



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA, POLÍMEROS E CIÊNCIAS FORENSES

ADRIANO ANANIAS DA SILVA

**Revelação de Impressões Digitais Latentes Usando Nanopartículas  
Fluorescentes Baseadas em Sílica Mesoporosa Modificada com  
Quitossana**

MACEIÓ, AL

2024

ADRIANO ANANIAS DA SILVA

**Revelação de Impressões Digitais Latentes Usando Nanopartículas  
Fluorescentes Baseadas em Sílica Mesoporosa Modificada com  
Quitossana**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas – Campus A. C. Simões – como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Adriana Santos Ribeiro.

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Laís Farias Azevedo de Magalhães Oliveira.

MACEIÓ, AL

2024

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 –661

- S237r Silva, Adriano Ananias da.  
Revelação de impressões digitais latentes usando nanopartículas fluorescentes baseadas em sílica mesoporosa modificada com quitosana / Adriano Ananias da Silva. - 2024.  
107 f : il.
- Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.  
Coorientadora: Laís Farias Azevedo de Magalhães Oliveira.  
Dissertação (mestrado em Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoa, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 99-107.
1. Impressões digitais latentes. 2. Lipofilicidade. 3. Quitosana. 4. Nanopartículas de sílica mesoporosa. 5. Auramina. I. Título.

CDU: 544.6



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb@iqb.ufal.br

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando **ADRIANO ANANIAS DA SILVA** intitulada: “**Revelação de Impressões Digitais Latentes Usando Nanopartículas Fluorescentes Baseadas em Sílica Mesoporosa Modificada com Quitosana**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 30 de agosto de 2024, às 9:00 hs, na sala de reuniões do Instituto de Química e Biotecnologia.

Maceió, 30 de agosto de 2024.

**Comissão Examinadora:**

Documento assinado digitalmente



**ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS**  
Data: 04/09/2024 13:45:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS  
(PPGMateriais/CTEC/UFAL)

Documento assinado digitalmente



**JULIO COSME SANTOS DA SILVA**  
Data: 02/09/2024 15:59:30-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. JÚLIO COSME SANTOS DA SILVA  
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente



**LAIS FARIAS AZEVEDO DE MAGALHAES OLIVEIRA**  
Data: 02/09/2024 15:13:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. LAÍS FARIAS AZEVEDO DE MAGALHAES OLIVEIRA  
(Coorientadora IF/UFAL)

Documento assinado digitalmente



**ADRIANA SANTOS RIBEIRO**  
Data: 02/09/2024 10:57:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. ADRIANA SANTOS RIBEIRO  
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

## **AGRADECIMENTOS**

Expresso meus sinceros agradecimentos à prof. Dr<sup>a</sup>. Adriana Santos Ribeiro, minha orientadora, pela oportunidade e confiança a mim dadas para a realização desse trabalho e pelos ensinamentos, incentivo, disponibilidade, paciência e cuidado de sempre.

À minha coorientadora, Dr<sup>a</sup>. Laís Farias Azevedo de Magalhães Oliveira, por ter compartilhado a sua experiência comigo e pela disponibilidade e apoio técnico-científico em vários momentos durante a realização desse trabalho, sem os quais este não seria possível.

A todos os integrantes do Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses (LEPFor), que me ajudaram de alguma forma com a construção desse trabalho. Em especial às minhas colegas de pesquisa Jeane, Vitória, Meclycia, Cristiane e Eleine, pela amizade, apoio e por terem compartilhado suas experiências comigo ao longo desses anos.

À minha mãe Maria e todos os membros da minha família, por serem minha base familiar e por sempre torcerem pelas minhas conquistas.

À minha irmã Adriana e ao meu namorado Luan, por sempre me apoiarem e acreditarem no meu potencial.

A todos os amigos e amigas que sempre me apoiaram, em especial às minhas amigas Camylla e Cláudia, pela amizade e pelo grande incentivo.

Ao Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) e ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat), pela parceria e pelo suporte técnico para a síntese e caracterização dos materiais desenvolvidos nesse trabalho.

E, finalmente, ao Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL (IQB), ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) e aos órgãos de fomento, CAPES, CNPQ e FAPEAL.

*“Seja qual for o rumo que tomarmos,  
nosso destino está indissoluvelmente  
ligado à ciência.”*

Carl Sagan.

## RESUMO

Recentemente, tem sido relatado que a hidrofobicidade e a lipofilicidade são parâmetros importantes para o mecanismo de detecção de impressões digitais, pois elas têm os lipídeos como o seu principal componente orgânico. Nesse sentido, a funcionalização de nanomateriais com moléculas ou grupos funcionais hidrofóbicos tem se tornado uma importante ferramenta para a obtenção de novos agentes reveladores com sensibilidade aumentada. A maioria das pesquisas, no entanto, tendem a não focar na determinação do quanto esse fator influencia na qualidade das revelações. Nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41, devido suas excelentes propriedades, como alta área de superfície e biocompatibilidade, têm sido amplamente investigadas em aplicações biomédicas e, mais recentemente, em aplicações forenses. Neste trabalho, nanopartículas de MCM-41 foram sintetizadas pelo método sol-gel e funcionalizadas com auramina O (MCM-41@AO) e com quitosana e auramina O (MCM-41@Qui@AO). A quitosana foi empregada para conferir às nanopartículas um elevado caráter lipofílico. Essas nanopartículas foram utilizadas como pós reveladores para a detecção de impressões digitais latentes em diferentes condições (diferentes substratos e doadores, impressões digitais envelhecidas e com concentrações mínimas de resíduos), com o objetivo de comparar a influência da modificação com quitosana na qualidade das revelações. Ambas as formulações foram caracterizadas por FT-IR, MET, BET, UV-vis e espectrofluorimetria. O biopolímero quitosana e o fluoróforo auramina O foram incorporados com êxito na matriz da sílica mesoporosa por método não-covalente e as assim denominadas MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO exibiram tamanhos aproximados de 100 nm, morfologia esférica e arranjo hexagonal de poros ordenados e bem definidos. A análise de área superficial (BET) confirmou que a quitosana foi incorporada tanto na superfície externa, quanto nos poros internos da MCM-41 e os ensaios fotofísicos demonstraram que ambas as nanopartículas possuem boas propriedades de luminescência. Os ensaios de aplicação desses materiais na revelação de impressões digitais latentes evidenciaram uma melhora significativa na qualidade das imagens reveladas com o uso das nanopartículas fluorescentes modificadas com quitosana, que apresentaram alta luminosidade, contraste e clareza das cristas da impressão digital, em comparação com aquelas nas quais essa modificação superficial não foi realizada. As nanopartículas de MCM-41@Qui@AO demonstraram alta eficiência e consistência até mesmo na revelação de impressões digitais envelhecidas até 60 dias e com concentrações mínimas de resíduos, evidenciadas pelos ensaios de depleção das impressões digitais. Utilizando a escala UK Home Office de classificação, uma média de 97,78% das revelações usando esse material, nas diferentes condições abordadas nesse trabalho, foram pontuadas com notas 3 – 4 e classificadas como identificáveis, em comparação aos 73,34% de notas 3 – 4 obtidas para as revelações com MCM-41@AO. Esse elevado aumento da eficiência e sensibilidade da MCM-41@Qui@AO corroboram com estudos prévios que apontam o caráter lipofílico de novos materiais como fator determinante para suas aplicações eficazes na revelação de impressões digitais latentes.

**Palavras-chaves:** *Impressões digitais latentes, lipofilicidade, Quitosana, Nanopartículas de sílica mesoporosa, auramina O.*

## ABSTRACT

Recently, it has been reported that hydrophobicity and lipophilicity are important parameters for the mechanism of fingerprint detection, as lipids are their main organic component. In this context, the functionalization of nanomaterials with hydrophobic molecules or functional groups has become an important tool for developing new detection agents with enhanced sensitivity. However, most research tends to overlook the extent to which this factor influences the quality of the detection. Mesoporous silica nanoparticles of the MCM-41 type, due to their excellent properties, such as high surface area and biocompatibility, have been widely investigated in biomedical applications and, more recently, in forensic applications. In this work, MCM-41 nanoparticles were synthesized by the sol-gel method and functionalized with auramine O (MCM-41@AO) and with chitosan and auramine O (MCM-41@Qui@AO). Chitosan was used to endow the nanoparticles with high lipophilicity. These nanoparticles were used as powder developers for the detection of latent fingerprints under various conditions (different substrates and donors, aged fingerprints, and minimal residue concentrations) to compare the influence of chitosan modification on the quality of the detection. Both formulations were characterized by FT-IR, TEM, BET, UV-Vis, and fluorescence spectroscopy. The biopolymer chitosan and the fluorophore auramine O were successfully incorporated into the mesoporous silica matrix through a non-covalent method, and the so-called MCM-41@AO and MCM-41@Qui@AO exhibited approximate sizes of 100 nm, spherical morphology, and ordered, well-defined hexagonal pore arrangements. Surface area analysis (BET) confirmed that chitosan was incorporated both on the external surface and within the internal pores of MCM-41, and photophysical tests demonstrated that both nanoparticles possess good luminescent properties. Application tests of these materials in latent fingerprint detection showed a significant improvement in the quality of the revealed images using chitosan-modified fluorescent nanoparticles, which exhibited high brightness, contrast, and clarity of the fingerprint ridges compared to those where no surface modification was performed. MCM-41@Qui@AO nanoparticles demonstrated high efficiency and consistency even in the detection of fingerprints aged up to 60 days and with minimal residue concentrations, as evidenced by fingerprint depletion tests. Using the UK Home Office classification scale, an average of 97.78% of the revelations using this material, under the various conditions addressed in this study, were rated 3 – 4 and classified as identifiable, compared to 73.34% of ratings 3 – 4 obtained for revelations with MCM-41@AO. This significant increase in efficiency and sensitivity of MCM-41@Qui@AO corroborates previous studies indicating that the lipophilic nature of new materials is a determining factor for their effective application in the detection of latent fingerprints.

**Keywords:** *Latent fingerprints, lipophilicity, Chitosan, Mesoporous silica nanoparticles, auramine O.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Poros das Glândulas sudoríparas na superfície das cristas de impressão digital de um adulto. ....	17
<b>Figura 2.</b> Principais padrões de impressões digitais estabelecidos por Francis Galton, (a) arco, (b) presilha e (c) verticilo. ....	18
<b>Figura 3.</b> As cinco classes de impressões digitais geralmente usadas, (a) arco, (b) arco tendado, (c) presilha interna, (d) presilha externa e (e) verticilo. ....	19
<b>Figura 4.</b> Principais características de cristas de impressão digital de nível 2 .....	21
<b>Figura 5.</b> Seção ampliada de uma impressão digital, mostrando detalhes de configuração de nível 3, como poros e formas das bordas das cristas papilares. ....	21
<b>Figura 6.</b> Resumo dos principais fatores que influenciam as composições inicial e envelhecida de uma impressão digital. ....	25
<b>Figura 7.</b> Esquema simplificado da revelação de IDLs pelo método do pó. ....	28
<b>Figura 8.</b> Classificação de nanomateriais funcionalizados. ....	31
<b>Figura 9.</b> Alguns tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa: MCM-41, MCM-50, SBA-15, SBA-16, KIT 5, FDU-2. ....	33
<b>Figura 10.</b> Esquema geral de reação para a síntese sol-gel. ....	36
<b>Figura 11.</b> Estrutura química de alguns precursores de sílica. ....	37
<b>Figura 12.</b> Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio. ....	38
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de formação da MCM-41. ....	39
<b>Figura 14.</b> Tipos de grupos silanóis na superfície da MCM-41. ....	40
<b>Figura 15.</b> Estruturas moleculares da quitina e da quitosana. ....	42
<b>Figura 16.</b> Estrutura química da auramina O. ....	45
<b>Figura 17.</b> Fluxograma contendo todas as etapas experimentais desse trabalho. ....	56
<b>Figura 18.</b> Espectro de absorção de FT-IR da Quitosana. ....	57
<b>Figura 19.</b> Espectro de absorção de FT-IR da auramina O. ....	59
<b>Figura 20.</b> Espectro de absorção de FT-IR das NPs de sílica mesoporosa pura (MCM-41) e funcionalizadas (MCM-41@Qui, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO). ....	60
<b>Figura 21.</b> Micrografias de MET das NPs de sílica pura (MCM-41) e funcionalizadas: MCM-41@Qui, MCM-41@AO, MCM-41@Qui@AO. ....	62

<b>Figura 22.</b> Padrão de linhas paralelas e longitudinais presente na superfície das MSNs. ....	63
<b>Figura 23.</b> Imagem ampliada de uma partícula de MCM-41 mostrando a configuração hexagonal e bem ordenada de poros em sua superfície. ....	64
<b>Figura 24.</b> Gráficos de distribuição de tamanho das NPs de MCM-41 pura e das NPs de MCM-41 funcionalizadas. ....	65
<b>Figura 25.</b> Gráficos de isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e de distribuição de tamanho de poros das nanopartículas de MCM-41 e MCM-41@Qui. ....	66
<b>Figura 26.</b> Espectros de absorção UV-Vis de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO. ....	69
<b>Figura 27.</b> Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com $\lambda_{exc.} = 434\text{nm}$ . ....	71
<b>Figura 28.</b> Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com $\lambda_{exc.} = 371\text{ nm}$ . ....	73
<b>Figura 29.</b> Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com $\lambda_{exc.} = 250\text{ nm}$ . ....	74
<b>Figura 30.</b> Fotografias dos pós de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO capturadas sob luz natural do dia e sob luz UV em 254 e em 365 nm. ....	77
<b>Figura 31.</b> IDLs recentes reveladas com MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO nos substratos de aço inoxidável, plástico PVC transparente e vidro, sob iluminação de luz natural, luz UV de 254 nm e luz UV de 365nm. ....	78
<b>Figura 32.</b> Imagens de fluorescência de impressões digitais reveladas sobre superfícies de vidro (a, b) e aço inoxidável (c, d), usando MCM-41@AO (a, c) e MCM-41@Qui@AO (b, d), sob incidência de luz UV de 365 nm. E gráficos de perfil de linha dessas imagens em valores de cinza, nas superfícies de vidro (e) e aço inoxidável (f). ....	80
<b>Figura 33.</b> Impressões digitais de quatro doadores (dois do sexo feminino e dois do sexo masculino) reveladas com MCM-41@AO e com MCM-41@Qui@AO em superfícies de aço inoxidável e fotografadas sob luz ultravioleta de 365 nm. ....	82
<b>Figura 34.</b> Impressões digitais com tempos de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias, reveladas em superfície de aço inoxidável usando os pós de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO sob a incidência de luz ultravioleta de 365 nm. ....	83
<b>Figura 35.</b> Impressões digitais com tempos de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias, reveladas em superfície de vidro com as nanopartículas de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO sob a incidência de luz ultravioleta de 365 nm. ....	84
<b>Figura 36.</b> Fotografias de alta resolução das IDLs envelhecidas 60 dias sob superfície de aço inoxidável e reveladas com (a) MCM-41@Qui@AO e (c) MCM-41@AO; com seções	

das imagens ampliadas em (b) e (d), respectivamente, evidenciando a diferença entre esses materiais em relação a eficiência de adesão das partículas sobre as cristas da impressão digital. ....87

**Figura 37.** Fotografias de alta resolução das IDLs envelhecidas 60 dias sob superfície de lâminas de vidro e reveladas com (a) MCM-41@Qui@AO e (c) MCM-41@AO; com seções das imagens ampliadas em (b) e (d), respectivamente, evidenciando a diferença entre esses materiais em relação a eficiência de adesão das partículas sobre as cristas da impressão digital. ....88

**Figura 38.** Série de depleção com dez revelações consecutivas de impressões digitais depositadas sobre superfícies de aço inoxidável e reveladas com os diferentes pós sob a incidência de luz UV de 365 nm. ....89

**Figura 39.** Série de depleção com dez revelações consecutivas de impressões digitais depositadas sobre superfícies de vidro e reveladas com os diferentes pós sob a incidência de luz UV de 365 nm. ....90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Compostos de origem écrina identificados em resíduos de impressão digital. Qte.: quantidade, ID: impressão digital. ....	23
<b>Tabela 2.</b> Compostos de origem sebácea identificados em resíduos de impressão digital. Qte.: quantidade, ID: impressão digital. ....	23
<b>Tabela 3.</b> Alguns tipos de MSNs e suas características de poros. ....	34
<b>Tabela 4.</b> Escala UK Home Office para classificação de impressões digitais reveladas. ....	56
<b>Tabela 5.</b> Propriedades estruturais das NPs de MCM-41 e de MCM-41@Qui. ( $S_{BET}$ = área superficial específica; $D_{m,BJH}$ = diâmetro médio de poros; $V_{t,BJH}$ = volume total de poros). ....	67
<b>Tabela 6.</b> Medidas espectrais de absorção atômica obtidos para a auramina O e para as NPs de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Medidas espectrais de fotoluminescência obtidos para a auramina O e para as NPs de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO. ....	75
<b>Tabela 8.</b> Médias percentuais das revelações classificadas com notas 1 – 2 (não identificáveis) e 3 – 4 (identificáveis), para os diferentes pós, conforme escala de classificação UK Home Office. ....	91
<b>Tabela 9.</b> Médias percentuais das revelações divididas por substrato e por agente revelador, classificadas com notas 1 – 2 (não identificáveis) e 3 – 4 (identificáveis), conforme escala de classificação UK Home Office. ....	93

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

APTES	(3-aminopropil)trietoxissilano
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio (do inglês: <i>Cetyltrimethylammonium bromide</i> )
DEA	Dietanolamina
DFO	1,8-diazafluoren-9-ona
DRX	Difração de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IDLs	Impressões Digitais Latentes
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
MCM	Materiais Cristalinos da Mobil (do inglês: <i>Mobil Crystalline Materials</i> )
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MSNs	Nanopartículas de Sílica Mesoporosa (do inglês: <i>Mesoporous Silica Nanoparticles</i> )
NPs	Nanopartículas
PVP	Polivinilpirrolidona
SBA	Materiais Amorfos de Santa Bárbara (do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous Materials</i> )
TEA	Trietanolamina
TEOS	Tetraetoxissilano
THEOS	Tetraquis(2-hidroxietil)ortossilicato

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 Ciência Forense e as Impressões Digitais</b> .....	<b>16</b>
2.1.1 Formação, classificação e características das impressões digitais .....	17
2.1.2 Composição das impressões digitais .....	22
<b>2.2 Métodos Convencionais para Revelação de Impressões Digitais Latentes</b> .....	<b>26</b>
2.2.1 Método de pó para impressões digitais .....	27
<b>2.3 Nanotecnologia Aplicada à Ciência Forense</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 Nanopartículas de sílica mesoporosa.....	32
2.3.2 Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa .....	35
2.3.3 Funcionalização das NPs de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 .....	39
2.3.4 Quitosana .....	42
2.3.5 Auramina O .....	44
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1 Objetivos Gerais</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>47</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2 Métodos</b> .....	<b>48</b>
4.2.1 Síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 .....	48
4.2.2 Modificação superficial da MCM-41 com quitosana (MCM-41@Qui).....	49
4.2.3 Síntese das MSNs fluorescentes (MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO) .....	49
<b>4.3 Caracterização das Nanopartículas</b> .....	<b>50</b>
4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) .....	50
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	51
4.3.3 Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	51
4.3.4 UV-Vis e Fotoluminescência.....	52
<b>4.4 Investigação da Eficiência das NPs Fluorescentes na Revelação de IDLs</b> .....	<b>52</b>
4.4.1 Coleta e visualização das impressões digitais latentes .....	52
4.4.2 Avaliação da eficiência de revelação em diferentes substratos não porosos .....	53

4.4.3 Efeito da intervariabilidade de doadores .....	54
4.4.4 Efeito do tempo de envelhecimento .....	54
4.4.5 Análise de depleção em série.....	55
4.4.6 Classificação e comparação das revelações por meio da escala UK Home Office .....	55
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1 Caracterização das NPs Produzidas .....</b>	<b>57</b>
5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) .....	57
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	62
5.1.3 Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	66
5.1.4 Estudo fotofísico das NPs de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO .....	68
<b>5.2 Aplicação das NPs fluorescentes na revelação de IDLs.....</b>	<b>76</b>
5.2.1 Estudo da eficiência dos nanopós na revelação de IDLs em diferentes superfícies .....	76
5.2.2 Efeito da intervariabilidade de doadores .....	81
5.2.3 Avaliação da eficiência e sensibilidade na revelação de IDLs envelhecidas .....	83
5.2.4 Análise do efeito da depleção em série da impressão digital .....	89
5.2.5 Avaliação da reprodutibilidade do método usando a escala UK Home Office .....	91
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>95</b>
<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta das impressões digitais no final do século XIX, muitos métodos de revelação foram explorados e promovidos por cientistas forenses ao longo dos anos, como por exemplo o método de revelação por pó, a vaporização com cianoacrilato, o uso dos reagentes nitrato de prata, ninidrina e 1,8-diazafluoren-9-ona (DFO) e o método do reagente de pequenas partículas (PENG, et al., 2018). Embora esses métodos tradicionais sejam geralmente eficazes, eles possuem certas limitações, fazendo com que ainda existam muitos desafios na visualização de impressões digitais latentes (IDLs) com alto contraste (CHU, et al., 2021).

Visando superar essas limitações, polímeros conjugados e nanomateriais como quantum dots, carbon dots e nanopartículas (NPs) baseadas em matriz de sílica vêm sendo amplamente investigados e propostos como novos materiais avançados para revelação de impressões digitais, conforme relatado em importantes e recentes revisões realizadas pelo nosso grupo de pesquisa (ASSIS, et al., 2022; MELO, et al., 2023) e por outros grupos de pesquisa (SHAHBAZI, et al, 2021; PRABAKARAN e PILLAY, 2021).

Dentre os diversos nanomateriais que vêm sendo propostos, as NPs baseadas em sílica mesoporosa (MSNs) estão entre os mais promissores devido a junção de suas excelentes propriedades, como grande área de superfície, alto volume de poros, não toxicidade, boa biocompatibilidade e fácil modificação superficial com moléculas orgânicas hidrofílicas ou hidrofóbicas (ZHANG, et al., 2017; SHAMIM, et al., 2022). Esta última propriedade das MSNs é particularmente importante porque estudos recentes vêm demonstrando que a hidrofobicidade ou lipofilicidade é o principal parâmetro para o mecanismo de revelação de impressões digitais (DARE, et al., 2021). Dessa forma, a modificação da superfície das NPs de sílica com moléculas orgânicas adequadas vem tornando-se uma importante e necessária estratégia para melhorar a interação nanopartícula-impressão digital (KIM, et al., 2016).

Nesse contexto, a quitosana, um polímero originado de fonte natural e conhecido por sua acessibilidade, natureza não destrutiva e não tóxica, chama a atenção. Esse material, devido ao seu elevado potencial bioadesivo, tem sido alvo de extensa

investigação no desenvolvimento de sistemas de liberação de fármacos. No entanto, no que concerne a sua utilização em aplicações forenses, os relatos na literatura ainda são muito escassos (HEJJAJI, et al., 2017).

Em um recente e prévio estudo, nosso grupo de pesquisa foi o primeiro a propor e sintetizar nanoestruturas baseadas em sílica mesoporosa modificada com quitosana para aplicação no aprimoramento de impressões digitais latentes. Foram sintetizadas nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizadas com quitosana e com o corante fluorescente dansilglicina (MCM-41@Ch@DnsGly). O novo pó revelador foi aplicado na revelação de IDLs sobre diferentes superfícies de interesse forense, e apresentou excelentes propriedades de fluorescência e forte interação com componentes específicos do resíduo de impressão digital (por exemplo, amino ácidos e ácidos graxos), resultando em uma alta adesão das nanopartículas até mesmo no caso de impressões digitais envelhecidas (OLIVEIRA, et al., 2024).

O presente estudo visa obter, similarmente, pós nanoestruturados baseados em sílica mesoporosa do tipo MCM-41 modificada com quitosana para aplicação na revelação de impressões digitais latentes, utilizando, todavia, como marcador fluorescente o corante auramina O, que foi escolhido devido suas excelentes propriedades de fluorescência. Além disso, as NPs aqui sintetizadas, tanto MCM-41 funcionalizada com quitosana e com o fluoróforo auramina O (MCM-41@Qui@AO), quanto MCM-41 funcionalizada apenas com o fluoróforo auramina O (MCM-41@AO), não constam, até onde sabemos, de nenhum relato na literatura sobre sua fabricação, demonstrando o caráter inédito desses materiais. Para além disso, uma das principais propostas desse trabalho foi investigar mais a fundo a importância da modificação superficial com quitosana e, conseqüentemente, da obtenção de nanopartículas de sílica lipofílicas, na eficiência de revelação e sensibilidade do método, de forma a contribuir com os estudos envolvendo mecanismos de interação entre componentes da impressão digital e nanomateriais funcionalizados com moléculas poliméricas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Ciência Forense e as Impressões Digitais

Em seu sentido mais amplo, a ciência forense descreve a utilização de outras ciências, tais como química, biologia, patologia, antropologia, toxicologia e engenharia, no que se refere a questões jurídicas (CRISPINO, HOUCK, 2016). Ou seja, trata-se de uma área interdisciplinar que tem por objetivo dar suporte às investigações relativas à justiça civil e criminal. Em investigações criminais, o profissional forense tem como foco principal confirmar a autoria ou descartar o envolvimento de suspeitos (SEBASTIANY, et al., 2013). Nesse sentido, a ciência forense reconstrói casos criminais passados através da análise de vestígios físicos desses eventos; os resultados dessa análise e sua interpretação especializada estabelecem relações entre pessoas, lugares e objetos relevantes para aqueles casos (CRISPINO, HOUCK, 2016).

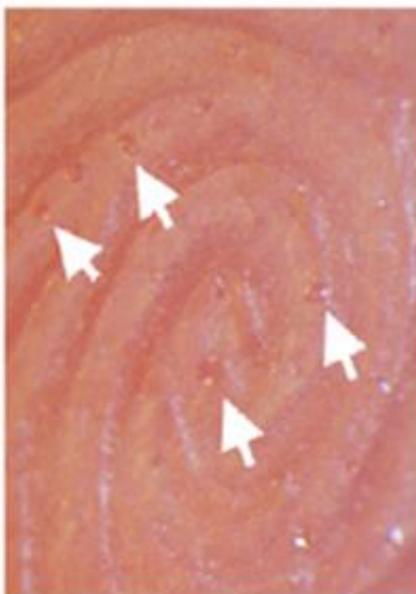
A identificação por impressão digital é um dos mais antigos objetos de estudo forense usado pelas forças policiais para investigar crimes. O conceito da identificação de indivíduos usando suas impressões digitais teve início na Ásia e se difundiu pelo império britânico, cujo crescimento permitiu a observação e o desenvolvimento do processo por funcionários públicos na Índia que, por sua vez, divulgaram a prática no Reino Unido. Inicialmente, as impressões digitais foram usadas para assinar documentos; mas seu uso foi ampliado e desenvolvido antes de ser adotado pela polícia da Inglaterra na virada do século XX, tanto como um meio de identificar infratores reincidentes, como também para associar indivíduos a crimes (HAMILTON, 2016).

Dessa forma, desde o final do século XIX, o reconhecimento de impressões digitais formou o pilar central da ciência forense, tendo um impacto tremendo no processo de investigação criminal (HEJJAJI, et al., 2017; SHARMA, et al., 2018). Esse reconhecimento das impressões digitais como meio consolidado de identificação humana se faz possível devido as suas características suficientemente únicas para distinguir as pessoas, diferindo não apenas de uma pessoa para outra, mas também de um dedo para o outro, além do fato de que elas permanecem inalteradas durante toda a vida de um indivíduo (ARSHAD, et al., 2015; PENG, et al., 2018).

### 2.1.1 Formação, classificação e características das impressões digitais

Na parte interna das pontas dos dedos e das palmas das mãos existem linhas em diferentes padrões alinhadas em intervalos regulares. Essas linhas são chamadas de cristas papilares ou cristas de fricção (CETLI, et al., 2022). As cristas papilares, ajudam a mão a agarrar objetos, aumentando a fricção e melhorando a sensação tátil das texturas da superfície (JAIN, et al., 2010). Elas não fluem continuamente, mas se dobram e se curvam, param e iniciam, unem-se e separam-se, criando padrões e arranjos de características únicas (HAMILTON, 2016). As impressões digitais são, portanto, criadas por esse conjunto de padrões formados pelas cristas papilares elevadas nas pontas dos dedos, que contêm fileiras de poros que se conectam às glândulas sudoríparas (figura 1) (KAUSHAL, KAUSHAL, 2011).

**Figura 1.** poros das glândulas sudoríparas na superfície das cristas de impressão digital de um adulto.

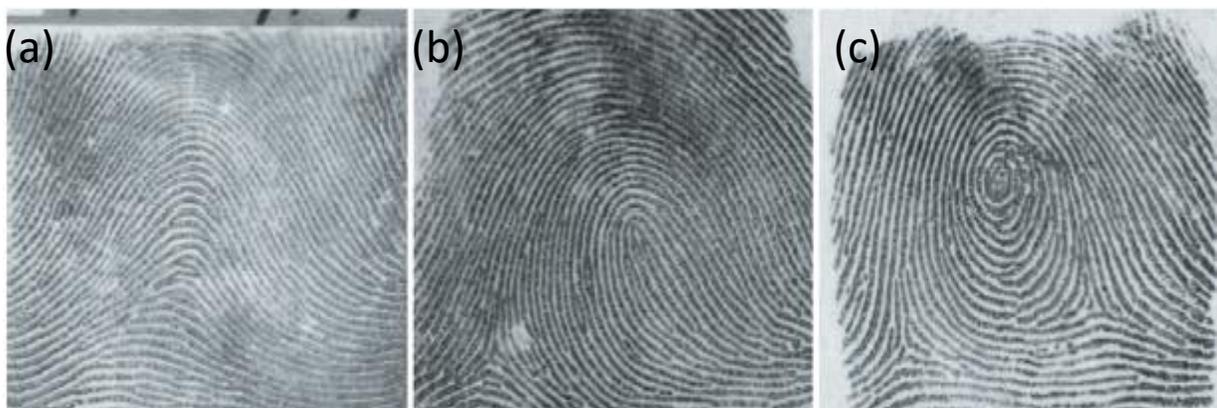


**Fonte:** Adaptado de GLOVER, et al. (2023).

As cristas papilares se formam antes do nascimento à medida que o feto se desenvolve no útero e sua configuração é uma combinação de muitos fatores, incluindo estresse e tensão na pele do útero à medida que ele se desenvolve, hormônios e genética (HAMILTON, 2016). Depois de anos de pesquisa e estudo, foi estabelecido que as cristas papilares nos dedos e palmas das mãos, e nas solas e dedos dos pés, permanecem durante toda a vida fiéis ao molde em que foram moldadas pela natureza, a menos que sua simetria seja permanentemente perturbada por alguma lesão profunda. Essas cristas, que se formam durante os primeiros meses de vida fetal, não apenas permanecem imutáveis durante a vida, mas após a morte parecem ter a propriedade peculiar de durar mais que qualquer outra característica reconhecível do corpo (KAUSHAL, KAUSHAL, 2011).

