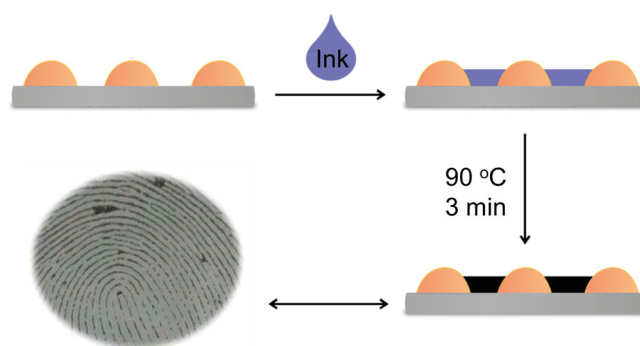


FIGURE 2 Schematic illustration of the strategy for visualizing latent fingerprints by using silver imaging ink. Adapted from Y. Yang et al. (2016) with permission of The Royal Society of Chemistry (2016)

that are dark this process may not work, since SND generates reddish prints. It is noteworthy one chooses a reagent that gives visual contrast to the surface: knowing the two colors involved (surface and the developer) allows the operator to make a rational choice. The importance of color measurements for improvement of visual contrast with the surface will be discussed later.

Bayal et al. (2016) have reported the preparation of mesoporous porous silica nanospheres (MSNs) with fibrous pore morphology, named KCC-1, presenting a larger surface area than conventional MSNs, like SBA-15 or MCM-41. Taking advantage of this property of KCC-1, Wei and Cui (2021) have synthesized KCC-1 supported AuNPs nanocomposites (Au@KCC-1) with excellent stability and sensitivity for development of latent fingerprints deposited on various types of surfaces, such as paper, plastic and glass. The results demonstrated that Au@KCC-1 powder is expected to be a “green” nanocomposite for further application (such as touch DNA recovery) due to the low toxicity and good biocompatibility of the material, being an alternative to commercially available fingerprint powdering reagents in forensic detection.

Most AgNP- and AuNP-based methodologies for latent fingerprint development involve the adherence of these nanoparticles to the fingermark residue, which can be problematic due to variations in the composition of the residues according to the individual or aging of the mark. Thus, to overcome such limitations, Jaber et al. (2012) reported the application of a bifunctional reagent attached to AuNPs and then an Ag-PD to form an image “in negative” for the latent fingerprint enhancement on paper substrates. In this case, the AuNPs adhere preferentially to the paper surface rather than to the fingermark residue (presumably attributable to the presence of the bifunctional agent), leaving the sebaceous ridges uncoated; a secondary treatment with conventional Ag-PD causes the precipitation of Ag preferentially on the Au-coated regions, forming a dark background image. The concept of visualizing latent fingerprints by interaction of the developer with the surface was also proposed by Qin et al. (2013), in which both sebaceous and eccrine marks were enhanced by the use of spatially selective electrodeposition of AgNPs or AuNPs on conducting surfaces, such as indium/tin oxide-coated glass (ITO), Au, Pt and stainless steel coin. In this technique, the fingermark residue acted as an insulator to the electrodeposition process, so that the metal NPs could only be generated on the areas without residue, resulting in a negative image of the fingerprint with high contrast.

The functionalization of AgNPs and AuNPs with antibodies and aptamers is an emerging strategy for development of latent fingerprints via detection and binding to specific target molecules, notably metabolites (illicit drugs, blood) and explosives present in the fingermark residues (Prabakaran & Pillay, 2021). This was initially demonstrated for simultaneous identification of cotinine, a metabolite of nicotine, and the individual via the fingermark image within which it was present (Leggett et al., 2007). Similarly, Li et al. (2013) reported a conceptually new nanoplasmonic approach to provide high-resolution dark-field microscopy images of latent fingermarks and identification of the abuse of illicit drugs (cocaine) by using aptamer-bound AuNPs as imaging and recognition probes, Figure 3. These more sophisticated technologies require further development to enable routine use in most forensic laboratories or at crime scenes.

2.1.2 | Fluorescent nanoparticles: bright ideas for latent fingerprint development

While most latent fingermark chemical treatments achieve visual contrast via optical absorption, the advantages of optical emission are also widely appreciated, notably via the use of fluorophores such as Basic Yellow 40 (in conjunction with cyanoacrylate fuming). Thus, the optical properties of fluorescent nanoparticles hold the promise of a strong advantage in terms of contrast between the mark and the substrate. Additionally, their chemical versatility and possibility of surface modification should provide an increased selectivity for very faint latent fingerprints, leading to an increased success rate of detection compared to conventional existing methods. Nanomaterials, such as quantum dots (QDs), carbon dots (CDs) and Rare-Earth nanomaterials, can emit strong fluorescence by excitation at specific wavelengths, finding application in photonics (Hepp et al., 2019; Sabah et al., 2020), optical devices (Liu et al., 2019), bio-labeling and bioimaging (Chung et al., 2020; Liang et al., 2020). Due to their excellent emission properties, high quantum yields, large surface area, low size and good photo-stability, FNPs are suitable for forensic applications, particularly in latent fingerprint enhancement (Bécue, 2016; Kanodarwala et al., 2019; Prabakaran & Pillay, 2021; Wang et al., 2017).

Since the first example of using QDs for latent fingerprint detection was demonstrated by Roland Menzel et al. (2000), many efforts have been made in the synthesis of QD powders or aqueous dispersions, and their availability as fluorescent developers has been extensively investigated, especially II–VI type QDs of CdS, CdSe, and CdTe (Cai et al., 2013; Gao et al., 2011; Liu et al., 2010). However, even though cadmium-based QDs have been used successfully

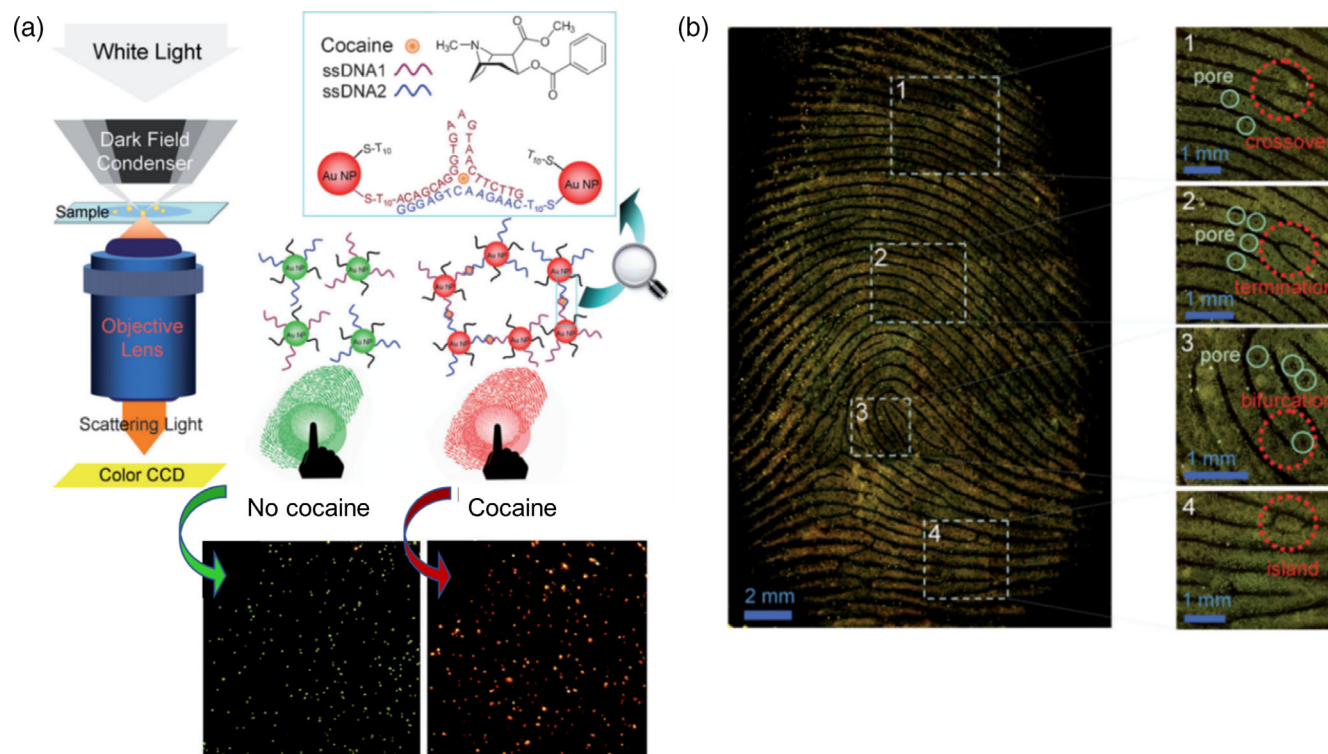


FIGURE 3 (a) Principle of nanoplasmonic imaging and identification of cocaine in latent fingerprints by Dark Field Microscopy (DFM) and (b) dark-field image of a representative sebaceous fingermark showing level 2 details including crossover (1), termination (2), bifurcation (3), and island (4), and level 3 details (pores in 1, 2, 3, and 4). Adapted from Li et al. (2013) with permission of Wiley Verlag GmbH & Co

for visualization of latent fingerprints, issues relating to the toxicity associated with heavy metals remain a concern (Mansur, 2010). Additionally, QDs may be easily oxidized when exposed in air after adhering to the aqueous or oily components present in the fingermark residue with decrease in the photoluminescence emission, leading to a low contrast. In conclusion, the potential of QDs has been demonstrated at proof of concept level, but materials development is required to incorporate acceptable safety and stability attributes.

In order to increase the biocompatibility, reduce toxicity, and to overcome the oxidation problem of QDs powders in air, some reported methods have included covering the QDs with a surfactant or over coating them with a nontoxic inorganic shell to form QD-based nanocomposites. For instance, CdTe@SiO₂ hybrid nanometric structures (core@shell) present lower toxicity and preserve the luminescence, however, it does not lead to gains in images (dactylograms) with satisfactory contrast and resolution (Gao et al., 2012). CdTe@SiO₂/Ag nanocomposites have been used as fluorescent labeling markers for latent fingerprint detection, providing stronger adhesive ability via both electrostatic and adsorption interactions and comparative fluorescent signals, however, the contrast needs to be improved (Niu et al., 2015).

One of most promising strategies for QD preparation for latent fingerprint development is the core@shell approach, as can be demonstrated by Shahbazi et al. (2020), who have reported the preparation of heavy metal-free QDs based on ternary metal complex chalcogenide (Cu-In-S/ZnS) core-shell for detection of latent fingerprints on nonporous surfaces. This material presented low toxicity and exhibited strong and broad absorption of ultraviolet (UV) and visible light, intense photoemission and reasonable stability under photoexcitation. The authors successfully applied these coated QDs for development of latent fingerprints deposited on a variety of surfaces, including highly patterned polymer banknotes.

Recently, the use of such hierarchical structures has attracted attention for exhibiting smart functions, such as improved optical properties, self-assembly and surface energy modification. These advantages were taken into account by Costa, Freitas, et al. (2020) to prepare a hierarchical structure based on a modified silica (SATS) and tunable luminescent 3-mercaptopropionic acid functionalized CdTe QDs, namely SATS@CdTe, for development of latent fingerprints by powder dusting method. This hybrid material proved to be effective in the fluorescence development of latent fingerprints on various surfaces, permitting the visualization of second and third level fingerprint features,

Figure 4. While the precise standards and requirements for a legal identification of an individual varying from one jurisdiction to another, one would anticipate that images of this nature would in general be considered acceptable.

Another hotspot in this area is the modification of QDs by ligands with functional groups able to interact selectively with particular components in blood, such as hemoglobin. Examples include the use of thioglycolic acid (TGA)-modified CdTe QDs (Becue et al., 2009) and of 3-mercaptopropionic acid (MPA)-modified ZnS:Cu QDs (Moret et al., 2013) for detection of fingerprints in blood on nonporous surfaces. Following this approach, nanohybrid materials comprising green- and red-emitting QDs based on Zn, Cu, S, and Cd have been synthesized by Wu et al. (2015) for simultaneous fingerprint imaging and TNT visualization in fingerprints, exhibiting a traffic light-type fluorescence color change (green-yellow-red) to TNT concentration in the range of 40–400 mM, Figure 5. This method is promising for potential applications in security-screening needs in public areas such as airports and train stations.

The application of CDs as an alternative to heavy metal-based QDs for development of latent fingerprints has been growing rapidly since they were accidentally discovered during the purification of single-walled carbon nanotubes by electrophoresis in 2004 by X. Xu et al. (2004). Compared with traditional fluorescent materials, CDs possess various advantages, such as chemical inertness, high fluorescence quantum yields, tunable photoluminescence, broad Stokes shift, facile and environment-friendly preparations, low production cost, excellent stability, low toxicity, and good biocompatibility (Alas et al., 2020; Ren et al., 2021). Besides, CDs may contain oxygen-rich functional groups scattered on the surface, such as carboxyl (—COOH) and hydroxyl (—OH) groups, which ensure high aqueous solubility, high biological activity, and the facility for diverse structural and surface modification strategies. Most obviously, the presence of surface functional groups that can interact with fingerprint residue components improves adherence of the CDs and thus imaging performance.

However, like many organic dyes, the fluorescence of CDs is severely quenched in the solid state due to aggregation caused quenching effect (ACQ), which is a phenomenon usually described as a strong luminescent loss or quenching of fluorophores occurring at high-concentration solutions or in solid-state (Ren et al., 2021). When using CDs aqueous solutions for latent fingerprint development, the method is limited by their poor stability (Chen et al., 2017). Furthermore, in the first publications concerning the application of CDs for latent fingerprint development (Dilag et al., 2015; Fernandes et al., 2015; Wang et al., 2014; Xu et al., 2014), most of CDs reported were blue green emitting, so that their fluorescence suffered interference by the self-fluorescence from substrates like paper and plastic, and their photoluminescence was quenched by aggregation in the solid state. In order to minimize the background fluorescence interference and the typical aggregation-induced fluorescence quenching of CDs, Chen et al. (2017) synthesized red-emissive fluorescent CDs (R-CDs) and applied them to visualize latent fingerprints present on glass, aluminum, plastic and leather, by a simple spraying method.

The surface functionalization of CDs is another strategy to introduce an additional dimension for the control of their photoluminescence properties and enhance the interaction with fatty residues of the fingerprint, as reported by Jiang

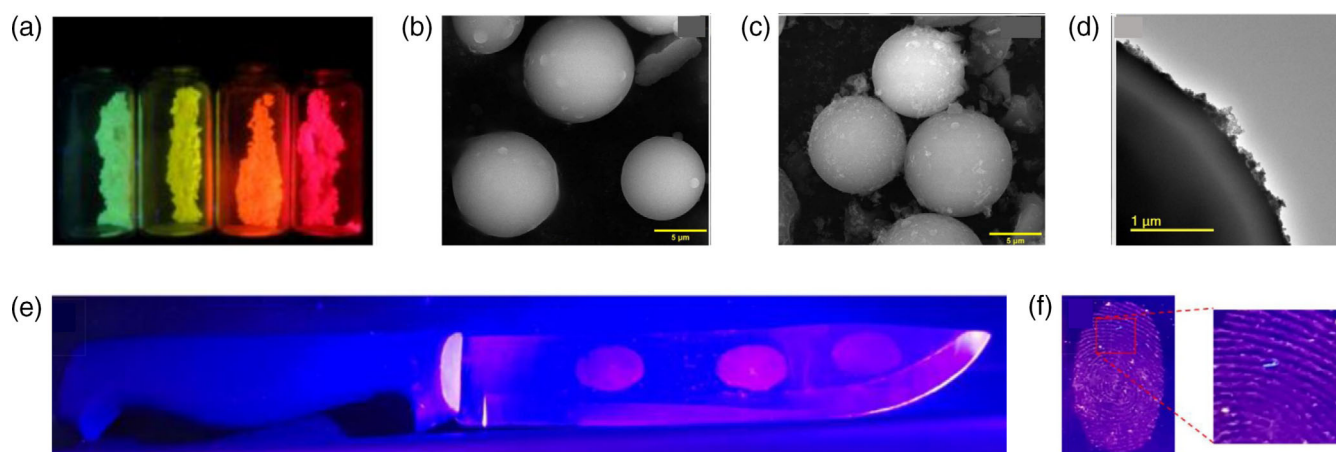


FIGURE 4 Image of (a) SATS@CdTe composites under UV light; FEG/SEM images of (b) SATS and (c) SATS@CdTe composite; (f) representative bright-field HRTEM image of CdTe QDs embedded on SATS surface: 3D curvature effect on SATS/CdTe interface; (e) and (f) images of developed fingerprints on stainless steel knife by using SATS@CdTe composite powder dusting under UV light. Adapted from Costa, Freitas, et al. (2020) with permission of Elsevier.