Um dos primeiros sistemas de classificação de impressões digitais viáveis e funcionais foi proposto pelo estudioso Francis Galton, que estabeleceu que todas as impressões digitais poderiam ser amplamente caracterizadas como um dos três tipos básicos de padrões: arco, presilha ou verticilo (figura 2) (COLE, 2003).

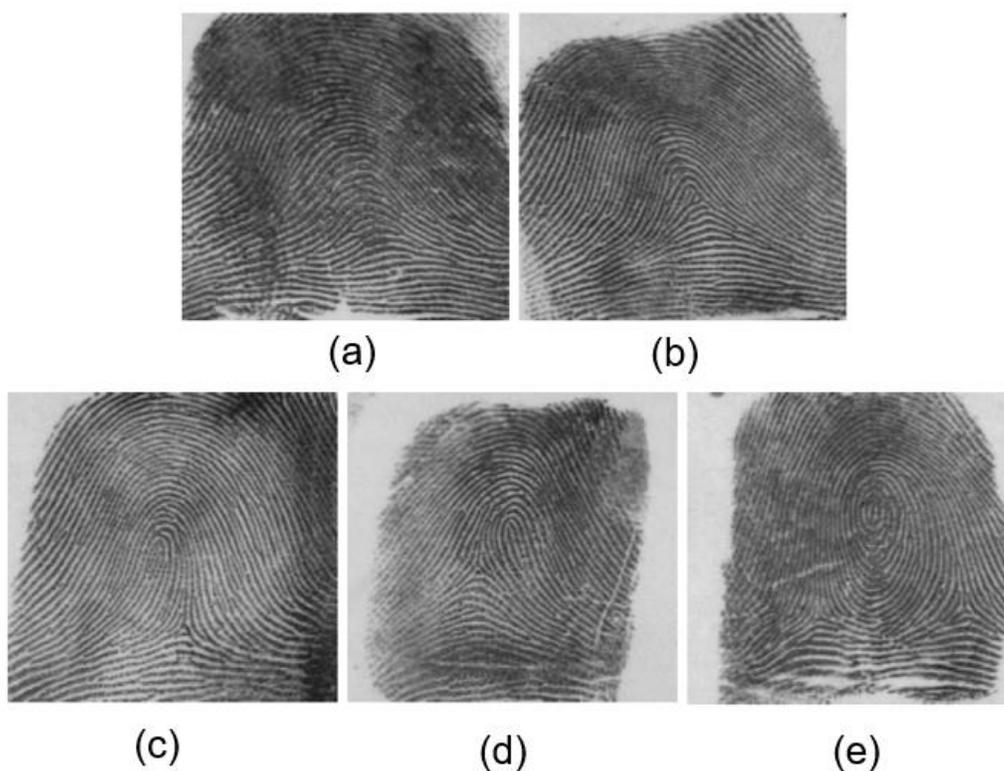
**Figura 2.** Principais padrões de impressões digitais estabelecidos por Francis Galton, (a) Arco, (b) presilha e (c) Verticilo.



**Fonte:** Adaptado de JAIN, et al. (2010).

A classificação de Galton com três tipos principais de padrão de impressão digital foi posteriormente refinada por Edward Henry, que aumentou o número de classes. As cinco classes (arco, arco tendado, presilha interna, presilha externa e verticilo) comumente usadas pelas técnicas de classificação de impressões digitais atuais podem ser vistas na figura 3 (CAPPELLI, MAIO, 2003). Existe ainda a possibilidade de classificação dos verticilos em bolso central, bolso lateral, gêmeos e acidentais; estes últimos são padrões mais complexos, podem ocorrer, mas são muito raros (KAUSHAL, KAUSHAL, 2011; KUCKEN, NEWELL, 2005).

**Figura 3.** As cinco classes de impressões digitais geralmente usadas, (a) arco, (b) arco tendado, (c) presilha interna, (d) presilha externa e (e) verticilo.



**Fonte:** Adaptado de CAPPELLI, MAIO (2003).

Existem três níveis de características das cristas papilares utilizados para o reconhecimento da impressão digital: o nível 1, especificamente, inclui a identificação dos tipos de padrões básicos de cristas (arco, presilha e verticilo); o nível 2, por sua vez, fornece detalhes em uma escala mais profunda, denominadas características ou minúcias (terminação de crista, bifurcação, delta, núcleo, entre outros); já o nível 3 de detalhe contém todas as dimensões de atributos de cristas que necessitam de uma maior ampliação e resolução de imagem para serem visualizadas, como poros de suor, desvios no caminho das cristas, contornos das bordas e etc., fornecendo dados quantitativos para um reconhecimento preciso de impressões digitais. Cada um desses níveis representa um nível de detalhe mais minucioso que o outro (HAMILTON, 2016; CHEN, et al., 2022; ZHANG, et al., 2019; CHAMPOD, et al., 2004; ASSIS, et al., 2022).

Em relação à configuração de nível 1, por exemplo, em uma impressão digital em forma de presilha, uma ou mais linhas papilares começam em um lado do dedo, arqueando no centro e terminando onde começaram (CETLI, et al., 2022). Por sua vez, um arco possui cristas que entram por um lado do padrão, fazem uma onda no meio e saem pelo lado oposto por onde entraram. Já em um verticilo, as cristas papilares tendem a ter um fluxo circular ou em espiral. É importante que o examinador observe o fluxo da crista de uma impressão digital para fins de orientação e reconhecimento de áreas focais que, em última análise, auxiliarão no processo de identificação. Embora a configuração do padrão por si só não possa ser usada para individualização, ela pode ser usada para decisões excludentes tomadas por um examinador (KAUSHAL, KAUSHAL, 2011).

O exame detalhado da pele das cristas papilares também revela que o caminho da crista, na maioria dos casos, não é contínuo em toda a superfície de um dedo. Algumas cristas, chamadas de terminações de crista, fluirão e terminarão abruptamente, enquanto outras cristas, chamadas de bifurcações, fluirão e se separarão em duas cristas separadas e distintas. Além disso, algumas cristas são tão longas quanto largas e são chamadas de pontos. Esses eventos de crista são comumente chamados de características ou minúcias, e sua relação espacial entre si é a base para comparação e identificação de impressões digitais. (KAUSHAL, KAUSHAL, 2011). A figura 4 mostra algumas das principais características de cristas papilares de nível 2.

**Figura 4.** Principais características de cristas papilares de nível 2.



**Fonte:** Adaptado de CHAMPOD, et al. (2004).

Em muitas impressões digitais, as cristas podem parecer linhas sólidas a olho nu, porém, em ampliação, os poros presentes ao longo das cristas papilares podem ser visíveis. Eles não são igualmente espaçados ou de tamanho uniforme, dessa forma, seus tamanhos e localização podem ser usados para fins de comparação. Em uma impressão digital de boa qualidade, a forma das bordas das cristas também pode ser usada como parte do processo de comparação (HAMILTON, 2016). A figura 5 mostra uma seção ampliada de uma impressão digital, em que é possível observar os poros e formas das bordas das cristas.

**Figura 5.** Seção ampliada de uma impressão digital, mostrando características de nível 3, como poros e formas das bordas das cristas papilares.



**Fonte:** Adaptado de ZHAO, et al. (2010).

### 2.1.2 Composição das impressões digitais

As impressões digitais são formadas quando os poros de suor das cristas papilares presentes na pele das pontas dos dedos deixam um depósito de resíduo de suor, e, conseqüentemente, uma impressão das cristas, em uma superfície com a qual o dedo foi colocado em contato físico (HEJJAJI, et al., 2017; BUMBRAH, et al., 2022; ISLAM, et al., 2007). Essas cristas contêm uma mistura complexa de secreções naturais do corpo, que são produzidas na epiderme e pelas glândulas secretoras da derme, incluindo as glândulas écrinas, apócrinas e sebáceas, e de contaminações externas do ambiente (HEJJAJI, et al., 2017; GOMES, et al., 2023). Dessa forma, as impressões digitais são constituídas por uma mistura de substâncias que podem incluir compostos endógenos como metabólitos, vestígios de medicamentos e drogas de abuso; e contaminantes extrínsecos (exógenos), como sangue, sujeira, gordura, maquiagem, contaminantes de alimentos, hidratantes e produtos capilares (GOMES, et al., 2023).

As glândulas apócrinas são encontradas nos genitais, seios e regiões inguinais e axilares. Devido sua localização, elas desempenham um papel menor na composição das impressões digitais, entretanto podem ser significativas em crimes de natureza sexual. Já as glândulas écrinas são encontradas no corpo inteiro, sem qualquer exceção e, dessa forma, desempenham um papel importante na composição das impressões digitais (GIROD, 2012). O suor écrino é composto por aproximadamente 98% de água, além de compostos orgânicos e inorgânicos (ver tabela 1), sendo os principais compostos orgânicos: aminoácidos, proteínas e alguns açúcares; enquanto os principais componentes inorgânicos são: cloro, sódio, potássio, ferro e cálcio (GOMES, et al., 2023). As glândulas sebáceas, por sua vez, são encontradas por todo o corpo, exceto nas mãos e pés. Essas glândulas secretam sebo, que é o principal componente de uma impressão digital. Como as mãos e pés não possuem glândulas sebáceas, o sebo é transferido nas pontas dos dedos apenas após o contato com outras partes do corpo como rosto e cabelo, por exemplo (GIROD, et al., 2012). O suor sebáceo consiste em numerosos compostos orgânicos (ver tabela 2) e a maioria são lipídios, que incluem: ácidos graxos, glicerídeos e ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, esqualeno, esteróis, colesterol e outros ésteres lipídicos (GOMES, et al., 2023).

**Tabela 1.** Compostos de origem écrina identificados em resíduos de impressão digital. Qte.: quantidade, ID: impressão digital.

<b>Compostos</b>	<b>Qte. / ID</b>	<b>Compostos</b>	<b>Qte. / ID</b>
Proteínas	384 µg	Fenol	0,06 – 0,25 µg
Ácidos lácticos	9 – 10 µg	Cálcio	0,03 – 0,3 µg
Cloreto	1 – 15 µg	Sulfeto	0,02 – 0,2 µg
Aminoácidos	0,2 – 1 µg	Magnésio	1,67 mM
Ureia	0,4 – 1,8 µg	Colina	–
Sódio	0,2 – 6,9 µg	Ácido úrico	150 µM
Potássio	0,2 – 5 µg	Vitaminas	–
Amônia	0,2 – 0,3 µg	Creatinina	–

**Fonte:** O autor, adaptado de GIROD, et al. (2012).

**Tabela 2.** Compostos de origem sebácea identificados em resíduos de impressão digital. Qte.: quantidade, ID: impressão digital.

<b>Compostos</b>	<b>Qte. / ID</b>
Ácidos graxos livres	37,6%
Diglicerídeos de ésteres de cera	25%
Triglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres de colesterol	21%
Esqualeno	14,6%
Produtos de oxidação do esqualeno	–
Colesterol	3,8%

**Fonte:** O autor, adaptado de GIROD, et al. (2012).

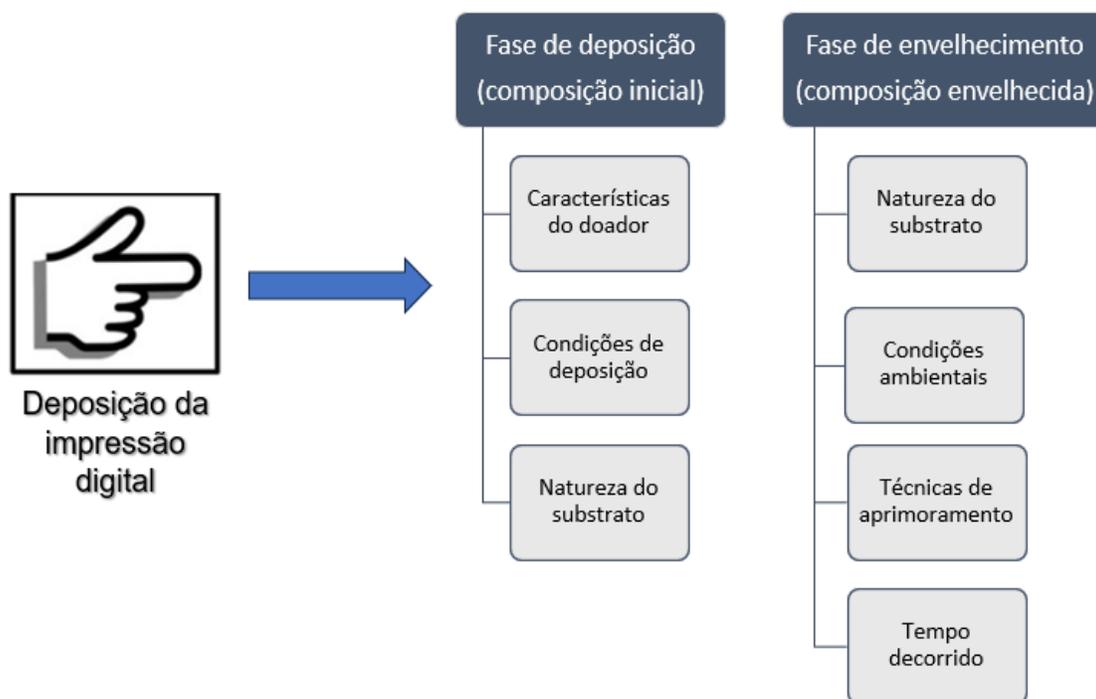
As impressões digitais residuais em uma cena de crime não se constituem apenas de impressões digitais frescas ou recém depositadas, mas também, e principalmente, de impressões digitais antigas ou envelhecidas que permanecem por dias ou até semanas (ZHANG, et al., 2019). Ou seja, assim como todos os materiais, as impressões digitais passam por modificações ao longo do tempo (envelhecem), e isso causa importantes variações em sua composição inicial decorrentes de processos químicos, biológicos e físicos. O envelhecimento pode seguir muitas vias diferentes a taxas variadas e envolver uma grande variedade de fenômenos, como degradação, metabolismo, secagem, evaporação, migração, oxidação ou polimerização (GIROD, 2012).

Em geral, a composição de uma impressão digital depende de inúmeros fatores que influenciam a sua constituição em duas fases, que podem ser descritas como a fase de deposição e a fase de envelhecimento (figura 6); resultando em uma matriz de estudo particularmente complexa e variável. A fase de deposição pode ser afetada pelas características do doador, incluindo fatores como idade, gênero, raça e dieta; as condições sob as quais ocorreu a deposição, incluindo a ação de deposição, tempo de contato, ângulo e pressão; e a natureza do substrato, como porosidade, curvatura e textura da superfície. A fase de envelhecimento afeta a composição presente imediatamente após a deposição, gerando uma composição envelhecida. Durante a fase de envelhecimento, as impressões digitais podem ser afetadas por condições do substrato e ambientais, como temperatura, umidade e iluminação. Outros fatores incluem técnicas de revelação, como métodos físicos, físico-químicos ou químicos; além do tempo decorrido desde a deposição, com períodos de envelhecimento mais longos resultando em uma degradação adicional dos componentes da impressão digital. Portanto, a composição final é uma combinação de todos os fatores, tanto da fase de deposição quanto da fase de envelhecimento (CADD, et al., 2015).

O principal efeito do envelhecimento no resíduo de impressões digitais é a perda de água, seu principal componente. Já o envelhecimento dos compostos sebáceos é principalmente ilustrado pela diminuição qualitativa e quantitativa principalmente de esqualeno, colesterol e ácidos graxos. Esses compostos sofrem degradação significativa

ao longo do tempo, resultando na produção de novos constituintes, na maioria das vezes pequenas moléculas oxidadas (GIROD, et al., 2012).

**Figura 6.** Resumo dos principais fatores que influenciam as composições inicial e envelhecida de uma impressão digital.



**Fonte:** O autor, adaptado de CADD, et al. (2015).

O entendimento da composição química comum aos resíduos de impressões digitais, bem como de sua modificação ou redução ao longo do tempo, é de suma importância na área forense, pois os métodos para revelação de impressões digitais, em geral, baseiam-se em reações químicas entre componentes encontrados no depósito da impressão digital e agentes químicos ou na aderência física entre o agente revelador e o resíduo pegajoso da impressão digital. Ambos os mecanismos podem estar ativos ao mesmo tempo em alguns casos (VADIVEL, et al., 2021; ALSOLMY, et al., 2018).

## 2.2 Métodos Convencionais para Revelação de Impressões Digitais Latentes

Os analistas classificaram as impressões digitais com base em sua visibilidade, denominando as Impressões digitais visíveis como impressões digitais patentes e as invisíveis como impressões digitais latentes (IDLs); sendo estas últimas de maior interesse nas ciências forenses, pois são a forma mais comum de evidência de impressão digital deixada em cenas de crime e, por serem essencialmente invisíveis a olho nu, precisam ser reveladas para permitir sua visualização (CHAVÉZ, et al., 2021; ABDELWAHAB, et al., 2018). Essa visualização pode ser alcançada ao conferir às IDLs propriedades que as diferenciem, por meio de contraste óbvio, de seus substratos subjacentes. Geralmente, isso é feito conferindo propriedades de cor ou luminescência à impressão digital latente por meio de processamento óptico, físico ou químico, ou uma combinação deles (ABDELWAHAB, et al., 2018; SHARMA, et al., 2018).

Os métodos ópticos utilizam radiações eletromagnéticas para tornar visíveis as impressões latentes e são de natureza não destrutiva. Já os métodos físicos compreendem a interação física de formulações em pó com os resíduos da impressão digital. Enquanto os métodos químicos, por sua vez, envolvem a conversão química de um componente específico do suor em um derivado colorido. (BUMBRAH, et al., 2022).

Os métodos convencionais para a visualização de impressões digitais latentes envolvem, por exemplo, revelação por pó (ou método de pó para impressões digitais), solução de ninidrina ou de diazo 1,8-fluoren-9-ona (DFO), vaporização de iodo ou de cianoacrilato e tingimento fluorescente (ISLAM, et al., 2007; CHU, et al., 2021). Esses métodos para o aprimoramento de IDLs podem ser divididos entre aqueles que usam reagentes químicos, como a ninidrina, que é sensível a aminoácidos e cuja reação com esses componentes resulta na formação de coloração roxa ou azul escura, o DFO que também reage quimicamente com aminoácidos presentes no resíduo da impressão digital e gera uma coloração avermelhada e também uma fluorescência rosa, porém de baixa intensidade, e o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), que reage com sal ( $\text{NaCl}$ ) para formar cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) insolúvel, permitindo a visualização das IDLs numa cor cinza ou acastanhada; os que se utilizam de vaporização, como os que expõem as IDLs a vapores de iodo ou vapores de cianoacrilato (super cola) gerados pelo aquecimento da cola em

uma câmara selada – O popular método de vaporização de cianoacrilato deposita e liga quimicamente o éster de cianoacrilato polimerizado ao resíduo latente da impressão digital, dando-lhe uma coloração branca – e, por fim, aqueles que fazem uso de reveladores em pó, que aderem ao resíduo oleoso da impressão digital e cujo os mais comuns incluem alumínio, carbono, latão e pós orgânicos fluorescentes; e que podem ser ainda classificados como técnicas de revelação por pó via “seca” ou “úmida”, onde o último suspende pó ou partículas em uma solução aquosa (LANAHAN, YODA, 2021; CHAVÉZ, et al., 2021, CHU, et al., 2021; CETLI, et al., 2022; PRASAD, et al., 2021).

Cada método possui características únicas e sua aplicação depende das circunstâncias da recuperação da impressão digital, como a cor, condição, natureza e textura da superfície que a contém, a idade de seu depósito e o nível de umidade (RAJAN, et al., 2020; BUMBRAH, et al., 2022). No entanto, deve-se destacar que, embora esses métodos tradicionais sejam geralmente eficazes, eles possuem certas limitações como, por exemplo, a dificuldade na visualização de IDLs com alto contraste, o que enfatiza a necessidade de se desenvolver novos métodos para detectar IDLs com alta sensibilidade e baixa interferência de fundo (CHU, et al., 2021; JENIE, et al., 2020).

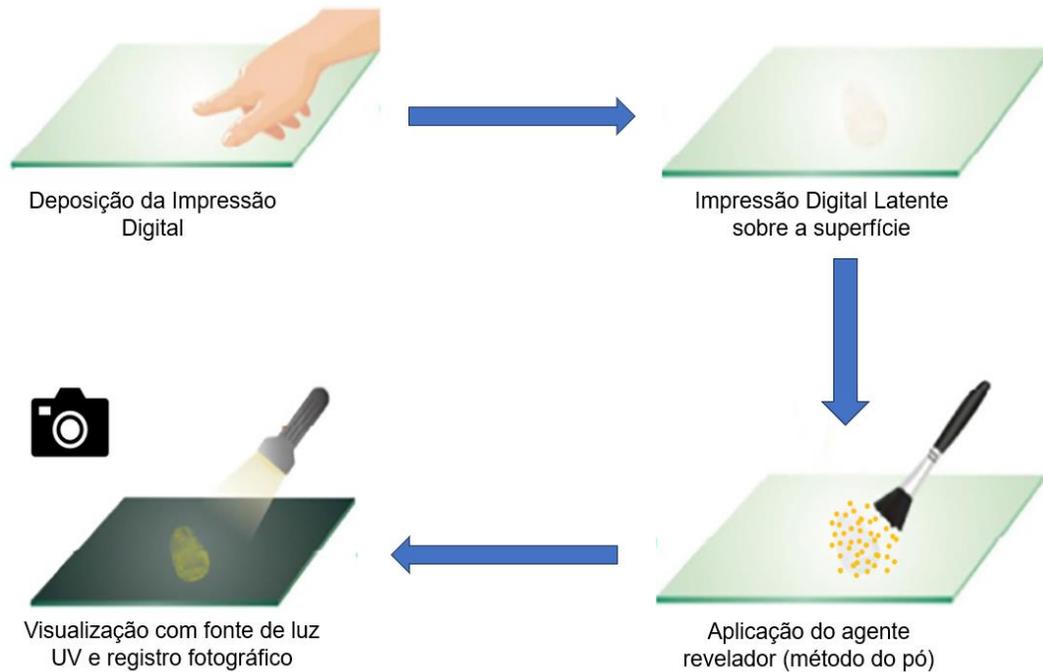
### 2.2.1 Método de pó para impressões digitais

A aplicação de pós para revelar impressões digitais latentes é um dos métodos mais antigos, simples, rápidos e eficazes para a visualização de IDLs em superfícies secas e não porosas, tendo seu uso datado a partir do século XIX (ARSHAD, et al., 2015; BUMBRAH, et al., 2022). Durante esse período, pós com diferentes composições, como corantes e materiais resinosos, foram usados para visualizar impressões digitais (ARSHAD, et al., 2015).

O método de revelação por pó envolve a aplicação de uma formulação finamente dividida em resíduos de impressões digitais latentes com o uso de um pincel e posterior remoção do excesso de pó por escovação e/ ou sopro (figura 7). Esse método baseia-se na aderência física do pó à umidade e componentes oleosos encontrados em resíduos

latentes de impressões digitais, tornando-as visíveis quando aplicado sobre a área afetada (BUMBRAH, et al., 2022; ARSHAD, et al., 2015; VENZKE, et al., 2021).

**Figura 7.** Esquema simplificado da revelação de IDLs pelo método do pó.



**Fonte:** O autor, adaptado de ANSARI, et al. (2022).

Ao longo dos anos, foram propostas inúmeras técnicas de fabricação de pó com o intuito de se obter novas formulações com características aprimoradas. Essas novas propostas levaram à primeira evolução do método, com a transição do pó de carbono para o pó preto à base de óxido de ferro devido a sua seletividade superior. Posteriormente, pós com cores variadas como branco e cinza contendo dióxido de titânio e óxido de alumínio, respectivamente, foram comercializados para a visualização de IDLs em superfícies escuras (RAJAN, et al., 2020).

O avançar das pesquisas permitiu o uso de pós luminescentes baseados em complexos de lantanídeos para revelar impressões digitais latentes em superfícies multicoloridas, o que aumentou a recuperação de IDLs nessas superfícies mais desafiadoras (RAJAN, et al., 2020; BUMBRAH, et al., 2022). Os pós luminescentes desse tipo forneceram maior contraste em comparação com o pó preto ou o pó branco convencional; no entanto, raramente são usados devido ao método complexo de aplicação, interação indesejada da partícula concentrada com o substrato contendo as impressões digitais, o que compromete a clareza da impressão digital revelada, além da desvantagem na forma de níveis de toxicidade aumentados. (RAJAN, et al., 2020; ARSHAD, et al., 2015).

É importante destacar que o método de revelação por pó é o procedimento mais comumente utilizado para a detecção de impressões digitais latentes na ciência forense, sendo utilizado para o maior número de identificações de impressões digitais no mundo, principalmente em substratos fixos de uma cena de crime que não podem ser transportados para serem analisados em laboratório. No Reino Unido, a revelação de impressões digitais com este método constitui quase 50% das identificações por ano (BARROS, STEFANI, 2019; BUMBRAH, et al., 2022). Porém, apesar dos intensos esforços para o desenvolvimento de novas técnicas para a detecção e identificação de IDLs de forma aprimorada, ainda permanecem problemas com as técnicas atuais, como baixa sensibilidade, baixa seletividade, alta interferência de fundos escuros ou padronizados, baixo contraste, alto custo de produção e toxicidade, de forma que a pesquisa contínua é realizada como resultado desses problemas (ZHAO, et al., 2017; BARROS, STEFANI, 2019). Portanto, mesmo pequenas melhorias devido à variação na seleção da composição ideal do pó para uma superfície específica têm o potencial de fornecer benefícios operacionais significativos, e estudos adicionais nessa área são sempre benéficos para a comunidade científica forense (BUMBRAH, et al., 2022).

### **2.3 Nanotecnologia e sua Aplicação na Revelação de Impressões Digitais Latentes**

A nanotecnologia é uma área multidisciplinar em constante expansão cujos tentáculos dominam quase todos os campos da ciência e tecnologia. Ao longo dos anos,

os nanomateriais encontraram aplicações em remediação ambiental, nanomedicina, biotecnologia, embalagens de alimentos e no desenvolvimento de biossensores. Devido ao seu tamanho, possuem propriedades elétricas, ópticas, mecânicas, magnéticas, condutoras e catalíticas amplamente ajustáveis e que foram exploradas para melhorar a sensibilidade, seletividade e especificidade, através da alteração de sua forma, tamanho e propriedades de superfície (RAWTANI, et al., 2019; ANSARI, et al., 2022).

No que tange à pesquisa de detecção de impressões digitais, esta cresceu significativamente na última década, expandindo seu escopo para incorporar uma série de tecnologias emergentes com o objetivo de melhorar a qualidade e a quantidade de impressões digitais detectadas, e isso inclui abordagens baseadas em nanopartículas (NPs), que adotam tecnologias teoricamente mais seletivas e sensíveis a componentes de impressões digitais do que os métodos atuais (CHADWICK, et al., 2018).

Sabe-se que uma grande variedade de materiais nanoestruturados têm sido investigados para aplicação na revelação de impressões digitais latentes, cada um deles fornecendo propriedades específicas atribuíveis ao tamanho das nanopartículas e a interação com a superfície ou o resíduo da impressão digital. Esses diferentes nanomateriais funcionalizados podem ser classificados conforme a composição do material de matriz ou conforme o agente usado na sua funcionalização (figura 8).

Coletivamente, esses nanomateriais abrem novas possibilidades para a melhoria do contraste em diferentes superfícies, uma vez que a maioria dos materiais tradicionais dependem da absorção de luz, enquanto vários dos novos materiais oferecem a opção de emissão de luz de fluorescência, oferecendo uma perspectiva de maior sensibilidade (ASSIS, et al., 2022). Algumas nanopartículas são inerentemente luminescentes, como quantum dots, carbon dots, nanopartículas dopadas com lantanídeos, nanopartículas poliméricas e nanopartículas de óxido de zinco, enquanto outras podem ser associadas a agentes luminescentes, como nanopartículas de sílica ou nanopartículas de óxido metálico encapsuladas em corantes luminescentes (SHAHBAZI, et al., 2021).

**Figura 8.** Classificação de nanomateriais funcionalizados.



**Fonte:** O autor, adaptado de RAWTANI, et al. (2019).

É inegável que as inovações e avanços possibilitados pela nanotecnologia vêm tendo uma grande influência sobre como os procedimentos de revelação de impressões digitais agora são mais sensíveis e seletivos. No entanto, apesar das tentativas para se aumentar o limite de detecção de impressões digitais latentes usando nanomateriais funcionalizados, como quantum dots, carbon dots e NPs de conversão ascendente, problemas ainda persistem como, por exemplo, processos de fabricação difíceis, fotobranqueamento e toxicidade (BHATI, et al., 2023). Dessa forma, apesar do fato de que as nanopartículas são uma ferramenta potencial para a detecção de impressões digitais latentes, o desenvolvimento de novos sistemas ainda é necessário para finalmente validá-los para emprego na rotina forense (DARE, et al., 2021).

Nesse sentido, um tipo de nanopartícula que vem sendo bastante abordada nos últimos anos e que possui grande potencial para superar essas limitações e alcançar a aplicação na rotina forense são as NPs de sílica, em especial, para este trabalho, as nanopartículas de sílica mesoporosa, que possuem uma série de características vantajosas e que serão melhor detalhadas a seguir.

### 2.3.1 Nanopartículas de sílica mesoporosa

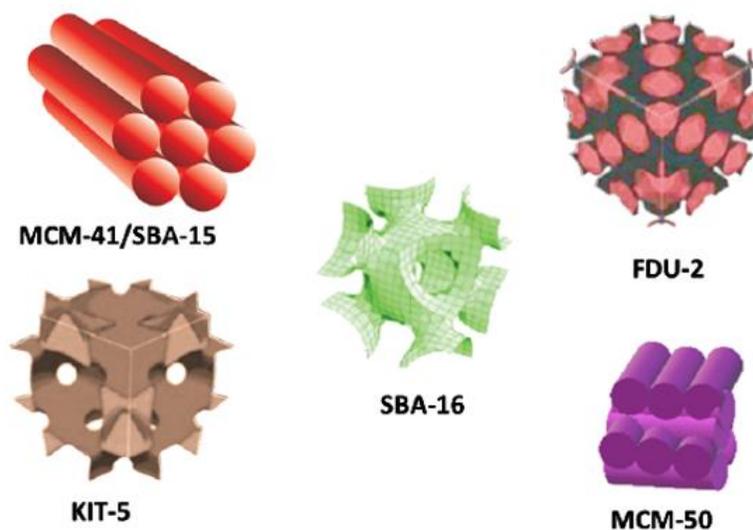
Os materiais sólidos porosos pertencem a uma classe distinta de materiais que possuem estruturas, composição e tamanhos de poros únicos, responsáveis por suas diferentes propriedades físico-químicas (TELLA, et al., 2022). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados com base nos diâmetros de seus poros, podendo ser microporosos, mesoporosos ou macroporosos, com tamanho de poro inferior a 2 nm, entre 2 e 50 nm e superior a 50 nm, respectivamente (TELLA, et al., 2022; GUPTA, et al., 2023).

Nanopartículas de sílica mesoporosa (MSNs) foram desenvolvidas pela primeira vez em 1992 pela Mobil Research and Development Corporation, por meio de géis aluminossilicatos, usando um modelo de cristal líquido, e foram chamadas de “Materiais Cristalinos da Mobil” ou “Composição de Matéria da Mobil”, do inglês “Mobil Crystalline Materials” ou “Mobil Composition of Matter” (MCM-41). Elas possuíam poros uniformes e morfologia hexagonal 2D, sendo inicialmente usadas como peneiras moleculares para adsorção de gases e para separações cromatográficas em coluna (GUPTA, et al., 2023; SHAMIM, et al., 2022). A MCM-41 é comumente sintetizada usando surfactantes catiônicos como moldes e pH variando entre 8,5 e 12. A variação na proporção entre as quantidades de surfactante e a fonte de sílica utilizadas permitiu a obtenção de novos materiais do tipo MCM, que são a MCM-48, com estrutura de poros cúbica, e a MCM-50, com estrutura de poros do tipo lamelar (TELLA, et al., 2022).

Após a invenção da MCM, vários outros materiais de natureza mesoporosa também foram sintetizados variando os precursores de partida e as condições de reação. Esses materiais podem variar em seu arranjo estrutural ou no tamanho dos poros, a

depender da escolha dos surfactantes utilizados. Copolímeros tribloco não iônicos, como surfactantes oligoméricos de alquil poli(óxido de etileno) e copolímeros em bloco de poli(óxido de alquilenos) foram usados pela primeira vez pela Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, para sintetizar os chamados “materiais amorfos de Santa Bárbara”, do inglês “Santa Barbara Amorphous” (SBA); são eles SBA-11 (cúbico), SBA-12 (hexagonal 3D), SBA-15 (hexagonal 2D) e SBA-16 (estruturado em gaiola cúbica). TUD-1 (Technische Universiteit Delft / Universidade Técnica de Delft), HMM-33 (Hiroshima Mesoporous Material / Material Mesoporoso de Hiroshima), COK-12 (Centrum Voor Oppervlaktechemie en Katalyse / Centro de Pesquisa Química e Catálise) e KIT-5 (Korean Advanced Institute of Science and Technology / Instituto Avançado Coreano de Ciência e Tecnologia) também são exemplos de MSNs sintetizados com vários tamanhos de poros e diferentes simetrias (CARVALHO, et al., 2020; TELLA, et al., 2022). A figura 9 ilustra alguns desses diferentes tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa, enquanto a tabela 3 lista alguns tipos de MSNs e suas características de poros.

**Figura 9.** Alguns tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa: MCM-41, MCM-50, SBA-15, SBA-16, KIT-5, FDU-2.



**Fonte:** Adaptado de NARAYAN, et al. (2018).

**Tabela 3.** Alguns tipos de MSNs e suas características de poros.

Tipo de MSN	Simetria de poro	Tamanho de poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)
MCM-41	Hexagonal 2D, <i>P6mm</i>	1,5–8	>1,0
MCM-48	Cúbica 3D, <i>Ia3d</i>	2–5	>1,0
MCM-50	Lamelar, <i>p2</i>	2–5	>1,0
SBA-11	Cúbica 3D, <i>Pm3m</i>	2,1–3,6	0,68
SBA-12	Hexagonal 3D, <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	3,1	0,83
SBA-15	Hexagonal 2D, <i>P6mm</i>	6–0	1,17
SBA-16	Cúbica, <i>Im3m</i>	5–15	0,91
KIT-5	Cúbica, <i>Fm3m</i>	9,3	0,45
COK-12	Hexagonal, <i>P6m</i>	5,8	0,45

**Fonte:** O autor, adaptado de TELLA, et al. (2022).

As MSNs apresentam propriedades únicas, como grande área de superfície, alto volume de poros, tamanho de poro ajustável, tamanho de partícula, morfologia e porosidade controlados, alta estabilidade química, propriedades de superfície facilmente modificáveis, baixa densidade de massa, não toxicidade e boa biocompatibilidade. Devido a essas propriedades, a sílica mesoporosa tem sido aplicada em sensoriamento, catálise, biomedicina e em várias aplicações ambientais (SHAMIM, et al., 2022).

Nos últimos anos, devido a todas as características vantajosas mencionadas acima, as MSNs também vêm chamando a atenção dos pesquisadores para sua aplicação como potenciais agentes na revelação de IDLs (BHATI, et al., 2023; YUAN, et al., 2023). Contribuições notáveis se concentram no uso de NPs de sílica modificadas na superfície para obter informações sobre os mecanismos responsáveis pela detecção de

IDLs e o uso de NPs de sílica dopadas com corante fluorescente para melhorar a homogeneidade da imagem e reduzir a intervariabilidade dos doadores (FERNANDES, et al., 2016). Devido à presença abundante de grupos silanóis ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) na superfície das MSNs, estas podem ser facilmente modificadas ou funcionalizadas por outros grupos funcionais ou moléculas, em seus canais de poros e em sua superfície externa, por meio de interações eletrostáticas ou através de ligações químicas (HOU, et al., 2022).

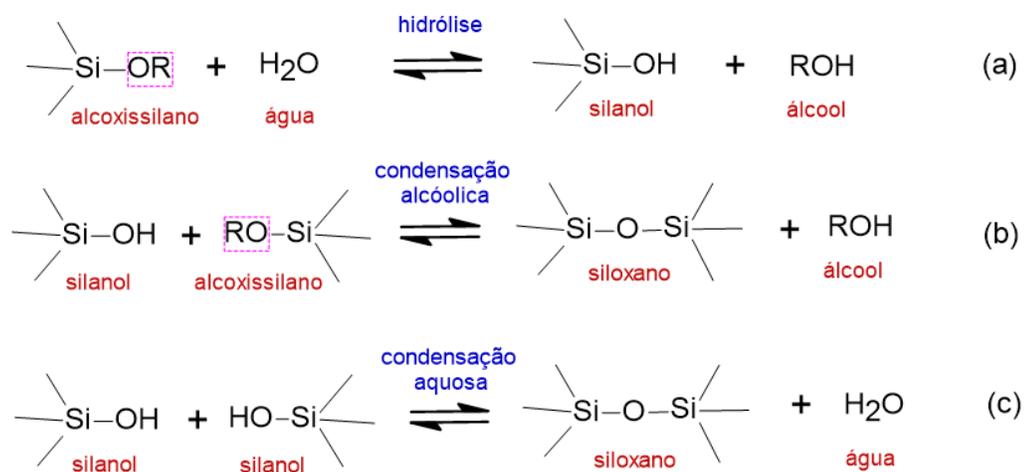
### 2.3.2 Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa

Em 1968, Stöber foi o pioneiro no desenvolvimento de um sistema de reações químicas para a síntese de partículas de sílica esféricas, monodispersas e de tamanho micrométrico. Desde então, o método tornou-se conhecido como síntese de Stöber e envolve a hidrólise de tetraalquisilanos em uma mistura de álcool e água usando amônia como catalisador. Posteriormente, diversos pesquisadores modificaram esse processo, variando as condições de reação para obter partículas de sílica estáveis, monodispersas, ordenadas e de tamanho nanométrico. GRUN et al. (1997) foram os primeiros a modificar o método de síntese de Stöber, ao introduzir um surfactante catiônico como modelo, e tiveram sucesso na geração de MCM-41 esférico com propriedades semelhantes às geradas por outros métodos (GUPTA, et al., 2023; WU, et al., 2013; NARAYAN, et al., 2018; SHAMIM, et al., 2022).

O método Stöber é baseado no processo sol-gel e tem sido amplamente explorado na síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa. Esse método também é chamado de modelagem de matéria mole, uma vez que um material mole, ou seja, um surfactante, é utilizado como modelo para o crescimento mesoestruturado (AHMED, et al., 2022; GUPTA, et al., 2023). Basicamente, a composição da síntese sol-gel de MSNs consiste em uma fonte de sílica, um surfactante e um catalisador. O método envolve a formação de uma solução coloidal (sol) a partir de reações de hidrólise e condensação de um precursor de sílica (geralmente monômeros alcóxidos), formando uma rede distinta e ordenada (gel) do polímero (AHMED, et al., 2022; TELLA, et al., 2022).

A figura 10 apresenta o esquema geral de reação para a síntese sol-gel, onde a primeira reação (a) ilustra a formação de grupos silanóis (Si–OH) a partir da hidrólise de alcoxissilanos. Nessa etapa, o grupo alcóxido (OR) é substituído pelo grupo hidroxila (OH). A taxa de reação depende da proporção entre água e alcóxido, do valor de pH e do solvente e catalisador empregados. A segunda reação, por sua vez, ilustra a reação de condensação dos grupos silanóis ao reagir com grupos alcóxidos (b) ou com outros grupos silanóis (c) para formar ligações de siloxano (Si–O–Si) e os subprodutos álcool e água, respectivamente (TELLA, et al., 2022).

**Figura 10.** Esquema geral de reação para a síntese sol-gel.



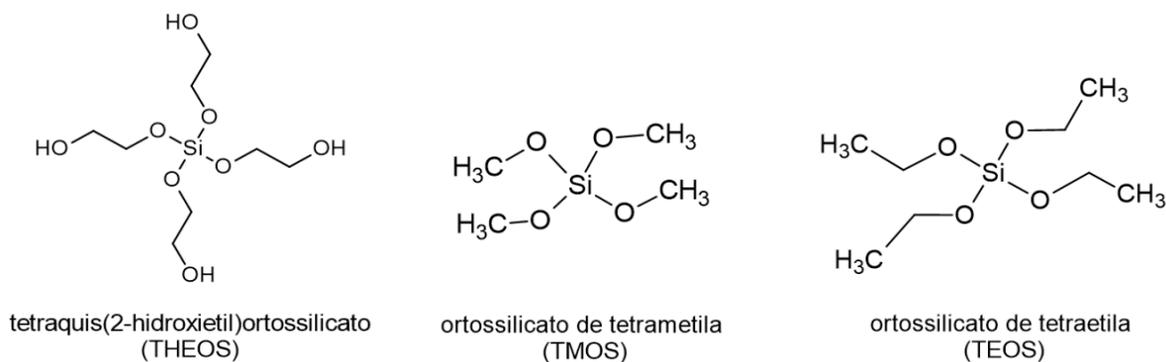
**Fonte:** O autor, adaptado de TELLA, et al. (2022).

Em relação ao tipo de catalisador utilizado para a síntese de MSNs, este pode ser tanto ácido quanto básico e sua escolha influencia significativamente na velocidade das reações de hidrólise e condensação, bem como no tamanho e na forma das partículas de sílica produzidas. A reação catalisada por ácido, que produz numerosas pequenas partículas de sílica ou uma rede de géis, é usada quando a hidrólise é mais rápida que a reação de condensação. Por outro lado, a reação catalisada por base, responsável pela formação de partículas maiores de sílica ou esferas sólidas, é usada quando a

condensação é mais rápida do que a reação de hidrólise. Alguns exemplos comuns de catalisadores usados na síntese de MSNs incluem dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), ácido hidrolórico, amônia e hidróxido de sódio (TELLA, et al., 2022).

Quanto aos precursores de sílica para a síntese sol-gel, alguns exemplos incluem ortossilicato de tetraetila ou tetraetoxissilano (TEOS), tetraquis(2-hidroxietyl)ortossilicato (THEOS), trimetoxivinilsilano (TMVS), ortossilicato de tetrametila (TMOS), tetrabutoxissilano (TBOS), tetrapropilsilano (TPOS), trimetoxissilano (TMS) e metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (AHMED, et al., 2022; TELLA, et al., 2022). As estruturas químicas de algumas dessas fontes de sílica estão ilustradas na figura 11.

**Figura 11.** Estrutura química de alguns precursores de sílica.

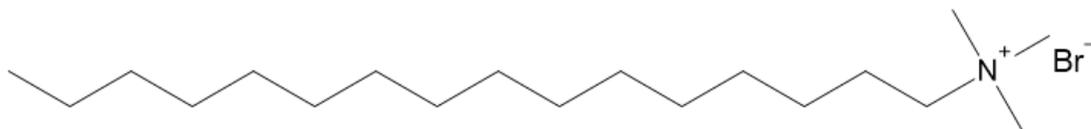


**Fonte:** Elaboração própria.

Os surfactantes (agentes tensoativos), por sua vez, possuem um papel essencial na síntese de MSNs; eles servem como modelos para o crescimento de materiais mesoporosos, de forma que o tipo de surfactante utilizado determina as estruturas dos materiais (TELLA, et al., 2022). Embora existam diversas possibilidades de moldes, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (fig. 12), um surfactante de amônio quaternário, destaca-se por ser amplamente utilizado na fabricação de nanosílica mesoestruturada. A ampla utilização do CTAB pode ser justificada devido às suas características desejáveis

como forte capacidade de prevenir a agregação de partículas e por ser considerado um surfactante de baixo custo (CARVALHO, et al., 2020).

**Figura 12.** Estrutura química do brometo de cetiltrimetilamônio.

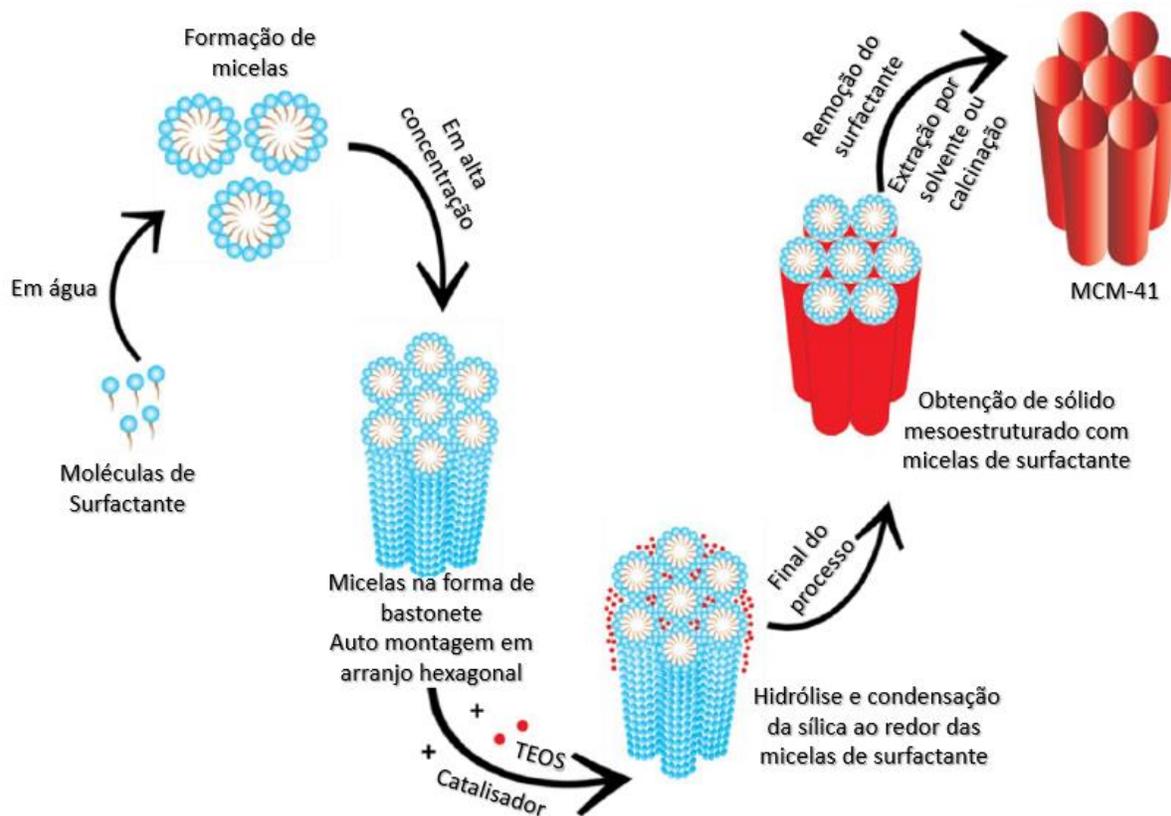


**Fonte:** Elaboração própria.

Dentre todos os tipos de MSNs relatados, a família MCM pode ser considerada uma das mais estudadas. No entanto, a MCM-41 tem sido o material mesoporoso mais investigado porque os outros membros desta família são termicamente instáveis ou difíceis de obter. Os materiais mesoporosos à base de MCM-41 são compostos de sílica amorfa com grandes poros na forma de canais cilíndricos, cujo diâmetro pode variar na faixa de 1 a 10 nm; possuem uma alta área superficial em torno de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volumes de poros superiores a  $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ ; além de apresentarem boa estabilidade térmica, hidrotérmica e hidrolítica. Devido às suas propriedades únicas, a MCM-41 encontrou uso em muitas aplicações biológicas, como liberação controlada de medicamentos, imagem ou marcação celular, catálise para adsorção catalítica e imobilização de enzimas (MARTÍNEZ-EDO, et al., 2018; COSTA, J. A. S., et al., 2020).

A figura 13 apresenta o mecanismo envolvido na obtenção de NPs de sílica mesoporosa do tipo MCM-41. Resumidamente, a hidrólise dos precursores de sílica é realizada na presença de um catalisador ácido ou básico, em seguida, esses monômeros de sílica são condensados sobre a superfície das micelas de surfactante auto agregadas que atuam como modelos em uma concentração maior que a sua concentração micelar crítica. Por fim, o surfactante modelo é removido, seja por calcinação ou por extração com solvente, para gerar os poros (GUPTA, et al., 2023; CARVALHO, et al., 2022).

**Figura 13.** Mecanismo de formação da MCM-41.



**Fonte:** Adaptado de NARAYAN, et al. (2018).

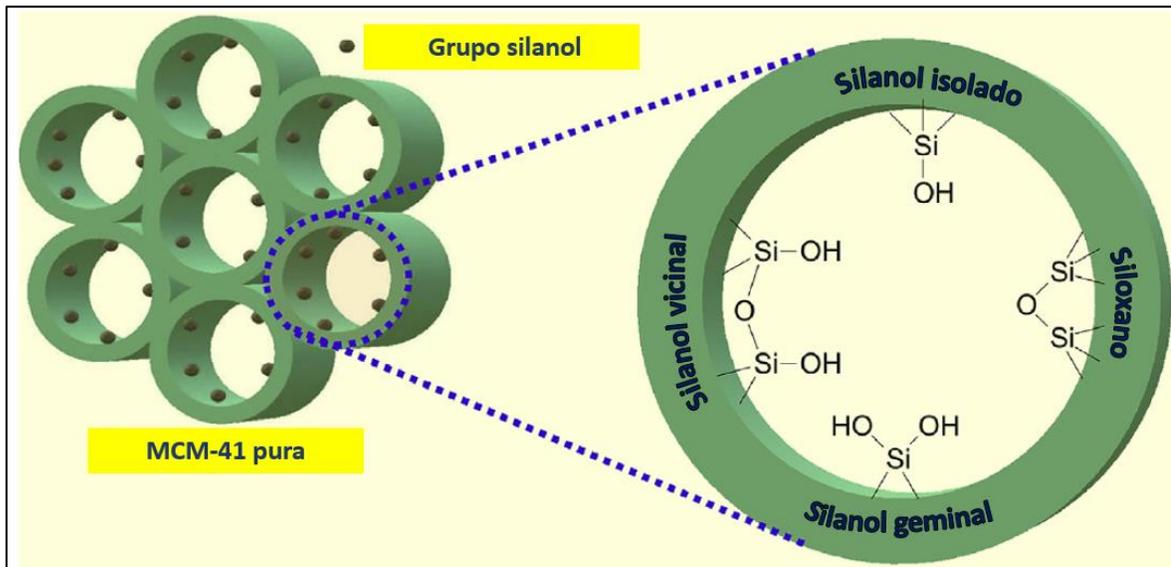
### 2.3.3 Funcionalização das NPs de sílica mesoporosa do tipo MCM-41

Uma característica distintiva das nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 é a presença de duas superfícies definidas: uma interna (poros) e outra externa. A modificação superficial das nanopartículas de MCM-41 com grupos funcionais ou moléculas adequadas a torna altamente versátil e permite-lhe realizar tarefas especializadas (MARTÍNEZ-EDO, et al., 2018).

Existem quatro tipos de grupos silanóis na superfície das mesopartículas do tipo MCM-41: grupos silanóis terminais (silanol isolado ou livre), grupos silanóis geminais, grupos silanóis etéreos (siloxano) e grupos silanóis vicinais (fig. 14). Esses grupos são

os sítios ativos para a ancoragem de grupos orgânicos na superfície do arranjo mesoporoso da MCM-41 (COSTA, J. A. S., et al., 2020).

**Figura 14.** Tipos de grupos silanóis na superfície da MCM-41.



**Fonte:** Adaptado de COSTA, J. A. S., et al. (2020).

As nanopartículas de sílica pura são hidrofílicas devido à abundância de grupos hidroxila em sua superfície. Isso as torna inadequadas para revelar impressões digitais latentes, pois a adesão entre partículas inorgânicas e resíduos orgânicos das impressões digitais é inerentemente fraca, resultando em baixa sensibilidade (DIVYA, et al., 2018; SHAHBAZI, et al., 2021).

A composição orgânica de resíduos de impressões digitais latentes, como ureia, fenol, ácido láctico, aminoácidos, colesterol, ácidos graxos livres e ésteres de cera como diglicerídeos, triglicerídeos, etc., são muito importantes devido à sua natureza lipofílica. Logo, para se obter um melhor resultado durante a revelação de impressões digitais latentes, é imprescindível criar uma interação lipofílica entre o agente revelador e os componentes lipofílicos da impressão digital (MOBARAKI, et al., 2019).

Nesse sentido, o uso de organosilanos como agentes funcionalizadores vem sendo relatado em alguns trabalhos na literatura como estratégia para obtenção de nanopartículas de sílica lipofílicas, como nos estudos envolvendo o uso de feniltrietoxissilano (PTEOS) (ABDELWAHAB, et al., 2018), 4-(clorometil)feniltriclorossilano (HUANG, et al., 2015) e trimetoximetilsilano (TMMS) (MOBARAKI, et al., 2019). Em todos esses estudos, os autores apontam o aumento da afinidade das nanopartículas com o resíduo oleoso da impressão digital e conseqüente aumento da sensibilidade do método devido ao caráter lipofílico dos nanopós sintetizados.

Além da funcionalização com organosilanos, outra estratégia para obtenção de nanopartículas de sílica lipofílicas consiste na sua modificação superficial com moléculas orgânicas adequadas, como polímeros ou hidrocarbonetos, por exemplo.

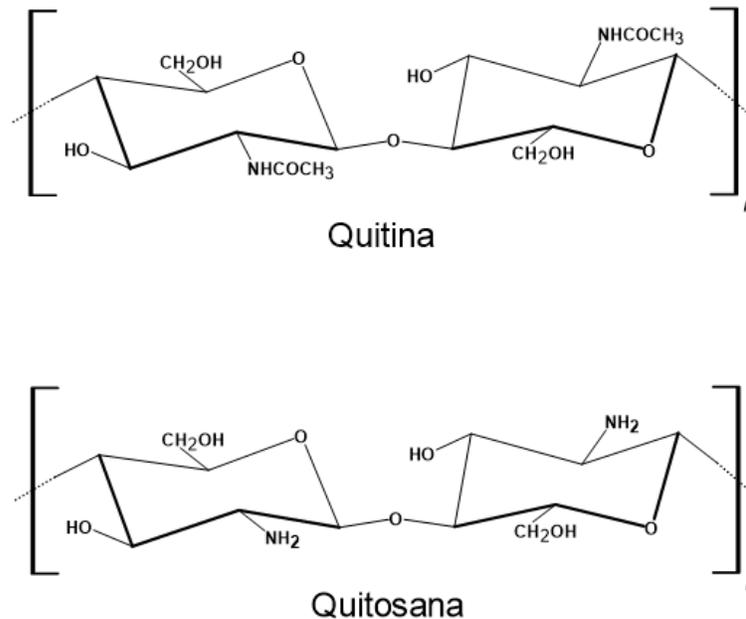
Divya e colaboradores (2018) sintetizaram NPs de sílica funcionalizadas com longas cadeias alifáticas (de  $-C_5H_{11}$  a  $-C_{17}H_{35}$ ), de modo a aumentar gradualmente a hidrofobicidade/ anfifilicidade da superfície. Os resultados de revelação com as nanopartículas funcionalizadas com cadeias alquil mais longas foram superiores em comparação com as NPs funcionalizadas com cadeias carbônicas menores. Estrategicamente, para obtenção de nanopartículas com características anfifílicas similares, porém com propriedades luminescentes, os autores, posteriormente, sintetizaram um luminóforo baseado em um complexo organometálico de platina com uma longa cadeia alifática ( $-C_{12}H_{25}$ ) e ancoraram sobre as nanopartículas de sílica, de forma a obter um novo agente revelador que demonstrou bom resultado na revelação de impressões digitais latentes sob luz UV de 365 nm.

O aumento da adesão e clareza na revelação de impressões digitais latentes utilizando NPs mais hidrofóbicas também foi relatado por Kim e colaboradores (2016), onde os autores sintetizaram nanopartículas de sílica fluorescentes funcionalizadas com o pigmento vermelho 254 e revestidas com o polímero polivinilpirrolidona (PVP). O PVP foi escolhido devido suas propriedades anfifílicas intrínsecas e os resultados obtidos demonstraram uma maior sensibilidade e contraste na revelação de IDLs em diferentes superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, quando comparado com os resultados utilizando as nanopartículas fluorescentes sem o revestimento com PVP.

### 2.3.4 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo obtido pela desacetilação da quitina, que é o segundo polissacarídeo natural mais abundante depois da celulose e que está presente em alguns organismos, como no exoesqueleto de crustáceos e insetos, na concha e na cartilagem de artrópodes e moluscos, assim como na parede celular de fungos e algas (NASCIMENTO, et al., 2021; PRAXEDES, et al., 2016; KUANG, et al., 2021). Ambas as estruturas moleculares da quitina e da quitosana estão representadas na figura 15.

**Figura 15.** Estruturas moleculares da quitina e da quitosana.



**Fonte:** Elaboração própria.

A quitina consiste em unidades lineares de N-acetil-2-amino-2-desoxi-D-glicose ligadas a  $\beta$ -(1,4). Ela é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos devido a sua estrutura altamente cristalina e à presença de grupos acetila. É usada em várias áreas, como biomateriais para suturas, curativos e na produção de filmes biodegradáveis (KUANG, et al., 2021; DASH, et al., 2011).

A quitosana, por sua vez, é o análogo desacetilado da quitina. A desacetilação da quitina ocorre com a troca completa ou parcial de seus grupos N-acetil (-N-C(=O)CH<sub>3</sub>) por grupos amino (-NH<sub>2</sub>), de forma que as diferentes frações de unidades desacetiladas determina o grau de desacetilação (GD) da quitosana. O GD da quitosana comercial é de aproximadamente 66 - 95% (KUANG, et al., 2021; PRAXEDES, et al., 2016; HEJJAJI, et al., 2017). A quitosana é solúvel em ácidos diluídos devido a presença dos grupos amino livres, que podem protonar em soluções ácidas; ela é considerada um material não tóxico, com excelente biodegradabilidade e boa biocompatibilidade. Devido a sua estrutura química particular, ela tem propriedades biológicas e físico-químicas atrativas, como o seu caráter bioadesivo e sua atividade antibacteriana. O grupo amino é quimicamente reativo, como resultado, a quitosana é facilmente modificada quimicamente e pode ser ligada a muitas moléculas funcionais. Além disso, a característica de polissacarídeo catiônico permite que a quitosana se combine com moléculas ou superfícies carregadas negativamente por meio de interações eletrostáticas (DASH, et al., 2011; KUANG, et al., 2021; FRANK, et al., 2020).

As excelentes propriedades da quitosana permitiram a sua ampla investigação em diferentes campos, principalmente em aplicações biomédicas e farmacológicas, além de aplicações na agricultura, no tratamento de efluentes e na produção de cosméticos (YANAT, et al., 2021). Na área forense, para aplicação na revelação de impressões digitais latentes, no entanto, ela tem sido ainda pouco explorada (MILASINOVIC, 2016). Entre os escassos relatos na literatura para essa aplicação específica, estão a utilização de seu caráter policatiônico e lipofílico na obtenção de nanopartículas híbridas de quitosana e ouro (Chitosan@AuNP) por Islam e colaboradores (2007) e na obtenção de micropartículas híbridas de quitosana e tripolifosfato (Ch@TPP) por Dueik e Morris (2013) e por Hejjaji e colaboradores (2017).

No que concerne à utilização de nanopartículas híbridas de sílica mesoporosa funcionalizadas com quitosana (MSN@Ch), estas têm sido investigadas especialmente em sistemas de liberação de fármacos (KUANG, et al., 2021; NASAB, et al., 2017; FENG, et al., 2014; GAN, et al., 2015). Outras aplicações incluem seu uso como sensor de

peróxido de hidrogênio para aplicação na área de alimentos e ambiental (HOU, et al., 2022) e como biossensor de células tumorais (ESMAEILI, et al., 2022).

A funcionalização de nanopartículas de sílica com quitosana gera nanopartículas altamente hidrofóbicas, conforme demonstrado por Heidari e colaboradores (2023) em seus estudos envolvendo estabilização de emulsões água-óleo; os autores observaram que o valor de ângulo  $\theta$  na análise de molhabilidade passou de  $\theta = 0^\circ$  para as nanopartículas de sílica pura, ou seja, totalmente hidrofílicas, para  $\theta = 152^\circ$ , ou seja, muito próximo a  $180^\circ$ , indicando uma superfície extremamente hidrofóbica, para as nanopartículas de sílica funcionalizadas com quitosana.

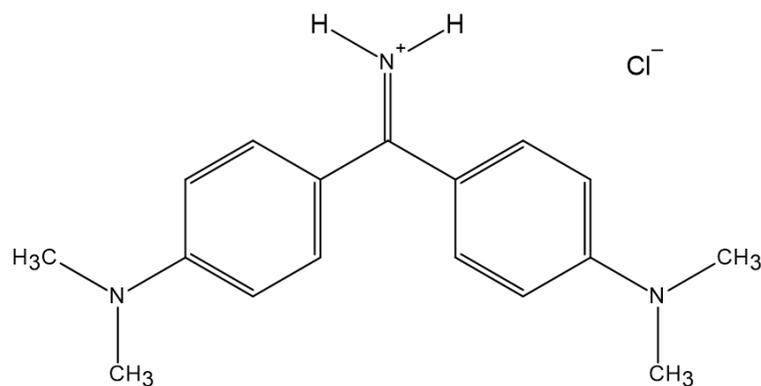
Como já citado anteriormente, nosso grupo de pesquisa foi o primeiro a abordar o enorme potencial das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com quitosana para aplicação na revelação de impressões digitais latentes. Em estudo contemporâneo a este trabalho, Oliveira e colaboradores (2024) sintetizaram NPs de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizadas com quitosana e com o corante fluorescente dansilglicina (MCM-41@Ch@DnsGly). Esse novo nanomaterial apresentou excelentes propriedades de fluorescência e forte interação com componentes específicos do resíduo de impressão digital (por exemplo, amino ácidos e ácidos graxos), resultando em uma alta adesão das nanopartículas até mesmo no caso de impressões digitais envelhecidas. A obtenção de imagens de alta qualidade, entre as quais 94% delas foram avaliadas como grau 3 ou 4, seguindo a escala UK Home Office de classificação, demonstrou o caráter promissor desse novo agente revelador na identificação de impressões digitais em investigações forenses.