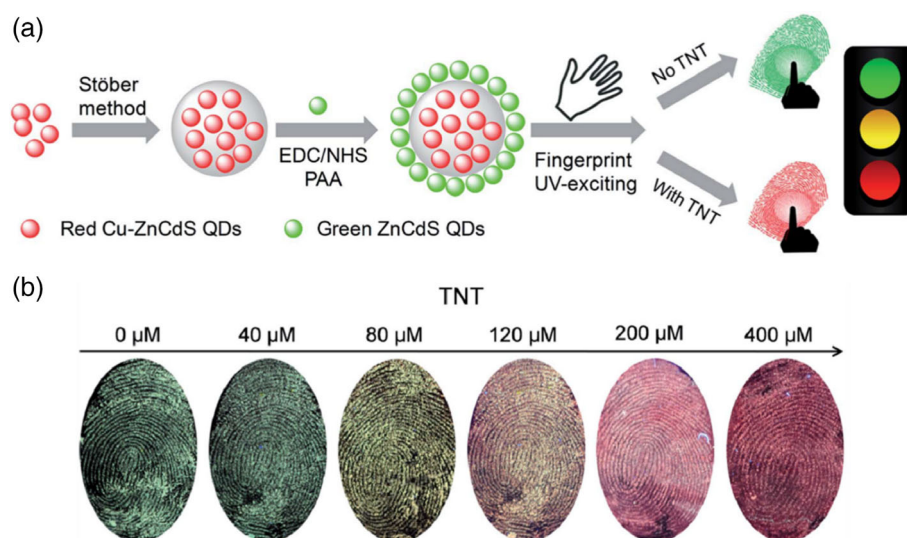


FIGURE 5 (a) Schematic illustration of the preparation of the nanohybrid of green/red QDs for simultaneous latent fingerprint imaging and traffic light-type visualization of TNT and (b) images of developed latent fingerprints showing green to red color change emission (traffic light-type) with increasing amounts of TNT, when exposed under 365 nm UV light. Reproduced from Wu et al. (2015) with permission of The Royal Society of Chemistry

et al. (2018). They have prepared lipophilic white emitting CDs (WCDs) with a large number of long alkyl chains as the protecting groups on the particle surface and visualized latent fingerprints in glass slides by exposure to ethanol: water (4:1) mixtures of WCDs. However, the authors tested the material only for glass slides, and verified that it worked well for sebum rich fingermarks, but not for eccrine ones. In a similar approach, Bandi et al. (2020) used a one-step thermal carbonization method for the synthesis of solid-state emitting N-doped CD (NCD) powder with lipophilic nature that was applied for latent fingermarks enhancement on various porous and nonporous surfaces. C. Wang, Zhou, et al. (2018) reported the preparation of color-tunable emission nitrogen- and sulfur-doped CDs and extended their studies to six different surfaces (glass, plastic, steel, aluminum, ceramic and paper): the development of latent marks on aluminum foil substrates showed level 2 and level 3 features.

More detailed analysis of fingermark patterns (second and third levels) in 11 different surfaces was reported by Bahadur et al. (2019) by using nitrogen-doped cationic carbon dots (cCDs) synthesized from citric acid as carbon precursor and polyethyleneimine (PEI) as a capping agent. Citric acid and piperazine was also used by H.-J. Wang, Yu, et al. (2018) as raw materials to synthesize CDs by a simple and low-cost methodology. The prepared CDs can effectively suppress the ACQ effect and emit bright yellow-green solid-state fluorescence under UV illumination. The fingerprint patterns and second-level details, such as the ridge termination and bifurcation, were clearly observed with high quality under UV light (365 nm). In a similar way, H.-J. Wang et al. (2019) have prepared CDs from phthalic acid and piperazine and observed excellent results for the latent fingerprint development in several surfaces and common objects, such as desk, bottle cap and coin.

With the increased interest on CDs for latent fingerprint development over the last years, one of the main concerns is to avoid the ACQ effect of CDs and many efforts have been made to overcome this problem. The common strategy involves the dispersion of the fluorescent CDs in solid matrices to prevent the photoluminescence loss. These solid matrices can be divided into two categories: one is the dispersed matrix that can conquer aggregation including starch (Dong et al., 2020) and polymers (polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, polyvinyl alcohol) (Ren et al., 2021), and the other is the nanoporous materials that can confine CDs in three-dimensional frameworks including zeolites (Hu et al., 2021), MOFs and mesoporous materials (Zhao et al., 2017). For example, Zhao et al. (2017) explored the application of a newly nontoxic mesoporous hybrid carbon dots silica microsphere (CDs/SiO₂) for development of latent fingerprints on glass, aluminum foil, plastic bags, drug packing and leather. Such nanoparticles were effective and sensitive for both fresh and aged fingermarks, even for those up to 2 months old. Compared with conventional luminescent powders, this nanoparticle is less likely to float, to aggregate or to stain the background when treating fingermarks. With its ease of operation, nontoxicity, eco-friendly properties, excellent optical performance, and good results, CDs/SiO₂ nanoparticles have been proven to hold great promise of future in the fingermarks detection. Hu et al. (2021)

took advantage of a “CDs-in-zeolite” strategy to prepare a solid-state CDs@Silicalite-1 (CDs@S-1) via in situ embedding CDs into the silicalite-1 (S-1) matrix, a low toxicity, low-cost, and stable siliceous zeolite with pentagonal 10-membered ring structure. The results demonstrate that this material shows great potential for development of latent fingerprints on plastic, glass, tin and aluminum.

For dry powders, delivery (“dusting”) can be improved in performance and safety terms through the use of magnetic powders in conjunction with a magnetic brush. However, traditional magnetic powders for latent fingerprint enhancement are usually nonfluorescent, leading to low contrast of the developed fingerprints, especially on multicolour surfaces. In addition, commercial fluorescent powders are mostly hybrids containing organic dyes as luminescent compounds and other regular powder to maintain the flowability for powder brushing. Consequently, the huge discrepancy in particle shape and size of the hybrid powders plays a negative role in the adhesion of powders and fingerprint residues (Ding et al., 2021). As well as the magnetic AgNPs@Fe₃O₄ reported by Zhang and Chu (2013), Ding et al. (2021) proposed a similar concept to obtain a novel bifunctional CD composite powder with moderate magnetic properties and intense blue emission based on Fe₃O₄ and SiO₂, namely Fe₃O₄@SiO₂-CD(*n*), with a high coverage of carboxyl groups on the surface. Such features make this material suitable for latent fingerprint development of fresh and aged samples. The effectiveness of the Fe₃O₄@SiO₂-CD(*n*) was quantitatively investigated by an automatic fingerprint identification system (AFIS) to count the number of minutiae found in the developed fingerprints, also comparing the results with black magnetic powder and commercial fluorescent powder.

In addition to fluorescent nanomaterials, solid room temperature phosphorescent materials may bring a high contrast and low background interference. Recently, Feng et al. (2022) have prepared CD-based luminophore (CD71) powder from neutral red and inorganic salts that were successfully utilized as an efficient phosphorescence developer for latent fingerprint visualization on aluminum, glass and copper with high contrast. Under UV light exposure, the contrast was low due to the interference of background fluorescence, but when the UV light was turned off, the fingerprint details were clearly observed, even after 15 days of deposition.

Among the many kinds of fluorescent materials, those containing lanthanide elements present strong photoluminescence emission intensity, besides a long and stable fluorescence lifetime. In particular, lanthanide ions not only show the traditional Stokes type (i.e., downconversion) emission, but also have efficient anti-Stokes type (i.e., upconversion) emission. The principle of upconversion (UC) emission is that the fluorescent nanoparticles that are doped with Rare-Earth materials absorb low-energy photons (NIR radiation) and emit high-energy photons at visible region, while the principle of downconversion (DC) emission is just the opposite, that is, emission at longer wavelength upon excitation by shorter wavelength. The UC process can be of interest in the domain of fingerprint detection by avoiding the background fluorescence of some substrates that considerably decreases the contrast between the mark and the substrate upon illumination (Ramotowski, 2021).

Eu³⁺ is one of the most typical dopants with red color emission and the UC lanthanide ion pairs are always Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ions, which usually display red, green, or blue colors under irradiation at 980 nm. The application of Rare Earth fluorescent nanomaterials for the detection of fingerprints was first reported by Roland Menzel et al. (2005). However, despite the increasing number of publications concerning this research area, only a few present all three desirable characteristics of size, luminescence, and surface functionalization. Recently, Kanodarwala et al. (2019), Truccolo et al. (2020) and Narasimhamurthy et al. (2022) have published extensive reviews concerning the application of these materials for fingerprint detection. Near infrared (NIR)-responsive upconversion fluorescent nanocrystals based on NaYF₄:Yb,Er and NaYbF₄:Er/Tm/Ho have been synthesized by M. Wang (2016) and used to develop latent fingerprints on the surfaces of various substrates. In such a case, 1-year-old fingerprints, fingerprints on wet substrates, and fingerprints on surfaces with multicolored background and strong fluorescent properties could be clearly observed, Figure 6.

Core@shell nanostructured dual-mode UC and DC lanthanide-doped luminescent nanoarchitectures using Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ nanoparticles as a core, and layered lanthanide hydroxides (LLHs) nanomaterials as a shell (Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺@SiO₂@LGdEu_xTb_{1-x}H-PMA). have been prepared by J. Xu et al. (2019). If the developed fingerprints are excited in the NIR region and their images are viewed in the visible region, these are in *upconversion* mode. Otherwise, if they are excited by UV irradiation (as usual) and the developed fingerprint images are observed in the visible range, these are in *downconversion* mode. They observed that under 980 nm NIR light, the nanoarchitectures emitted a bright up-converted red light emission, while under 254 nm UV light, the nanoarchitectures can directly emit multicolor luminescence (from green to yellow-green, yellow, orange and red) by changing the Tb³⁺/Eu³⁺ ion ratio. The authors have tested the material for latent fingerprint development on various substrates commonly handled in daily life and visualized detailed fingerprint ridges with high contrast and low background interference, as can be seen in Figure 7.

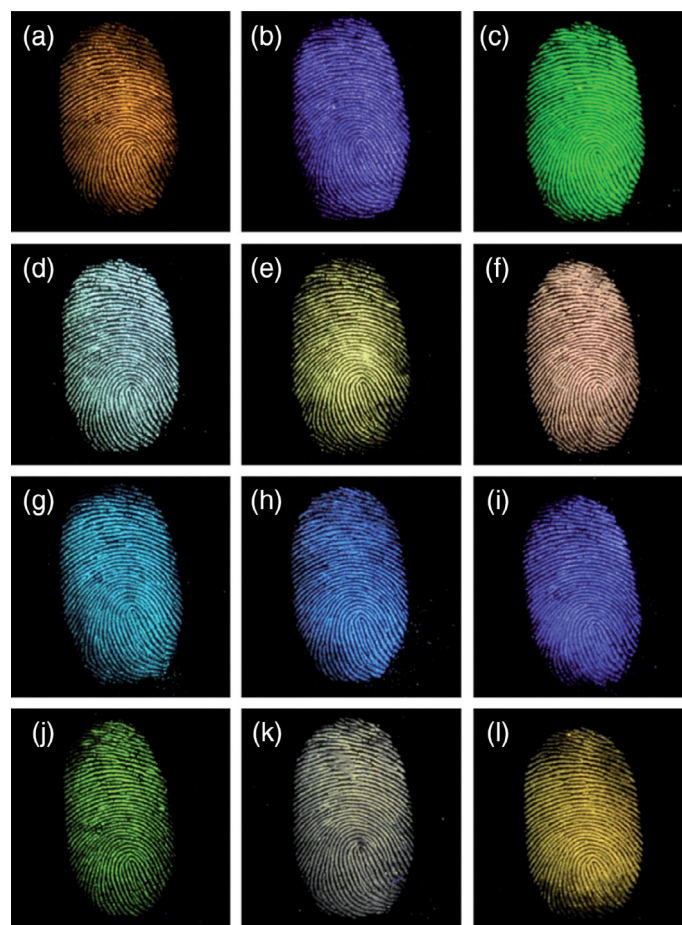


FIGURE 6 Images of latent fingermarks printed on transparent glass and then stained with $\text{NaYbF}_4\text{:RE}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) UCNs suspensions under 980 nm NIR excitation: (a) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.02}$, (b) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Tm}_{0.02}$, (c) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Ho}_{0.02}$, (d) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.005}, \text{Tm}_{0.015}$, (e) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.01}, \text{Tm}_{0.01}$, (f) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.015}, \text{Tm}_{0.005}$, (g) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Tm}_{0.005}, \text{Ho}_{0.015}$, (h) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Tm}_{0.01}, \text{Ho}_{0.01}$, (i) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Tm}_{0.015}, \text{Ho}_{0.005}$, (j) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.005}, \text{Ho}_{0.01}$, (k) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.01}, \text{Ho}_{0.01}$, and (l) $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4\text{:Er}_{0.015}, \text{Ho}_{0.005}$. Reproduced from M. Wang (2016) with permission of The Royal Society of Chemistry

Such nanoarchitected core@shell structures were proposed by Kanodarwala, Moret, et al. (2021), who reported the synthesis of upconverter nanoparticles (UCNPs) based on sodium yttrium tetrafluoride doped with ytterbium and erbium ($\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$) with a silica shell and capped with carboxyl (Kanodarwala, Moret, et al., 2021) and phenyl (Kanodarwala, Leśniewski, et al., 2021) functional groups, namely $\text{UCNPs@SiO}_2\text{-COOH}$ and $\text{UCNPs@SiO}_2\text{-Ph}$, respectively. $\text{UCNPs@SiO}_2\text{-COOH}$ nanoparticles were used as powders and solutions developers to detect latent fingermarks on an aluminum foil substrate. In a more complete study, $\text{UCNPs@SiO}_2\text{-Ph}$ nanoparticles were used as a colloidal suspension for enhancement of latent fingerprints from 2 to 4 donors, present on various surfaces (up to 6 substrates), according to the aging (up to 3 months). The results were compared with the conventional cyanoacrylate-Rhodamine 6G methodology, however, further investigation into improving the effectiveness of the UCNPs is required in order to be able to consider this approach for operational purposes. Kanodarwala, Leśniewski, et al. (2021) used a cyanoacrylate-rhodamine 6G (CAF-R6G) as a gold standard to compare the effectiveness of the core-shell UCNPs capped with phenyl groups ($\text{UCNP@SiO}_2\text{-Ph}$) as developer across the various substrate types tested in their study. The authors could not observe the fingerprint development on glass and transparent polypropylene surfaces using $\text{UCNP@SiO}_2\text{-Ph}$ due to the background fluorescence. All deposited fingermarks on aluminum foil and black polyethylene surfaces were detected. From the examples showed by Kanodarwala, Leśniewski, et al. (2021) both techniques gave good fingerprint development and well-defined ridge detail. However, the UCNPs were very effective at eliminating the background interference compared to the CAF-R6G technique, demonstrating that such UCNPs are good candidates for fingerprint detection on luminescent substrates where conventional CAF-R6G technique is not very effective.

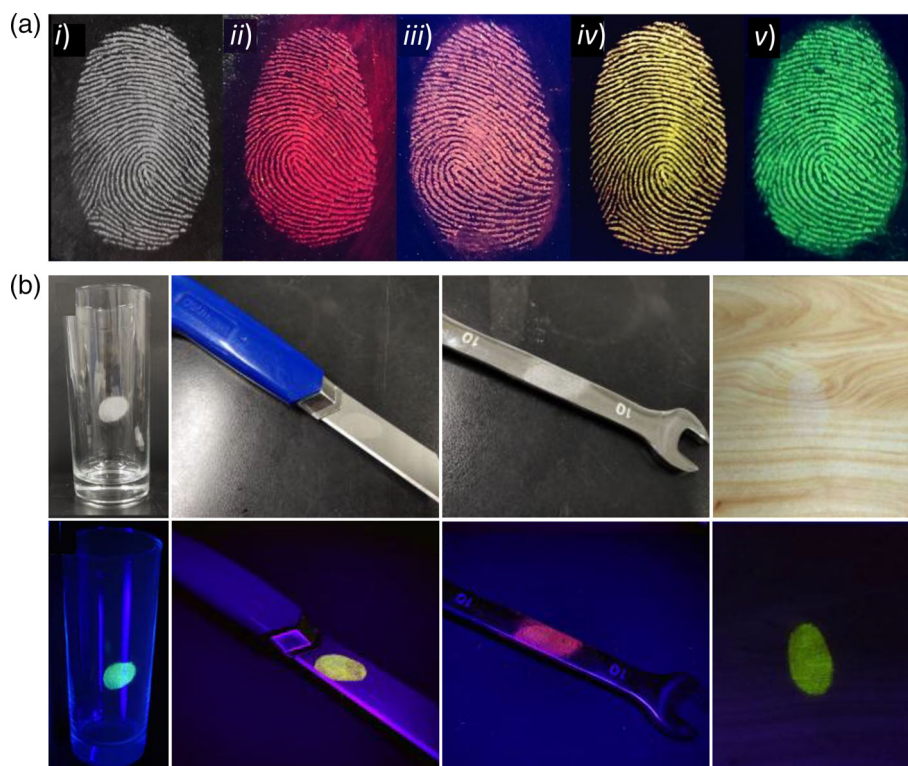


FIGURE 7 (a) Images of latent fingerprints on glass petri dish by using core@shell nanostructured dual-mode UC and DC lanthanide-doped luminescent nanoarchitectures of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{LGdEu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{-PMA}$ ($x = 1, 0.5, 0.2, 0$) under bright light (i), and with UV irradiation (ex. 254 nm) (ii–v), and (b) images of the material in different surfaces (glass, stainless steel, wood) under bright (top) and UV (bottom) light. Adapted from J. Xu et al. (2019) with permission of the American Chemical Society

By combining the unique properties of magnetic particles and fluorescent materials, Pan et al. (2022) have synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ bifunctional (DC and UC) core-shell magnetic fluorescent microspheres and applied them for latent fingermark development on a variety of substrates. The images presented low background interference, high contrast, and clear detail features of three levels, indicating promising application in personal identification. Yu et al. (2022) have introduced a middle layer of mesoporous SiO_2 between the magnetic core (Fe_3O_4) and the fluorescent $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ shell to enhance the nanocomposite interface interaction aiming at obtaining superior performance in latent fingermark development. By using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mesoSiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres as developers, distinctive ridge characteristics of fingerprints on various substrates were observed and photographed under 254 nm light, and all three levels of fingerprint features could be clearly visible, Figure 8.