### 2.3.5 Auramina O

A auramina O, também conhecida cientificamente como amarelo básico 2 ou pelo nome IUPAC [(4,4'-(imidocarbonil)bis(N,N-dimetilamina)monohidrocloro] (fig. 16), é um corante catiônico difenilmetano solúvel em água, que é geralmente usado em indústrias de papel, plástico, tinta, têxteis, alimentos e cosméticos (GUNER, et al., 2022; KONG, et al., 2022). Devido sua cor amarelo brilhante de alta intensidade, esse corante tem sido

usado principalmente no tingimento de papel, fibras de algodão, fibras acrílicas e couro. A auramina O, juntamente com a rodamina B, também tem sido aplicada em estudos de coloração microbiana como corante fluorescente para corar bactérias ácido-resistentes, como, por exemplo, a bactéria causadora da tuberculose (*Mycobacterium tuberculosis* ou bacilo de Koch) (GUNER, et al., 2022).

**Figura 16.** Estrutura química da auramina O.



**Fonte:** Elaboração própria.

Já é bem sabido na literatura que a auramina O apresenta baixa intensidade de fluorescência em solventes com baixa viscosidade como a água, e que sua fluorescência aumenta em solventes viscosos e meios microheterogêneos, tais como surfactantes, proteínas, polímeros e argilas. Corantes adsorvidos em matrizes sólidas podem exibir propriedades diferentes daquelas obtidas em solução, tais como interação com a superfície, agregação e restrição de movimento molecular (VALANDRO, et al., 2015).

A emissão induzida por agregação é um fenômeno baseado na restrição das vibrações, em que um fluoróforo emite mais quando agrega do que quando se encontra isolado em solução. Isso acontece com fluoróforos que possuem grupos que podem rodar livremente em solução e que promovem uma relaxação não radiativa dos fluoróforos depois da excitação. Quando estes fluoróforos se encontram na forma de agregados ou

de cristais, estas rotações são restringidas, e aumenta a eficácia de emissão (rendimento quântico) (GUIEU, 2018).

De acordo com a literatura, o baixo rendimento quântico de fluorescência da auramina O está relacionado à relaxação do estado excitado envolvendo o movimento torsional (vibracional) de seus anéis fenílicos, que gera um decaimento não-radiativo para o estado fundamental (PEREIRA e GEHLEN, 2006; AHMED, et al., 2018). Dessa forma, a restrição do movimento torsional dos grupos fenila em um ambiente confinado ou em solventes de alta viscosidade é a propriedade responsável pelo aumento do rendimento quântico de fluorescência da auramina O (AHMED, et al., 2018).

Nesse contexto e baseado em tudo o que foi exposto anteriormente, o presente trabalho propõe a síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizadas com o fluoróforo auramina O e com o biopolímero quitosana para aplicação no aprimoramento de impressões digitais latentes. É esperado que a restrição de movimento vibracional da auramina O, devido o confinamento no ambiente sólido da matriz de sílica mesoporosa, favoreça a obtenção de nanopartículas com alto rendimento de fluorescência. Uma alta intensidade de fluorescência pode proporcionar um maior contraste e nitidez entre a impressão digital e o substrato de fundo.

É importante ressaltar que esse se trata do primeiro estudo envolvendo tanto a síntese da MCM-41 funcionalizada apenas com o corante fluorescente auramina O (MCM-41@AO), quanto a síntese da MCM-41 funcionalizada com ambas quitosana e auramina O (MCM-41@Qui@AO), demonstrando o caráter inédito desses materiais nanoestruturados. Além disso, a funcionalização com quitosana teve como objetivo principal gerar NPs com maior caráter lipofílico, o que pode, necessariamente, aumentar sua adesão aos resíduos lipídicos da impressão digital e, conseqüentemente, aumentar a sensibilidade do método de revelação. Os nanopós fluorescentes aqui sintetizados (MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO) terão seu potencial avaliado, de forma comparativa, na revelação de impressões digitais latentes, recentes e envelhecidas, em diferentes substratos não porosos, de forma a investigar mais a fundo a importância da modificação superficial com quitosana e, conseqüentemente, da obtenção de NPs mais lipofílicas, no aprimoramento da sensibilidade e da qualidade geral do método proposto.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

Realizar a síntese e a caracterização de nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizadas com o fluoróforo auramina O (MCM-41@AO) e funcionalizadas com quitosana e auramina O (MCM-41@Qui@AO) e investigar, de forma comparativa, a aplicação desses novos nanohíbridos no aprimoramento de impressões digitais latentes recentes e envelhecidas sobre diferentes superfícies não porosas.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Obter NPs de MCM-41 fluorescentes, por meio de funcionalização não-covalente de sua superfície com o fluoróforo auramina O (MCM-41@AO);
- Obter NPs fluorescentes com um maior caráter lipofílico, ao funcionalizar, também por método não-covalente, a MCM-41 com o biopolímero quitosana e com a auramina O (MCM-41@Qui@AO);
- Caracterizar química, estrutural e morfologicamente os nanohíbridos obtidos;
- Investigar, de forma comparativa, a eficiência de suas aplicações na revelação de impressões digitais latentes recentes e envelhecidas sobre diferentes substratos não porosos;
- Avaliar o efeito da modificação superficial da MCM-41 com a quitosana sobre a sensibilidade do método e sobre a qualidade das impressões digitais reveladas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Tetraetilortossilicato (TEOS, 99%), brometo de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTAB, 99%), (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES, 99%), auramina O (AO, 85%), acetonitrila anidra (CH<sub>3</sub>CN, 99,8%), etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 99%), ácido acético glacial (HAc, 99,7%) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 25-28%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Quitosana ([C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>]<sub>n</sub> GD 85% e MM 100.000-300.000 g mol<sup>-1</sup>) foi fornecida pela Acros Organics (New Jersey, EUA). Todos os reagentes foram usados conforme recebidos, sem nenhuma etapa posterior de purificação. Em todas as etapas de síntese foi utilizado água deionizada (Milli-Q®, Merck).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa do tipo MCM-41

As nanopartículas de MCM-41 foram preparadas por meio de um típico método sol-gel com moldagem por CTAB, conforme descrito por GAN e colaboradores (2015), com algumas modificações mínimas, pois foram utilizadas quantidades em dobro dos reagentes nessa etapa. Inicialmente, 1000 mL de água deionizada foram aquecidos em banho-maria a 50°C (Fisatom, 752A) até sua estabilidade ser atingida. Em seguida, foram adicionados 52,8 mL de hidróxido amônio (NH<sub>4</sub>OH, 25-28%) até se alcançar o pH 11, com subsequente adição de 1,12 g de CTAB; a mistura resultante foi então mantida sob vigorosa agitação mecânica (IKA®, Euro-St D) com rotação de 500 rpm, durante 15 minutos, para homogeneização completa do sistema. Após passado esse tempo, foram adicionados 5,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS, 99%), gota a gota, e a solução foi mantida sob agitação e temperatura constante durante 2 horas. Passado esse período, a solução resultante foi então filtrada a vácuo e lavada duas vezes com água deionizada e uma vez com etanol para neutralizar o pH. Finalmente, o precipitado foi seco sob vácuo

durante 72 horas para, só então, ser submetido ao processo de remoção do agente direcionador de estrutura, CTAB, pelo método de calcinação no qual a amostra foi submetida à temperatura de 550°C por 4 horas, sob ar atmosférico e com uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> (EDG Equipamentos, EDG 3P-S).

#### 4.2.2 Modificação superficial da MCM-41 com quitosana (MCM-41@Qui)

As NPs lipofílicas de MCM-41 funcionalizadas com quitosana (MCM-41@Qui) foram obtidas pelo método de funcionalização pós-síntese, adaptado a partir do procedimento descrito por GAN e colaboradores (2015). Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de quitosana a 1% (m/V); para isso, 1,0 g de quitosana foi dissolvida em 100 mL de uma solução aquosa de ácido acético a 5%, que foi submetida à agitação magnética (Barnstead Thermolyne, S131125) em temperatura ambiente, por 24 horas, em frasco Erlenmeyer vedado. Em seguida, foi preparada uma solução contendo 0,1 g de MCM-41 em 10 mL de etanol, que foi submetida a banho de ultrassom (ULTRASONIK™, NEY 19H) por cerca de 30 minutos para homogeneização completa da mistura. Após isso, o pH da solução foi ajustado para 3,5 – 4,5 (3,8) com a adição de ácido acético (99,7%). Foi então realizada uma reação de silanização com a adição de 0,1 mL de APTES e manutenção da mistura sob agitação mecânica de 500 rpm durante 3 horas. O APTES foi utilizado aqui como um agente de acoplamento para permitir a formação de partículas coloidais mais estáveis (IRAJI, et al., 2018; NAIR, et al., 2024; MORADPOUR, et al., 2021). Na etapa seguinte, adicionou-se 20 mL da solução estoque de quitosana 1% na mistura. A solução final foi então mantida sob agitação por mais 24 horas. Por fim, após esse intervalo de tempo, a solução final foi levada para centrifugação (Eppendorf AG, Centrifuge 5810 R) a 8000 rpm por 5 minutos, sendo lavada três vezes com etanol. O material sólido resultante foi então deixado para secar sob vácuo durante 72 horas.

#### 4.2.3 Síntese das MSNs fluorescentes (MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO)

As NPs de sílica mesoporosa fluorescentes foram obtidas por processo de adsorção, tendo como base o procedimento descrito por Oliveira e colaboradores (2024).

Inicialmente, foram preparadas duas soluções contendo uma mistura de 10 mL de acetonitrila com 10 mg do corante auramina O; a uma dessas soluções foram adicionados 200 mg da MCM-41 pura enquanto na outra foram adicionados 200 mg de MCM-41@Qui, para obtenção das NPs de sílica fluorescentes (MCM-41@AO) e das NPs de sílica lipofílicas e fluorescentes (MCM-41@Qui@AO), respectivamente. As soluções foram mantidas sob agitação magnética a 100 rpm, em frasco vedado, por 24 horas. Após esse tempo, elas foram levadas para centrifugação a 8000 rpm por 5 minutos em cada ciclo. Ambos os materiais sólidos resultantes foram lavados três vezes com acetonitrila e duas vezes com etanol, para remoção do excesso de corante não adsorvido. Por fim, os sólidos amarelos obtidos foram secos a vácuo por 72 horas e, posteriormente, dispersos e reduzidos em tamanho por trituração e moagem com auxílio de um almofariz e pistilo, para obtenção dos pós finamente divididos.

### **4.3 Caracterização das Nanopartículas**

#### **4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

O FT-IR foi empregado para avaliação da composição química e da interação interfacial dos nanomateriais sintetizados. Os resultados para as amostras de quitosana, de corante auramina O e das NPs de MCM-41 pura, MCM-41 modificada com quitosana (MCM-41@Qui) e de MCM-41 pura e MCM-41@Qui incorporadas com o corante auramina O (MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO, respectivamente) foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro de FT-IR (Modelo IRPretige-21, Shimadzu, Kyoto, Japão) na faixa de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 1868 medidas, no modo transmitância, à temperatura ambiente e no estado sólido, utilizando-se de pastilhas de brometo de potássio (KBr). As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a investigação da morfologia e da distribuição de tamanhos das diferentes nanopartículas sintetizadas, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o equipamento Tecnai G2 Spirit TWIN, de resolução de linha de 0,2 nm, usando emissor LaB6 e operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. A preparação das amostras foi realizada por dispersão dos pós em etanol via ultrassonicação. Após isso, gotas das partículas suspensas foram depositadas em grades de cobre revestidas em carbono, que foram então mantidas em dessecador à temperatura ambiente durante 24 horas, antes de prosseguir as análises. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão (LabMET), do Instituto de Física (IF), da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O software *ImageJ* foi usado para analisar as imagens resultantes e obter os valores médios de tamanho de partícula, que foram calculados considerando uma amostragem de no mínimo 100 partículas.

#### 4.3.3 Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

A fim de se analisar características estruturais e de superfície, medidas de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas para as nanopartículas de MCM-41 e MCM-41@Qui, utilizando um porosímetro (Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200e High Speed Analyser) na faixa de pressão relativa ( $P/P^\circ$ ) de 0,01 a 1,0 e temperatura de -196 °C (77K). Antes de realizar as medições, as amostras foram tratadas termicamente a 90°C sob vácuo por 15 horas, para remoção de impurezas e água fisissorvida. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) do instituto de química e biotecnologia (IQB), da universidade Federal de Alagoas (UFAL). As áreas superficiais específicas das nanopartículas foram calculadas por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET), usando os dados de adsorção no intervalo de  $P/P^\circ$  de 0,05 a 0,35, onde as isotermas, em geral, comportam-se linearmente (RAJAN, et al., 2020). O diâmetro médio de poros foi estimado usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume total de poros foi determinado a partir das quantidades totais de N<sub>2</sub> adsorvidas no ponto de saturação em que  $P/P^\circ = 0,98$ .

#### 4.3.4 UV-Vis e Fotoluminescência

O comportamento fotofísico das nanopartículas sintetizadas neste trabalho foi avaliado por meio das técnicas de espectrofotometria de absorção UV-Vis e de espectrofluorimetria. Antes das medições, foram preparadas soluções em etanol do fluoróforo auramina O e das nanopartículas de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO (no caso das soluções contendo as nanopartículas, essas foram submetidas a ultrassonicação por 15 minutos para promover a dispersão). Os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência dessas amostras foram então obtidos a partir de análise em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (UV-3600, Shimadzu) e em um espectrofluorímetro (Fluorolog 3, Horiba-Jobin Yvon), respectivamente. Utilizou-se uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico para as análises. Os espectros de absorção foram obtidos variando os comprimentos de onda no intervalo de varredura de 200 a 600 nm. Por sua vez, os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos por meio da excitação das amostras com diferentes comprimentos de onda, de acordo com os resultados obtidos da análise no UV-Vis. Ambas as análises foram realizadas no laboratório de caracterização e microscopia de materiais (LCMMat, IF, UFAL).

### **4.4 Investigação da Eficiência das NPs Fluorescentes na Revelação de IDLs**

#### 4.4.1 Coleta e visualização das impressões digitais latentes

As impressões digitais latentes coletadas nesse trabalho para as diferentes avaliações (efeito do substrato, efeito do envelhecimento, e outras) foram, em sua maioria, de um único doador (o autor desse trabalho), porém, outros três doadores foram convidados a doar suas impressões digitais para análise do efeito da intervariabilidade de doadores (item 4.4.5), tendo seus consentimentos aprovados pelo Comitê de Ética Brasileiro. Essa etapa de coleta das impressões digitais foi realizada conforme procedimento descrito por Sears e colaboradores (2012) e seguindo as recomendações dos protocolos internacionais (IFRG, 2014), no qual os diferentes doadores lavaram bem as mãos com água e sabão, para remover quaisquer contaminantes, e as secaram com

papel-toalha; após 5 minutos sem encostar em nada, os doadores então esfregaram seus dedos indicadores nas partes oleosas do corpo como as regiões retroauricular, testa e nariz para garantir a deposição de uma impressão digital rica em componentes sebáceos. Em seguida, as impressões digitais foram depositadas por contato direto da ponta dos dedos com as superfícies por 1–2 s, aplicando uma pressão mínima, a fim de se evitar distorções no formato das cristas papilares. As impressões digitais coletadas foram então armazenadas em uma caixa coberta sob condições ambientais para análise posterior.

Nas etapas de visualização das IDLs, todas as amostras coletadas foram reveladas utilizando-se o método de pó para impressões digitais via seca, conforme procedimento descrito por Oliveira e colaboradores (2024). As NPs de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO foram empoadas e espalhadas suavemente na impressão digital repetidas vezes, de forma a promover o contato eficiente das partículas de pó com todas as partes das cristas da impressão digital; em seguida, a superfície foi inclinada e cuidadosamente batida para remover partículas soltas. Este procedimento foi realizado sobre um vidro de relógio para coletar partículas não aderentes, que foram reutilizadas em revelações subsequentes. As impressões digitais reveladas foram fotografadas, em sua maioria, com uma câmera digital de smartphone (Xiaomi Redmi Note 12s, modelo 2303ERA42L) com resolução de 12.000 x 9.000 pixels (GRAND CAM, 108 MP). Para obtenção de imagens em alta resolução, algumas revelações foram fotografadas usando uma câmera digital profissional Nikon D5500 (Nikon Corporation, Kogaku, Japão) com formato DSLR, sistema de foco automático AF-39 e sensor CMOS-DX de 24,2 MP. As amostras foram reveladas sob luz natural e sob luz ultravioleta, utilizando fontes de emissão de radiação nos comprimentos de onda curta de 254 nm (Mylabor®, modelo PA0105, 6W) e de onda longa de 365 nm (Alonefire®, modelo SV57, 3W).

#### 4.4.2 Avaliação da eficiência de revelação em diferentes substratos não-porosos

A fim de avaliar o potencial dos pós de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO na revelação de impressões digitais latentes recentes sobre diferentes superfícies, substratos de aço inoxidável, vidro e plástico transparente (PVC) foram escolhidos como típicos materiais representativos de superfícies não porosas (CHAMPOD, et al., 2004).

Esses tipos de superfícies são comuns em objetos presentes na rotina cotidiana das pessoas e podem facilmente serem encontrados em locais de investigação criminal, contendo vestígios de impressões digitais. Os substratos, compreendendo placas de aço inoxidável (3,5 cm x 2,0 cm x 0,08 cm, Metaloffcuts<sup>®</sup>, Co, UK), lâminas de vidro para microscopia (Precision<sup>®</sup> Glass Line, 2,6 cm x 7,6 cm x 0,1-0,12 cm) e recortes de capas de encadernação de plástico PVC transparente (3,5 cm x 2,0 cm x 0,013-0,016 cm), foram limpos com álcool isopropílico e secos com o uso de algodão ou pano macio de microfibra antes de serem utilizados para aplicação das impressões digitais.

Após reveladas, as imagens de fluorescência obtidas nessas superfícies foram avaliadas quantitativamente por meio do software ImageJ, que foi usado para obtenção dos gráficos de perfil de variações na escala de cinza ao longo de uma linha reta selecionada em uma determinada posição das imagens de fluorescência, previamente convertidas em escala de cinza. As variações de valores na escala de cinza foram usadas para caracterizar as variações na intensidade de emissão de fluorescência e o contraste gerado na região da linha reta escolhida (FERNANDÉZ, 2017; TIAN, et al., 2023).

#### 4.4.3 Efeito da intervariabilidade de doadores

A eficiência de revelação da MCM-41@AO e da MCM-41@Qui@AO, frente a diferentes doadores de impressão digital, foi avaliada seguindo o recomendado pelos protocolos internacionais para projetos de prova de conceito (fase 1), que preconizam que seja utilizada uma pequena quantidade amostral de 3 até 5 doadores (IFRG, 2014). Assim, nesse trabalho, foram coletadas impressões digitais latentes de 4 doadores (dois doadores do sexo masculino e duas doadoras do sexo feminino) com idades entre 25 e 30 anos, que foram reveladas sobre superfícies de aço inoxidável e sob irradiação de luz UV no comprimento de onda de 365nm.

#### 4.4.4 Efeito do tempo de envelhecimento

Para avaliar a eficiência e a sensibilidade dos diferentes pós obtidos nesse trabalho na revelação de impressões digitais envelhecidas, seguindo-se o recomendado

pelos protocolos internacionais (IFRG, 2014), foi simulado o envelhecimento das impressões digitais latentes, depositadas nos substratos de aço inoxidável e vidro, nos intervalos de tempo de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias contados a partir da data do depósito da impressão digital. As amostras foram armazenadas em uma caixa coberta e mantidas sob condições ambientais até a data de suas revelações, que foram realizadas usando a fonte de luz de radiação ultravioleta no comprimento de onda de 365 nm.

#### 4.4.5 Análise de depleção em série

Para a análise de depleção em série da impressão digital, após a primeira deposição, uma série de outras 9 deposições sequenciais foram efetuadas sobre superfícies de aço inoxidável e de lâminas de vidro, sem que o doador pudesse repor o suor sebáceo. Essa técnica permite a obtenção de uma mesma impressão digital contendo quantidades de resíduo gradualmente menores a cada deposição subsequente, de forma que se possa avaliar a sensibilidade e a eficiência do método proposto na revelação de impressões digitais latentes com quantidades mínimas de resíduo (KONG, et al., 2018, SEARS, et al., 2012). Imediatamente após serem efetuadas as séries de deposição, as impressões digitais foram reveladas com os diferentes pós fluorescentes e sob incidência de luz UV de 365 nm.

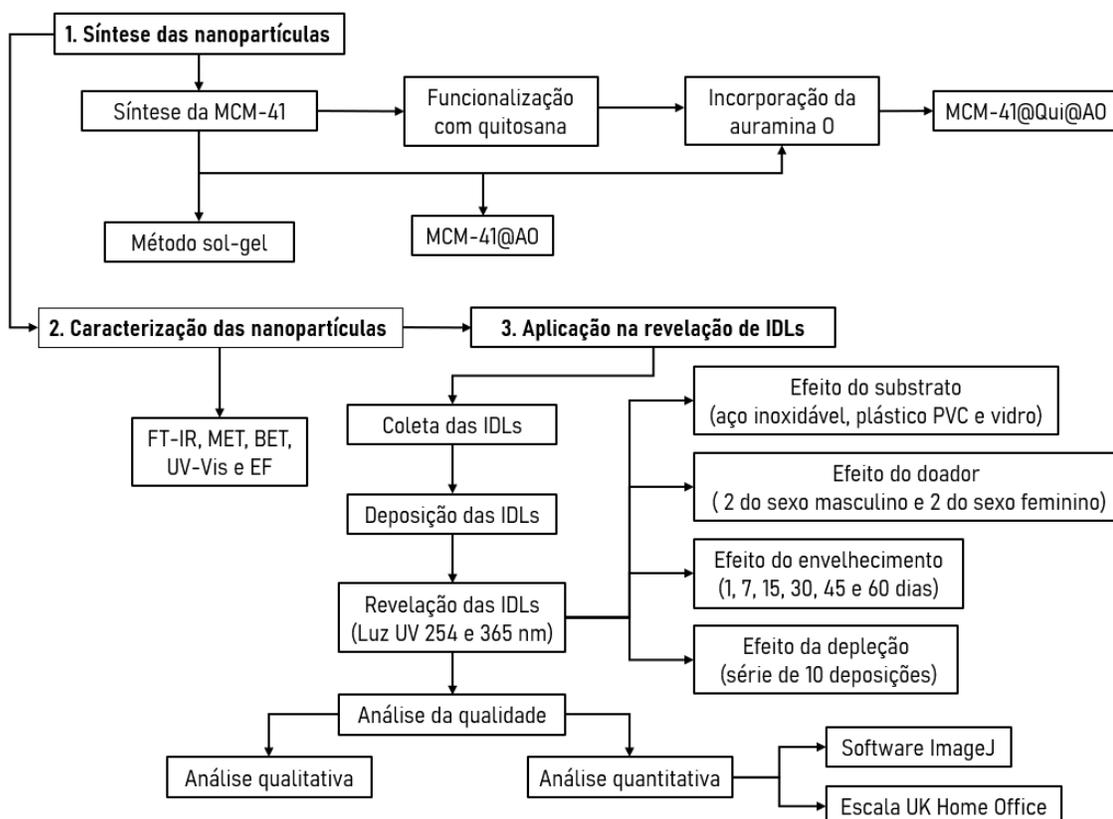
#### 4.4.6 Classificação e comparação das revelações por meio da escala UK Home Office

A escala de classificação UK Home Office (SEARS, et al., 2012) é uma ferramenta padronizada, que é utilizada para avaliar a qualidade das impressões digitais em termos de sua clareza e potencial de uso na identificação forense. Essa escala varia de 0 a 4, onde cada nível representa um grau de clareza e detalhe das cristas da impressão digital, conforme descrito na tabela 4. Um total de 90 amostras de impressões digitais, reveladas nas diferentes condições avaliadas nesse trabalho, foi submetida a classificação por essa escala através da análise de três avaliadores independentes. Os resultados dessa análise foram utilizados para avaliar a reprodutibilidade do método e a eficiência dos diferentes pós utilizados nesse trabalho (MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO).

**Tabela 4.** Escala UK Home Office para classificação de impressões digitais reveladas.

Nota	Nível de detalhes	Grau de revelação
0	Sem evidência de impressão digital.	Não há revelação.
1	Evidência de contato, porém sem detalhes das cristas.	Revelação fraca – impressão digital não identificável.
2	Aproximadamente 1/3 de detalhes das cristas.	Revelação limitada – Impressão digital não identificável.
3	Entre 1/3 e 2/3 de detalhes das cristas.	Revelação forte – Impressão digital identificável.
4	Detalhes completos das cristas.	Revelação muito forte – Impressão digital identificável.

**Fonte:** O autor, adaptado de Sears et al. (2012).

**Figura 17.** Fluxograma contendo todas as etapas experimentais desse trabalho.

**Fonte:** Elaboração própria.

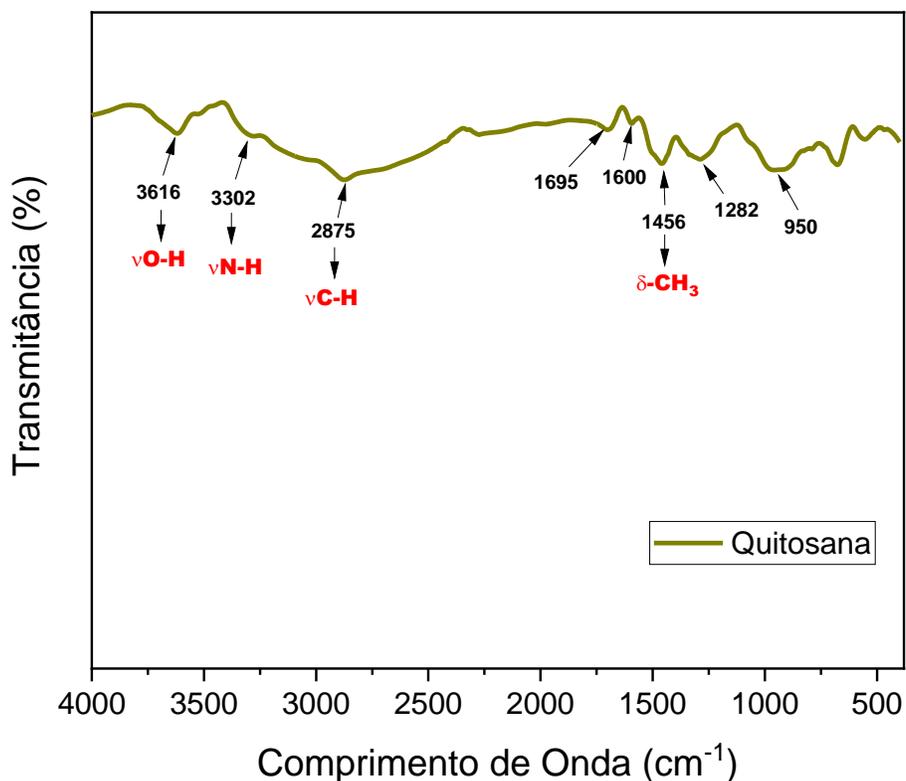
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização das NPs Produzidas

#### 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A fim de se comprovar a modificação superficial da MCM-41 com quitosana e com o fluoróforo auramina O, foram realizadas análises de espectroscopia de FT-IR para os agentes funcionalizantes separadamente (figuras 18 e 19), bem como para todas as NPs produzidas (figura 20).

**Figura 18.** Espectro de absorção de FT-IR da quitosana.

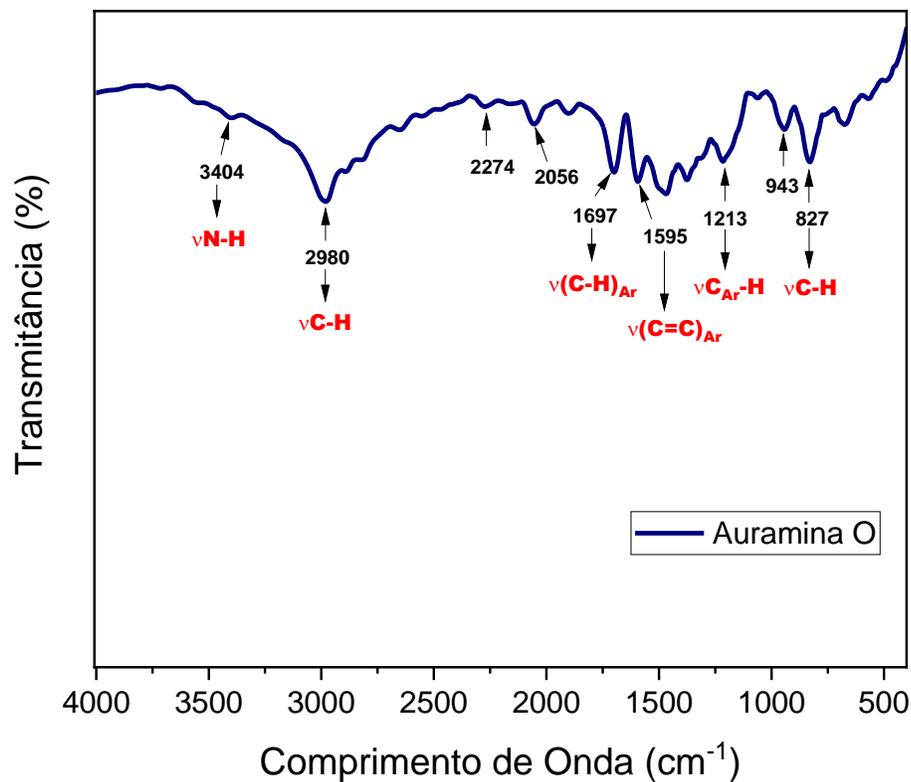


**Fonte:** Elaboração própria.

A figura 18 ilustra o espectro de FT-IR para a quitosana. As principais bandas vibracionais observadas para esse composto incluem a banda com pico em torno de  $3616\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada ao estiramento axial de hidroxilas (O-H) presentes nas unidades de glicosamina; a banda em torno de  $3302\text{ cm}^{-1}$ , que representa as vibrações de estiramento das ligações N-H dos grupos aminos ( $\text{NH}_2$ ) livres e que está sobreposta a banda larga com pico em torno de  $2875\text{ cm}^{-1}$  relacionado às ligações C-H de grupos metila ou metileno; os picos em  $1695$  e em aproximadamente  $1602\text{ cm}^{-1}$ , que estão associados a deformação axial da ligação C=O de amida banda I e a deformação angular de ligação N-H de amida banda II, respectivamente; o pico em  $1456\text{ cm}^{-1}$ , que representa a deformação angular simétrica dos grupos  $-\text{CH}_3$ ; e, por fim, o pico em  $1282\text{ cm}^{-1}$ , que indica a vibração de deformação dos grupos C-N de amida banda III. Há ainda a presença de uma banda com pico em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$  que indica a presença de água adsorvida no material. Os picos característicos da quitosana observados nesse trabalho estão de acordo com aqueles reportados em outros trabalhos na literatura (SILVA, et al., 2014; FIORI, et al., 2014; NASCIMENTO, et al., 2021; ESMAEILI, et al., 2022; HOU, et al., 2022; PRAXEDES, et al., 2012; PRAXEDES, et al., 2016; SANTOS, et al., 2003).