To summarize this aspect, a wide variety of materials are available for application in the latent fingerprints development, each one providing specific properties attributable to the size of the NPs, delivery mode, and interaction with the surface or residue. Collectively, these open new possibilities for contrast enhancement on different surfaces, as can be seen in Table 2. A key point is that most traditional materials (notably powders) rely on absorption of light, while a number of the new materials discussed here offer the more sensitive option of emission of light (fluorescence). Even if not yet pursued through the test of a depletion series, emission offers the prospect of enhanced sensitivity. Additionally, emission is likely to be effective on dark surfaces, particularly if the reagent chosen on chemical grounds (reactivity) is strongly colored. However, as discussed here, the lack of stability and selectivity toward fingermark residues requires additional pre- or postmodification of the Ag- and Au-based, QDs, CDs, and Rare Earth nanomaterials, which increases the cost and reduces the developing efficiency. In addition, the toxicity of QDs and scarcity of nonrenewable sources for UCNPs always pose problems for practical applications and only limited progress has been achieved. One may conclude that CDs have emerged as a promising class of materials, and that they may be synthetically engineered to have low toxicity, but that their binding selectivity between the fingermark and the surface is still a limitation.

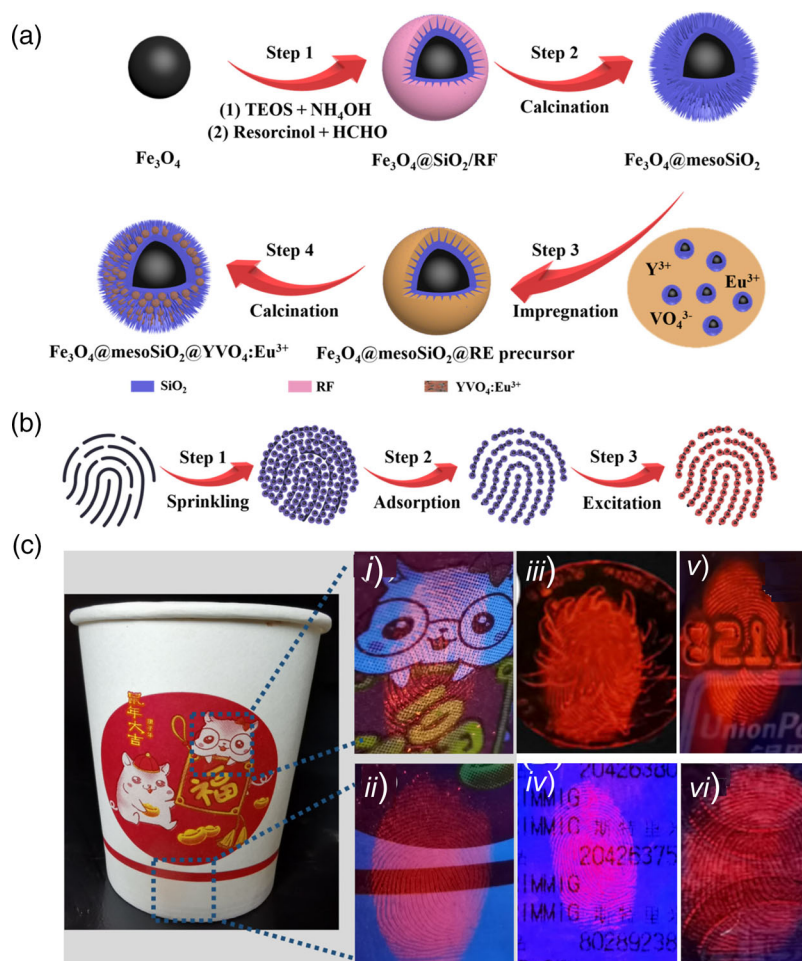


FIGURE 8 (a) Synthesis procedure for $\text{Fe}_3\text{O}_4@meso\text{SiO}_2@Y\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres, involving 4 synthetic steps; (b) the workflow for latent fingerprint identification by using the bifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@meso\text{SiO}_2@Y\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres as the developing agent: step 1. Powder-sprinkling process; step 2. Adsorption of residual powders; and step 3. Excitation by ultraviolet lamp; and (c) images of latent fingerprints developed by $\text{Fe}_3\text{O}_4@meso\text{SiO}_2@Y\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres on practical applications: (i) and (ii) diverse regions of paper cup, (iii) coin, (iv) shopping receipt, (v) credit card, and (vi) paper currency. Adapted from Yu et al. (2022) with permission of Elsevier

2.2 | Conducting polymers: a macroperspective

Even with advances related to the use of nanomaterials for enhancement of latent fingerprint visualization, the difficulties arise from the variety of surfaces on which the fingermark can be deposited as well as the conditions to which it may be subjected. Thereby, the success rate in extracting fingermarks of adequate quality for unequivocal identification remains low, mainly in the case of metallic surfaces that may be present at crime scenes, such as bladed weapons and cartridge cases (Brown & Hillman, 2012; Girelli et al., 2018; Sapstead et al., 2015). For such cases, the most popular strategy for recovery of latent fingermarks from these surfaces involves cyanoacrylate fuming in conjunction with additional contrast enhancement techniques based on fluorescent dyes. In addition, other methodologies as vacuum metal deposition, powder dusting with nonmagnetic and magnetic powders, and acidified hydrogen peroxide may also be applied. Regarding the cartridge cases the methods for latent fingermarks development using electrochemical techniques (Bard & Faulkner, 2001; Hamann et al., 2007) are worthy of consideration. Other techniques reported in the literature are electrostatic enhancement (Xu et al., 2017), electrolysis (Nizan et al., 2012) and Scanning Kelvin probe (Williams & McMurray, 2007). However, although these methods may be able to reveal old and weathered fingermarks, they are often time consuming or very expensive, and require highly specialized operators, making them unavailable for routine forensic laboratory exploitation (Christofidis et al., 2018; Costa, Assis, et al., 2020; Pollitt et al., 2020).

Cyanoacrylate fuming is the first example of using a macromolecule to reveal fingermarks. It was first employed to develop fingerprint by the Criminal Identification Division of the Japanese National Police Agency in 1978

TABLE 2 Characteristics of (a) AgNPs, (b) AuNPs, (c) QDs, (d) CDs, and (e) Rare-Earth based nanomaterials for applying in latent fingerprint enhancement according to the particle size, their interaction with fingerprint residue (positive image) or the substrate (negative image), the substrate and the color/fluorescence of the developer

Material	Particle	Size	Interaction	Substrate	Color/fluorescence	Reference
(a) Ag-based	Ag-PD	800 nm	Residue	Paper	Dark gray	Coulston et al. (2022)
	AgNPs	10–15 nm	Residue	Paper	Brown	Prasad et al. (2021)
	AgNPs ink	~100 nm	Substrate	Glass, aluminum foil, ceramic	Black	Yang et al. (2016)
	Ag sputter-coating (film)	15 nm layer	Residue	Paper, plastic, glass, aluminum	Black	Moule et al. (2017)
	Fe ₃ O ₄ @Ag nanoeegs	~290 nm	Residue	Glass, porcelain, plastic, paper	Gray	Zhang and Chu (2013)
(b) Au-based	P-MNP@Ag	120–150 nm	Residue	Paper, plastic, metal, leather	Dark gray	Wan et al. (2022)
	AuNPs (MMD)	6–14 nm	Residue	Paper, plastic	Light gray—black	Schnetz and Margot (2001)
	AuNPs-cyclodextrin/Acid Blue 25	~14 nm	Residue	Paper, plastic	Dark blue	Becue et al. (2007)
	AuNPs (SND)	~2.5 nm	Residue	Glass, plastic, tin	Reddish	Gao et al. (2009)
	Au@KCC-1	AuNPs ~3 nm, KCC-1 ~ 312 nm	Residue	Paper, plastic, glass	White	Wei and Cui (2021)
(c) QD-based	CdTe QDs	—	Residue	Adhesive tape, stainless steel, aluminum	Green emission (ex. 490–510 nm)	Cai et al. (2013)
	CdTe@SiO ₂ /Ag	CdTe@SiO ₂ ~ 500–700 nm AgNP ~10 nm	Residue	Glass, aluminum, ceramic, plastic	Brown/orange-red emission (ex. 365 nm)	Niu et al. (2015)
	SATS@CdTe QDs	CdTe QDs 1.53–3.51 nm, SATS 10 nm	Residue	Glass, plastic, stainless steel	Violet emission (ex. 365 nm)	Costa, Freitas, et al. (2020)
	Cu-In-S@ZnS QDs	<5 nm	Residue	Glass, plastic (bank notes), aluminum	Red (near IR) emission (ex. 350 and 450 nm)	Shahbazi et al. (2020)
	Cu-ZnCdS@silica@ZnCdS QDs	Cu-ZnCdS 4 nm, ZnCdS 3 nm	Residue	Aluminum	Depending on the presence of TNT (ex. 425 nm)	Wu et al. (2015)
(d) CD-based	R-CDs	2.4 nm	Residue	Glass, plastic, aluminum, leather	Red emission (ex. 350–590 nm, independent)	Chen et al. (2017)
	Surface functionalized CDs	4 nm	Residue	Glass	White emission (ex. 365 nm)	Jiang et al. (2018)

(Continues)

TABLE 2 (Continued)

Material	Particle	Size	Interaction	Substrate	Color/fluorescence	Reference
(e) Rare-Earth	N,S,SFCDS	2–7 nm	Residue	Glass, plastic, ceramic, aluminum, paper, steel	Color-tunable emission: blue (ex. 365 nm), green (ex. 420 nm), yellow (ex. 440 nm), red (ex. 460 nm)	Wang, Zhou, et al. (2018)
	c-CDs	2–10 nm	Residue	Glass, plastic, aluminum, paper, wood, metal alloy, porcelain	Color-tunable emission: blue (ex. 405 nm), green (ex. 488 nm), red (ex. 543 nm)	Bahadur et al. (2019)
	N-doped CDs	4.59 ± 1.04 nm	Residue	Glass, plastic, leather aluminum	Green emission (ex. 365 nm)	Bandi et al. (2020)
	CDs from phthalic acid/piperazine	3.2 ± 0.7 nm	Residue	Glass, plastic, aluminum, paper	Yellow-green emission (ex. 365 nm)	Wang, Yu, et al. (2018)
	CDs from phthalic acid/piperazine (p-CDs)	0.75–2.33 nm	Residue	Glass, aluminum, plastic, paper, metal alloy	Yellow-green emission (ex. 365 nm)	Wang et al. (2019)
	CDs/SiO ₂	84–190 nm	Residue	Glass, plastic, leather aluminum	Color-tunable emission: blue (ex. 365 nm), green (ex. 415 nm), red (ex. 530 nm)	Zhao et al. (2017)
	CDs@S-1	320 nm	Residue	Glass, plastic, aluminum, tin	Blue (ex. 365 nm)	Hu et al. (2021)
	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -CD _(n)	Fe ₃ O ₄ NPs ~30 nm, Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ~50 nm	Residue	Glass, paper, ceramic, aluminum, wood, plastic	Blue emission (ex. 370 nm)	Ding et al. (2021)
	Phosphorescent CDs (CD71)	—	Residue	Glass, tin, copper	Light blue emission (ex. 365 nm) / green phosphorescence	Feng et al. (2022)
	NaY _{0.78} F ₄ :Yb _{0.20} Er _{0.02} and NaYb _{0.98} F ₄ :RE _{0.02} (RE = Er, Tm, Ho) UCNCs.	60–85 nm	Residue	Glass, plastic, ceramic, aluminum, marble	Color-tunable emission (ex. 980 nm)	M. Wang (2016)
	Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ @SiO ₂ @LGdEu _x Tb _{1-x} H-PMA	~130 nm	Residue	Glass, plastic, aluminum, ceramic	Red emission (NIR ex. 980 nm), color-tunable emission (ex. 254 nm)	J. Xu et al. (2019)
	UCNPs@SiO ₂ -COOH	—	Residue	Aluminum	Green emission (ex. 980 nm)	Kanodarwala, Moret, et al. (2021)
	UCNP@SiO ₂ -Ph	158 ± 4 nm	Residue	Glass, aluminum, paper, plastic	Green emission (ex. 980 nm)	Kanodarwala, Lesniewski, et al. (2021)
	Fe ₃ O ₄ @YVO ₄ :Eu ³⁺	100–150 nm	Residue	Glass	Red emission (ex. 254 nm)	Pan et al. (2022)
	Fe ₃ O ₄ @mesoSiO ₂ @YVO ₄ :Eu ³⁺	~590 nm	Residue	Glass, plastic, ceramic, aluminum, marble, paper	Red emission (ex. 254 nm)	Yu et al. (2022)

(Ramotowski, 2021). The principle and the reaction for this method have been well studied and consists in the selective polymerization reaction of gaseous ethyl-2-cyanoacrylate ester onto a surface containing a fingerprint, resulting in a white fingerprint pattern (Wargacki et al., 2007; Chen et al., 2018). The preparation of copolymers from diacetylene derivatives, such as 2,4-hexadiyne-1,6-bis(phenylurethane) (HDDPU) and 2,4-hexadiyne-1,6-bis(*p*-chlorophenylurethane) (HDDCPU) is another example of polymers being used in fingerprint enhancement (Miller & Patel, 1979). In this case, fingerprint contrast may be achieved as a result of an active co-crystallization with heat or radiation, leading to the deposit of a purple polymer in either the ridges or the furrows, depending upon the surface and other factors (De Grazia et al., 2012).

Conjugated polymers combine some attributes of conventional polymers with those of electronically conducting materials. Since the discovery in the late 1970s that oxidized polyacetylene could attain a high conductivity upon chemical doping this breakthrough prompted a new interdisciplinary research area and the field of conjugated polymers has since grown enormously (Cosnier & Karyakin, 2010; Nalwa, 1997; Skotheim et al., 1998). In terms of molecular structure, conducting polymers such as polypyrrole (PPy), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and polyaniline (PAni) (Figure 9) contain alternating single and double bonds in the polymer backbone, with the potential for the π -electrons to move freely along them. In practice, the uncharged polymers have relatively widely separated filled valence bands and empty conduction bands, so they are not intrinsically conducting. However, when oxidized or reduced (*p*-doped or *n*-doped in the common parlance of the field), the resulting partially filled bands cause the conductivity to increase dramatically and optical characteristics (simplistically, color) to change. This change in polymer charge state may be accomplished electrochemically, with consequent exchange of charge-balancing ions with the bathing electrolyte.

The end result of the above is electronic and spectral features that respond to modifications of the chemical structure, including variation in emission wavelength, absorption in the visible region, and electrochemical response (Beaujuge & Reynolds, 2010; Ribeiro & Mortimer, 2016; Roncali, 1997). Due to their electrical, magnetic and optical properties, conjugated polymers have found application as the active materials in organic optoelectronic devices, such as electrochromic devices (Neto et al., 2020; Nogueira et al., 2019), solar cells (Rech et al., 2021), organic light emitting diodes (OLEDs) (Yang et al., 2018) and fluorescent sensors (Wang et al., 2020).

The main synthetic routes to prepare conducting polymers and their derivatives are through chemical polycondensation reactions or oxidative polymerization of the corresponding monomers, or by electrochemical polymerization onto a metallic surface. Conducting polymers based on aromatic monomers (typically aniline, pyrrole or thiophene, or substituted derivatives) can readily be generated *in situ* by the application of a suitably positive potential to an electrode immersed in a solution of the monomer (Beresford & Hillman, 2010; Brown & Hillman, 2012; Sapstead et al., 2013). In the forensic context, the electrode is the exhibit. While the mechanism may vary with conditions (monomer, solvent, electrolyte), the generic picture is that the electrochemically generated radical cations couple to form dimers, trimers, ... oligomers and ultimately polymer. The solubility of these species progressively decreases with chain length, such that polymer is deposited on areas of bare metal surface. The rate of deposition can be controlled via the applied potential (potentiostatic mode) or current (galvanostatic mode) and the thickness of the film by a combination of monomer concentration and deposition time. Instrumentation is widely available at modest cost, according to the sophistication of the potential / current control modes and required power (simplistically, current delivery). At its simplest, one can obtain the control instrumentation as a handheld unit that can be linked via a USB connection to a laptop for control, measurement and data acquisition purposes; while laboratory application is generally preferable, in principle this offers the prospect of crime scene application. Compared with chemical methods of polymerization, there are several advantages of electrochemical polymerization, since it allows direct *in situ* control and monitoring of the polymer film deposition on the metallic surface (via charge passage) and the interfacial nature of the process is efficient in terms of monomer consumption and delivery to the surface. Fundamentals and advances in conducting polymers research have been described in detail in numerous reviews (see Ibanez et al., 2018; Ribeiro & Mortimer, 2016; Skotheim et al., 1998; Tajik et al., 2020).