A figura 19 apresenta o espectro de FT-IR para o corante auramina O. Entre os principais picos observados, está o pico fraco em torno de  $3404\text{ cm}^{-1}$ , que é indicativo das vibrações de estiramento das ligações N-H dos grupos aminos ( $=\text{NH}_2^+$ ) e que está sobreposto a uma banda larga com pico centrado em torno de  $2980\text{ cm}^{-1}$ , que é referente as vibrações de alongamento de ligações C-H dos grupos metila. A presença de uma banda de absorção em torno de  $827\text{ cm}^{-1}$  também é representativa das ligações C-H fora do plano dos anéis benzênicos. As bandas em torno de  $1697\text{ cm}^{-1}$  e de  $1595\text{ cm}^{-1}$  são características das vibrações de estiramento das ligações C-H e C=C de anéis aromáticos. Por sua vez, a banda de absorção em torno de  $1213\text{ cm}^{-1}$  é indicativa do estiramento de ligação  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$ . Há ainda a presença de água adsorvida, associada a banda em torno de  $943\text{ cm}^{-1}$ , e a presença de impurezas relacionadas às bandas fracas em torno de  $2274$  e  $2056\text{ cm}^{-1}$ , indicativos de grupos ciano ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Todas as bandas de absorção de FT-IR características observadas para a auramina O nesse trabalho são semelhantes as apontadas em outros relatos na literatura (KONG, et al., 2022; CARVALHO, 2017; KIET, et al., 2015; NURANI, et al., 2014; FIDELIS, 2017).

**Figura 19.** Espectro de absorção de FT-IR da auramina O.

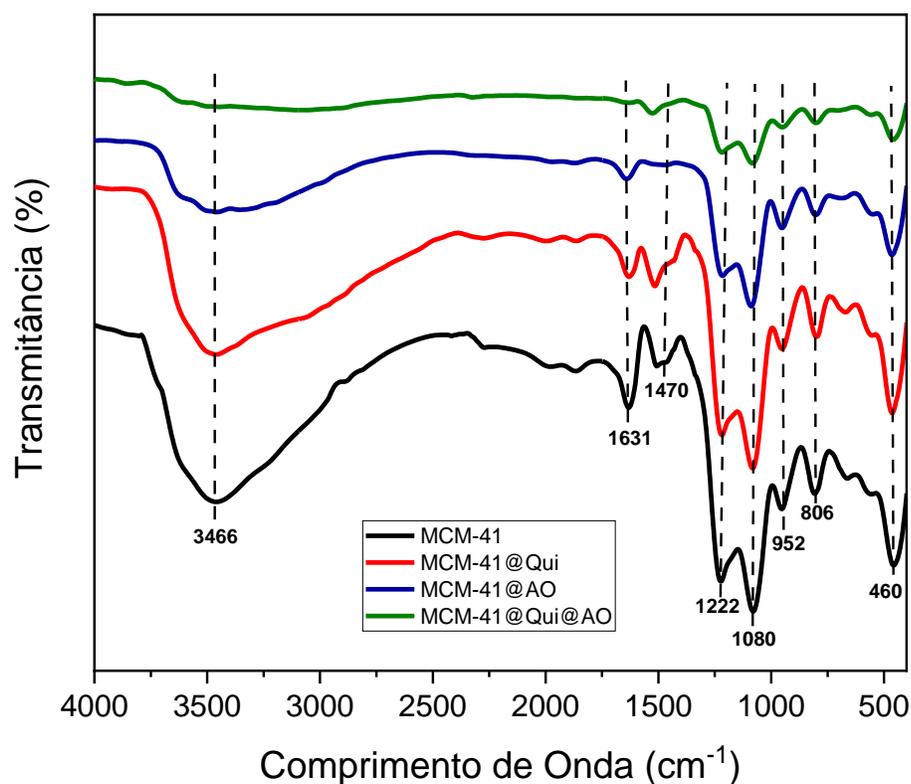


**Fonte:** Elaboração própria.

Os espectros de absorção de FT-IR das NPs de MCM-41 pura, de MCM-41 funcionalizada com quitosana (MCM-41@Qui), de MCM-41 incorporada com auramina O (MCM-41@AO) e de MCM-41 modificada superficialmente com ambas quitosana e auramina O (MCM-41@Qui@AO) estão representados na figura 20. As bandas de absorção observadas para as NPs de MCM-41 pura incluem a banda forte e larga em torno de  $3466\text{ cm}^{-1}$ , a banda forte em torno de  $1222\text{ cm}^{-1}$  e as bandas estreitas em torno de  $1631$  e de  $952\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas tanto às frequências vibracionais das ligações Si-OH do grupo silanol, como também aos grupos hidroxila (-OH) de água fisissorvida na superfície da sílica. Há também a presença de bandas de absorção em torno de  $1080$  e de  $806\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas, respectivamente, com as vibrações de estiramento simétricas (Si-O-Si) e assimétricas (Si-O) de grupos siloxano; além da

banda em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença de vibrações de deformação angular desse mesmo grupo. Essas bandas são características da MCM-41 e estão de acordo com os valores relatados por outros trabalhos na literatura (OLIVEIRA, et al., 2020; OLIVEIRA, et al., 2024; MOBARAKI, et al., 2019; HOU, et al., 2022; ESMAEILI, et al., 2022; DIVYA, et al., 2018; ZHANG, et al., 2017).

**Figura 20.** Espectro de absorção de FT-IR das NPs de sílica mesoporosa pura (MCM-41) e funcionalizadas (MCM-41@Qui, MCM-41@AO, MCM-41@Qui@AO).



**Fonte:** Elaboração própria.

As mesmas bandas características da MCM-41 pura foram observadas em todos os espectros das NPs de MCM-41 funcionalizadas. Já os picos característicos da quitosana e da auramina O foram ocultados ou não claramente visíveis devido a

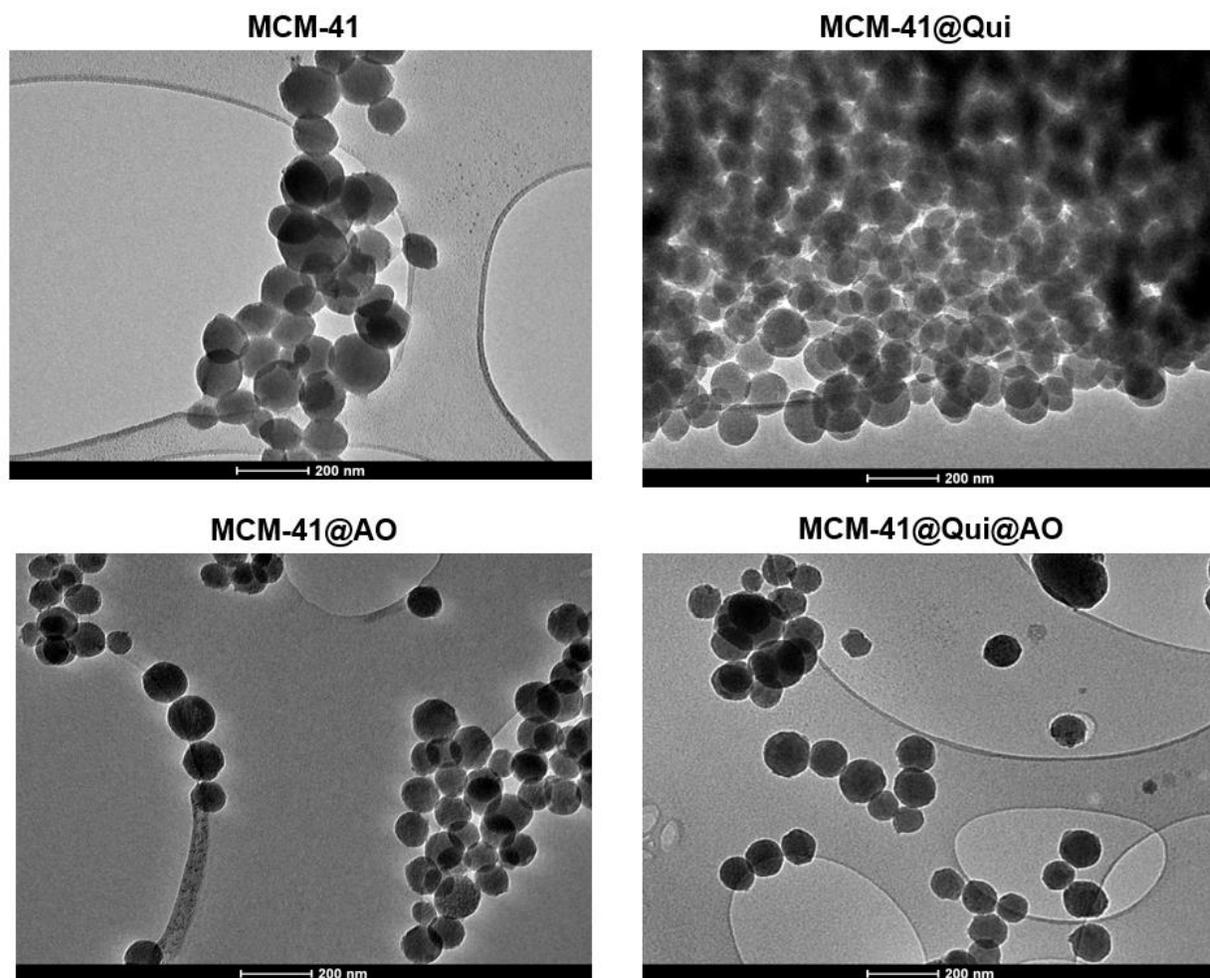
sobreposição com algumas bandas características da MCM-41. No entanto, a eficácia da modificação superficial pode ser comprovada pelas variações de intensidade, alargamento de bandas e por leves deslocamentos em alguns picos característicos da MCM-41 após a sua funcionalização (HEIDARI, et al., 2021; STUART, 2004).

O espectro de absorção da MCM-41@Qui apresentou um alargamento da banda com máximo em  $3466\text{ cm}^{-1}$  (referente aos grupos Si–OH) devido à sobreposição com as bandas relacionadas aos grupos OH e  $\text{NH}_2$  da quitosana e do APTES, que ocorrem nessa mesma região; além disso, houve a diminuição dos picos em  $1631\text{ cm}^{-1}$  e em  $1222\text{ cm}^{-1}$ , que também estão relacionados aos grupos silanóis da MCM-41, indicando que a ancoragem da quitosana na superfície da sílica mesoporosa ocorre através de interações com esses grupos. A incorporação da auramina O, por sua vez, provocou uma diminuição significativa da banda em  $3466\text{ cm}^{-1}$  no espectro de absorção da MCM-41@AO e o quase desaparecimento dessa mesma banda no espectro de absorção da MCM-41@Qui@AO. O quase desaparecimento dessa banda foi atribuído ao elevado recobrimento da superfície da sílica com ambas as moléculas de quitosana e auramina O, provocando o bloqueio dos grupos silanóis; além disso, a funcionalização com auramina O também provocou uma diminuição significativa de intensidade em todos os outros picos de absorção característicos da MCM-41, indicando que ambos os grupos silanol e siloxano estão interagindo com o fluoróforo. Um deslocamento considerável da banda em torno  $1631\text{ cm}^{-1}$  para aproximadamente  $1525\text{ cm}^{-1}$  também pôde ser observado no espectro de absorção das NPs de MCM-41@Qui@AO. Todas essas alterações espectrais evidenciam mudanças estruturais ocasionadas pela presença de moléculas de quitosana e de auramina O na superfície da sílica. Essas variações podem ser atribuídas às interações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos amina e hidroxila, que estão presentes na superfície da sílica e nos agentes funcionalizantes, e que podem alterar as características de vibração dos grupos silanóis e siloxanos (STUART, 2004). Há ainda o desaparecimento da banda em torno de  $1470\text{ cm}^{-1}$ , referente às ligações C–H alifáticas (STUART, 2004), que pode ser atribuída à moléculas de CTAB remanescentes nos poros da MCM-41 que não foram extraídas na etapa de calcinação, mas que provavelmente foram removidas após o processo de funcionalização com a auramina O.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As características de morfologia, tamanho médio e distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas nesse trabalho foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias para as amostras de MCM-41, MCM-41@Qui, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO estão dispostas na figura 21.

**Figura 21.** Micrografias de MET das NPs de sílica pura e funcionalizadas: MCM-41, MCM-41@Qui, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO.

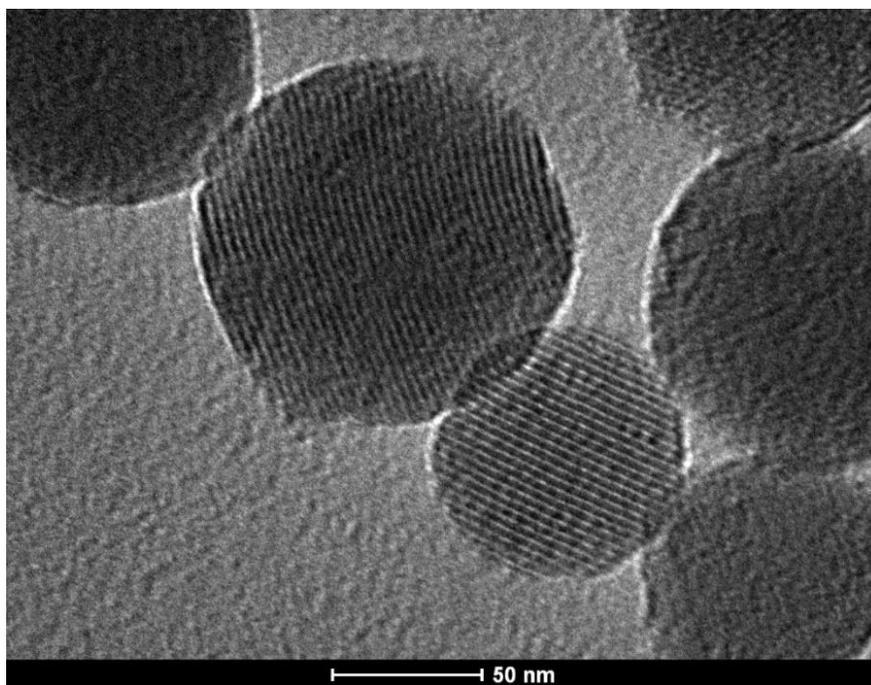


**Fonte:** Elaboração própria.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que todas as nanopartículas produzidas apresentaram uma estrutura amorfa, porosa e com morfologia ligeiramente isotrópica, ou seja, as partículas em geral possuem uma forma esférica ou quase esférica. Também foi observado que, em todos os casos, as partículas demonstraram alta dispersibilidade, sem nenhum nível de agregação significativo.

As micrografias também mostraram a presença de listras ou linhas paralelas e longitudinais na superfície de grande parte das partículas sintetizadas (figura 22). Essas listras correspondem ao arranjo regular dos poros cilíndricos que formam a estrutura hexagonal da MCM-41 (vistos de uma perspectiva transversal ou lateral) e indicam a presença de micelas em forma de bastão, próximas umas das outras, durante a síntese das partículas, resultando em características de textura ou padrões superficiais observáveis nas micrografias (SHAMIM, et al., 2022).

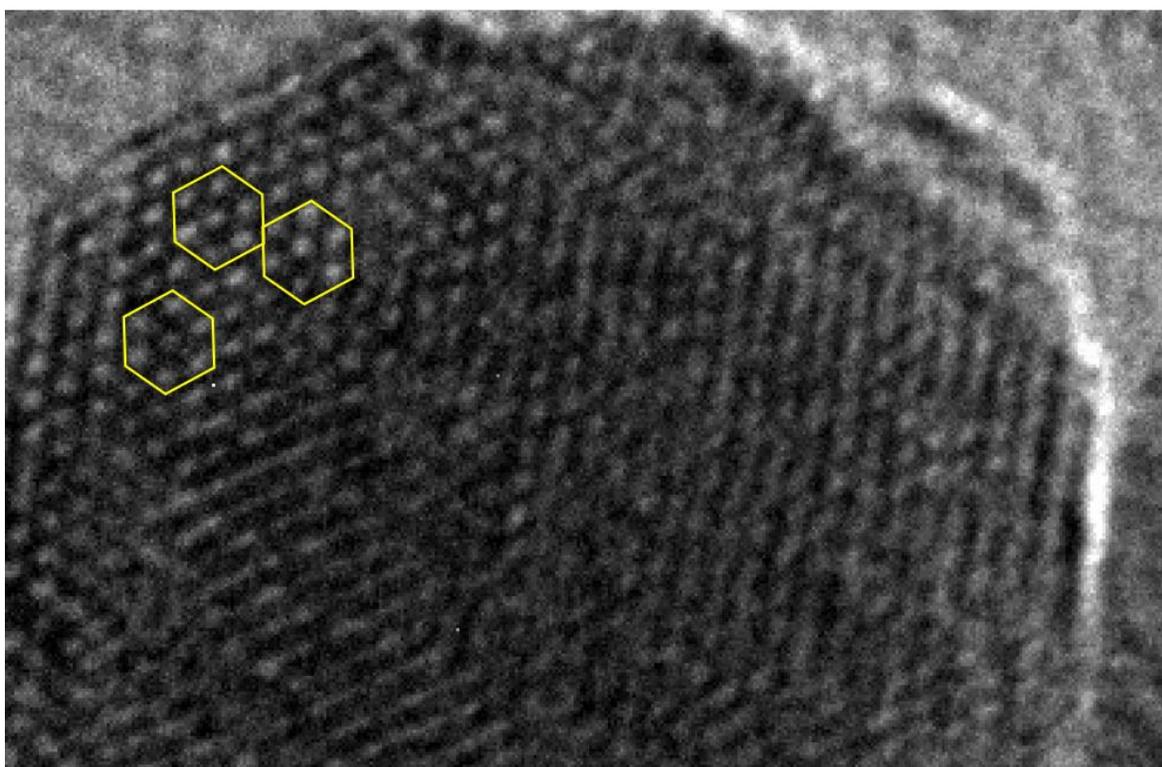
**Figura 22.** Padrão de linhas paralelas e longitudinais presentes na superfície das MSNs.



**Fonte:** Elaboração própria.

O arranjo hexagonal bem ordenado e bem definido, característico da MCM-41, também pôde ser claramente observado em uma imagem ampliada de uma partícula de sílica na figura 23. Essa característica de alta regularidade de poros é um dos fatores que conferem à MCM-41 suas propriedades vantajosas, como alta área superficial específica e distribuição uniforme de poros, que são cruciais para sua aplicação em diversas áreas.

**Figura 23.** Imagem ampliada de uma partícula de MCM-41 mostrando a configuração hexagonal e bem ordenada de poros em sua superfície.

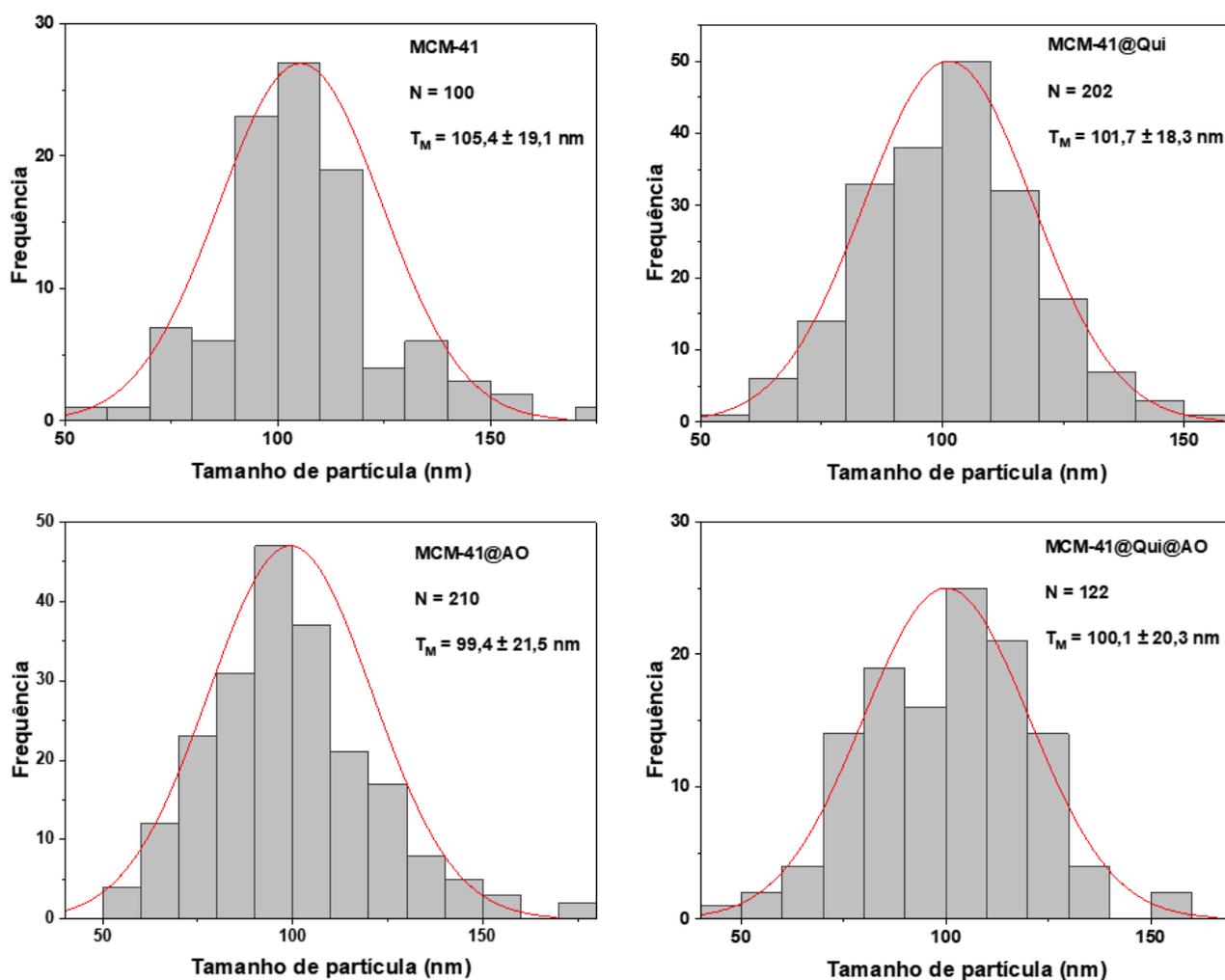


**Fonte:** Elaboração própria.

A figura 24 mostra os gráficos de distribuição de tamanho das NPs de MCM-41, MCM-41@Qui, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO obtidos da análise de suas respectivas micrografias, por meio do software ImageJ. O tamanho médio calculado para cada uma delas foi de  $105,4 \pm 19,1$  nm para as NPs de MCM-41 pura,  $101,7 \pm 18,3$  nm

para as NPs de MCM-41 funcionalizadas com quitosana,  $99,4 \pm 21,5$  nm para as nanopartículas de de MCM-41 funcionalizadas com auramina O e  $100,1 \pm 20,3$  nm para as nanopartículas de MCM-41 funcionalizadas com quitosana e auramina O.

**Figura 24.** Gráficos de distribuição de tamanho das NPs de MCM-41 pura e das NPs de MCM-41 funcionalizadas: MCM-41@Qui, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO.



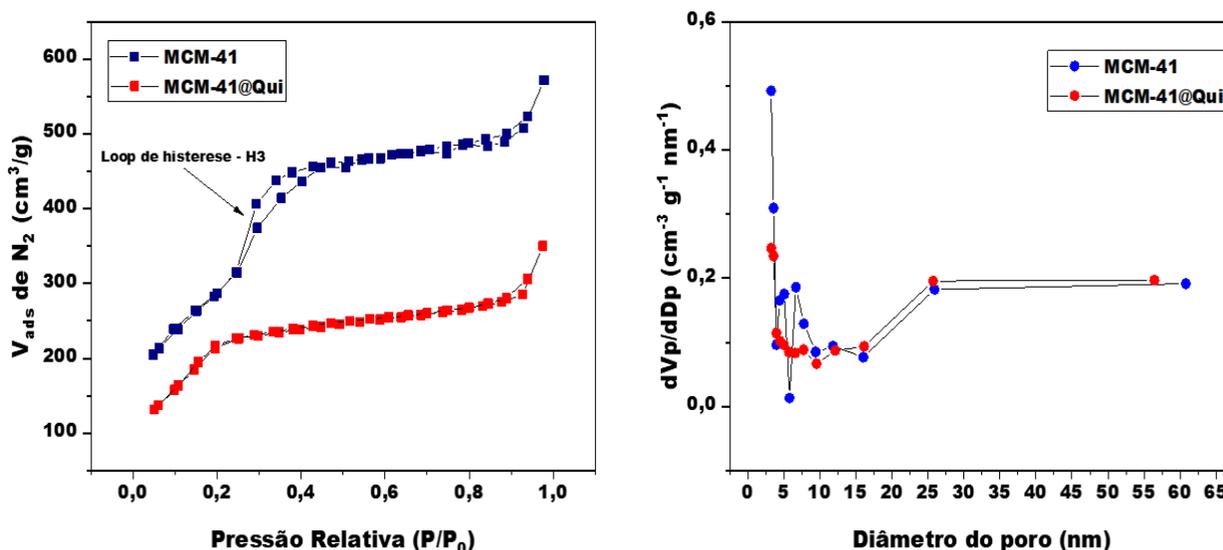
**Fonte:** Elaboração própria.

Os valores médios de tamanho de partícula obtidos em torno de 100 nm, indicam o sucesso na obtenção de partículas muito pequenas em escala nanométrica. A similaridade de tamanhos em todos os casos sugere que a funcionalização da MCM-41 com quitosana e com auramina O não causou nenhuma alteração significativa na sua morfologia ou estrutura. Além disso, a distribuição de tamanho foi relativamente estreita em todos os casos, o que indica uma boa uniformidade de tamanho das partículas, com a maioria delas variando na faixa de 80 a 120 nm.

### 5.1.3 Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Medidas de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram usadas para analisar as propriedades estruturais e suas possíveis variações, a fim de se obter ainda mais informações acerca das características superficiais e de poros das nanopartículas de MCM-41 pura e das NPs de MCM-41 funcionalizadas com quitosana. Os gráficos contendo as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poros das NPs de MCM-41 e de MCM-41@Qui estão apresentados na figura 25.

**Figura 25.** Gráficos de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e de distribuição de tamanho de poros das nanopartículas de MCM-41 e MCM-41@Qui.



Fonte: Elaboração própria.

A isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para a MCM-41 (curvas em azul) exibiu um formato típico de isoterma do tipo IV com loop de histerese do tipo H3, o que confirma a sua mesoestrutura com tamanho de poro entre 2 e 50 nm, segundo a classificação da IUPAC (OLIVEIRA, et al., 2020; RAJAN, et al., 2020; WANG, et al., 2019). No caso da isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para a MCM-41@Qui (curvas em vermelho), a perda do loop de histerese e a diminuição significativa na adsorção de N<sub>2</sub> após a modificação com quitosana confirmam que esse biopolímero pôde ser adsorvido em grande quantidade na superfície da MCM-41 (IRAJI, et al., 2018; HEIDARI, et al., 2023). O gráfico de distribuição de tamanho de poros, por sua vez, demonstra que o diâmetro de poro das partículas de MCM-41 e MCM-41@Qui variaram entre 3 e 60 nm, com a maioria dos poros tendo um diâmetro de aproximadamente 3 nm. Uma alta redução da concentração dos poros com diâmetros entre 3 e 8 nm foi observada para as nanopartículas de MCM-41@Qui (curva em vermelho), quando comparada com a concentração desses mesmos poros na MCM-41 não funcionalizada (curva em azul), indicando o preenchimento parcial desses poros pela quitosana.

A partir das curvas de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, foram obtidos os resultados experimentais para a área superficial específica das mesopartículas, que foi calculado pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET); já as medidas de volume total e de tamanho médio de poros foram obtidas pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Esses resultados encontram-se apresentados na tabela 5.

**Tabela 5.** Propriedades estruturais das NPs de MCM-41 e de MCM41@Qui. ( $S_{BET}$  = área superficial específica;  $D_{m,BJH}$  = diâmetro médio de poros;  $V_{t,BJH}$  = volume total de poros).

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>D_{m,BJH}</math> (nm)</b>	<b><math>V_{t,BJH}</math> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
MCM-41	1155,339	3,062	0,884
MCM-41@Qui	762,895	2,841	0,542

**Fonte:** Elaboração própria.

A MCM-41 apresentou uma alta área superficial específica de  $1155,339 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Essa área superficial foi reduzida em um pouco mais de  $1/3$  (33,97%) com a adição de quitosana. O volume total de poros da MCM-41 também foi reduzido significativamente com a adição de quitosana, passando de  $0,884 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para  $0,542 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , o equivalente a 38,72% de redução. Esses resultados sugerem que a quitosana se adsorveu parcialmente tanto na superfície externa, quanto dentro dos poros da MCM-41. O tamanho médio de poros, por outro lado, não sofreu redução significativa, passando de 3,062 nm na MCM-41 para 2,841 nm na MCM-41@Qui (7,2% de redução), indicando que, embora a quitosana esteja preenchendo parcialmente os poros, ela não está causando uma obstrução completa ou uma redução drástica no diâmetro desses poros (HEIDARI, et al., 2023). Todos esses resultados corroboram com resultados anteriormente obtidos pelas análises de FT-IR e MET.

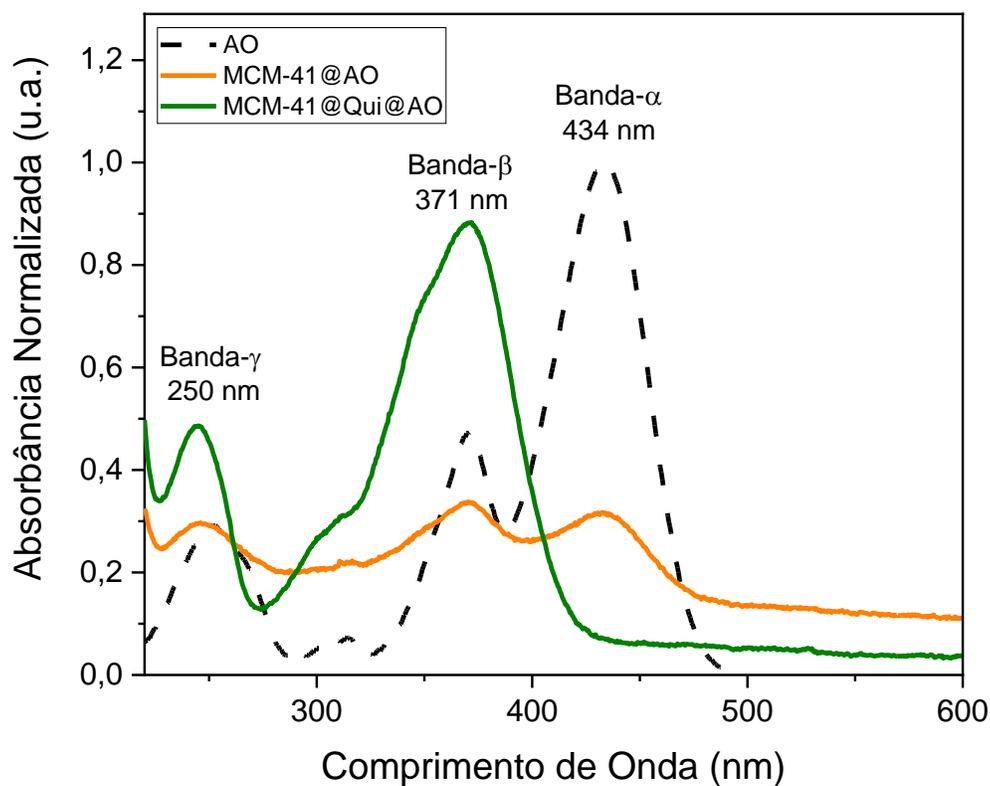
#### 5.1.4 Estudo fotofísico das NPs de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO.