Latent fingerprints present on metal surfaces may be visualized by exploiting the insulating characteristics of the fingerprint residue as a “mask” to direct electrodeposition of the conjugated polymer to the bare metal between the fingerprint ridges. This generates a negative image of the fingerprint. Generally, an aqueous medium would be used for this electropolymerization strategy, so the fatty acids and other sebaceous components present in the fingerprint residue remain insoluble and thus function as an insulating mask to prevent conducting polymer deposition, Figure 10. The approach is complementary to most latent fingerprint enhancement methods, which involve physical or chemical interaction with the fingerprint residue. Since very thin layers of insulating material (here, residue) effectively block

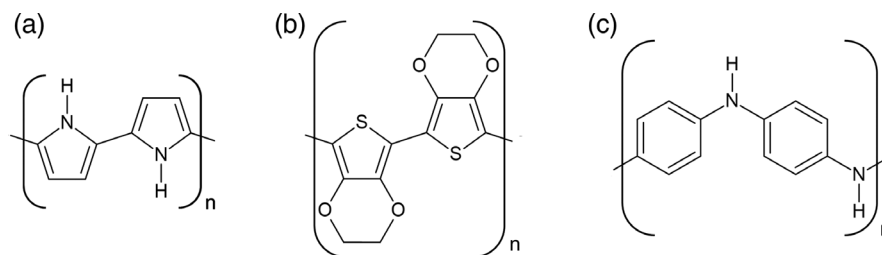


FIGURE 9 Chemical structures of the main conducting polymers that had been already applied for latent fingerprint development: (a) polypyrrole (PPy), (b) poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and (c) polyaniline (PAni)

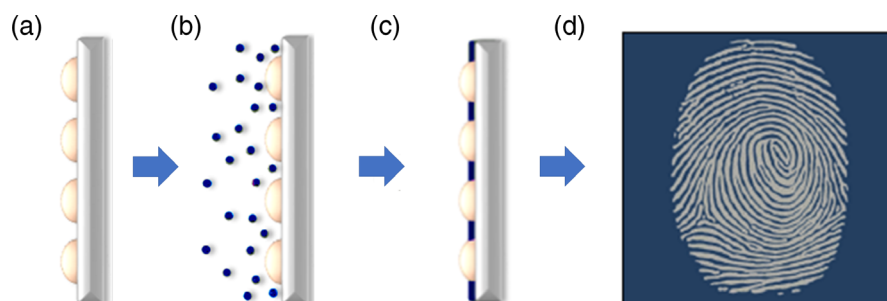


FIGURE 10 Schematic representation of strategy for visualizing latent fingerprints by deposition of conducting polymer: (a) surface with a fingerprint, prior to treatment; (b) fingerprinted surface immersed in monomer solution; (c) electropolymerization process forming a polymer film on the metallic surface, in which the fingerprint residue acts as an insulator; and (d) developed fingerprint. Adapted from Brown and Hillman (2012) with permission of PCCP Owner Societies (The Royal Society of Chemistry).

electron transfer, the method offers high sensitivity (Sapstead et al., 2013). Bersellini et al. (2001) proposed the application of this concept in the electropolymerization of PPy on Pt, Au, Ag and Ergal (an Al alloy) surfaces containing a latent fingerprint. Later, this strategy was exploited by Sapstead et al. (2013) and Costa, Gama, et al. (2020) for enhancement of latent fingerprints on stainless steel.

One of the main interesting features of the electropolymerization methodology is the possibility to reversibly adjust and optimize the visual contrast of the developed fingerprint by variation of the applied potential taking advantage of the phenomenon called electrochromism, inherent to some materials as Prussian blue systems, acid–base indicators, viologens, transition metal oxides, lanthanide coordination complexes, metalloporphyrins, metal phthalocyanines and conducting polymers. In this case, the optical properties of the electrodeposited conducting polymer can be reversibly manipulated so as to generate a range of colors, at least one of which will necessarily contrast with the undecorated ridge detail. This behavior was demonstrated by Beresford and Hillman (2010), Assis et al. (2017) and by Gama et al. (2018) for fingerprints on stainless steel by electrodeposition of an electrochromic PAni film, by changing its color from yellowish in the reduced state ($E = -0.4$ V), green in the neutral state ($E = 0.0$ V) to blue in the oxidized state ($E > 0.4$ V), as can be seen in Figure 11.

In further studies, two variants of the electrochromic enhancement methodology, involving PAni and PEDOT films, were compared with traditional methods, such as dry and wet powder dusting and cyanoacrylate fuming (Beresford et al., 2012). Fingerprints were deposited on stainless steel substrates, exposed to a range of environments representative of plausible crime scene situations, and left for varying periods prior to enhancement. The authors assessed the effectiveness of the method by using the UK Home Office grading scale (Sears et al., 2012) and reported that the cyanoacrylate fuming was generally the least effective method, while the best method for any selected example of the scenarios explored was either dusting or electrochromic enhancement. The experimental conditions for improvement of the visual contrast by PEDOT electrodeposition were systematically investigated by Brown and Hillman (2012) according to the applied potential and electrolyte components. They used H_2SO_4 and a surfactant as sodium dodecylsulfate (SDS) or sodium *N*-lauroylsarcosinate (SLS), to facilitate solubilization of EDOT monomer. A similar approach, using aqueous $LiClO_4$ as electrolyte instead H_2SO_4 /surfactant for electropolymerization of EDOT on stainless steel was reported by Costa, Gama, et al. (2020), who analyzed the quality of the developed fingerprints images using a forensic software.

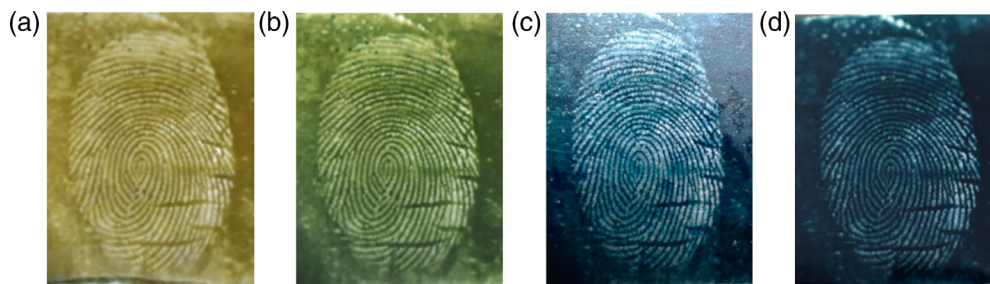


FIGURE 11 Images of the same fingerprint developed by the electrodeposition of PANi on a stainless steel surface viewed ex situ after application of different electrical potentials to the electrochemical system: (a) -0.4 V, (b) 0.0 V, (c) 0.4 V, and (d) 1.0 V versus Ag/AgCl. Adapted from Gama et al. (2018)

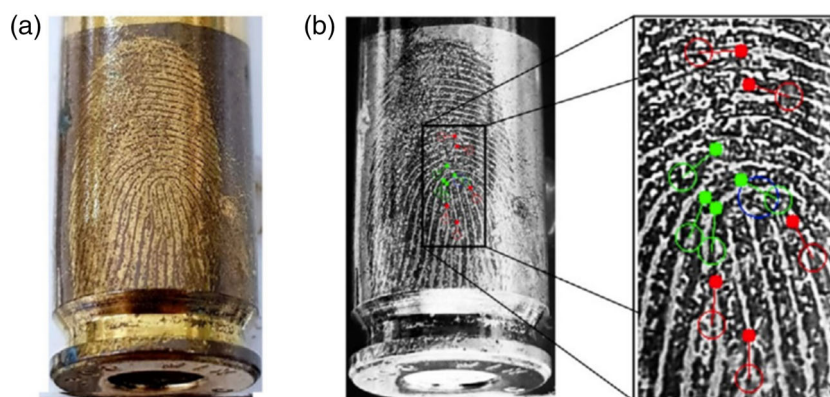


FIGURE 12 (a) Image of developed latent fingerprint by PEDOT electrodeposition on unfired brass cartridge case, and (b) the same image analyzed by a forensic software and its magnified image with *minutiae* identification. Reproduced from Costa, Assis, et al. (2020) with permission of Wiley & Sons Inc

This methodology has also been proven to be efficient for development of both recent and aged latent fingerprints present on unfired brass cartridge cases by Costa, Assis, et al. (2020), even though a simultaneous corrosion process of copper and zinc from the brass surface occurs (Figure 12).

Sapstead et al. (2013) explored the feasibility of combining observation based on optical absorption with observation based on fluorescence by a postdeposition functionalization of PPy with a fluorophore (Dylight 649 NHS ester), Figure 13. They demonstrate that the portfolio of materials suitable for electrochromic enhancement of latent fingerprints can be extended to include pyrrole-based modified materials aiming to provide a wider color palette to optimize the developed fingerprint visual contrast against the substrate. Recently, Lyra et al. (2021) have synthesized Py derivatives modified with carboxylic acid, ester or sulfonate functional groups aiming at improvement of the solubility of the monomers in aqueous medium and also have prepared a copolymer of a Py derivative, namely sodium *S*-(3-[pyrrol-1-yl]propyl)sulfathioate salt, with EDOT to study the interaction of the as-electrodeposited polymer/copolymer with the metallic surface (stainless steel) or even with the fingermark residues. Image acquisition (using scanning electron microscopy) and analysis (using specialized software and the UK Home Office grading scale) showed the results to be suitable for forensic identification purposes.

Copolymerization provides a means to extend the electrochromic properties of conducting polymers. Sapstead et al. (2015) observed that the color contrast between the poly(Py-co-EDOT) films electrodeposited on stainless steel surfaces containing a fingermark varied with co-monomer feedstock, deposition potential and applied potential postdeposition ("viewing" potential). This strategy permitted the visualization of latent fingerprints with high definition of second level details and, on occasions, finer (third level) detail. The electrodeposition of bilayer systems has also been used for visual contrast enhancement, as reported by Costa, Gama, et al. (2020) that prepared a first layer of PPy or PEDOT film and then, a second layer of a fluorescent conducting polymer, namely poly(2,2':5',2''-terthiophene) (PTTh).

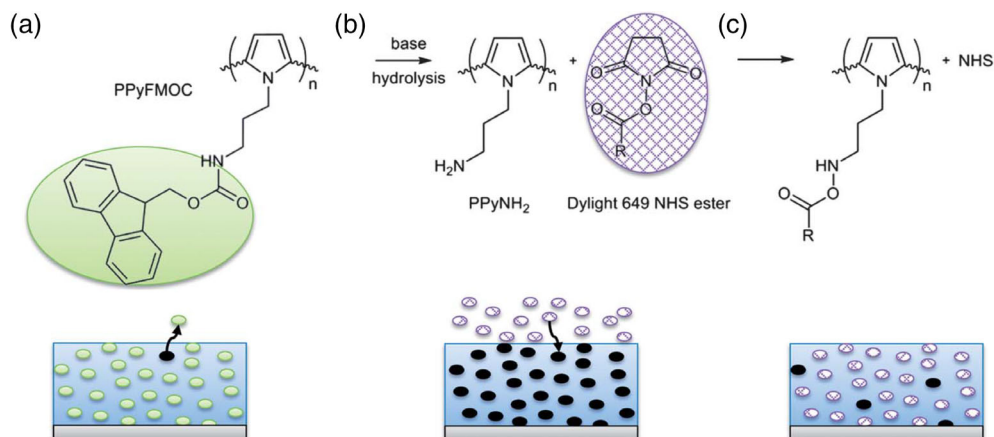


FIGURE 13 Cartoon representation of (a) PPy-Fmoc deposition, (b) Fmoc hydrolysis to create solvent “voids,” and (c) diffusion of fluorophore into voids and attachment to polymer. Stylized ellipsoids (simplistically, of similar size) represent Fmoc (pale green), solvent (black) and fluorophore (diamond checked). Reproduced from Sapstead et al. (2013) with permission of The Royal Society of Chemistry

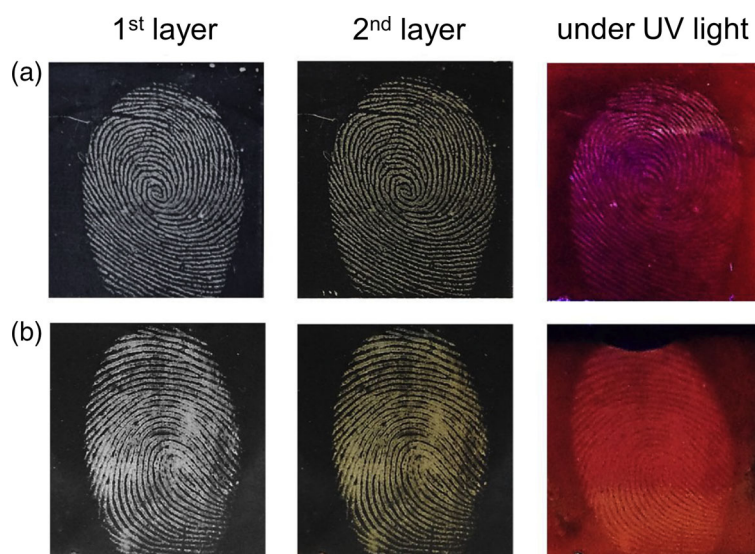


FIGURE 14 Images of developed fingerprints by electrodeposition of (a) PEDOT and (b) PPy (first layer) followed by electrodeposition of PTh (second layer) visualized under visible (in the middle) and UV light (in the right). Reproduced from Costa, Gama, et al. (2020) with permission of Elsevier

This bilayer systems showed fluorescent properties and were applied for development of latent fingerprints on stainless steel, presenting high-definition images under both visible and UV light, suitable for forensic identification, Figure 14.

The electrodeposition of conducting polymers has potential to be competitive with—perhaps even preeminent over—presently used methods across a broad range of scenarios (Table 3). There are some aspects not fully explored yet, in which this methodology may further excel. One of them is diversification to polymer films of different colors, since a number of suitable materials are available. In addition, the electrochromic properties of these materials may be exploited to adjust the visual contrast between the polymer and the metal substrate. Evaluation of this “negative image” approach to visualizing aged latent fingermarks suggests potential advantages over more traditional (“positive image”) methods. Specifically, prolonged exposure to more aggressive environments may result in significant loss of fingermark residue, such that there is insufficient material with which reagents such as powders and cyanoacrylate can interact to generate a complete positive image. However, the templating effect exploited in electrodeposition methods only requires the presence of a very thin residue layer to block polymer deposition: electron transfer is effectively prohibited by an insulating layer only a few nanometers thick.

TABLE 3 Current overview of research on electrochemical development of fingerprints by deposition of conducting polymer films

Polymer	Surface	Electrochemical method	Reference
PPy	Pt, Au and Ag coins; unfired aluminum alloy cartridge cases	PDN ($0.0 \leq E \leq 1.4$ V)	Bersellini et al. (2001)
PAni	Stainless steel	PST (0.9 V) PDN ($-0.2 \leq E \leq 0.9$ V)	Beresford and Hillman (2010)
PAni and PEDOT	Stainless steel	PST (0.9 V)	Beresford et al. (2012)
PEDOT	Stainless steel	PST (0.9 V) PDN ($-0.6 \leq E \leq 1.2$ V)	Brown and Hillman (2012)
PEDOT, PPy, PPyFMOc and PPyNH ₂	Stainless steel	PST (0.9 V) PDN ($0.3 \leq E \leq 1.15$ V)	Sapstead et al. (2013)
PPy, PEDOT and Poly(Py-co-EDOT)	Stainless steel	PST (0.7 and 1.0 V)	Sapstead et al. (2015)
First layer: PPy or PEDOT Second layer: PTTh	Stainless steel	First layer: PDN ($0.0 \leq E \leq 0.95$ V), PST (0.9 V) or GST (2.5 mA cm^{-2}) Second layer: PST (0.8 V/2–5 s and 0.0 V/60 s)	Costa, Gama, et al. (2020)
PEDOT	Unfired brass cartridge cases	PST (0.9 V)	Costa, Assis, et al. (2020)
P1, P2, P3, P4 and Poly(P4-co-EDOT)	Stainless steel	PST (1.25–1.7 V) GST ($5.0\text{--}10 \text{ mA cm}^{-2}$)	Lyra et al. (2021)

Abbreviations: GST, galvanostatic; P1, poly(4-[(pyrrol-3-yl)]butanoic acid); P2, poly(4-[(pyrrol-1-yl)]butanoic acid); P3, poly(ethyl 4-[(pyrrole-1-yl)]butanoate ester); P4, poly(sodium *S*-(3-[(pyrrol-1-yl)]propyl) sulfthioate salt); PDN, potentiodynamic; PPyFMOc, poly[(9H-fluoren-9-yl)methyl-3-(1H-pyrrol-1-yl) propylcarbamate]; PPyNH₂, poly(*N*-aminopropylpyrrole); PST, potentiostatic; PTTh = poly(2,2'-2'',5'-terthiophene).

When compared to other electrochemical-based methods, as electrolysis, electrostatic enhancement and Scanning Kelvin Probe, the fast development time (ca. 3 min) and the low potential (usually <1.7 V vs. Ag/AgCl) applied for electropolymerization of the conducting polymers make this strategy suitable and safe for practical issues (Costa, Assis, et al., 2020). However, some concerns need further investigation. Operational difficulties regarding the application of the electrochemical method on large metallic surfaces, such as firearms or metallic objects that cannot be immersed into the electrochemical system. Therefore, it is necessary to research methodological alternatives for this problem, concerning the improvement of electrochemical systems, including the adaptation of electrodes and other instruments.

The difficult recovery of fingerprints from postfiring cartridges cases or firearms is mainly related to the damage to latent fingermarks caused during firing, such as high temperature, friction and deposition of shot residues (Christofidis et al., 2018; Dominick et al., 2011; Pollitt et al., 2020) or that the commonly employed chemical reagents fail to develop ridge detail. Thus, it is essential to consider these factors in research of new developer materials for surfaces subjected to extreme conditions. Forensic practice shows that they are surfaces that are difficult to recover for fingermarks and DNA, being an unexplored area, which there are still several aspects to be investigated concerning the different composition of the fingerprint residues, efficiency of the method for fired cartridge cases and application in real situations at crime scenes.

3 | FUTURE PROSPECTS

Applications of nanomaterials and conducting polymers in subdisciplines of forensic science are promise improvements in collection and processing of evidence, both at crime scenes and in the forensic laboratory. Further to fingerprint visualization, recent studies show different interdisciplinary approaches related to fingerprints as important sources of evidence for genetic identification (touch DNA) (Al Oleiwi et al., 2017; Sinelnikov & Reich, 2017; Zaghoul et al., 2019), as well as for detection traces of blood, illicit drugs, explosives, cosmetics, food, contaminants in general, endogenous and exogenous metabolites and other substances of forensic interest (Elbardisy et al., 2019; Fu et al., 2013; Liyanage

et al., 2018). It is very important to consider that UV light can degrade DNA evidence, impairing its analysis, for both conventional developers and emerging techniques. It is widely reported in the forensic genetic community that UV irradiation (e.g., direct sunlight or a forensic light source) can lead to cross-linking of adjacent thymine nucleotides on the DNA molecule, which will prevent passage of the polymerase during PCR (polymerase chain reaction) (Butler, 2005; Butler, 2012). This may be an important criterion in the selection of upconverter or downconverter materials (see Figures 6 and 7). Methodologies involving the application of developers in aqueous solutions, especially at acidic or basic pH, may also cause DNA damage, and this possible limitation needs to be investigated. We also note that surface degradation may be exploited, as in the use of more aggressive irradiation of fingermarked surfaces to ablate residue components and analyze them spectroscopically in MALDI/MS (Groeneveld et al., 2015). Therefore, an interdisciplinary assessment is essential to set the most appropriate type of forensic exploitation for each case, allowing the application of less destructive methods to the evidence before more harmful methodologies.

Thus, researching new fingerprint developers aims, above all, to expand the methodological alternatives for forensic practitioners. However, with the emergence of new materials and technologies aimed at the latent fingerprint development, it is crucial to investigate their impact on subsequent collection of other traces, such as DNA analysis, metabolites, or blood, for example. In this context, it is important to instigate research with combined studies, aiming to enlighten forensic practitioners about the feasibility and technical security to perform sequenced analyses from the same fingerprint.

Advances in the field are reflected in recent reviews of fingermark detection (Bécue, 2016; Kanodarwala et al., 2019; Lian et al., 2020; Prabakaran & Pillay, 2021; Prasad et al., 2019; Wang et al., 2017; Yuan et al., 2021). Some trends may be noted. New directions for the development of latent fingermarks have emerged using nanoscale materials formulated as nanopowders, suspensions or solutions (spray, immersion). In the case of established materials, such as AgNPs and AuNPs, the majority of recent publications focus on more operational improvements. Despite the growing number of publications on the use of QDs as development reagents in the past decade overall, more recently this number has started to decrease. On the other hand, the use of CDs and rare-earth NPs is increasing. The electrodeposition of conducting polymers for visual contrast enhancement is relatively recent; there are still few works reported in the literature.

A significant strategy for optimization of the properties of NPs is surface modification by the preparation of core-shell nanoarchitectures based on mesoporous SiO_2 , zeolites, Fe_3O_4 or combined $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. However, despite the above progress, the resultant core-shell particles require tedious multistep synthesis procedures to ensure satisfying performance because of the difficulty in controlling the deposition on the material chosen as the core. In addition, functionalization of the NPs or the monomer/conjugated polymer chemical structure by specific substituents may improve stability and interaction with the fingermark residues. The visual contrast between the conducting polymer film and the surface may also be achieved by copolymerization or by bilayer formation.

According to the International Fingerprint Research Group (IFRG), there are some key variables which affect the quality of the developed fingermark images, such as the experimental conditions (environmental/laboratory), the fingermark residue compositions and age, and the substrate (porous, semi-porous and nonporous) (IFRG, 2014). Therefore, a standardized methodology is important when exploring novel processes for fingermark enhancement since they may show promise in initial experiments but require further testing to establish if they are suitable for operational implementation. Taking a critical perspective, the majority of the huge number of publications in this field focus almost exclusively on material synthesis and characterization; rigorous systematic studies that include such factors as fingermark age, variability among donors, repetitions of nominally “identical” marks, surface nature (morphology, composition, porosity) are relatively rare (Bécue, 2016; IFRG, 2014; Kanodarwala et al., 2019; Sears et al., 2012). Additionally, the quality assessment tools for developed fingermark images, such as grading schemes (Bandey, 2004; Bandey & Gibson, 2006), forensic protocols (Champod et al., 2016; Sears et al., 2012) and forensic software for fingerprint recognition and analysis, are important to attest the effectiveness of the material and/or methodology proposed. Some complementary tools have been proven to be useful to investigate the interaction between the fingermark and the surface or even to improve the color contrast, among them microscopy tools and colorimetric analysis (see below) are gaining greater attention from both academic researchers and forensic experts. These highlight the need to reconcile the environments and requirements associated with researcher and practitioner environments.

3.1 | Morphological analysis

Interpretation of the fingermark images is a challenge since it is associated with the distance scales of the fingermark and the interaction of the developer with the substrate or the fingermark residues. In terms of fingermark dimensions

(horizontal scale) the first level characteristic features (arches, loops, whorls) involves the whole image (1 cm), the second level fingerprint minutiae (including ridge ending, bifurcation, delta, nucleus, etc.) that are the basis of identification have dimensions on the order of 100 μm , while the third level detail (pores and ridge shape) have dimensions of ca. 10 μm (Stücker et al., 2001; Wang et al., 2017). Second level details are the most important characteristics of a fingerprint in the biometric identification process. Their detection and their spatial and orientational characteristics, are essential aspects of fingerprint recognition and classification (Champod et al., 2016). High fidelity of the image (fingerprint) that is compared to an authentic (database) fingerprint is central to avoiding erroneous conclusions in making an identification.

In practical application of an optimized protocol, optical microscopy will generally suffice, in conjunction with high resolution cameras and specialized image software this facilitates routine forensic acquisition and analysis of fingerprints. However, in the underpinning scientific research associated with new materials and establishment of the veracity with which they reveal a latent fingerprint, more sophisticated microscopy techniques can be extremely valuable. Specifically, they permit image (deposited reagent) morphology to be correlated with known (model fingerprint) morphology and allow one to elucidate reagent interaction with the fingerprint residue/surface, helping to define advantages and limitations. The technique of choice will depend on desired spatial resolution and observation environment. *Ex situ* techniques of value include scanning electron microscopy (SEM) (Yang et al., 2016; Lyra et al., 2021; Costa, Assis, et al., 2020), atomic force microscopy (AFM) (Brown & Hillman, 2012; Goddard et al., 2010; Prasad et al., 2019) and transmission electron microscopy (TEM) (Prasad et al., 2021; Pan et al., 2022; Ding et al., 2021). Scanning electrochemical microscopy (SECM) can be used *in situ* as a tool for visualization of the morphological details of a fingerprint enhanced by MMD technique, where the silver layer on the gold nanoparticles is reoxidized upon the passage of the scanning probe and the image is obtained electrochemically in the feedback mode, originating from the oxidation of IrCl_6^{3-} added to the electrolyte solution as mediator (Shi et al., 2020; Zhang et al., 2007; Zhang & Girault, 2009). Such morphological analysis techniques are useful to investigate the fingerprint features on a variety of surfaces.

An example is demonstration by optical microscopy that conducting polymer films can be deposited with high spatial selectivity via “templating” by fingerprint residue on a metallic substrate. As seen in Figure 15, one can directly visualize the minutiae in developed fingerprint images: the paler regions correspond to the fingerprint itself and the darker regions correspond to the polymer deposited on the bare metal between the residue deposits. Enhanced fingerprints through PANi (panel a) and PPy (panel b) electrodeposition on stainless steel observed by optical microscopy, reveal clear secondary level details (minutiae or singular points), illustrated by the (1) core, (2) ridge ending, (3) lake, and (4) bifurcation individual features. Additionally, closer inspection hints at tertiary detail, such as the pores from which the sweat is secreted. Although not widely exploited in current forensic practice, there is interest in accessing these additional details for identification purposes, particularly for incomplete fingerprints. According to Beresford and Hillman (2010), improved visibility of third level detail upon polymer enhancement indicates that the interaction of monomer and/or polymer with the sample is more sophisticated than simple exclusion from the ridges.

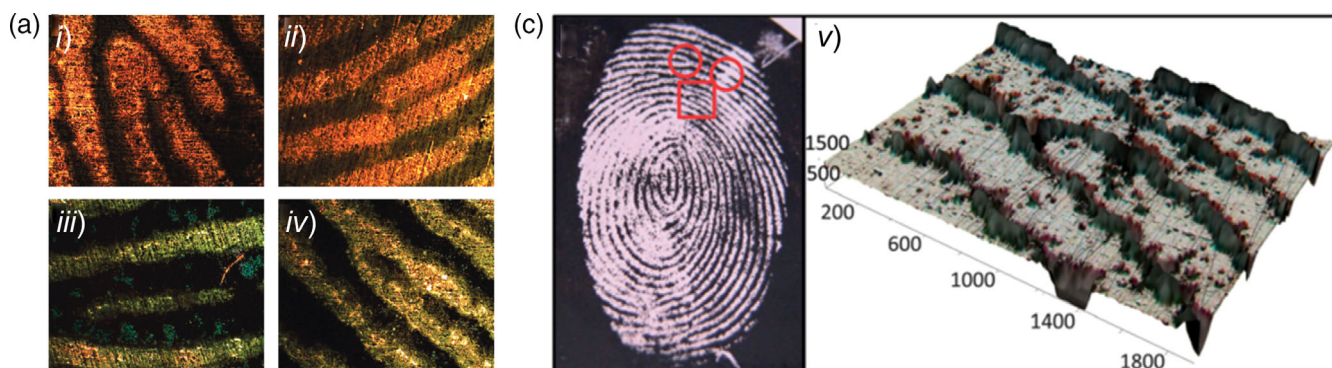


FIGURE 15 Optical microscope images of developed sebaceous fingerprint on stainless steel by (a) PANi showing second level details, such as (i) core, (ii) ridge ending, (iii) lake, and (iv) bifurcation, and (b) PPy, viewed *ex situ*: (v) larger dark circular regions within light areas represent individual sweat pores. Reproduced from Beresford and Hillman (2010) and Sapstead et al. (2013) with permission of the American Chemical Society and The Royal Society of Chemistry

Considering that the developer can interact with the fingerprint itself or with the substrate on which the mark was applied, the result of the development can be a normal (positive) image or a negative image. Most conventional developers (typified by powders, cyanoacrylate and ninhydrin) and nanoparticles based on Ag, Au, QDs, CDs and rare earths are likely to interact with the fingerprint residues (positive image), while conjugated polymers are preferentially deposited on the bare metallic surface (negative image). SEM analysis was used by Choi et al. (2006) to show that AuNPs suspended in an aqueous solution at specific experimental conditions bind preferentially to latent fingerprint ridges on nonporous surfaces, while Costa, Assis, et al. (2020) observed secondary level details of the fingerprint patterns after the development by electrodeposition of PEDOT on brass surface. In this case, depending on the magnification of the SEM images, the PEDOT/ridge interface and even the polymer morphology could also be seen, Figure 16.

As noted above, one might imagine situations in which the nanoparticle does not bind to the fingerprint residues but rather to the underlying substrates (inter-ridge valleys), or a conducting polymer may interact with the fingerprint residue. Clarification may be sought by surface compositional mapping, using a range of spectroscopic methods, either in isolation or in conjunction with microscopy (e.g., EDX with SEM). For example, Y. Yang et al. (2016) used a “silver imaging ink” for in situ generation of dark silver nanoparticles on the fingerprint's furrow areas, resulting in a negative image of the latent fingerprints that was closely examined by SEM. As shown in Figure 17a, the spatial pattern of the fingerprint was clearly observed, and the furrows of the latent fingerprints were coated with a compact layer of silver. Lyra et al. (2021) have demonstrated that polypyrrole derivatives containing carboxylic acid or sulfonate functionalities may interact with the organic compounds (fatty acids, free amines and amino acids) present in the fingerprint residues instead the bare metal surface. SEM images of the polymer P1 functionalized with carboxylic acid are shown in Figure 17b at different magnifications. At higher magnification images, the interface between the fingerprint ridge detail and the polymer P1 electrodeposited onto the residues can be clearly seen. Such analyses are important to confirm if the fingerprint image was obtained in positive (interaction with ridges) or negative (interaction with the surface) mode.

Another concern is about the size of the developer and its chemical control (vertical scale). Taking into account that the ridge deposit height typically lies in the range ~ 100 nm to $1\text{ }\mu\text{m}$, the size of the nanoparticle or polymer film thickness should be around $10\text{--}100$ nm to optimize the contrast and the image quality. As nanoparticles are much smaller than most of the particles (powders) currently used in fingerprint detection, the expectation is that their use will yield greater ridge pattern clarity. Furthermore, the ability to deposit a greater number of luminescent or colored nanoparticles along a ridge may also provide enhanced contrast between the ridge and substrate, which can be achieved through the broad range of intrinsic optical properties, including anti-Stokes, large Stokes shift or near-infrared (NIR) fluorescence, or phosphorescence, offering more opportunities to suppress or eliminate background interference than traditional organic reagents. On the other hand, considering the spatially selective deposition of a conducting polymer on regions where the metallic surface was not covered with the fingerprint residues, the thickness of the polymer film should fill the inter-ridge valleys but need to avoid overfilling hampering its visualization. In such a case, optimal experimental conditions may be achieved via direct visual observation and inspection of the characteristic details of the developed fingerprints and correlated with the experimental conditions, such as current or electrical potential applied, electrodeposition time and charge, for control of the film thickness.

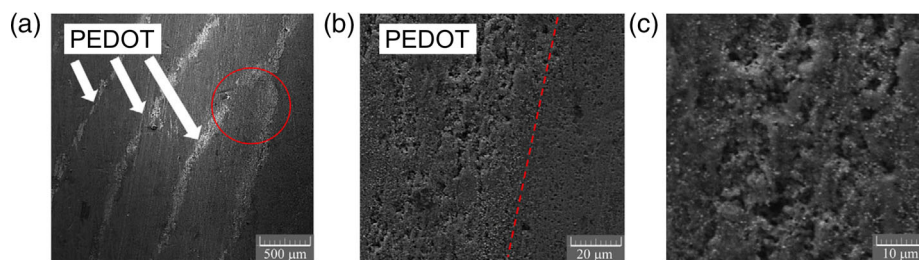


FIGURE 16 SEM images of progressively increasing magnification of developed latent fingerprint on brass cartridge cases by PEDOT electrodeposition showing (a) fingerprint detail (ridge ending), (b) the edge between the PEDOT electrodeposited layer and the fingerprint sebaceous layer, and (c) the typical PEDOT morphology. Reproduced from Costa, Assis, et al. (2020) with permission of Wiley and Sons Inc

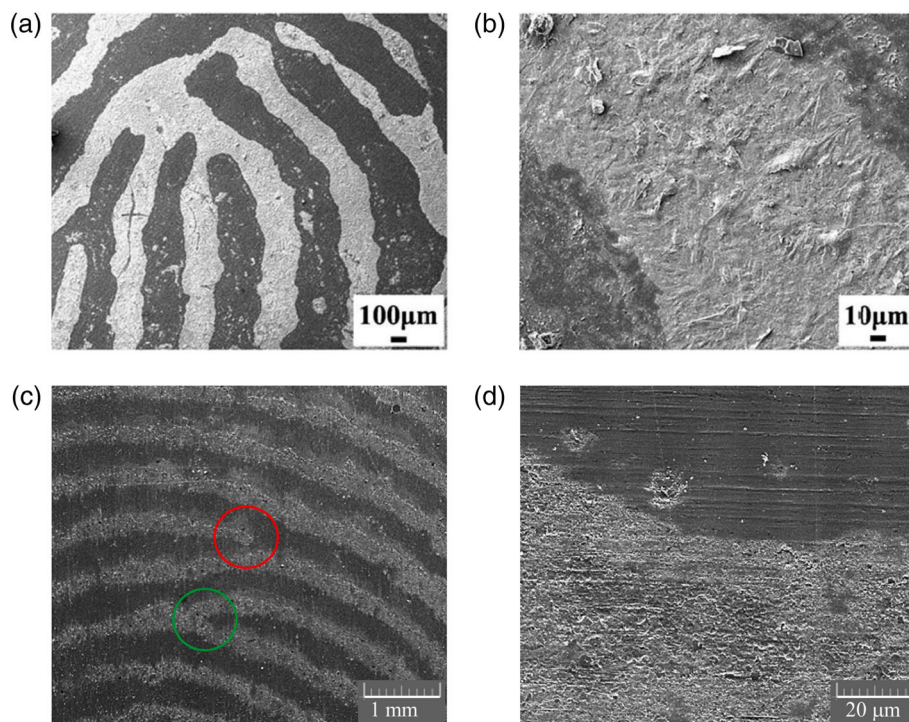


FIGURE 17 SEM images of a sebaceous latent fingerprint developed by (a) silver imaging ink at lower (100 μm) and (b) higher (10 μm) magnification showing the interaction of the silver ink with the surface (negative image); and (c) P1 electrodeposited onto the fingerprint residue showing second level details (ridge end—red circle, bifurcation—green circle) and d) at higher magnification (20 μm) the edge between lighter and rougher region (positive image). Adapted from Y. Yang et al. (2016) and Lyra et al. (2021) with permission of The Royal Chemical Society and Elsevier

3.2 | Exploring color contrast by using chromaticity diagrams

The use of colorimetry concepts is unusual for analysis of color contrast in developed latent fingerprints, but it can be an important tool to help in choosing the material to be used as a developer. The images of fingermarks developed from colored/fluorescent nanomaterials and conjugated polymers presented in Tables 2 and 3 were assessed by the track of the chromaticity coordinates in the *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) 1931 diagram. A colorimeter application (version 3.7.7, developed by Loomatix Team, Israel) installed on an Android smartphone was used to obtain the x, y chromaticity coordinates of each selected image, which then were registered in the CIE 1931 diagram through software (Spectra Lux Software v.2.0 Beta), Figure 18 (Box 1).