O comportamento fotofísico das NPs fluorescentes obtidas nesse trabalho foi avaliado pelos métodos de espectrofotometria de absorção atômica UV-Vis e de espectrofluorimetria. Os espectros de absorção (fig. 26) e de emissão (fig. 27, 28 e 29) de soluções etanólicas de auramina O, MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO foram obtidos conforme procedimento já descrito (seção 4.3.4) e serão discutidos a seguir.

O espectro de absorção da auramina O (fig. 26, curva tracejada) exibiu três bandas de absorção bem resolvidas: a banda- $\alpha$ , com máxima absorção em 434 nm, a banda- $\beta$ , com máximo em 371 nm, e a banda- $\gamma$ , com máximo em 250 nm. A banda- $\alpha$ , tipicamente de maior intensidade, é atribuída à transição eletrônica do primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ) para o estado fundamental ( $S_0$ ), que é a transição de menor energia (maior comprimento de onda) no espectro de emissão. Já a banda- $\beta$ , de maior energia, pode ser atribuída a uma transição do segundo estado excitado singlete ( $S_2$ ) para o estado fundamental ( $S_0$ ) (AHMED, et al., 2018; FERREIRA, 2015). Por sua vez, a banda- $\gamma$ , que ocorre em ainda mais alta energia, pode ser devida a transições de estados excitados mais altos ( $S_3 \rightarrow S_0$ , por exemplo) ou a estados vibracionais superiores, como o estado

excitado tripleto ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), embora, esse fenômeno seja raro em compostos orgânicos (GUIEU, et al., 2018).

**Figura 26.** Espectros de absorção UV-Vis de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO.



**Fonte:** Elaboração própria.

Quando o fluoróforo auramina O foi confinado nas matrizes sólidas, interessantes e significativas variações nos espectros de absorção foram observadas em comparação ao espectro de absorção do corante livre. O espectro de absorção da MCM-41@AO (fig.26, curva laranja) apresentou uma diminuição drástica da banda- $\alpha$  e uma elevada diminuição da banda- $\beta$  (deslocamentos hipocrômicos).

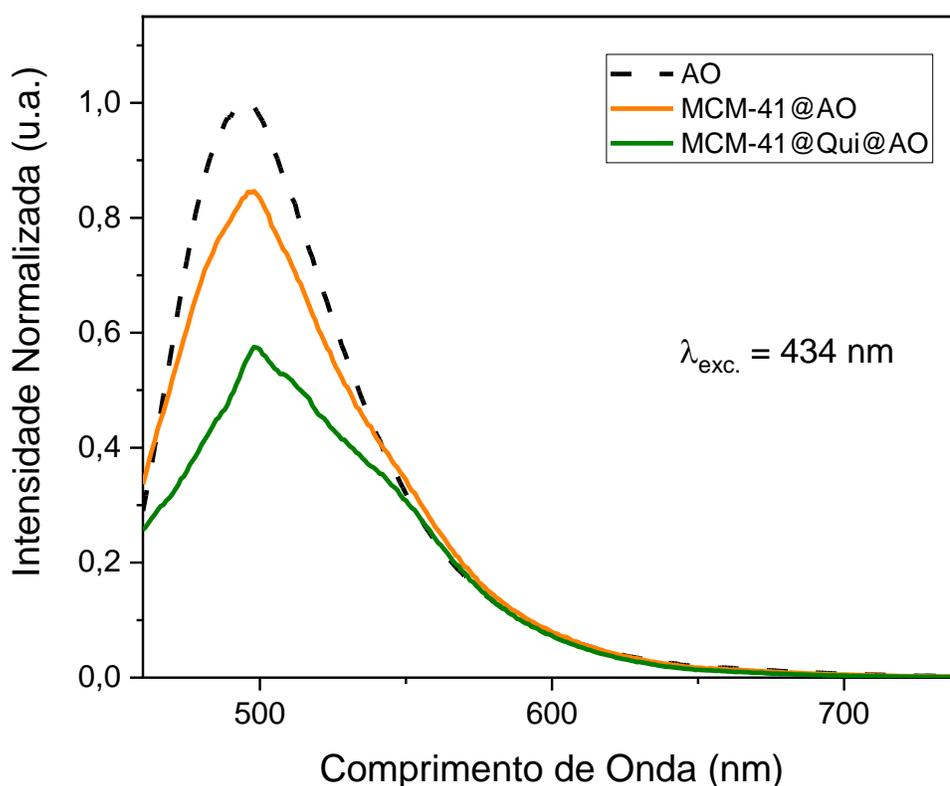
Já no caso do espectro de absorção da MCM-41@Qui@AO (fig. 26, curva verde), a banda- $\alpha$  foi completamente extinta e, contrariamente ao ocorrido para a MCM-41@AO, um elevadíssimo aumento de intensidade da banda- $\beta$  foi observado; além de um aumento significativo da banda- $\gamma$  (deslocamentos hiperacrômicos).

É bem sabido na literatura que a agregação de moléculas de corante pode resultar em mudanças drásticas nas propriedades fotofísicas, como perda ou diminuição da fotoatividade e luminescência, ou desbotamento da cor (BUJDAK, 2018). Quando os fluoróforos orgânicos se agregam em soluções saturadas, ou no estado sólido, podem-se formar entidades diméricas ou oligoméricas que vão apresentar propriedades fotofísicas diferentes das do monômero (GUIEU, et al., 2018). Paralelamente a isso, estudos fotofísicos de corantes trifenilmetanos têm descrito a banda- $\alpha$  e a banda- $\beta$  como sendo atribuídas a monômeros e dímeros, respectivamente (VALANDRO, et al., 2015). Dessa forma, a extrema redução observada para as bandas  $\alpha$  e  $\beta$  no espectro de absorção da MCM-41@AO é provavelmente devida a diminuição da presença de monômeros e a alta formação de dímeros como agregados do tipo H na superfície da MCM-41. Em agregados-H, as moléculas estão empilhadas paralelamente, favorecendo a interação excitônica destrutiva, que resulta em uma diminuição da intensidade da absorção, pois as transições eletrônicas associadas ao estado excitado se tornam menos prováveis ou menos permitidas. A transição para o estado excitado se torna menos provável, pois o acoplamento entre as moléculas reduz a densidade de estados excitados disponíveis que podem ser absorvidos na faixa de comprimento de onda correspondente (BUJDAK, 2018; GUIEU, et al., 2018; MÁ-S-MONTOYA e JANSSEN, 2017).

O desaparecimento da banda- $\alpha$  no espectro de absorção da MCM-41@Qui@AO também sugere que a maioria dos monômeros da auramina O, responsáveis por esse estado de transição eletrônica, foram convertidos em dímeros. No entanto, o enorme aumento de intensidade da banda- $\beta$  sugere que grande parte desses dímeros são agregados do tipo J. Nos agregados do tipo J, a interação excitônica entre as moléculas alinhadas de forma coplanar em uma configuração “cabeça-cauda” resulta em uma soma construtiva dos momentos de transição eletrônica. Essa interação excitônica construtiva leva a um aumento na densidade de estados excitados disponíveis, o que aumenta a

probabilidade de absorção de fótons. Uma das mais importantes propriedades dos agregados-J e que eles podem exibir coerência excitônica, onde os estados excitados se deslocalizam sobre várias moléculas do agregado. Essa deslocalização pode levar a uma maior eficiência na absorção de luz, uma vez que os estados excitônicos são coletivamente mantidos por um grande número de moléculas. Isso ocorre porque os dipolos eletrônicos das moléculas individuais estão alinhados de forma a reforçar uns aos outros, em vez de se cancelarem (BUJDAK, 2018).

**Figura 27.** Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com  $\lambda_{exc.} = 434$  nm.



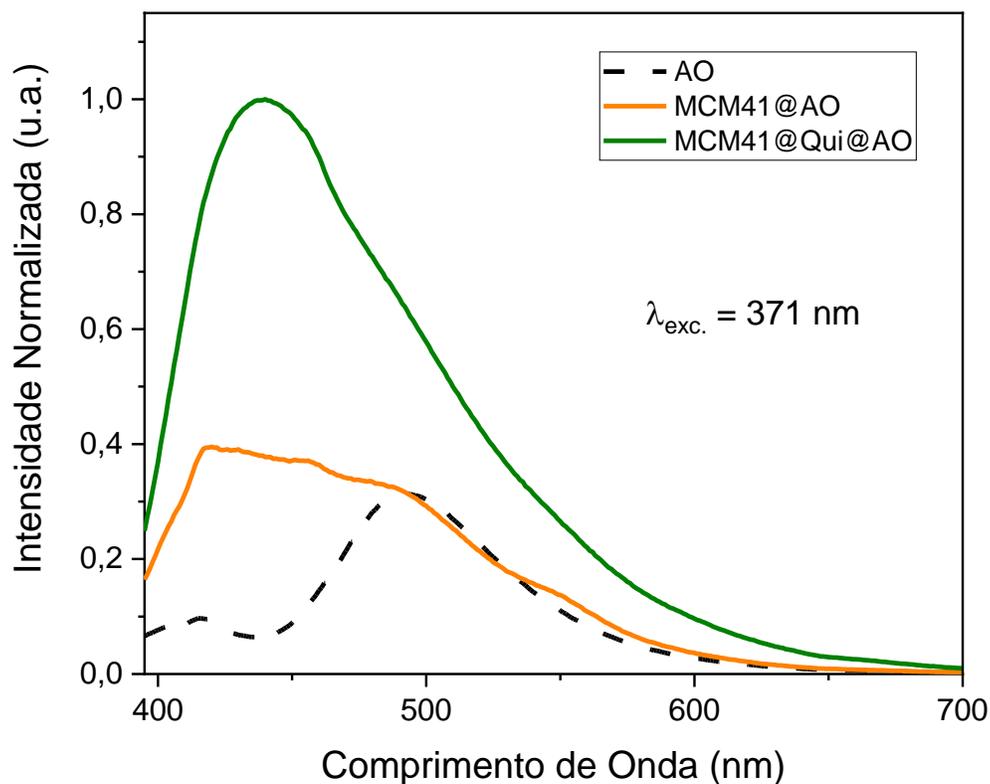
**Fonte:** Elaboração própria.

Os máximos de absorção da auramina O (434, 371 e 254 nm) foram usados como comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{exc.}$ ) para obtenção dos espectros de emissão de fluorescência. Quando excitados em 434 nm, os espectros de emissão da auramina O e das nanopartículas de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO (fig. 27) emitiram fluorescência na região do verde no comprimento de onda de 496, 498 e 498 nm, respectivamente. A intensidade da emissão diminuiu progressivamente com o corante nas nanopartículas de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO, em comparação ao corante livre. Isso sugere a existência de interações corante-corante com formação de agregados-H em algum nível. Esse tipo de agregação tem uma tendência maior para que a energia absorvida na excitação seja dissipada por processos não radiativos, como a conversão em calor, por exemplo. Isso acontece por que a formação de agregados diméricos gera dois novos estados excitados, um de mais alta energia e outro de mais baixa energia em comparação ao estado excitado do monômero e, no caso de dímeros H, os estados excitados de mais alto nível de energia são rapidamente relaxados para estados excitados de mais baixa energia, cuja transição para o estado fundamental é proibida, o que faz com que as taxas de radiação de agregados-H sejam muito baixas (VALANDRO, et al., 2015; BUJDAK, 2018; GUIEU, et al., 2015). Efeitos de extinção de fluorescência também podem ser ocasionados por agregados-J não perfeitos, que são formados quando a agregação H é suprimida em favor de conjuntos mais complexos e desordenados, como os agregados-J oblíquos, que frequentemente ocorrem em sistemas e em interfaces (BUJDAK, 2018). A redução mais acentuada observada no espectro da MCM-41@Qui@AO, em comparação ao espectro da MCM-41@AO, pode estar relacionada ao seu ambiente mais complexo, onde as interações entre auramina O, quitosana e MCM-41 podem influenciar na formação e no tipo de agregados presentes.

Quando excitados com  $\lambda_{exc.} = 371$  nm, a auramina O e a MCM-41@Qui@AO apresentaram bandas de emissão em 494, e em 440 nm, respectivamente. No espectro de emissão da MCM-41@AO houve formação de uma banda mal resolvida devido a sobreposição das bandas em 420 e em 494 nm. O espectro de emissão das NPs de MCM-41@Qui@AO apresentou um elevado aumento de intensidade e um elevado deslocamento no máximo de emissão, com valor de deslocamento hipsocrômico de 54 nm. O elevado deslocamento hipsocrômico indica a formação acentuada de agregados

do tipo H, que tipicamente deslocam os picos de emissão para comprimentos de onda menores (BUJDAK, 2018). No entanto, o aumento pronunciado na intensidade de emissão poderia ser atribuído a formação de agregados-J. Possivelmente, o resultado observado pode ser uma combinação dos efeitos desses dois tipos de agregados presentes na superfície da MCM-41.

**Figura 28.** Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com  $\lambda_{exc.} = 371$  nm.

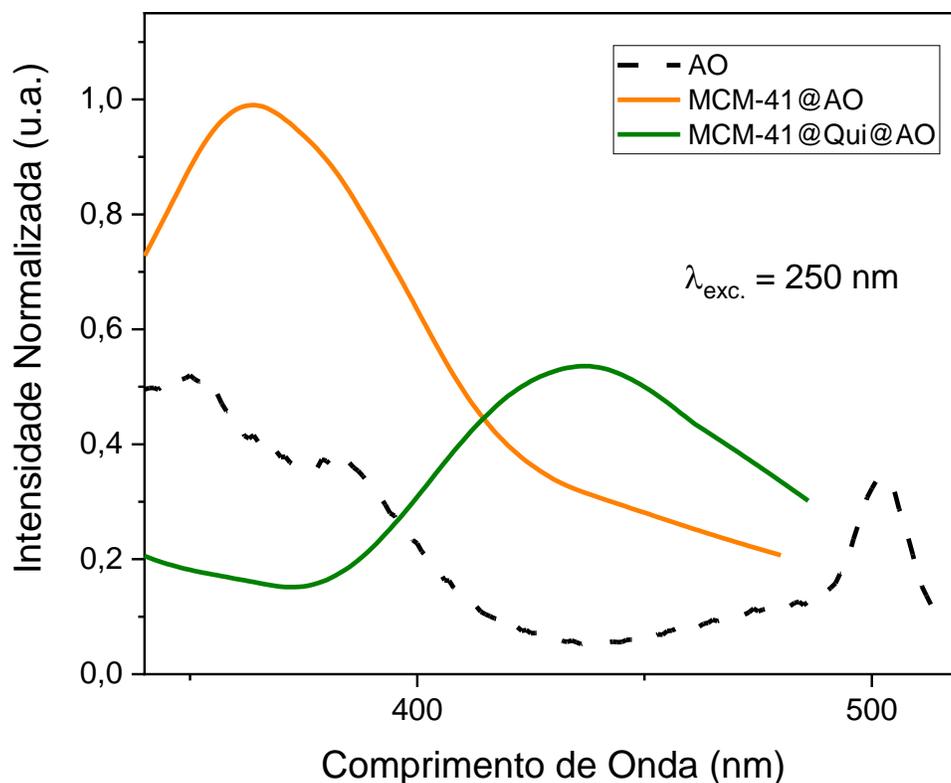


**Fonte:** Elaboração própria.

Para a excitação em 250 nm (fig. 29), os picos de emissão da auramina O na MCM-41@AO e na MCM-41@Qui@AO apresentaram, além de deslocamentos hipsocrômicos elevados, significativos aumentos de intensidade de emissão, quando

comparados com a emissão da auramina O livre em solução etanólica. O aumento de intensidade sugere que a auramina O adsorvida na sílica mesoporosa, quando excitada em 250 nm, pode estar em um estado excitado eletrônico que é menos sujeito a perda de energia por processos não radiativos, permitindo uma emissão mais forte. As bandas de emissão observadas foram 502, 364 e 434 nm para a Auramina O, a MCM-41@AO e a MCM-41@Qui@AO, respectivamente.

**Figura 29.** Espectros de emissão de fluorescência de soluções etanólicas de auramina O, de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO obtidos com  $\lambda_{exc.} = 250$  nm.



**Fonte:** Elaboração própria.

As tabelas 6 e 7 resumem os dados espectrais observados para as análises de absorção atômica e fotoluminescência da MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO em comparação com a auramina O livre.

**Tabela 6.** Medidas espectrais de absorção atômica obtidas para a auramina O e para as NPs de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO.

<b>Amostra</b>	<b>Banda-<math>\alpha</math></b>	<b>Banda-<math>\beta</math></b>	<b>Banda-<math>\gamma</math></b>
Auramina O	434 nm	371 nm	250 nm
MCM-41@AO	432 nm	371 nm	243 nm
MCM-41@Qui@AO	Ausente	371 nm	245 nm

**Fonte:** Elaboração própria.

**Tabela 7.** Medidas espectrais de fotoluminescência obtidas para a auramina O e para as NPs de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO.

<b>Amostra</b>	$\lambda_{exc.}$	$\lambda_{exc.}$	$\lambda_{exc.}$	<b>Região espectral</b>
	<b>434 nm</b>	<b>371 nm</b>	<b>250 nm</b>	
	$\lambda_{em.}$	$\lambda_{em.}$	$\lambda_{em.}$	
Auramina O	496 nm	494 nm	502 nm	Verde
MCM-41@AO	498 nm	420 – 494 nm	364 nm	Verde/ Azul- verde/ UV
MCM-41@Qui@AO	498 nm	440 nm	434 nm	Verde/ Azul/ Azul

**Fonte:** Elaboração própria.

Os estudos fotofísicos de corantes ancorados em nanopartículas são muito importantes para a obtenção de materiais funcionalizados com propriedades ajustáveis e que podem ter diversas aplicações como, por exemplo, sensores em métodos de espectroscopia de fluorescência e de sistemas micro heterogêneos, fabricação de OLEDs e estudos de sistemas biológicos (BUJDAK, 2018; GUIEU, et al., 2018). No presente trabalho, os resultados experimentais do estudo fotofísico da auramina O adsorvida em MCM-41 e adsorvida em MCM-41 funcionalizada com quitosana foram levados em consideração para aplicação inédita desses materiais na revelação de impressões digitais latentes. A elevada eficiência de fluorescência das nanopartículas de MCM-41@Qui@AO, quando excitadas em 371 nm, representa um resultado altamente promissor, visto que esse comprimento de onda de excitação está dentro da faixa de uso comum nas investigações forenses.

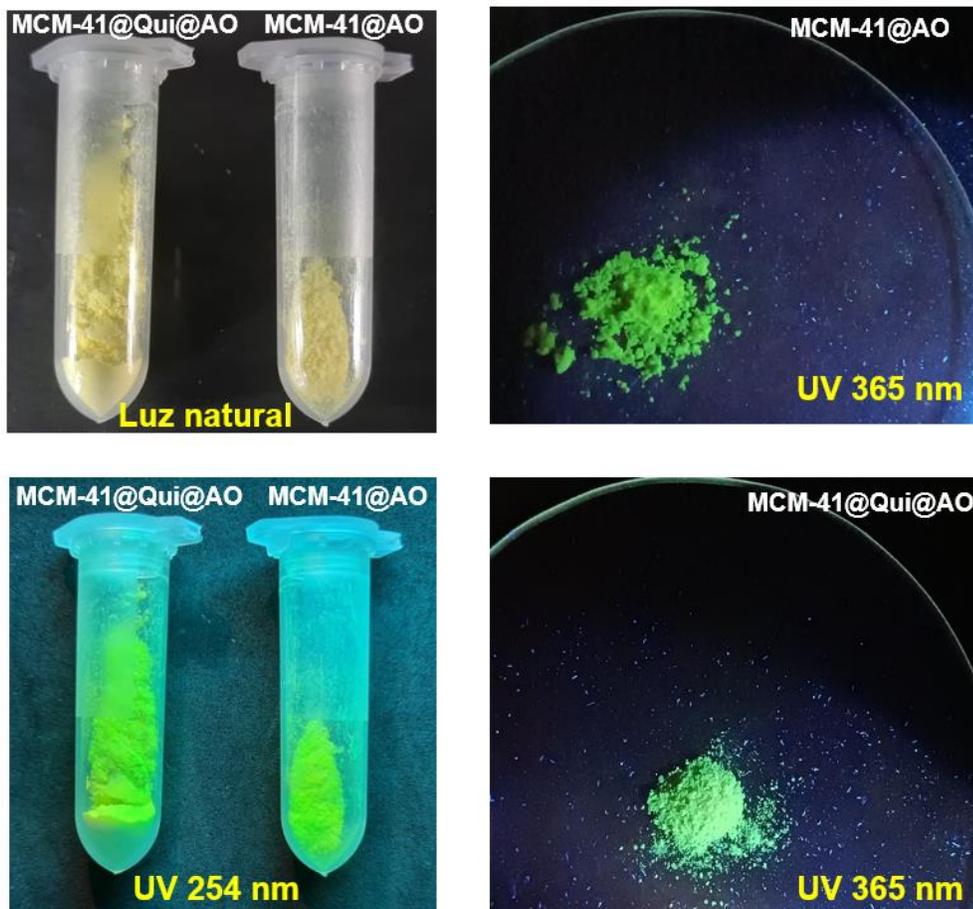
## **5.2 Aplicação das NPs fluorescentes na revelação de IDLs**

### **5.2.1 Estudo da eficiência dos nanopós na revelação de IDLs em diferentes superfícies**

É conhecido na literatura que o método de revelação de impressões digitais latentes usando pós convencionais ou não convencionais depende das propriedades físico-químicas e do tamanho das partículas que os compõem (BARROS, STEFANI, 2019). Os pós obtidos nesse trabalho são nanoestruturados, com tamanho de partículas de aproximadamente 100 nm, e possuem fluorescência devido a funcionalização da matriz de sílica com o fluoróforo auramina O. A funcionalização adicional com o biopolímero quitosana teve como pretensão obter uma melhor adesão das NPs fluorescentes nas IDLs, por meio de interações lipofílicas.

Ambos os pós de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO apresentaram fluorescência intensa e brilhante no verde ou no azul-verde sob a incidência de radiação de luz UV de 254 nm ou de 365 nm, conforme ilustrado na figura 30.

**Figura 30.** Fotografias dos pós de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO capturadas sob luz natural do dia e sob luz UV em 254 e em 365 nm.

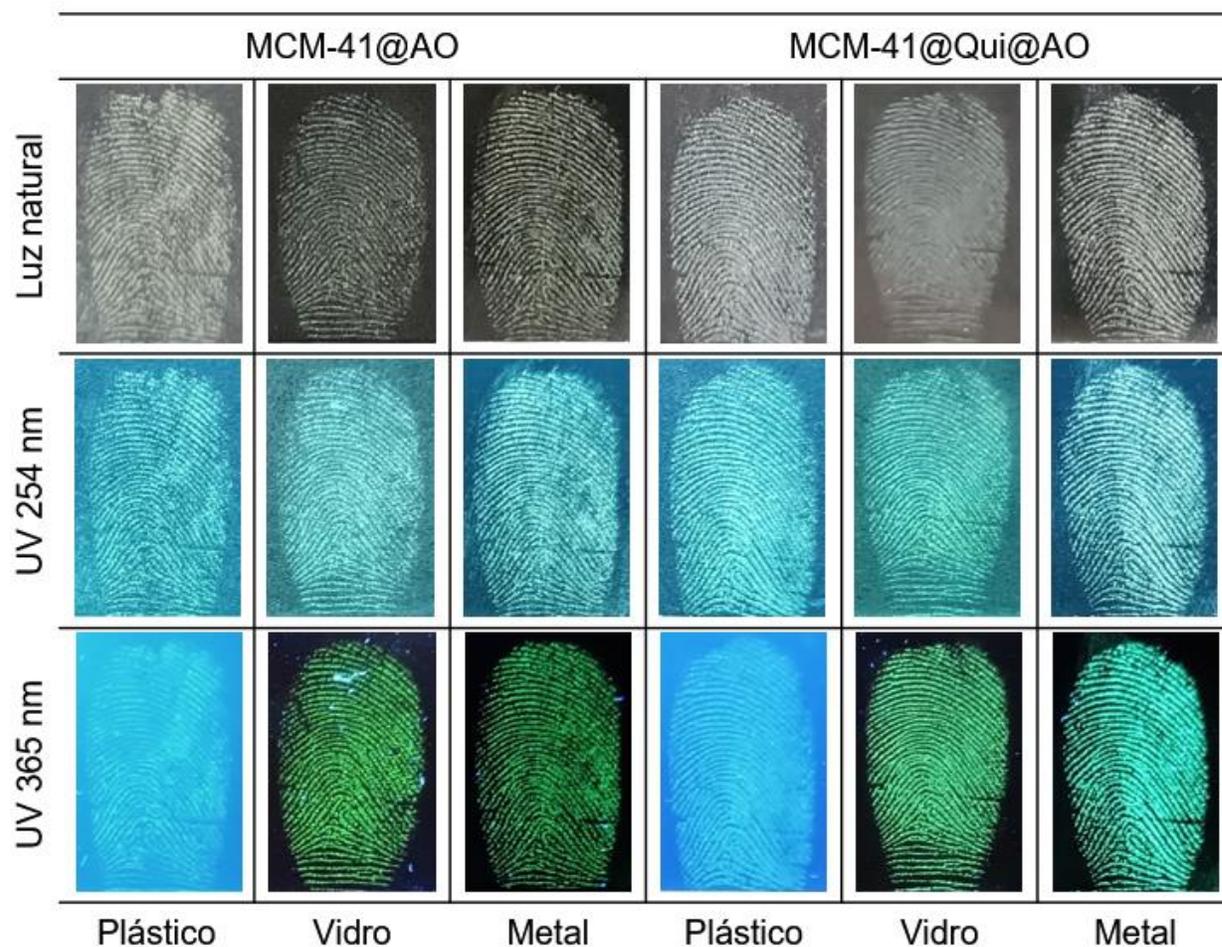


**Fonte:** Elaboração própria.

A fim de investigar a eficácia e a sensibilidade dos nanopós na detecção de impressões digitais latentes e de analisar o impacto de variações superficiais na qualidade das impressões digitais reveladas, foram selecionadas três superfícies distintas, representativas de substratos não porosos: aço inoxidável, plástico PVC transparente e vidro. A figura 31 ilustra os resultados de revelação de impressões digitais latentes recentes nessas três diferentes superfícies, usando os pós fluorescentes compostos de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO, de forma a comparar diretamente o efeito da funcionalização com quitosana na qualidade das impressões digitais

reveladas. As fotografias foram tiradas sob luz natural e sob luz UV de 254 e de 365 nm. No caso das revelações em superfície de plástico PVC transparente, foi utilizado uma superfície escura emborrachada como base para promover o contraste.

**Figura 31.** IDLs recentes reveladas com MCM-41@AO e com MCM-41@Qui@AO nos substratos de aço inoxidável, plástico PVC transparente e vidro, sob iluminação de luz natural, luz UV de 254 nm e luz UV de 365 nm.



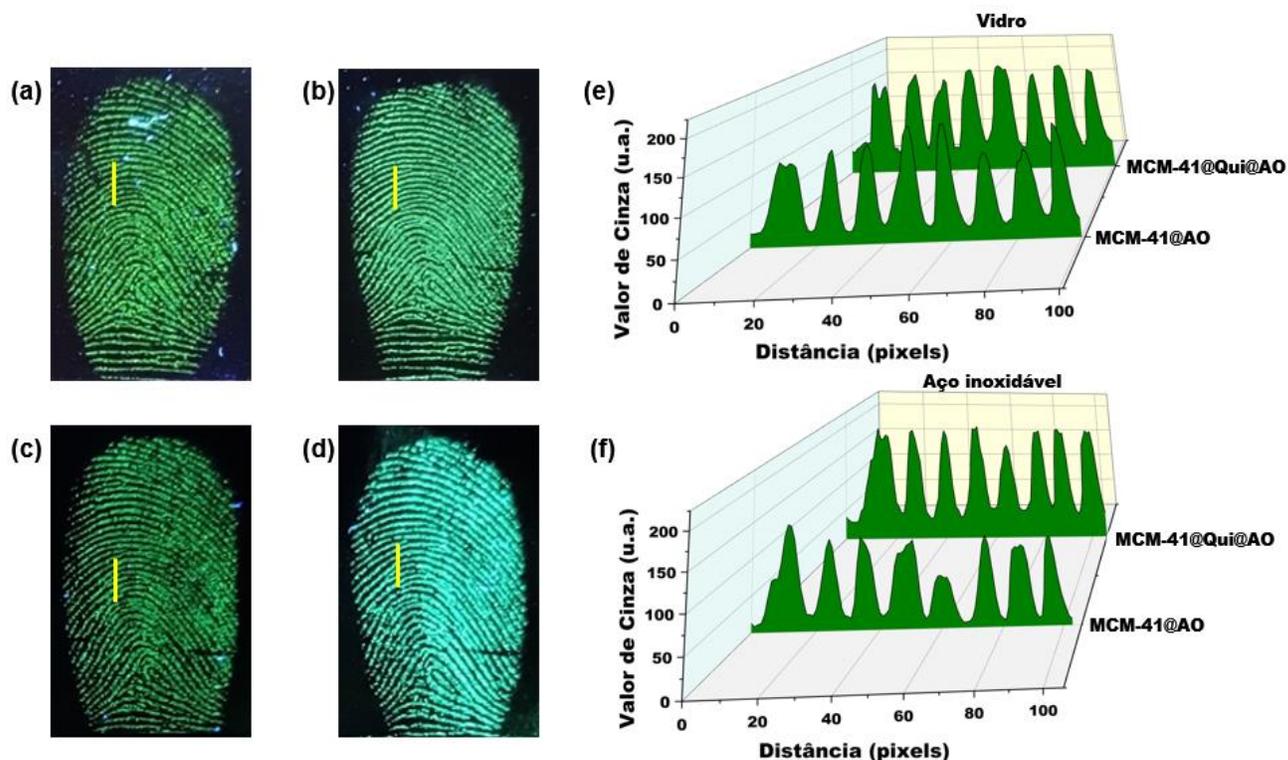
**Fonte:** Elaboração própria.

As fotografias capturadas sob luz natural do dia exibiram uma visualização clara e detalhes visíveis das impressões digitais, sobretudo no caso das revelações utilizando MCM-41@Qui@AO, que aparentaram maior nitidez, com cristas mais grossas e mais bem visíveis, sugerindo um maior adensamento de partículas sobre as cristas, que pode ser atribuído a uma maior afinidade do agente revelador com os componentes lipídicos do resíduo da impressão digital, dado o maior caráter lipofílico das nanopartículas funcionalizadas com quitosana.

As imagens de fluorescência exibiram alta luminosidade e brilho, permitindo o aprimoramento ainda maior do contraste e obtenção de imagens com melhor resolução. Ambos os pós avaliados foram capazes de revelar com excelente qualidade as impressões digitais contidas nas superfícies de aço inoxidável e vidro, principalmente sob a incidência de luz UV de 365 nm, onde os melhores resultados de revelação foram obtidos. Embora com menor contraste em comparação às revelações em 365 nm, as imagens de fluorescência obtidas em 254 nm apresentaram boa qualidade de revelação e poderiam ser uma alternativa melhor às superfícies transparentes de plástico PVC, uma vez que as revelações nesse tipo de superfície usando luz UV de 365 nm não foram adequadas devido a forte interferência de fundo desse substrato, que apresentou emissão de fluorescência intensa nesse comprimento de onda de excitação.

Apesar de excelentes resultados de revelação terem sido obtidos com ambas as nanopartículas, as imagens das figuras 31 demonstraram uma maior superioridade na qualidade das revelações utilizando as nanopartículas fluorescentes funcionalizadas com quitosana. De modo geral, as imagens reveladas com MCM-41@Qui@AO exibiram um maior luminosidade e contraste com o substrato de fundo, em comparação com as imagens reveladas com MCM-41@AO, como pôde ser comprovado, quantitativamente, através da análise de gráficos de perfil de linha das imagens de fluorescência (obtidas com ambos os pós, nas superfícies de aço inoxidável e vidro e sob luz UV de 365 nm), apresentados na figura 32.

**Figura 32.** Imagens de fluorescência de impressões digitais reveladas sobre superfícies de vidro (a, b) e aço inoxidável (c, d), usando MCM-41@AO (a, c) e MCM-41@Qui@AO (b, d), sob incidência de luz UV de 365 nm. E gráficos de perfil de linha dessas imagens, em valores de cinza, nas superfícies de vidro (e) e aço inoxidável (f).



**Fonte:** Elaboração própria.

Os gráficos de perfil de intensidade de fluorescência ao longo de uma linha reta (e, f) foram obtidos por meio do software ImageJ, seguindo o protocolo padrão descrito por Fernández (2017), conforme já previamente descrito (seção 4.4.2). As variações nos valores de cinza representam as variações nas intensidades de fluorescência ao longo de uma linha reta amarela, posicionada nas imagens de fluorescência. A existência de alternância entre picos e vales nos gráficos, indicam, respectivamente, as cristas e sulcos da impressão digital. Maiores larguras e intensidades de picos foram observadas para os resultados de revelação usando MCM-41@Qui@AO, em ambas as superfícies, em

comparação aos resultados obtidos usando MCM-41@AO (embora no vidro essa diferença tenha sido menos pronunciada). Esses resultados confirmam que o pó de sílica fluorescente funcionalizada com quitosana possui uma maior afinidade com o resíduo da impressão digital, gerando imagens mais luminosas e com maior contraste.

Uma vez que as revelações nas superfícies de aço inoxidável e vidro sob luz ultravioleta de 365 nm apresentaram os melhores resultados, essas condições foram adotadas para as análises subsequentes. Com exceção da análise do efeito da intervariabilidade de doadores, onde apenas revelações em superfícies de aço inoxidável foram avaliadas.

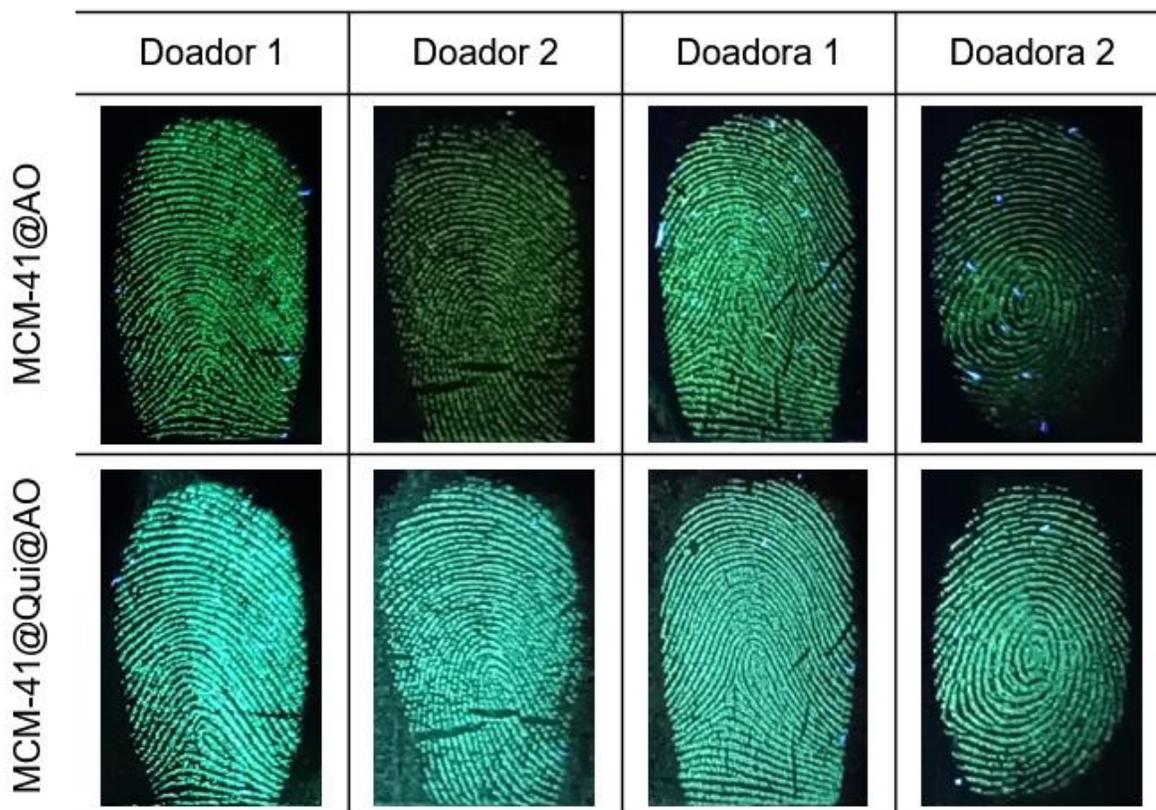
### 5.2.2 Efeito da intervariabilidade de doadores

É bem conhecido na literatura que a composição de uma impressão digital pode variar entre diferentes doadores devido a fatores como, por exemplo, idade, gênero e hábitos alimentares. Esse é um dos principais motivos que tornam importante a análise de IDLs de diferentes doadores, quando se deseja avaliar a viabilidade de um novo método (CHADWICK, et al., 2018; BARROS e STEFANI, 2019; VENZKE, et al., 2021). Geralmente, os doadores são classificados como sendo fortes, médios ou fracos doadores de impressões digitais, com doadores fortes sendo mais propensos a produzir marcas de maior qualidade, enquanto doadores fracos são mais propensos a produzir marcas de menor qualidade (CHADWICK, et al., 2018).

Nesse estudo, foi investigado o efeito da intervariabilidade de doadores através da análise de impressões digitais latentes coletadas de quatro doadores, dois do sexo masculino e dois do sexo feminino, com idades entre 25 e 30 anos. Foram escolhidos dois doadores mais fortes e dois doadores mais fracos de impressões digitais e os resultados de revelação utilizando os diferentes pós estão apresentados na figura 33.

Os resultados obtidos demonstraram que ambos os pós foram capazes de revelar com boa qualidade as impressões digitais latentes de todos doadores, porém, as revelações usando MCM-41@Qui@AO exibiram uma maior consistência entre as revelações, independentemente do doador.

**Figura 33.** Impressões digitais de quatro doadores (dois do sexo masculino e dois do sexo feminino) reveladas com de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO em superfícies de aço inoxidável e fotografadas sob luz ultravioleta de 365 nm.



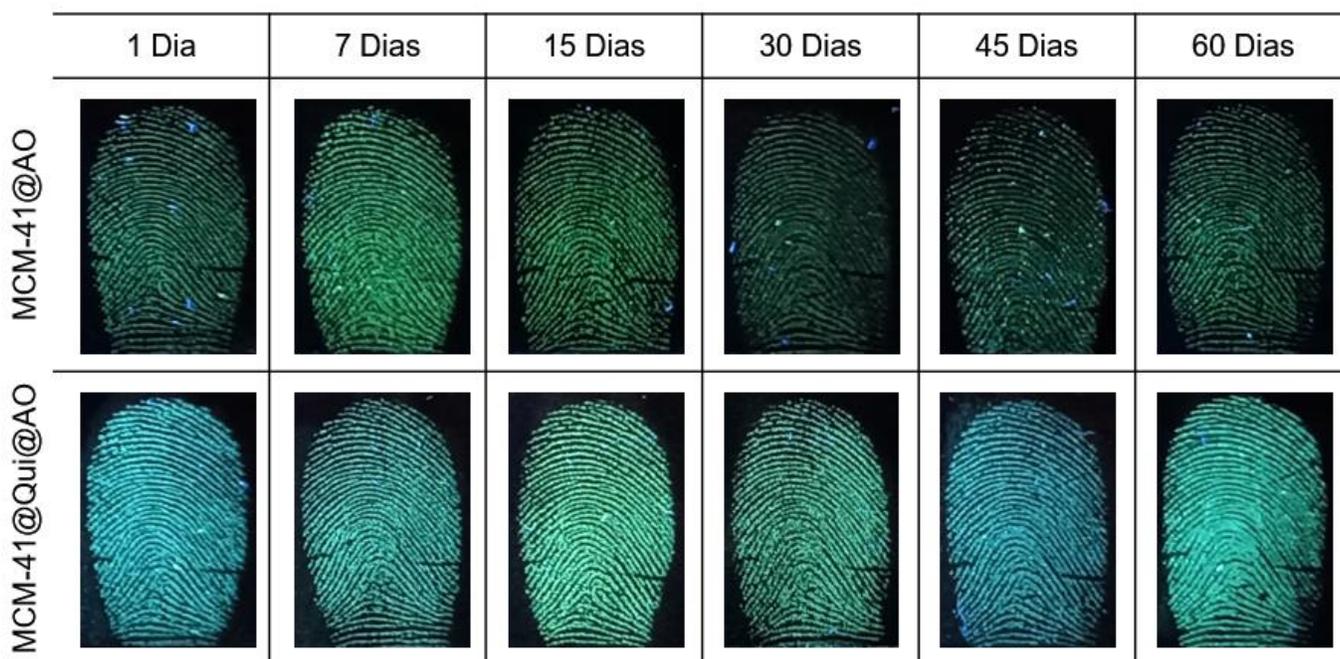
**Fonte:** Elaboração própria.

Os resultados observados para as revelações com MCM-41@Qui@AO, indicam que esse pó foi mais eficiente em mitigar os efeitos relacionados a intervariabilidade de doadores, sendo capaz de revelar com alta qualidade até mesmo as impressões digitais dos doadores mais fracos (doador 2 e doadora 2). O mesmo não pôde ser observado para as revelações usando MCM-41@AO, que exibiram uma diferença mais acentuada na qualidade da revelação entre um doador e outro, com contraste reduzido e perda de detalhes de cristas em alguns casos. Ademais, nenhum efeito significativo na performance das revelações relacionado à influência do gênero foi observado.

### 5.2.3 Avaliação da eficiência e sensibilidade na revelação de IDLs envelhecidas

Para avaliar a sensibilidade do método de detecção, as NPs de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO foram aplicadas na revelação de impressões digitais latentes envelhecidas, depositadas em superfícies de aço inoxidável (fig. 34) e de vidro (fig. 35). Em ambos os casos, foram avaliados os tempos de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias após a deposição.

**Figura 34.** Impressões digitais com tempos de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias, reveladas em superfícies de aço inoxidável usando os pós de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO sob a incidência de luz ultravioleta de 365 nm.

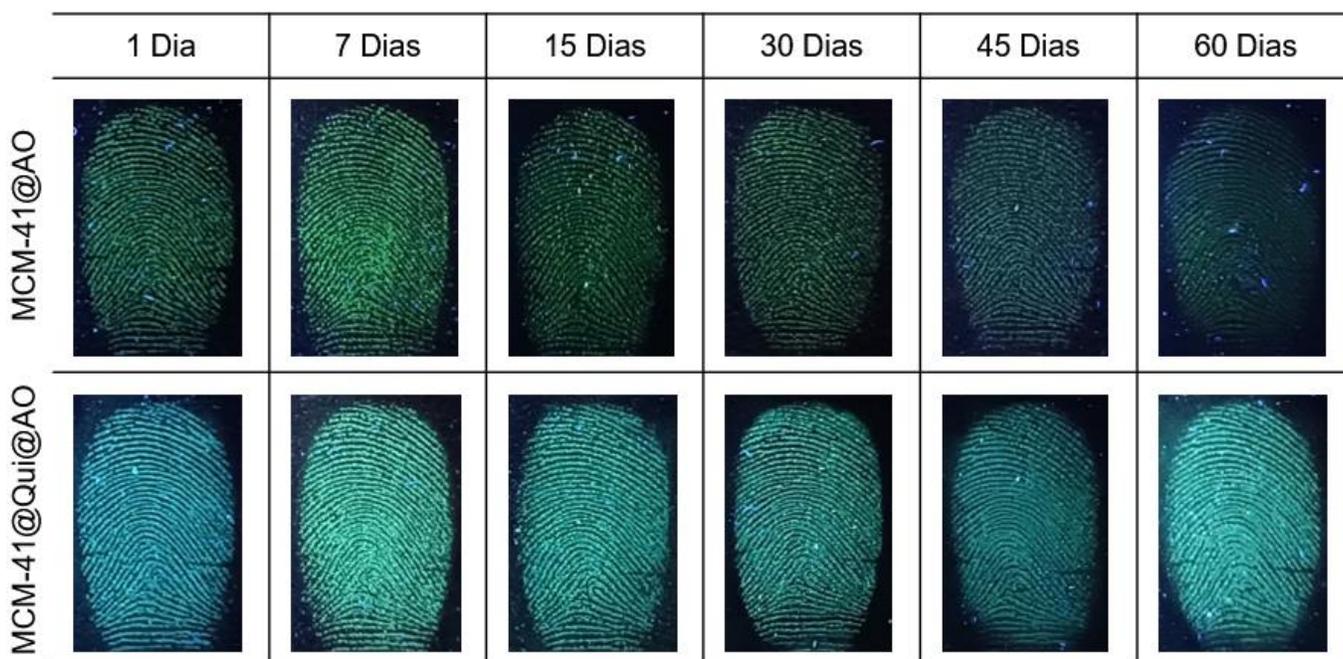


**Fonte:** Elaboração própria.

Os resultados da figura 34 evidenciam que ambos os pós de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO foram capazes de revelar impressões digitais integras e com detalhes de cristas visíveis, nas superfícies de aço inoxidável, em todos os períodos de

tempo de envelhecimento da impressão digital avaliados. No entanto, as revelações usando as NPs de MCM-41@Qui@AO foram mais consistentes em qualidade, exibindo maior luminosidade e contraste até mesmo para as impressões digitais reveladas com até 60 dias de envelhecimento. As NPs de MCM-41@AO, por outro lado, foram capazes de revelar com boa qualidade apenas as impressões digitais com até 15 dias de envelhecimento, a partir desse período há uma diminuição significativa na clareza e contraste das imagens reveladas com esse material.

**Figura 35.** Impressões digitais com tempos de envelhecimento de 1, 7, 15, 30, 45 e 60 dias, reveladas em superfícies de vidro com as nanopartículas de MCM-41@AO e de MCM-41@Qui@AO sob a incidência de luz ultravioleta de 365 nm.



**Fonte:** Elaboração própria.

As revelações nas superfícies de vidro (fig. 35), por sua vez, também evidenciaram uma superioridade na qualidade das imagens reveladas usando MCM-41@Qui@AO, em comparação com as imagens reveladas usando MCM-41@AO. Entretanto, nessa

superfície, as NPs de MCM-41@Qui@AO foram capazes de revelar com qualidade razoável apenas as impressões digitais envelhecidas até 30 dias; após esse período é observada uma diminuição significativa na nitidez das imagens. No caso das revelações usando MCM-41@AO, imagens com bom brilho e contraste foram obtidas apenas para as revelações com até 7 dias de envelhecimento, após esse período há uma diminuição significativa na luminosidade e clareza das imagens, prejudicando a visualização adequada dos detalhes de cristas.

A detecção de impressões digitais envelhecidas é importante em investigações forenses por que os vestígios físicos são, na grande maioria das vezes, coletados horas ou dias após o crime (ALSOLMY, et al., 2018). Entretanto, as variações ocasionadas pelos processos de envelhecimento da impressão digital, como perda de água e de componentes voláteis, difusão de componentes solúveis em água e degradação de componentes frágeis com o passar do tempo, limitam o uso dos reveladores existentes (CADD, et al., 2015). Dessa forma, metodologias tradicionais usando pó, corantes fluorescentes ou tratamentos com cianoacrilato são mais eficazes para impressões digitais recentes, pois a evaporação da água dos resíduos de impressão digital os torna menos receptivos ao aprimoramento químico (COSTA, C. V., et al., 2020).

Os resíduos de impressões digitais latentes envelhecidas consistem principalmente de componentes endógenos hidrofóbicos secretados pelo doador (ABDELWAHAB, et al., 2018). Além disso, as impressões digitais sebáceas são principalmente ricas em componentes lipídicos, que são relativamente estáveis. Os lipídeos saturados, por exemplo, são menos afetados por variações ao longo do tempo, resultando em altos níveis de compostos saturados, como ácidos graxos insaturados e ésteres de cera, nas impressões digitais envelhecidas (GIROD, et al., 2012; CADD, et al., 2015). Essas particularidades, evidenciam a importância da fabricação de pós com elevado caráter hidrofóbico ou lipofílico para a obtenção de novos agentes reveladores mais sensíveis e eficientes na revelação de impressões digitais afetadas pelo tempo.

A maior eficiência na revelação de impressões digitais envelhecidas usando o pó de NPs de MCM-41@Qui@AO foi atribuída ao seu elevado caráter lipofílico, devido a funcionalização com quitosana, que é capaz de promover fortes interações de Van der

Waals com os resíduos lipídicos da impressão digital. Hejjaji e colaboradores (2017), em seus estudos envolvendo o uso de micropartículas de quitosana e TPP para revelação de impressões digitais latentes, comprovaram a importância dessas interações na melhoria da performance do método por eles proposto. Segundo os autores, a proporção entre quitosana e TPP foi o fator com mais forte efeito sobre a qualidade das impressões digitais reveladas, onde as partículas com maior proporção de quitosana geraram os melhores resultados. Em estudo prévio de nosso grupo de pesquisa, OLIVEIRA e colaboradores (2024), ao usar nanopartículas híbridas de MCM-41 funcionalizadas com quitosana e corante dansilglicina, também obtiveram excelentes resultados na revelação de impressões digitais sob diferentes superfícies, com elevada adesão das partículas até mesmo para impressões digitais envelhecidas com até 30 dias.

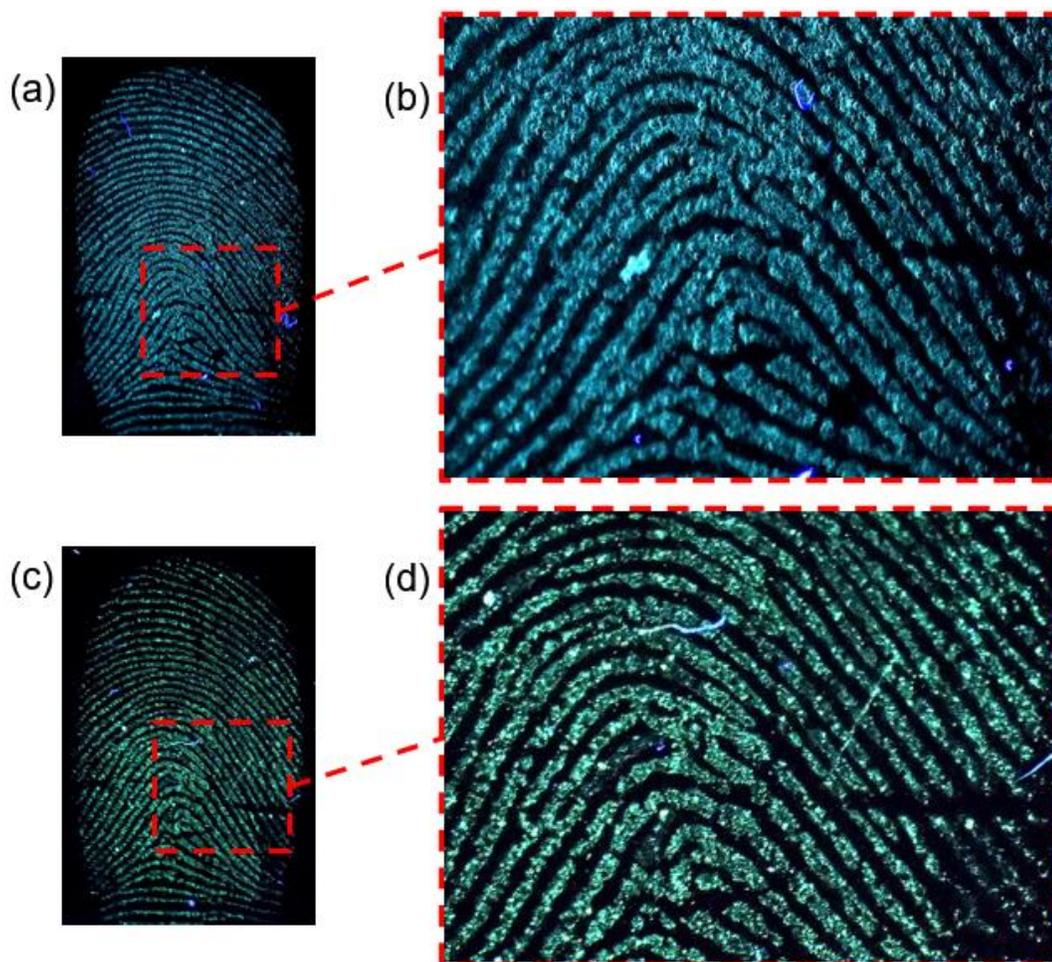
A alta adesão das partículas de MCM-41@Qui@AO ao longo das cristas da impressão digital, até mesmo para as impressões digitais envelhecidas até 60 dias, está ilustrada nas figuras 36 e 37. Principalmente para a superfície de aço inoxidável, onde a figura 36(b) evidencia a alta aderência das partículas de MCM-41@Qui@AO, formando linhas mais sólidas e regulares em comparação com a MCM-41@AO, na figura 36(d), que apresentou menor adesão de partículas, com linhas mais finas e maior presença de descontinuidades (áreas das cristas sem partículas aderidas).

Na superfície de vidro a eficiência de adesão demonstrou ser menor que no aço inoxidável, no entanto, para a MCM-41@Qui@AO (figura 37 b) ainda é possível observar um certo nível de adesão e regularidade de partículas nas cristas da impressão digital, enquanto que para a MCM-41@AO houve uma adesão mínima de partículas dispersas sobre as cristas da impressão digital.

A maior eficiência de adesão nas superfícies de aço inoxidável, em comparação com o vidro, pode estar associada às suas diferentes propriedades químicas e estruturais. O vidro e o aço inoxidável são bastante estáveis quimicamente, mas nenhum deles é completamente inerte (AKERMAN, 2020; MELO, 2022). No entanto, é esperado que o aço inoxidável seja menos reativo devido à existência de camadas de óxidos protetoras e passivadoras em sua superfície. Além disso, o vidro, em geral, apresenta uma estrutura mais uniforme e quase que completamente lisa (AKERMAN, 2020), em

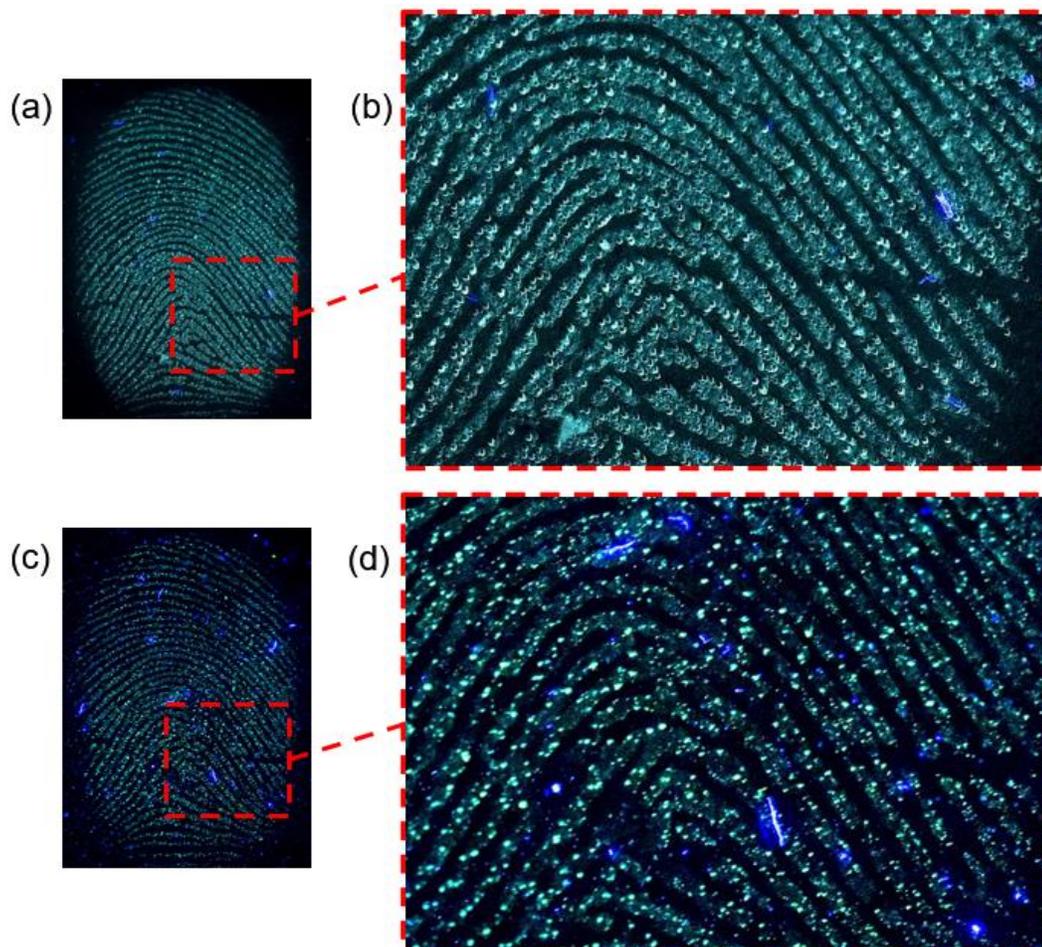
comparação ao aço inoxidável que mesmo quando polido pode apresentar rugosidade ou fissuras (BLANCO, 2014). A superfície menos reativa e mais irregular (menos lisa) do aço inoxidável possivelmente pode ajudar a proteger a integridade dos resíduos das impressões digitais por mais tempo, impedindo que os componentes se degradem ou se dispersem tão rapidamente quanto nas superfícies de vidro.

**Figura 36.** Fotografias de alta resolução das IDLs envelhecidas 60 dias sob superfície de aço inoxidável e reveladas com (a) MCM-41@Qui@AO e (c) MCM-41@AO; com seções das imagens ampliadas em (b) e (d), respectivamente, evidenciando a diferença entre esses materiais em relação a eficiência de adesão das partículas sobre as cristas da impressão digital.



**Fonte:** Elaboração própria.

**Figura 37.** Fotografias de alta resolução das IDLs envelhecidas 60 dias sob superfície de lâminas de vidro e reveladas com (a) MCM-41@Qui@AO e (c) MCM-41@AO; com seções das imagens ampliadas em (b) e (d), respectivamente, evidenciando a diferença entre esses materiais em relação a eficiência de adesão das partículas sobre as cristas da impressão digital.

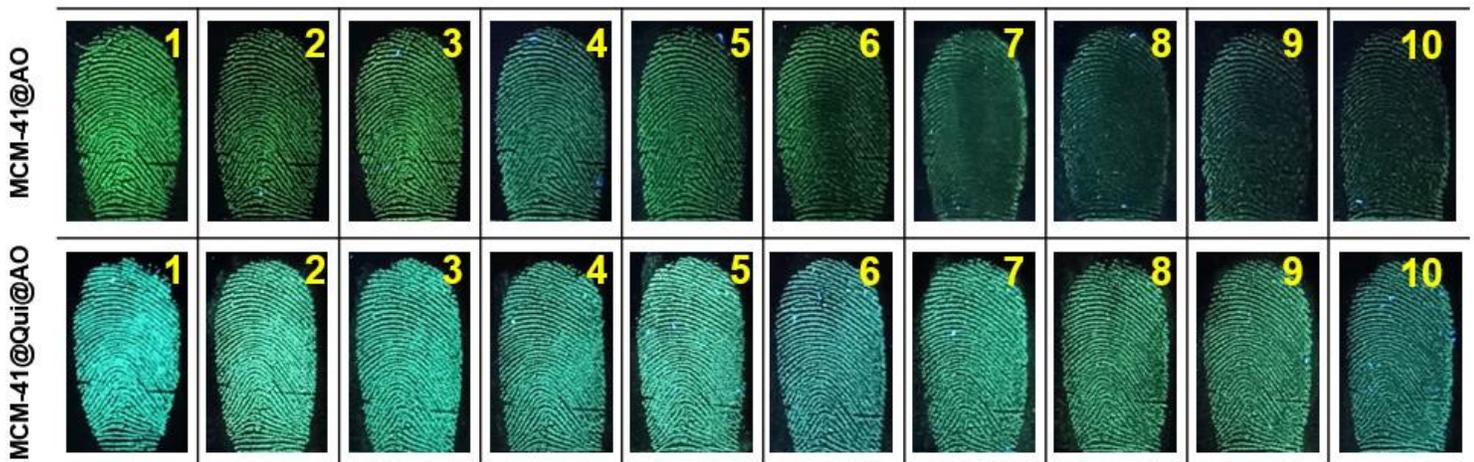


**Fonte:** Elaboração própria.

#### 5.2.4 Análise do efeito da depleção em série da impressão digital

Além do estudo do envelhecimento, uma outra forma de avaliar a sensibilidade de um novo método é através das séries de depleção da impressão. Elas são uma ferramenta importante e comumente usadas em pesquisas forenses para demonstrar a eficácia de uma técnica na revelação de impressões digitais com concentrações menores de resíduos (CHADWICK, et al., 2018). As figuras 38 e 39 apresentam as séries de depleção obtidas, usando os diferentes pós, sob as superfícies de aço inoxidável e vidro, respectivamente. Após a primeira deposição, outras 9 subsequentes deposições são efetuadas sem que haja reposição de resíduos, de forma a se obter impressões digitais latentes com cada vez menores quantidades dos componentes da impressão digital.

**Figura 38.** Série de depleção com dez revelações consecutivas de impressões digitais depositadas sob superfícies de aço inoxidável e reveladas com os diferentes pós sob a incidência de luz UV de 365 nm.