Most of the nanomaterials represented in the CIE 1931 diagram are blue or green emitters, which can result in low contrast on certain surfaces such as paper, plastic or glass, due to background fluorescence interference. Strategies to improve the quality of the developed fingermark image include use of nanoparticles that exhibit red emission (Chen et al., 2017; Dong et al., 2020; Niu et al., 2021; Shahbazi et al., 2020), that can be excited by infrared light (UCNM), that permit tunable emission (multicolor luminescence) (Xu et al., 2019) or that show phosphorescence (Feng et al., 2022).

The color of the conducting polymers that have been already investigated lies in the blue (PEDOT), gray (PPy) or green (PAni) region of the chromaticity diagram (Figure 17). Some shades of brown (not shown in the diagram) were observed for the copolymer of PEDOT and PPy depending on the proportion of each comonomer (Sapstead et al., 2015). Furthermore, the possibility to take advantage of the electrochromism inherent to these materials is another way to improve the color contrast and consequently, the developed fingerprint image quality. However, there is still much to be explored in terms of the optical properties of conducting polymers applied to latent fingermark enhancement. For example, modification of the monomer or entrapment with specific dyes may afford new colors to the material as well as the ability to recognize other traces of interest, such as illicit drugs, blood, or explosives present in the sample. Thus, future progress using conjugated polymers is likely to involve dual functionality.

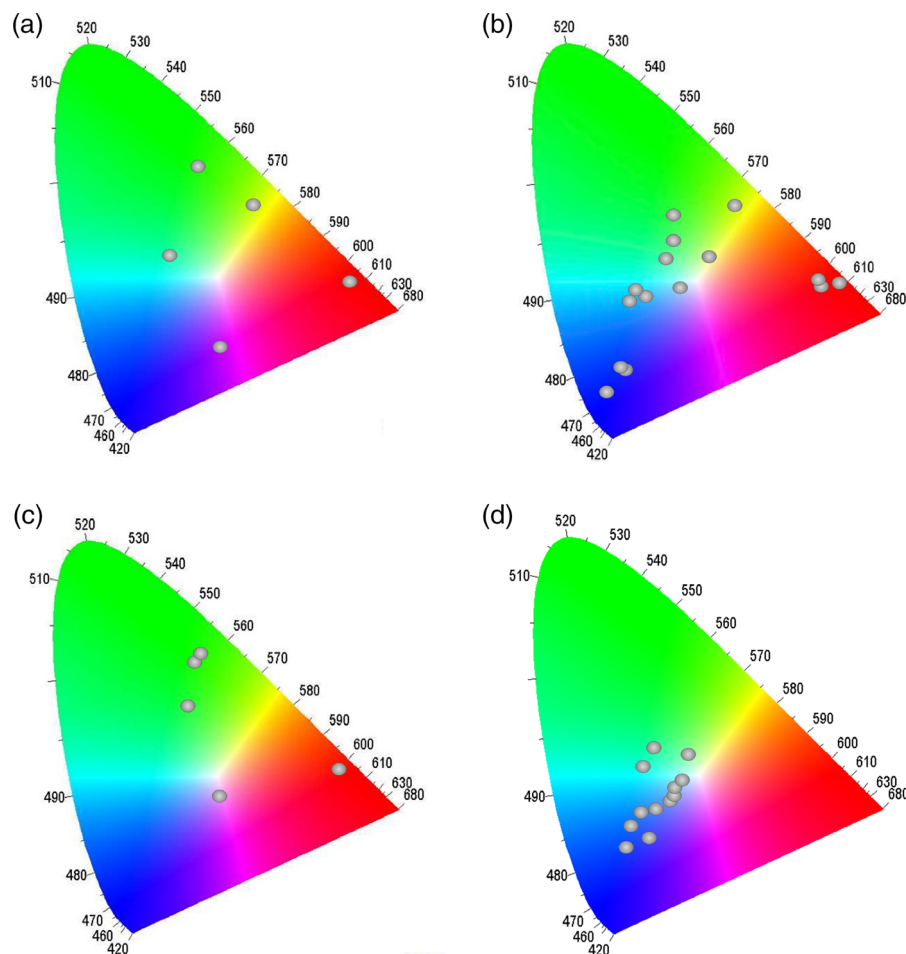


FIGURE 18 CIE 1931 chromaticity diagrams showing the colors of (a) QDs, (b) CDs, (c) Rare-Earth nanomaterials, and (d) conducting polymers applied for latent fingerprint development. Each gray dot corresponds to the color coordinates (x, y) of the materials displayed in Tables 2 (entries c–e) and 3

BOX 1 HOW TO “MEASURE” COLORS?

The description of color, or the comparison of two colors is a subjective process and it is difficult to describe this accurately. In colorimetry, the human eye's sensitivity to visible light is measured and a numerical description of the color stimulus is given, thus providing a more precise way to define color than qualitatively interpreting spectral absorption bands. The two most important types of color specification systems are ones based on color appearance (e.g., the Munsell system), and ones based on additive color mixture (e.g., the CIE system). The Munsell color system comprises a series of values of hue, brightness and saturation. However, the system is relatively imprecise and extra operations such as extrapolation are needed for the specification of an arbitrary color. A better interpretation of the spectral absorption and/or emission may be achieved by the CIE 1931 xy color coordinates and chromaticity diagram. In this diagram, hues (wavelengths of light in the spectrum) are arranged into a curved line. The straight line from violet (400 nm) to red (700 nm) is where nonspectral hues are located. Colors located on the curve's circumference are at maximum saturation. As colors move closer to the center, they become paler, that is, less saturated. The centermost region denotes white light, with a saturation of 0. Any point in the diagram's area will represent a color specified by the x - and y -coordinates values that denote its position on the diagram.

4 | CONCLUSION

The contemporary challenges of latent fingerprint visualization relate to enhanced sensitivity, greater visual contrast (through enhanced spatial deposition selectivity), applicability to a wider range of substrates and, ideally, feasibility and safety in environments with modest infrastructure (in the extreme, a crime scene). As set out below, reagent systems based nanoparticles and macromolecules show great promise in addressing these goals. Viewed holistically, a successful technology in this field requires: (1) material innovation; (2) control and characterization of the reagent deposition, whether on the residue (positive image) or substrate (negative image); and (3i) a suitably sensitive and selective imaging technology. This review has not discussed developments regarding the last of these, but rather focused on the first two and the exploitation of their physical characteristics—notably optical absorbance and emission—that are accessible using established technologies.

In addressing these challenges, it is notable and encouraging that there has been extensive collaboration involving three traditionally detached communities: researchers, quality and standards arbiters, and practitioners. Much of the emphasis of this review has been on materials-based research from the first community, but there are early indications of significant engagement from the practitioner community. Interaction of these two communities is leading to systematic studies across operationally important parameters (fingerprint residue constituents, fingerprint aging, donor characteristics, number of donors and sequential treatment protocols). The quality and standards vertex of this triangle now has a critical role to play for a number of reasons. First, when fingerprint evidence is presented in a court, it may be challenged according to the internationally accepted ISO 17025 standard or by the Daubert standard (applicable to the USA), namely that it must be based “on a reliable foundation” [Daubert v. Merrell Dow Pharms., Inc., 509 U.S. 579, 584–587]; this requires established testing and quality control protocols. Second, unlike most physical science experiments that can be replicated in the event of failure, physical evidence in a criminal investigation generally presents only one opportunity for success: absolute reliability of a methodology is thus a prerequisite for its use. Third, the expertise base of the typical researcher is focused and deep, while that of typical forensic laboratory personnel is required to be rather wider and thus of lesser depth in any one area. Consequently, the protocols for implementation of particular materials and measurements must be set out in explicit detail. Continued interaction of these communities is critical to future success.

Unsurprisingly, diverse materials present a range of characteristics that can be expected to find niche applications (see Table 2). Greater understanding of nominally simpler nanoparticulate systems (Ag and Au) has led directly to greater efficacy in their use. However, this has also promoted imaginative and more effective synthesis and exploration of greater diversity of materials (carbon dots and quantum dots, e.g., CdTe and ZnS). Further work has explored more sophisticated derivative materials that combine different materials and involve more complex structures, notably surface functionalized nanoparticles and core-shell nanostructured carbon dots. Conducting polymers and copolymers provide an alternative route to generation of visually contrasting materials that can be deposited with spatial selectivity that reveals the latent fingerprint with high fidelity. In this case, direction of the reagent to the bare surface (away from fingerprint residue) has the advantages of noncompetition for the same space as many traditional methods (important in sequential treatments), and the possibility of collecting fingerprint residue that may contain other evidence types (DNA, illicit drugs, explosives). The diversity of materials—both individual and in combination—that have contributed to this progress is captured in Table 2, which facilitates comparisons between different materials and strategies.

Both absorption and emission of light are widely used in forensic examination of evidence. The materials considered here have been considered primarily in terms of their characteristic absorption properties, but the sensitivity of fluorescence detection suggests that wider exploitation of emission characteristics is likely in the future. The qualitative descriptions of materials color in Table 2 are represented in more quantitative form by the chromaticity diagrams of Figure 17. This representation is particularly helpful in identifying areas (simplistically, colors) on which future materials design might focus in order to give comprehensive availability of materials contrasting strongly with particular substrates. In those instances where trends (“trajectories”) across the diagram can be correlated with materials composition, strategies for implementing design concepts are immediately identified.

Future developments in the application of nanomaterials and conducting polymers to forensic science are limited only by the combined imagination of chemists, physicists, materials scientists, and forensic experts. Success is reliant upon a detailed understanding of materials chemical and optical properties and their interaction with the trace materials found at crime scenes (fingerprints, illicit drugs, DNA, blood, explosives). All the indicators are of wider applicability, greater performance and compelling evidence. It would be entirely appropriate to conclude that, in every sense, successful application of nanomaterials and conducting polymers is at our fingertips.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Alexandro M. L. Assis: Conceptualization (equal); data curation (equal); formal analysis (equal); funding acquisition (equal); investigation (equal); methodology (equal); resources (equal); software (equal); supervision (equal); validation (equal); writing – original draft (equal); writing – review and editing (equal). **Cristiane V. Costa:** Data curation (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting); supervision (supporting); writing – original draft (supporting). **Meclycia S. Alves:** Data curation (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting); visualization (supporting); writing – review and editing (supporting). **Jeane C. S. Melo:** Data curation (supporting); formal analysis (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting); writing – original draft (supporting). **Vitória R. de Oliveira:** Data curation (supporting); investigation (supporting); methodology (supporting). **Josealdo Tonholo:** Conceptualization (equal); funding acquisition (equal); project administration (equal); resources (equal); supervision (equal); writing – original draft (supporting). **A. Robert Hillman:** Conceptualization (equal); investigation (equal); methodology (equal); supervision (equal); writing – original draft (equal); writing – review and editing (equal). **Adriana S. Ribeiro:** Conceptualization (equal); data curation (equal); formal analysis (equal); funding acquisition (equal); investigation (equal); methodology (equal); project administration (lead); resources (equal); software (equal); supervision (lead); validation (equal); visualization (equal); writing – original draft (equal); writing – review and editing (equal).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are particularly thankful to Professor Fred A.R. Nogueira and Professor Johnnatan D. de Freitas (Federal Institute of Alagoas, Campus Maceió, Brazil) for partnership in technical help and collation of data; Dr Jodie Coulston (University of Portsmouth, UK) and Dr Mariyam Ula (University of Leicester, UK) for helpful discussions; Scientific Police of Alagoas (Brazil) for the technological support; and Federal Police of Brazil (Regional Superintendence in Alagoas, Technical and Scientific Section in Alagoas, National Police Academy and National Institute of Criminalistics) for the institutional and technological support. The authors would like to dedicate this review to the memory of Professor Roger J. Mortimer (Loughborough University), who inspired part of this work regarding the use of chromaticity diagrams for color contrast analysis of the developers discussed here.

FUNDING INFORMATION

CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; 307,185/2021-4), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), FAPEAL (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas; 60,030 393/2017), Polícia Federal (Academia Nacional de Polícia, Edital 01/2020 ANP/PF).

CONFLICT OF INTEREST

There is no conflict of interest.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

Data sharing is not applicable to this article as no new data were created or analyzed in this study.

ORCID

Alexandro M. L. Assis  <https://orcid.org/0000-0002-6608-5946>

Cristiane V. Costa  <https://orcid.org/0000-0002-3871-0820>

Meclycia S. Alves  <https://orcid.org/0000-0002-3678-3348>

Jeane C. S. Melo  <https://orcid.org/0000-0001-7623-4899>

Vitória R. de Oliveira  <https://orcid.org/0000-0002-5369-0768>

Josealdo Tonholo  <https://orcid.org/0000-0002-4015-9564>

A. Robert Hillman  <https://orcid.org/0000-0003-1868-5717>

Adriana S. Ribeiro  <https://orcid.org/0000-0001-6109-9428>

RELATED WIREs ARTICLES

[Y-chromosome short tandem repeats in forensics-Sexing, profiling, and matching male DNA](#)

[Controlling fingerprint variability for research purposes: A review](#)

[Nanoparticles used for fingerprint detection-A comprehensive review](#)

[The time is now for ubiquitous forensic mtMPS analysis](#)

[Quantum dots and nanocomposites](#)

Further Reading

- Swager, T. M. (2017). 50th anniversary perspective: Conducting/semiconducting conjugated polymers. A personal perspective on the past and the future. *Macromolecules*, 50(13), 4867–4886. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00582>
- Watson, P., Prance, R. J., Beardsmore-Rust, S. T., & Prance, H. (2011). Imaging electrostatic fingerprints with implications for a forensic timeline. *Forensic Science International*, 209(1–3), e41–e45. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.02.024>

REFERENCES

- Al Olewi, A., Hussain, I., McWhorter, A., Sutton, R., & King, R. S. P. (2017). DNA recovery from latent fingerprints treated with an infrared fluorescent fingerprint powder. *Forensic Science International*, 277, e39–e43. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.05.008>
- Alas, M. O., Alkas, F. B., Aktas Sukuroglu, A., Genc Alturk, R., & Battal, D. (2020). Fluorescent carbon dots are the new quantum dots: an overview of their potential in emerging technologies and nanosafety. *Journal of Materials Science*, 55(31), 15074–15105. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05054-y>
- Assis, A. M. L., Costa, C. V., Gama, L. I. M., Damasceno, N. O., Soares, W. M. G., Silva, R. C., Silva, L. A. F., & Ribeiro, A. S. (2017). Materiais Inovadores para Revelação de Impressões Digitais. *Perícia Federal*, 40, 10–14. <https://doi.org/10.29327/266815.1.40-1>
- Bahadur, R., Kumawat, M. K., Thakur, M., & Srivastava, R. (2019). Multi-fluorescent cationic carbon dots for solid-state fingerprinting. *Journal of Luminescence*, 208, 428–436. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.049>
- Bandey, H. L. (2004). Fingerprint development and imaging newsletter: Special edition. *HOSDB Investigation, Enforcement and Protection Sector*, 54(4), 1–12.
- Bandey, H. L., & Gibson, A. P. (2006). Fingerprint development and imaging newsletter: Special edition. *HOSDB Investigation, Enforcement and Protection Sector*, 8(6), 1–16.
- Bandi, R., Kannikanti, H. G., Dadigala, R., Gangapuram, B. R., Vaidya, J. R., & Guttena, V. (2020). One step synthesis of hydrophobic carbon dots powder with solid state emission and application in rapid visualization of latent fingerprints. *Optical Materials*, 109, 110349. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110349>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods—Fundamentals and applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Bayal, N., Singh, B., Singh, R., & Polshettiwar, V. (2016). Size and fiber density controlled synthesis of fibrous nanosilica spheres (KCC-1). *Scientific Reports*, 6(1), 24888. <https://doi.org/10.1038/srep24888>
- Beaujuge, P. M., & Reynolds, J. R. (2010). Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews*, 110(1), 268–320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>
- Bécue, A. (2016). Emerging fields in fingerprint (meta)detection—A critical review. *Analytical Methods*, 8(45), 7983–8003. <https://doi.org/10.1039/c6ay02496c>
- Becue, A., Champod, C., & Margot, P. (2007). Use of gold nanoparticles as molecular intermediates for the detection of fingerprints. *Forensic Science International*, 168(2–3), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.07.014>
- Becue, A., Moret, S., Champod, C., & Margot, P. (2009). Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces. *Forensic Science International*, 191(1–3), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.06.005>
- Beresford, A. L., Brown, R. M., Hillman, A. R., & Bond, J. W. (2012). Comparative study of electrochromic enhancement of latent fingerprints with existing development techniques. *Journal of Forensic Sciences*, 57(1), 93–102. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2011.01908.x>
- Beresford, A. L., & Hillman, A. R. (2010). Electrochromic enhancement of latent fingerprints on stainless steel surfaces. *Analytical Chemistry*, 82(2), 483–486. <https://doi.org/10.1021/ac9025434>
- Bersellini, C., Garofano, L., Giannetto, M., Lusardi, F., & Mori, G. (2001). Development of latent fingerprints on metallic surfaces using electropolymerization processes. *Journal of Forensic Sciences*, 46(4), 15060J. <https://doi.org/10.1520/JFS15060J>
- Brown, R. M., & Hillman, A. R. (2012). Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Physical Chemistry*, 14(24), 8653–8661. <https://doi.org/10.1021/ac9025434>
- Butler, J. M. (2005). *Forensic DNA typing* (2nd ed.). Elsevier.
- Butler, J. M. (2012). *Advanced topics in forensic DNA typing: Methodology* (1st ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04189-3>
- Cadd, S., Islam, M., Manson, P., & Bleay, S. (2015). Fingerprint composition and aging: A literature review. *Science & Justice*, 55, 219–238. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.02.004>
- Cai, K., Yang, R., Wang, Y., Yu, X., & Liu, J. (2013). Super fast detection of latent fingerprints with water soluble CdTe quantum dots. *Forensic Science International*, 226(1–3), 240–243. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.01.035>
- Champod, C., Lennard, C., Margot, P., & Stoilovic, M. (2016). *Fingerprints and other ridge skin impressions* (2nd ed.). CRC Press.
- Chen, H., Ma, R., Fan, Z., Chen, Y., Wang, Z., & Fan, L.-J. (2018). Fluorescence development of fingerprints by combining conjugated polymer nanoparticles with cyanoacrylate fuming. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.079>
- Chen, J., Wei, J. S., Zhang, P., Niu, X. Q., Zhao, W., Zhu, Z. Y., Ding, H., & Xiong, H. M. (2017). Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: Coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(22), 18429–18433. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03917>
- Choi, M. J., McBean, K. E., Wuhrer, R., McDonagh, A. M., Maynard, P. J., Lennard, C., & Roux, C. (2006). Investigation into binding of gold nanoparticles to fingerprints using scanning electron microscopy. *Journal of Forensic Identification*, 56, 24–32.
- Choi, M. J., McDonagh, A. M., Maynard, P., & Roux, C. (2008). Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection. *Forensic Science International*, 179(2–3), 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.04.027>

- Christofidis, G., Morrissey, J., & Birkett, J. W. (2018). Detection of fingermarks—Applicability to metallic surfaces: A literature review. *Journal of Forensic Sciences*, 63(6), 1616–1627. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13775>
- Chung, Y. J., Kim, J., & Park, C. B. (2020). Photonic carbon dots as an emerging nanoagent for biomedical and healthcare applications. *ACS Nano*, 14(6), 6470–6497. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02114>
- Cosnier, S., & Karyakin, A. (2010). *Electropolymerization—Concepts, materials and applications* (1st ed.). Wiley-VCH.
- Costa, B. M. F., Freitas, D. V., Sousa, F. L. N., Silva, K. D., Dias, J. M. M., Assis, A. M. L., Jesus, A. C., Ribeiro, A. S., & Navarro, M. (2020). SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications. *Dyes and Pigments*, 180(1), 108483. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108483>
- Costa, C. V., Assis, A. M. L., Freitas, J. D., Tonholo, J., & Ribeiro, A. S. (2020). A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nano Select*, 1(4), 405–412. <https://doi.org/10.1002/nano.202000040>
- Costa, C. V., Gama, L. I. L. M., Damasceno, N. O., Assis, A. M. L., Soares, W. M. G., Silva, R. C., Tonholo, J., & Ribeiro, A. S. (2020). Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. *Synthetic Metals*, 262, 116347. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116347>
- Coulston, J. L., Sears, V., Bleay, S., & Hillman, A. R. (2022). Dynamics and mechanism of the physical developer process for visualization of latent fingerprints on paper. *Forensic Science International*, 333, 111195. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111195>
- Dafydd, H., Williams, G., & Bleay, S. (2014). Latent fingerprint visualization using a scanning kelvin probe in conjunction with vacuum metal deposition. *Journal of Forensic Sciences*, 59(1), 211–218. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12255>
- De Grazia, A., Mikhael, M., Stojanovska, N., Reedy, B., Shimmon, R., & Tahtouh, M. (2012). Diacetylene copolymers for fingermark development. *Forensic Science International*, 216(1–3), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.09.019>
- De la Hunty, M., Moret, S., Chadwick, S., Lennard, C., Spindler, X., & Roux, C. (2015). Understanding physical developer (PD): Part I—Is PD targeting lipids? *Forensic Science International*, 257, 481–487. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.06.034>
- Dilag, J., Kobus, H., Yu, Y., Gibson, C. T., & Ellis, A. V. (2015). Non-toxic luminescent carbon dot/poly(dimethylacrylamide) nanocomposite reagent for latent fingermark detection synthesized via surface initiated reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *Polymer International*, 64(7), 884–891. <https://doi.org/10.1002/pi.4861>
- Ding, L., Peng, D., Wang, R., & Li, Q. (2021). A user-secure and highly selective enhancement of latent fingerprints by magnetic composite powder based on carbon dot fluorescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 856, 158160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158160>
- Dominick, A. J., Nic Daéid, N., & Bleay, S. M. (2011). The recoverability of fingerprints on nonporous surfaces exposed to elevated temperatures. *Journal of Forensic Identification*, 61(5), 520–536.
- Dong, X.-Y., Niu, X.-Q., Zhang, Z.-Y., Wei, J.-S., & Xiong, H.-M. (2020). Red fluorescent carbon dot powder for accurate latent fingerprint identification using an artificial intelligence program. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(26), 29549–29555. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01972>
- Elbardisy, H. M., García-Miranda Ferrari, A., Foster, C. W., Sutcliffe, O. B., Brownson, D. A. C., Belal, T. S., Talaat, W., Daabeas, H. G., & Banks, C. E. (2019). Forensic electrochemistry: The electroanalytical sensing of mephedrone metabolites. *ACS Omega*, 4(1), 1947–1954. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02586>
- Feng, Q., Xie, Z., & Zheng, M. (2022). Room temperature phosphorescent carbon dots for latent fingerprints detection and in vivo phosphorescence bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 351, 130976. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130976>
- Fernandes, D., Krysmann, M. J., & Kellarakis, A. (2015). Carbon dot based nanopowders and their application for fingerprint recovery. *Chemical Communications*, 51(23), 4902–4905. <https://doi.org/10.1039/C5CC00468C>
- Friesen, J. B. (2015). Forensic chemistry: The revelation of latent fingerprints. *Journal of Chemical Education*, 92(3), 497–504. <https://doi.org/10.1021/ed400597u>
- Fu, Y., Shi, L., Zhu, D., He, C., Wen, D., He, Q., Cao, H., & Cheng, J. (2013). Fluorene-thiophene-based thin-film fluorescent chemosensor for methamphetamine vapor by thiophene-amine interaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 180, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.031>
- Gama, L. I. M., Silva, R. C., & Ribeiro, A. S. (2018). Development of latent fingerprints by electropolymerization of aniline on different substrates. In *6th Brazilian Meeting of Forensic Chemistry* (Vol. 128). Brazilian Society of Forensic Sciences. http://www.sbcf.org.br/congresso/docs/livro_resumos_6_enqfor.pdf
- Gao, D., Li, F., Song, J., Xu, X., Zhang, Q., & Niu, L. (2009). One step to detect the latent fingermarks with gold nanoparticles. *Talanta*, 80(2), 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.007>
- Gao, F., Han, J., Lv, C., Wang, Q., Zhang, J., Li, Q., Bao, L., & Li, X. (2012). Application of core-shell-structured CdTe@SiO₂ quantum dots synthesized via a facile solution method for improving latent fingerprint detection. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(10), 1191. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1191-z>
- Gao, F., Han, J., Zhang, J., Li, Q., Sun, X., Zheng, J., Bao, L., Li, X., & Liu, Z. (2011). The synthesis of newly modified CdTe quantum dots and their application for improvement of latent fingerprint detection. *Nanotechnology*, 22(7), 075705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075705>
- Girelli, C. M. A., Lobo, B. J. M., Cunha, A. G., Freitas, J. C. C., & Emmerich, F. G. (2015). Comparison of practical techniques to develop latent fingermarks on fired and unfired cartridge cases. *Forensic Science International*, 250, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.02.012>
- Girelli, C. M. A., Vieira, M. A., Singh, K., Cunha, A. G., Freitas, J. C. C., & Emmerich, F. G. (2018). Recovery of latent fingermarks from brass cartridge cases: Evaluation of developers, analysis of surfaces and internal ballistic effects. *Forensic Science International*, 290, 258–278. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.026>

- Goddard, A. J., Hillman, A. R., & Bond, J. W. (2010). High resolution imaging of latent fingerprints by localized corrosion on brass surfaces. *Journal of Forensic Sciences*, 55(1), 58–65. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01217.x>
- Goode, G. C., & Morris, J. R. (1983). *Latent fingerprints: A review of their origin, composition, and methods of detection* [Report 022/83]. Atomic Weapons Research Establishment: Aldermaston, UK.
- Groeneveld, G., de Puit, M., Bleay, S., Bradshaw, R., & Francese, S. (2015). Detection and mapping of illicit drugs and their metabolites in fingerprints by MALDI MS and compatibility with forensic techniques. *Scientific Reports*, 5(1), 11716. <https://doi.org/10.1038/srep11716>
- Haan, P. V.-D. (2006). Physics and fingerprints. *Contemporary Physics*, 47(4), 209–230. <https://doi.org/10.1080/00107510600893986>
- Hamann, C. H., Hamnett, A., & Vielstich, W. (2007). *Electrochemistry* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Hardwick, S. A. (1981). *User guide to physical developer—A reagent for detecting latent fingerprints* (User Guide No. 14/81). Home Office Police Scientific Development Branch.
- Hepp, S., Jetter, M., Portalupi, S. L., & Michler, P. (2019). Semiconductor quantum dots for integrated quantum photonics. *Advanced Quantum Technologies*, 2(9), 1900020. <https://doi.org/10.1002/qute.201900020>
- Houlgrave, S., Andress, M., & Ramotowski, R. (2011). Comparison of different Physical Developer working solutions—Part I: Longevity studies. *Journal of Forensic Identification*, 61(6), 621–639.
- Hu, Z., Dai, H., Zhou, W., Wei, J., Zhang, H., Ye, Z., Qiu, Y., Chen, Y., Duan, Z., Wang, J., Zhang, W., Xie, F., & Guo, R. (2021). Corrosion resistant solid-state carbon dots@silicalite-1 composite for latent fingerprints detection. *Journal of Alloys and Compounds*, 889, 161660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161660>
- Ibanez, J. G., Rincón, Marina, E., Gutierrez-Granados, S., Chahma, M., Jaramillo-Quintero, O. A., & Frontana-Urbe, B. A. (2018). Conducting polymers in the fields of energy, environmental remediation, and chemical–chiral sensors. *Chemical Reviews*, 118(9), 4731–4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00482>
- IFRG. (2014). International fingerprint research group—Guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques. *Journal of Forensic Identification*, 64(2), 174–200.
- Jaber, N., Lesniewski, A., Gabizon, H., Shenawi, S., Mandler, D., & Almog, J. (2012). Visualization of latent fingerprints by nanotechnology: Reversed development on paper—a remedy to the variation in sweat composition. *Angewandte Chemie—International Edition*, 51(49), 12224–12227. <https://doi.org/10.1002/anie.201205259>
- Jiang, B. P., Yu, Y. X., Guo, X. L., Ding, Z. Y., Zhou, B., Liang, H., & Shen, X. C. (2018). White-emitting carbon dots with long alkyl-chain structure: Effective inhibition of aggregation caused quenching effect for label-free imaging of latent fingerprint. *Carbon*, 128, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.070>
- Jones, B. J., Reynolds, A. J., Richardson, M., & Sears, V. G. (2010). Nano-scale composition of commercial white powders for development of latent fingerprints on adhesives. *Science & Justice*, 50(3), 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2009.08.001>
- Jonker, H., Molenaar, A., & Dippel, C. J. (1969). Physical development recording system: III. Physical development. *Photographic Science and Engineering*, 13(2), 38.
- Kanodarwala, F. K., Leśniewski, A., Olszowska-Łoś, I., Spindler, X., Pieta, I. S., Lennard, C., Niedziółka-Jönsson, J., Moret, S., & Roux, C. (2021). Fingerprint detection using upconverting nanoparticles and comparison with cyanoacrylate fuming. *Forensic Science International*, 326, 110915. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110915>
- Kanodarwala, F. K., Moret, S., Spindler, X., Lennard, C., & Roux, C. (2019). Nanoparticles used for fingerprint detection—A comprehensive review. *WIREs Forensic Science*, 1(5), 1–41. <https://doi.org/10.1002/wfs2.1341>
- Kanodarwala, F. K., Moret, S., Spindler, X., Lennard, C., & Roux, C. (2021). Novel upconverting nanoparticles for fingerprint detection. *Optical Materials*, 111, 110568. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110568>
- Knowles, A. M., Jones, R. J., & Clark, L. S. (2005). *Development of latent fingerprints on patterned papers and on papers subjected to wetting* (Technical Memorandum Nos. 6/76, 12/77, and 5/78). Home Office Police Scientific Development Branch.
- Lee, H. C., & Ladd, C. (2001). Preservation and Collection of Biological Evidence. *Croatian Medical Journal*, 42(3), 225–228.
- Leggett, R., Lee-Smith, E. E., Jickells, S. M., & Russell, D. A. (2007). “Intelligent” fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(22), 4100–4103. <https://doi.org/10.1002/anie.200700217>
- Li, K., Qin, W., Li, F., Zhao, X., Jiang, B., Wang, K., Deng, S., Fan, C., & Li, D. (2013). Nanoplasmonic imaging of latent fingerprints and identification of cocaine. *Angewandte Chemie—International Edition*, 52(44), 11542–11545. <https://doi.org/10.1002/anie.201305980>
- Lian, J., Meng, F., Wang, W., & Zhang, Z. (2020). Recent trends in fluorescent organic materials for latent fingerprint imaging. *Frontiers in Chemistry*, 9(8), 594864. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.594864>
- Liang, G., Wang, H., Shi, H., Wang, H., Zhu, M., Jing, A., Li, J., & Li, G. (2020). Recent progress in the development of upconversion nanomaterials in bioimaging and disease treatment. *Journal of Nanobiotechnology*, 18(1), 154. <https://doi.org/10.1186/s12951-020-00713-3>
- Liu, E., Li, D., Zhou, X., Zhou, G., Xiao, H., Zhou, D., Tian, P., Guo, R., & Qu, S. (2019). Highly emissive carbon dots in solid state and their applications in light-emitting devices and visible light communication. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(10), 9301–9308. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00325>
- Liu, J., Shi, Z., Yu, Y., Yang, R., & Zuo, S. (2010). Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: Synthesis and application for fingerprint developing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2), 278–282. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.061>
- Liyanage, T., Rael, A., Shaffer, S., Zaidi, S., Goodpaster, J. V., & Sardar, R. (2018). Fabrication of a self-assembled and flexible SERS nanosensor for explosive detection at parts-per-quadrillion levels from fingerprints. *The Analyst*, 143(9), 2012–2022. <https://doi.org/10.1039/C8AN00008E>

- Lyra, A. C. F., Silva, L. P. A., Lima Neto, J., Costa, C. V., Assis, A. M. L., Freitas, J. D., Lima, D. J. P., & Ribeiro, A. S. (2021). Functionalization of pyrrole derivatives as a way to improve their solubility in aqueous medium for applying in latent fingerprints development. *Forensic Chemistry*, 26(October), 100373. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100373>
- Mansur, H. S. (2010). Quantum dots and nanocomposites. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2(2), 113–129. <https://doi.org/10.1002/wnan.78>
- Miller, G. G., & Patel, G. N. (1979). Copolymerization of diacetylenes in the crystalline solid state. A method for recording latent fingerprints. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(3), 883–886. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070240322>
- Mohamed, A. A. (2011). Gold is going forensic. *Gold Bulletin*, 44(2), 71–77. <https://doi.org/10.1007/s13404-011-0013-x>
- Moret, S., Bécue, A., & Champod, C. (2013). Cadmium-free quantum dots in aqueous solution: Potential for fingerprint detection, synthesis and an application to the detection of fingerprints in blood on non-porous surfaces. *Forensic Science International*, 224(1–3), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.11.009>
- Morris, J. R. (1975). *The detection of latent fingerprints on wet paper samples* (Memorandum No. 367). Chemistry Division, Atomic Weapons Research Establishment.
- Morris, J. R. (1976). *Surfactant-stabilized physical developer reagents for latent fingerprints on wet paper* (Memorandum No. 393). Chemistry Division, Atomic Weapons Research Establishment.
- Moule, E. C., Guinan, T. M., Gustafsson, O. J. R., Kobus, H., Kirkbride, K. P., & Voelcker, N. H. (2017). Silver-assisted development and imaging of fingerprints on non-porous and porous surfaces. *International Journal of Mass Spectrometry*, 422, 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.08.001>
- Nalwa, H. S. (1997). *Handbook of organic conductive molecules and polymers* (1st ed.). John Wiley & Sons.
- Narasimhamurthy, K. N., Daruka Prasad, B., Lavanya, D. R., Kavyashree, D., Darshan, G. P., Sharma, S. C., Premkumar, H. B., Kiran, K. S., & Nagabhushana, H. (2022). Functionalized surfaces created by perturbation in luminescent polymer nanocomposites: Materials for forensic and security ink applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127770. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127770>
- Neto, J. L., da Silva, L. P. A., da Silva, J. B., da Silva, A. J. C., Lima, D. J. P., & Ribeiro, A. S. (2020). A rainbow multielectrochromic copolymer based on 2,5-di(thienyl)pyrrole derivative bearing a dansyl substituent and 3,4-ethylenedioxythiophene. *Synthetic Metals*, 269(August), 116545. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116545>
- Niu, P., Liu, B., Li, Y., Wang, Q., Dong, A., Hou, H., Zhang, L., Gao, Y., & Zhang, J. (2015). CdTe@SiO₂/Ag nanocomposites as antibacterial fluorescent markers for enhanced latent fingerprint detection. *Dyes and Pigments*, 119, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.018>
- Niu, X., Song, T., & Xiong, H. (2021). Large scale synthesis of red emissive carbon dots powder by solid state reaction for fingerprint identification. *Chinese Chemical Letters*, 32(6), 1953–1956. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.01.006>
- Nizan, F., Knaap, W., & Stewart, J. D. (2012). Development of fingerprints using electrolysis: A technical report into the development of fingerprints on fired brass cartridge cases. *Journal of Forensic Identification*, 62(2), 129–142.
- Nogueira, F., da Silva, A. J., de Freitas, J., Tintino, A., Santos, A. P., Oliveira, I., & Ribeiro, A. (2019). Transmissive to dark electrochromic and fluorescent device based on poly(fluorene-bisthiophene) derivative. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(12), 2702–2711. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190202>
- Pan, P., Zhang, T., Yu, B., Ma, R., Yue, Q., Alghamdi, A. A., & Deng, Y. (2022). A facile construction of bifunctional core-shell magnetic fluorescent Fe₃O₄@YVO₄:Eu³⁺ microspheres for latent fingerprint detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 605, 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.074>
- Pollitt, J. N., Christofidis, G., Morrissey, J., & Birkett, J. W. (2020). Vacuum metal deposition enhancement of friction ridge detail on ballistic materials. *Forensic Science International*, 316, 110551. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110551>
- Prabakaran, E., & Pillay, K. (2021). Nanomaterials for latent fingerprint detection—A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 12(5–6), 1856–1885. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.110>
- Prasad, V., Lukose, S., Agarwal, P., & Prasad, L. (2019). Role of nanomaterials for forensic investigation and latent fingerprinting—A review. *Journal of Forensic Sciences*, 65(1), 26–36. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14172>
- Prasad, V., Prasad, L., Lukose, S., & Agarwal, P. (2021). Latent fingerprint development by using silver nanoparticles and silver nitrate—A comparative study. *Journal of Forensic Sciences*, 66(3), 1065–1074. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14664>
- Qin, G., Zhang, M., Zhang, Y., Zhu, Y., Liu, S., Wu, W., & Zhang, X. (2013). Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 693, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.016>
- Ramotowski, R. S. (2021). *Lee and Gaensslen's advances in fingerprint technology* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b12882-18>
- Rech, J. J., Neu, J., Qin, Y., Samson, S., Shanahan, J., Josey, R. F., Ade, H., & You, W. (2021). Designing simple conjugated polymers for scalable and efficient organic solar cells. *ChemSusChem*, 14(17), 3561–3568. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100910>
- Ren, J., Stagi, L., & Innocenzi, P. (2021). Fluorescent carbon dots in solid-state: From nanostructures to functional devices. *Progress in Solid State Chemistry*, 62, 100295. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100295>
- Ribeiro, A. S., & Mortimer, R. J. (2016). Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. In *Electrochemistry* (13th ed., pp. 21–49). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782620273-00021>
- Roland Menzel, E., Savoy, S. M., Ulvick, S. J., Cheng, K. H., Murdock, R. H., & Sudduth, M. R. (2000). Photoluminescent semiconductor nanocrystals for fingerprint detection. *Journal of Forensic Sciences*, 45(3), 1472J. <https://doi.org/10.1520/JFS1472J>
- Roland Menzel, E., Schwierking, J. R., & Menzel, L. W. (2005). Functionalized europium oxide nanoparticles for fingerprint detection: A preliminary study. *Journal of Forensic Identification*, 55(2), 189–195.

- Roncali, J. (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97(1), 173–206. <https://doi.org/10.1021/cr950257t>
- Sabah, A., Tasleem, S., Murtaza, M., Nazir, M., & Rashid, F. (2020). Effect of polymer capping on photonic multi-core-shell quantum dots CdSe/CdS/ZnS: Impact of sunlight and antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(16), 9009–9020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11656>
- Sapstead, R. M., Corden, N., & Hillman, A. R. (2015). Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel. *Electrochimica Acta*, 162, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.061>
- Sapstead, R. M., Ryder, K. S., Fullarton, C., Skoda, M., Dalglish, R. M., Watkins, E. B., Beebe, C., Barker, R., Glidle, A., & Hillman, A. R. (2013). Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. *Faraday Discussions*, 164, 391–410. <https://doi.org/10.1039/c3fd00053b>
- Sauzier, G., Frick, A. A., & Lewis, S. W. (2013). Investigation into the performance of physical developer formulations for visualising latent fingerprints on paper. *Journal of Forensic Identification*, 63(1), 70–89.
- Schnetz, B., & Margot, P. (2001). Technical note: latent fingermarks, colloidal gold and multimetal deposition (MMD). *Forensic Science International*, 118(1), 21–28. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00361-3)
- Sears, V. G., Bleay, S. M., Bandey, H. L., & Bowman, V. J. (2012). A methodology for finger mark research. *Science & Justice*, 52(3), 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.10.006>
- Shahbazi, S., Boseley, R., Grant, B., Chen, D., Becker, T., Adegoke, O., Daéid, N. N., Jia, G., & Lewis, S. W. (2020). Luminescence detection of latent fingermarks on non-porous surfaces with heavy-metal-free quantum dots. *Forensic Chemistry*, 18, 100222. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.8972216.v3>
- Shi, M., Wei, Q., Tian, L., Du, X., Zhang, X., & Zhang, M. (2020). Label-free physical and electrochemical imaging of latent fingerprints by water and SECM. *Electrochimica Acta*, 350, 136373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136373>
- Sinelnikov, A., & Reich, K. (2017). Materials and methods that allow fingerprint analysis and DNA profiling from the same latent evidence. *Forensic Science International: Genetics Supplement Series*, 6(September), e40–e42. <https://doi.org/10.1016/j.fsigss.2017.09.010>
- Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., & Reynolds, J. R. (1998). *Handbook of conducting polymers* (2nd ed.). Marcel Dekker Inc.
- Sodhi, G. S., & Kaur, J. (2001). Powder method for detecting latent fingerprints: A review. *Forensic Science International*, 120(3), 172–176. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00465-5](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00465-5)
- Stauffer, E., Becue, A., Singh, K. V., Thampi, K. R., Champod, C., & Margot, P. (2007). Single-metal deposition (SMD) as a latent fingerprint enhancement technique: An alternative to multimetal deposition (MMD). *Forensic Science International*, 168(1), e5–e9. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.12.009>
- Steiner, R., Roux, C., & Moret, S. (2019). Controlling fingermark variability for research purposes: A review. *WIREs Forensic Science*, 1(4), e1338. <https://doi.org/10.1002/wfs2.1338>
- Stücker, M., Geil, M., Kyeck, S., Hoffman, K., Röchling, A., Memmel, U., & Altmeyer, P. (2001). Interpapillary lines—The variable part of the human fingerprint. *Journal of Forensic Sciences*, 46(4), 857–861. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11451067>
- Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Shoaie, I. S., Khalilzadeh, M. A., Asl, M. S., van Le, Q., Zhang, K., Jang, H. W., & Shokouhimehr, M. (2020). Recent developments in conducting polymers: applications for electrochemistry. *RSC Advances*, 10(62), 37834–37856. <https://doi.org/10.1039/D0RA06160C>
- Thomas-Wilson, A., Guo, Z. Y., Luck, R., Hussey, L. J., Harmsworth, M., Coulston, J. L., Hillman, A. R., & Sears, V. G. (2021). Replacing Synperonic® N in the physical developer fingerprint visualisation process: Reformulation. *Forensic Science International*, 323, 110786. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110786>
- Truccolo, G., Boseley, R. E., Lewis, S. W., & Gee, W. J. (2020). Chapter 313 - Forensic applications of rare earths: Anticounterfeiting materials and latent fingerprint developers. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (vol. 57, pp. 45–117). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcrc.2020.07.001>
- UK Home Office Centre for Applied Science and Technology CAST. (2014). *Fingerprint visualisation manual* (1st ed.). The Stationary Office.
- Wan, J., Chen, L., Li, W., Cui, S., & Yuan, B. (2022). Preparation of novel magnetic nanomaterials based on “facile coprecipitation” for developing latent fingerprints (LFP) in crime scenes. *ACS Omega*, 7(2), 1712–1721. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04208>
- Wang, C., Zhou, J., Lulu, L., & Song, Q. (2018). Rapid visualization of latent fingerprints with color-tunable solid fluorescent carbon dots. *Particle and Particle Systems Characterization*, 35(3), 1–8. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201700387>
- Wang, C.-I., Wu, W.-C., Periasamy, A. P., & Chang, H.-T. (2014). Electrochemical synthesis of photoluminescent carbon nanodots from glycine for highly sensitive detection of hemoglobin. *Green Chemistry*, 16(5), 2509. <https://doi.org/10.1039/c3gc42325e>
- Wang, H.-J., Hou, W.-Y., Yu, T.-T., Chen, H.-L., & Zhang, Q.-Q. (2019). Facile microwave synthesis of carbon dots powder with enhanced solid-state fluorescence and its applications in rapid fingerprints detection and white-light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 170, 107623. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107623>
- Wang, H.-J., Yu, T.-T., Chen, H.-L., Nan, W.-B., Xie, L.-Q., & Zhang, Q.-Q. (2018). A self-quenching-resistant carbon dots powder with tunable solid-state fluorescence and their applications in light-emitting diodes and fingerprints detection. *Dyes and Pigments*, 159, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.039>
- Wang, M. (2016). Latent fingermarks light up: facile development of latent fingermarks using NIR-responsive upconversion fluorescent nanocrystals. *RSC Advances*, 6(43), 36264–36268. <https://doi.org/10.1039/C6RA04573A>
- Wang, M., Li, M., Yu, A., Zhu, Y., Yang, M., & Mao, C. (2017). Fluorescent nanomaterials for the development of latent fingerprints in forensic sciences. *Advanced Functional Materials*, 27(14), 1606243. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606243>

- Wang, T., Zhang, N., Bai, W., & Bao, Y. (2020). Fluorescent chemosensors based on conjugated polymers with N-heterocyclic moieties: Two decades of progress. *Polymer Chemistry*, 11(18), 3095–3114. <https://doi.org/10.1039/D0PY00336K>
- Wargacki, S. P., Lewis, L. A., & Dadmun, M. D. (2007). Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming. *Journal of Forensic Sciences*, 52(5), 1057–1062. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00527.x>
- Wargacki, S. P., Lewis, L. A., & Dadmun, M. D. (2008). Enhancing the quality of aged latent fingerprints developed by superglue fuming: Loss and replenishment of initiator. *Journal of Forensic Sciences*, 53(5), 1138–1144. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00822.x>
- Wei, S., & Cui, X. (2021). Synthesis of gold nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica for latent fingerprints detection. *Journal of Porous Materials*, 28(3), 751–762. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-01030-8>
- Williams, G., & McMurray, N. (2007). Latent fingermark visualisation using a scanning Kelvin probe. *Forensic Science International*, 167(2–3), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.08.018>
- Wright, S. (2006). *Replacement of Synperonic®-N within physical developer* (1st ed.). [Student Placement Internal Report]. Home Office Scientific Development Branch.
- Wu, P., Xu, C., Hou, X., Xu, J.-J., & Chen, H.-Y. (2015). Dual-emitting quantum dot nanohybrid for imaging of latent fingerprints: simultaneous identification of individuals and traffic light-type visualization of TNT. *Chemical Science*, 6(8), 4445–4450. <https://doi.org/10.1039/C5SC01497B>
- Xu, J., Zhang, B., Jia, L., Fan, Y., Chen, R., Zhu, T., & Liu, B. (2019). Dual-mode, color-tunable, lanthanide-doped core-shell nanoarchitectures for anti-counterfeiting inks and latent fingerprint recognition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(38), 35294–35304. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10989>
- Xu, J., Zhang, Z., Zheng, X., & Bond, J. W. (2017). A modified electrostatic adsorption apparatus for latent fingerprint development on unfired cartridge cases. *Journal of Forensic Sciences*, 62(3), 776–781. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13344>
- Xu, L., Li, Y., He, Y., & Su, B. (2013). Non-destructive enhancement of latent fingerprints on stainless steel surfaces by electrochemiluminescence. *The Analyst*, 138(8), 2357. <https://doi.org/10.1039/c3an00110e>
- Xu, M., He, G., Li, Z., He, F., Gao, F., Su, Y., Zhang, L., Yang, Z., & Zhang, Y. (2014). A green heterogeneous synthesis of N-doped carbon dots and their photoluminescence applications in solid and aqueous states. *Nanoscale*, 6(17), 10307–10315. <https://doi.org/10.1039/C4NR02792B>
- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic ANALYSIS AND PURIFICATION OF FLUORESCENT SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE FRAGMENTS. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- Yang, S., Wang, C.-F., & Chen, S. (2011). A release-induced response for the rapid recognition of latent fingerprints and formation of inkjet-printed patterns. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(16), 3706–3709. <https://doi.org/10.1002/anie.201006537>
- Yang, Y., Liu, X., Lu, Y., Tang, L., Zhang, J., Ge, L., & Li, F. (2016). Visualization of latent fingerprints using a simple “silver imaging ink”. *Analytical Methods*, 8(33), 6293–6297. <https://doi.org/10.1039/C6AY01811D>
- Yang, Y., Wang, S., Zhu, Y., Wang, Y., Zhan, H., & Cheng, Y. (2018). Thermally activated delayed fluorescence conjugated polymers with backbone-donor/pendant-acceptor architecture for nondoped OLEDs with high external quantum efficiency and low roll-off. *Advanced Functional Materials*, 28(10), 1706916. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706916>
- Yu, B., Liu, S., Xie, W., Pan, P., Zhou, P., Zou, Y., Yue, Q., & Deng, Y. (2022). Versatile core-shell magnetic fluorescent mesoporous microspheres for multilevel latent fingerprints magneto-optic information recognition. *InfoMat*, 4(5), e12289. <https://doi.org/10.1002/inf2.12289>
- Yuan, C., Li, M., Wang, M., Cao, H., & Lin, T. (2021). A critical review of fundamentals and applications of electrochemical development and imaging of latent fingerprints. *Electrochimica Acta*, 390, 138798. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138798>
- Zaghloul, N. M., Samir, T., & Megahed, H. M. (2019). Recovery of DNA from fingerprints on enhanced different paper types. *Journal of Forensic Science & Criminology*, 7(2), 1–8. <http://www.annexpublishers.com/articles/JFSC/7205-Recovery-of-DNA-from-Fingerprints-on-Enhanced-Different-Paper-Types.pdf>
- Zhang, L.-Y., & Chu, T. (2013). Synthesis of composite particles with Fe₃O₄ core and Ag shell for the development of fingerprints. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(5), 1457–1461. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.5.1457>
- Zhang, M., Becue, A., Prudent, M., Champod, C., & Girault, H. H. (2007). SECM imaging of MMD-enhanced latent fingermarks. *Chemical Communications*, 38, 3948–3950. <https://doi.org/10.1039/b710947d>
- Zhang, M., & Girault, H. H. (2009). SECM for imaging and detection of latent fingerprints. *The Analyst*, 134(1), 25–30. <https://doi.org/10.1039/B815336A>
- Zhao, Y.-B., Ma, Y., Song, D., Liu, Y., Luo, Y., Lin, S., & Liu, C. (2017). New luminescent nanoparticles based on carbon dots/SiO₂ for the detection of latent fingermarks. *Analytical Methods*, 9(33), 4770–4775. <https://doi.org/10.1039/C7AY01316G>

How to cite this article: Assis, A. M. L., Costa, C. V., Alves, M. S., Melo, J. C. S., de Oliveira, V. R., Tonholo, J., Hillman, A. R., & Ribeiro, A. S. (2022). From nanomaterials to macromolecules: Innovative technologies for latent fingerprint development. *WIREs Forensic Science*, e1475. <https://doi.org/10.1002/wfs2.1475>