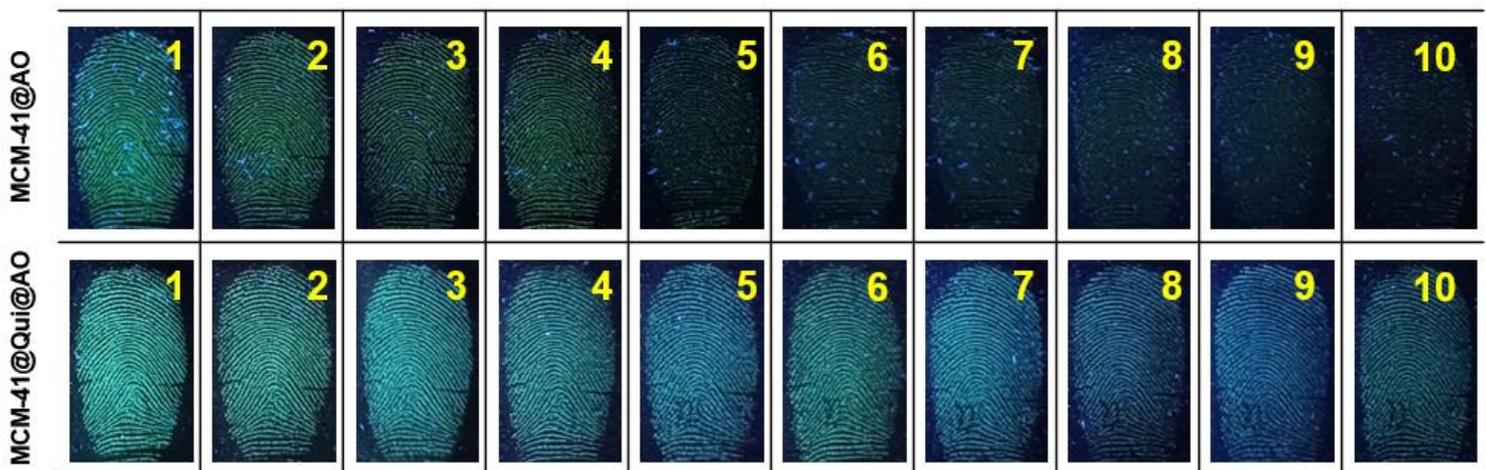


**Fonte:** Elaboração própria.

Os resultados da figura 38 demonstram que a MCM-41@Qui@AO foi efetiva em revelar as impressões digitais em toda a série avaliada. Apesar da diminuição na qualidade, mesmo na décima revelação, foi possível obter uma imagem com razoável contraste e clareza das cristas da impressão digital. A MCM-41@AO, por outro lado,

apresentou boa consistência e qualidade apenas para as imagens reveladas até a sexta sequência. A partir da sétima deposição, a diminuição no contraste e clareza das imagens reveladas é muito significativa e há uma perda acentuada dos detalhes das cristas das impressões digitais.

**Figura 39.** Série de depleção com dez revelações consecutivas de impressões digitais depositadas sob superfícies de vidro e reveladas com os diferentes pós sob a incidência de luz UV de 365 nm.



**Fonte:** Elaboração própria.

Os resultados da série de depleção nas superfícies de vidro (fig.39) foram similares aos observados para as superfícies de aço inoxidável. Como esperado, todas as impressões digitais reveladas com a MCM-41@Qui@AO exibiram luminosidade e clareza das cristas de forma apreciável até mesmo na décima revelação, onde a concentração de resíduos da impressão digital é a menor da série. Para as revelações usando MCM-41@AO, novamente, foi observado apenas uma consistência inicial, onde a qualidade foi mantida somente até a quarta revelação.

Os excelentes resultados dessa análise com relação às imagens reveladas com MCM-41@Qui@AO, demonstraram a alta sensibilidade desse material, sugerindo uma boa capacidade de adesão e interação com os componentes presentes na impressão digital, mesmo com quantidades mínimas de resíduo.

### 5.2.5 Avaliação da reprodutibilidade do método usando a escala UK Home Office

Um total de 90 impressões digitais reveladas nas diversas condições analisadas nesse trabalho (diferentes substratos e doadores, impressões digitais envelhecidas e com concentrações mínimas de resíduos) foi submetida a análise de três avaliadores independentes, que analisaram e pontuaram as imagens reveladas de acordo com a qualidade e quantidade de detalhes de cristas observáveis, seguindo o recomendado por Sears e colaboradores 2012, usando a escala de classificação UK Home Office (tab. 4) conforme previamente descrito na seção 4.4.6 deste trabalho. O total de revelações foi dividido entre aquelas reveladas com as NPs de MCM-41@AO e as reveladas com as NPs de MCM-41@Qui@AO, de forma a avaliar a eficiência e a reprodutibilidade do método usando os diferentes pós na revelação das impressões digitais. A média das análises dos avaliadores foi utilizada para a descrição dos resultados, que foram divididos entre as revelações classificadas com nota 1 – 2, revelações não identificáveis, e com nota 3 – 4, revelações identificáveis. Nenhuma das revelações foram classificadas com nota 0 (ausência de revelação). Os resultados obtidos em valores percentuais encontram-se descritos na tabela 8.

**Tabela 8.** Médias percentuais das revelações classificadas com notas 1 – 2 (não identificáveis) e 3 – 4 (identificáveis), para os diferentes pós, conforme escala de classificação UK Home Office.

<b>Agente Revelador</b>	<b>Classificação</b>	<b>Média (%)</b>
MCM-41@AO	1 – 2	26,66
	3 – 4	73,34
MCM-41@Qui@AO	1 – 2	2,22
	3 – 4	97,78

**Fonte:** Elaboração própria.

O caráter lipofílico de novos agentes reveladores tem sido explorado e destacado como fator determinante para o aprimoramento de impressões digitais latentes usando o método do pó. Porém, a maioria das pesquisas tendem a não focar na determinação do quanto este fator influência na qualidade das revelações e na eficiência e sensibilidade do método proposto. Os resultados aqui obtidos e descritos na tabela 8, embora sejam preliminares em termos de quantidade amostral, apontam para um elevado aumento na performance das nanopartículas de sílica fluorescentes quando funcionalizadas com quitosana. O maior caráter lipofílico desse material resultou em uma alta eficiência de revelação onde, em média, 97,78% das impressões digitais reveladas foram classificadas como identificáveis (notas 3 – 4), em comparação com o resultado obtido ao se utilizar MCM-41@AO, onde uma quantidade significativamente menor das revelações foi classificada como identificáveis (73,34%).

Um ponto importante a ser destacado é o fato de que até mesmo as últimas revelações nas séries de depleção da impressão digital, em ambas as superfícies de aço inoxidável e vidro (figs. 38 e 39), foram classificadas com notas 3 – 4 quando reveladas com MCM-41@Qui@AO. Enquanto que para a MCM-41@AO, apenas as revelações iniciais nas séries foram classificadas como passíveis de identificação. Além disso, as impressões digitais com 60 dias de envelhecimento, em ambas as superfícies (figs. 34 e 35), também obtiveram notas 3 – 4 quando reveladas com MCM-41@Qui@AO, enquanto que para a MCM-41@AO esse resultado só foi obtido para a impressão digital envelhecida 60 dias na superfície de aço inoxidável. De modo geral, esses resultados confirmam o elevado aumento na sensibilidade do método devido ao maior caráter lipofílico das nanopartículas.

Para avaliar o efeito dos substratos sobre a qualidade e grau de recuperação das impressões digitais reveladas com os diferentes pós, o total de impressões digitais também foi dividido entre as revelações sobre superfície de aço inoxidável e as revelações sobre superfície de vidro. Os resultados dessa análise encontram-se descritos na tabela 9.

**Tabela 9.** Médias percentuais das revelações divididas por substrato e agente revelador, classificadas com notas 1 – 2 (não identificáveis) e 3 – 4 (identificáveis), conforme escala de classificação UK Home Office.

Substrato	Agente Revelador	Classificação	Média (%)
Aço inoxidável	MCM-41@AO	1 – 2	16
		3 – 4	84
	MCM-41@Qui@AO	1 – 2	0
		3 – 4	100
Vidro	MCM-41@AO	1 – 2	37,5
		3 – 4	62,5
	MCM-41@Qui@AO	1 – 2	5
		3 – 4	95

**Fonte:** Elaboração própria.

A partir dos dados da tabela 9, pode ser verificado que nenhuma influência significativa do efeito dos substratos na detecção das impressões digitais foi encontrada para as revelações usando MCM-41@Qui@AO, que obtiveram 100% e 95% de notas 3 – 4 nas superfícies de aço inoxidável e vidro, respectivamente. Esses resultados demonstram que a qualidade das revelações usando MCM-41@Qui@AO não foi dependente das superfícies avaliadas. O que não foi o caso para as revelações usando MCM-41@AO, que obtiveram 84% e 62,5% de notas 3 – 4 para as revelações em superfície de aço inoxidável e vidro, respectivamente; demonstrando que, ao contrário da MCM-41@Qui@AO, a qualidade das imagens reveladas com esse pó sofreu uma forte influência do efeito dos substratos. A elevada eficiência da MCM-41@Qui@AO, independentemente da superfície, sugere que sua alta afinidade pelos componentes lipídicos dos resíduos das impressões digitais sebáceas foi capaz de se sobrepor aos possíveis efeitos limitantes das superfícies.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o impacto do aumento da lipofilicidade em nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com quitosana e com auramina O, focando na eficiência e sensibilidade dessas nanopartículas na revelação de impressões digitais latentes. As NPs de MCM-41@Qui@AO (maior caráter lipofílico) e de MCM-41@AO (menor caráter lipofílico) foram investigadas de forma comparativa, por meio do método do pó, na revelação de impressões digitais latentes em uma variedade de cenários (diferentes substratos, doadores, impressões digitais envelhecidas e com concentração mínima de resíduos). Os resultados obtidos demonstraram a superioridade das nanopartículas de MCM-41@Qui@AO em revelar imagens de impressões digitais com maior brilho, contraste e clareza das cristas, em comparação com as NPs de MCM-41@AO. Também foi demonstrado que as NPs de MCM-41@Qui@AO foram mais eficientes em mitigar os efeitos relacionados à intervariabilidade de doadores e aos diferentes substratos (aço inoxidável e vidro), revelando impressões digitais com qualidade geral aprimorada independentemente do doador e do substrato avaliados. Resultados bastante consistentes usando esse pó também foram obtidos ao se avaliar o efeito do envelhecimento e de concentrações baixas de resíduos, onde até mesmo impressões digitais envelhecidas 60 dias e as últimas revelações nas séries de depleção das impressões digitais foram obtidas com razoável contraste e clareza das cristas, revelando a alta sensibilidade desse material, que foi atribuída às fortes interações lipofílicas entre a quitosana incorporada na matriz da sílica e os componentes lipídicos da impressão digital. A eficiência, sensibilidade e reprodutibilidade dos métodos utilizando os diferentes pós foram avaliadas pela escala UK Home Office, onde as imagens reveladas com MCM-41@Qui@AO receberam notas 3 – 4 em 97,78% dos casos, comparadas a 73,34% para as imagens reveladas com MCM-41@AO. Esses resultados destacam a importância da lipofilicidade como fator crucial para o desenvolvimento de métodos eficazes na revelação de impressões digitais.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi observado que os pós de MCM-41@AO e MCM-41@Qui@AO, assim como as revelações das impressões digitais usando esses pós, emitiram fluorescência no verde ou azul-verde quando excitadas com luz UV de 365 nm. No entanto, os ensaios de fotoluminescência exibiram um alto deslocamento para a região do azul para ambos os pós dispersos em solução etanólica. É conhecido que a auramina O sofre forte influência dos efeitos do ambiente em suas propriedades fotofísicas e essas variações observadas podem ser devido ao efeito solvatocrômico do solvente etanol. Ensaios futuros de fotoluminescência do estado sólido serão necessários para confirmar essas observações e para a obtenção de dados mais adequados.

Nesse estudo, não foram realizados ensaios de toxicidade. Contudo, nanohíbridos de MCM-41 e quitosana têm sido relatados na literatura como altamente biocompatíveis (KUANG, et al., 2021; ESMAEILI, et al., 2022). Além disso, também foi relatado que materiais obtidos pela incorporação de diferentes corantes fluorescentes em nanopartículas de sílica foram não tóxicos e biocompatíveis (BURNS, et al., 2006; ENRICH, 2008; HA, et al., 2009). Por essas razões, é esperado que os nanomateriais obtidos nesse trabalho sejam biocompatíveis e não tóxicos. Ainda, a proporção de auramina O nas nanopartículas sintetizadas é muito baixa (< 5%) e, desde que feito o uso adequado de equipamentos de proteção individual, o contato entre os profissionais forenses e esses agentes seria mínimo.

## PERSPECTIVAS

Esse trabalho é um estudo piloto, envolvendo investigações iniciais de prova de conceito de um novo método para revelação de impressões digitais latentes. Os resultados aqui obtidos são bastante positivos e evidenciaram o caráter promissor das nanopartículas de MCM-41@Qui@AO para revelação de impressões digitais em diferentes condições. Para as próximas etapas será necessário um estudo comparativo do desempenho do método proposto com métodos tradicionais estabelecidos, preferencialmente métodos que envolvam reveladores fluorescentes para a uma comparação mais direta.

Em estudos futuros, será crucial otimizar parâmetros como a proporção entre quitosana e auramina O na superfície da sílica, para entender melhor a influência dessa variável na qualidade das revelações. Além disso, será essencial avaliar a eficácia do novo método em condições mais realistas e com um corpo amostral maior.

## REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, W. M.; PHILLIPS, E.; PATONAY, G. Preparation of fluorescently labeled silica nanoparticles using an amino acid-catalyzed seeds regrowth technique: Application to latent fingerprints detection and hemocompatibility studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 801-811, 2018.
- AHMED, H.; GOMTE, S. S.; PRATHYUSHA, E.; PRABAKARAN, A.; AGRAWAL, M.; ALEXANDER, A. Biomedical applications of mesoporous silica nanoparticles as a drug delivery Carrier. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 76, p. 1-19, 2022.
- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro. **Unifal**, p. 1-37, MG, 2020.
- ALSOLMY, E.; ABDELWAHAB, W. M.; PATONAY, G. A comparative study of fluorescein isothiocyanate-encapsulated silica nanoparticles prepared in seven different routes for developing fingerprints on non porous surfaces. **Journal of Fluorescence**, v. 28, p. 1049-1058, 2018.
- ANSARI, A. A.; ALDAJANI, K. M.; ALHAZAA, A. N.; ALBRITHEN, H. A. Recent progress of fluorescent materials for fingermarks detection in forensic science and anti-counterfeiting. **Coordination Chemistry reviews**, v. 462, p. 1-40, 2022.
- ARSHAD, A.; FARRUKH, M. A.; ALI, S.; KHALEEQ-UR-RAHMAN, M.; TAHIR, M. A. Development of latent fingermarks on various surfaces using ZnO-SiO<sub>2</sub> nanopowder. **Journal of Forensic Sciences**, v. 60, n 5, p. 1182-1187, 2015.
- ASSIS, A. M. L.; COSTA, C. V.; ALVES, M. S.; MELO, J. C. S.; OLIVEIRA, V. R.; TONHOLO, J.; HILLMAN, A. R.; RIBEIRO, A. S. From nanomaterials to macromolecules: Innovative technologies for latent fingerprint development. **Wires Forensic Sci.**, v. 5, p. 1-34, 2022.
- BARROS, H. L.; STEFANI, V. Micro-structured fluorescent powders for detecting latent fingerprints on different types of surfaces. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 368, p. 137-146, 2019.
- BHATI, K.; TRIPATHY, D. B.; KUMARAVEL, V.; SUDHANI, H. P. K.; ALI, S.; CHOUDHARY, R.; SHUKLA, S. Sensitive fingerprint detection using biocompatible mesoporous silica nanoparticle coating on non-porous surfaces. **Coatings**, v. 13, n. 268, p. 1-12, 2023.
- BLANCO-DALMAU, L.; CARRASQUILLO-ALBERTY, H.; SILVA-PARRA, J. A study of nickel allergy. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 52, n. 1, p. 116-119, 2014.
- BUJDÁK, J. The effects of layered nanoparticles and their properties on the molecular aggregation of organic dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 35, p.108-133, 2018.

- BUMBRAH, G. S.; JANI, M.; BHAGAT, D. S.; DALAL, K.; KAUSHAL, A.; SADHANA, K.; SRIRAMULU, G.; DAS, A. Zinc oxide nanoparticles for detection of latent fingerprints on nonporous surfaces. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 1-9, 2022.
- BURNS, A.; OW, H.; WIESNER, U. Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards "Lab on a Particle" architectures for nanobiotechnology. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1028-1042, 2006.
- CADD, S.; ISLAM, M.; MANSON, P.; BLEAY, S. Fingerprint composition and aging: A literature review. **Science and Justice**, v. 55, p. 239-238, 2015.
- CAPPELLI, R.; MAIO, D.; RATHA, N. (edit.); BOLLE, R. (edit.). The state of the art in fingerprint classification. **Automatic Fingerprint Recognition Systems**. Springer, New York, EUA, 2003.
- CARVALHO, G. C.; SÁBIO, R. M.; RIBEIRO, T. C.; MONTEIRO, A. S.; PEREIRA, D. V.; RIBEIRO, S. J. L.; CHORILLI, M. Highlights in mesoporous silica nanoparticles as a multifunctional controlled drug delivery nanopatform for infectious diseases treatment. **Pharm Res.**, v. 37, p. 191-221, 2020.
- CARVALHO, G. C.; MARENA, G. D.; KARNOPP, J. C. F.; JORGE, J.; SÁBIO, R. M.; MARTINES, M. A. U.; BAUAB, T. M.; CHORILLI, M. Cetyltrimethylammonium bromide in the synthesis of mesoporous silica nanoparticles: General aspects and in vitro toxicity. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 1-14; 2022.
- CARVALHO, M. M. C. E. **Síntese de um novo material adsorvente a base a base de bagaço de cana-de-açúcar para remoção de íons de metais pesados e corantes têxteis de soluções aquosas**. 2017. 243 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2017.
- CETLI, E.; OZKOCAK, V.; TATAR, D. The role of silica nanoparticle in fingerprint visualisation studies. **Aksaray University Journal of Science and Engineering**, v. 6, n 1, p. 27-41, 2022.
- CHADWICK, S.; MORET, S.; JAJASHANKA, N.; LENNARD, C.; SPINDLER, X.; ROUX, C. Investigation of some of the factores influencing fingerprint detection. **Forensic Science International**, v. 289, p. 381-389, 2018.
- CHAMPOD, C.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. Fingerprints and other ridge skin impressions. **CRC Press: International Forensic Science and Investigation Series**, Boca Raton, New York, 2004.
- CHEN, H.; MA, R.; ZHANG, M. Recent progress in visualization and analysis of fingerprint level 3 features. **ChemistryOpen**, v. 11, p. 1-19, 2022.
- CHU, H.; YANG, L.; YU, L.; KIM, J.; ZHOU, J.; LI, M.; KIM, J. S. Fluorescent probes in public health and public safety. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 449, p. 1-26, 2021.
- COLE, S. A.; RATHA, N. (edit.); BOLLE, R. (edit.). History of fingerprint pattern Recognition. **Automatic Fingerprint Recognition Systems**. Springer, New York, EUA, 2003.

COSTA, C. V.; ASSIS, A. M. L.; FREITAS, J. D.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. 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**, v. 1, p. 1-8, 2020.

COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A.; SANTOS, D. O.; MANO, J. F.; ROMÃO, L. P. C.; PARANHOS, C. M. Recent progress in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 1-21, 2020.

CRISPINO, F.; HOUCK, M. M. (edit.). Principles of forensic science. **Forensic Fingerprints**: Advanced forensic science series. Academic Press, 208 f., London, UK, 2016.

DARE, E. O.; VENDRELL-CRIADO, V.; JIMÉNEZ, M. C.; PÉREZ-RUIZ, R.; DÍAZ, D. D. Highly efficient latent fingerprint detection by eight-dansyl-functionalized octasilsesquioxane nanohybrids. **Dyes and Pigments**, v. 184, p. 1-7, 2021.

DASH, M.; CHIPELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIPELLINI, E. Chitosan-a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 981-1014, 2011.

DIVYA, V.; AGRAWAL, B.; SRIVASTAV, A.; BHATT, P.; BHOWMIK, S.; AGRAWAL, Y. K.; MAITY, P. Fluorescent amphiphilic silica nanopowder for developing latent fingerprints. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 1, p. 1-14, 2018.

DUEIK, I. M. A.; MORRIS, G. A. Latent fingerprint enhancement using tripolyphosphate-chitosan microparticles. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, p. 1-4, 2013.

ENRICH, F. Luminescent amino-functionalized or erbium-doped silica spheres for biological applications. **Ann. N. Y. Acad. Sci.** v. 1130, p. 262-266, 2008.

ESMAEILI, Y.; KHAVANI, M.; BIGHAM, A.; SANATI, A.; BIDRAM, E.; SHARIATI, L.; ZARRABI, A.; JOLFAIE, N. A.; RAFIENIA, M. Mesoporous silica@chitosan@gold nanoparticles as "on/off" optical biosensor and pH-sensitive theranostic platform against cancer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 202, p. 241-255, 2022.

FENG, W.; NIE, W.; HE, C.; ZHOU, X.; CHEN, C.; QIU, K.; WANG, W.; YIN, Z. Effect of pH-responsive alginate/chitosan multilayers coating on delivery efficiency, cellular uptake and biodistribution of mesoporous silica nanoparticles based nanocarriers. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, p. 8447-8460, 2014.

FERNANDES, D.; KRYSMANN, M. J.; KELARAKIS, A. Carbogenically coated silica nanoparticles and their forensic applications. **Chem. Commun.**, v. 52, p. 8294-8296, 2016.

FERNANDÉZ, V. M. C. Análisis de imágenes de microscopía con ImageJ & Fiji. **Instituto de biomedicina y Biotecnología de Cantabria**, p. 61-64, 2017.

FERREIRA, A. U. C. **Estudo das interações entre o corante catiônico auramina O e partículas de argila em suspensão aquosa**. 2015. 153 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2017.

FIDELIS, R. A. **Adsorção dos corantes auramina-O e Safranina-T em bagaço de cana carboxilado**: Estudos em sistemas mono- e bicomponente em batelada. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2017.

FIORI, A. P. S. M.; GABIRABA, V. P.; PRAXEDES, A. P. P.; NUNES, M. R. S.; BALLIANO, T. L.; SILVA, R. C.; TONHOLO, J. RIBEIRO, A. S. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.

FRANK, L. A.; ONZI, G. R.; MORAWSKI, A. S.; POHLMANN, A. R.; GUTERRES, S. S.; CONTRI, R. V. Chitosan as a coating material for nanoparticles intended for biomedical applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 147, p. 104459-104473, 2020.

GAN, Q.; ZHU, J.; YUAN, Y.; LIU, H.; QIAN, J.; LI, Y.; LIU, C. A dual-delivery system of pH-responsive chitosan-functionalized mesoporous silica nanoparticles bearing BMP-2 and dexamethasone for enhanced bone regeneration. **J. Mater. Chem. B**, v. 3(10), p. 2015-2232, 2015.

GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review. **Forensic Science International**, v. 223, p. 10-24, 2012.

GLOVER, J. D.; SUDDERICK, Z. R.; SHIH, B. B.-J.; BATHO-SAMBLAS, C.; CHARLTON, L.; KRAUSE, A. L.; ANDERSON, C.; RIDDELL, J.; BALIC, A.; LI, J.; KLIKA, V.; WOOLLEY, T. E.; GAFFNEY, E. A.; CORSINOTTI, A.; ANDERSON, R. A.; JOHNSTON, L. J.; BROWN, S. J.; WANG, S.; CHEN, Y.; CRICHTON, M. L.; HEADON, D. J. The developmental basis of fingerprint pattern formation and variation. **Cell**, v. 186, p. 940-956, 2023.

GRUN, M.; LAUER, I.; UNGER, K. K. The Synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. **Adv. Mater.**, v.9, n 3, p. 254-257, 1997.

GUIEU, S. Intensificação e alteração espectral da fluorescência de moléculas orgânicas por agregação ou por complexação. **Química**, v. 42, n. 149, p. 906-102, 2018.

GUNER, D.; SENER, B. B.; BAYRAÇ, C. Label free detection of auramine O by G-quadruplex-based fluorescent turn-on strategy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 267, p. 120532-120542, 2022.

GUPTA, J.; QUADROS, M.; MOMIM, M. Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis and multifaceted functionalization for controlled drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, V.81, 1-27, 2023.

HA, S.-W.; CAMALIER, C. E.; BECK, G. R., Jr.; LEE, J.-K. New method to prepare very stable and biocompatible fluorescent silica nanoparticles. **Chem. Commun.**, p. 2881-2883, 2009.

HAMILTON, I.; HOUCK, M. M. (edit.). Fingerprints. **Forensic Fingerprints**: Advanced forensic science series. Academic Press, 208 f., London, UK, 2016.

- HEIDARI, F.; JAFARI, S. M.; ZIAIFAR, A. M.; ANTON, N. Surface modification of silica nanoparticles by chitosan for stabilization of water-in-oil pickering emulsions. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 6, p. 100381-100391, 2023.
- HEJJAJI, E. M. A.; SMITH, A. M.; MORRIS, G. A. The potential of chitosan-tripolyphosphate microparticles in the visualisation of latent fingerprints. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 290-298, 2017.
- HOU, X.; SONG, Y.; ZHOU, H.; GUO, L.; LI, G.; TAO, Q. Chitosan coated fluorescent mesoporous silica for the sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 282, p. 1-10, 2022.
- IFRG, International Fingerprint Research Group. International Fingerprint Research Group guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques. IFRG Research Guidelines. **Journal of Forensic Identification**, v. 64, n. 2, p. 174-200, 2014.
- IRAJI, S.; GANJI, F. RASHIDI, L. Surface modified mesoporous silica nanoparticles as sustained-release gallic acid nano-carriers. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 47, p. 468-476, 2018.
- ISLAM, N. U.; AHMED, K. F.; SUGUNAN, A.; DUTTA, J. Forensic fingerprint enhancement using bioadhesive chitosan and gold nanoparticles. **2nd IEEE – International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems**, January 16 – 19, 2007, Bangkok, Thailand, 2007.
- JAIN, A. K.; FENG, J.; NANDAKUMAR, K. Biometrics: Fingerprint Matching. **IEEE Computer Society**, v. 1, p. 36-44, 2010.
- JENIE, S. N. A.; KRISMASTUTI, F. S. H.; NINGRUM, Y. P.; KRISTIANI, A.; YUNIATI, M. D.; ASTUTI, W.; PETRUS, H. T. B. M. Geothermal silica-based fluorescent nanoparticles for the visualization of latent fingerprints. **Mater. Express**, v. 10, p. 258-266, 2020.
- KAUSHAL, N.; KAUSHAL, P. Human identification and fingerprints: A review. **J Biomet Biostat**, v. 2, ed. 4, p. 1-5, 2011.
- KIET, L. T.; VINH, H. N.; DUUY, N. T.; DAT, H. T.; HOA, L. T.; THAI, V. H.; GIANG, V. H.; HUNG, N. Q.; HAI, C. V. Structural identification and quantitation of auramine O in foods. (Tec. Art.). **HCMC**: Center of Analytical Services and Experimentation, p. 1-6, 2015.
- KIM, Y-J.; JUNG, H-S.; LIM, J.; RYU, S-J.; LEE, J-K. Rapid imaging of latent fingerprints using biocompatible fluorescent silica nanoparticles. **Langmuir**, v. 32, p. 8077-8083, 2016.
- KONG, C. P. Y.; SUHAIMI, N. A. A.; SHAHRI, N. N.M.; LIM, J-W.; NUR, M.; HOBLEY, J.; USMAN, A. Auramine O UV photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a heterogeneous aqueous solution. **Catalysts**, v. 12, ed. 975, p. 1-15, 2022.
- KUANG, Y.; ZHAI, J.; XIAO, Q.; ZHAO, S.; LI, C. Polysaccharide/mesoporous silica nanoparticle-based drug delivery systems: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 457-473, 2021.

KUCKEN, M.; NEWELL, A. C. Fingerprint formation. **Journal of Theoretical Biology**, v. 235, p. 71-83, 2005.

LANAHAN, M.; YODA, M. Quantitative evaluation of latent fingermarks with novel enhancement and illumination. **Science and Justice**, v. 61, p. 635-648, 2021.

MARTÍNEZ-EDO, G.; BALMORI, A.; PONTÓN, I.; RIO, A. M.; SÁNCHEZ-GARCIA, D. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 617, p. 1-62, 2018.

MELO, J. C. S. **Estudo da corrosão em superfícies metálicas eletrodepositadas com polímeros condutores para revelação de impressões digitais latentes**. 2022. 184 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

MELO, J. C. S.; SILVA, A. A.; RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. Materiais inovadores aplicados a revelação de impressões digitais latentes: uma prospecção tecnológica no contexto mundial das ciências forenses. **Cadernos de Prospecção**: Edição Prospect, v. 16, n. 4, p. 1075-1092, 2023.

MILASINOVIC, N. Polymers in criminalistics: latent fingerprint detection and enhancement – from idea to practical applications. **Journal of Criminalistics and Law**, p. 132-148, 2016.

MÁS-MONTOYA, M.; JANSSEN, R. A. J. The effect of H- and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene-pyridine-DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells. **Adv. Funct. Mater**, v. 27, p. 1-12, 2017.

MOBARAKI, A.; HOSSEINZADEH, Z.; YAVARI, I. Lipophilic magnetic nanocomposite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Me for efficient visualization of latent fingerprints on various surfaces. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, p. 1601-1610, 2019.

MORADPOUR, N.; SEDAGHAT, S.; AZAR, P. A.; BEHZAD, K. Synthesis of chitosan and amine functionalized MCM-41 nanocomposite for the removal of acetylsalicylic acid from water using central composite design. **Appl. Organomet. Chemistry**, p. 1-14, 2021.

MORET, S.; BÉCUE, A.; CHAMPOD, C. Functionalised silicon oxide nanoparticles for fingerprint detection. **Forensic Science International**, v. 259, p. 10-18, 2016.

NAIR, A.; CHANDRASHEKHAR, R. H.; DAY, C. M.; GARG, S.; NAYAK, Y.; SHENOY, P. A.; NAYAK, U. Y. Polymeric functionalization of mesoporous silica nanoparticles: biomedical insights. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 660, p. 124314-124351, 2024.

NARAYAN, R.; NAYAK, U. Y.; RAICHUR, A. M.; GARG, S. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 118, p. 1-49, 2018.

NASAB, N. A.; KUMLEH, H. H.; BEYGZADEH, M.; TEIMOURIAN, S.; KAZEMZAD, M. Delivery of curcumin by a pH-responsive chitosan mesoporous silica nanoparticles for cancer treatment. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**, v. 46, p. 75-81, 2017.

NASCIMENTO, T. G.; NASCIMENTO, N. M.; RIBEIRO, A. S.; ALMEIDA, C. P.; SANTOS, J. I. Z.; BÁSILIO-JÚNIOR, I. D.; CALHEIROS-SILVA, F. G.; LIRA, G. M.; ESCODRO, P. B.; PORTO, I. C. C. M.; SILVA, V. A.; DORNELAS, C. B.; SOUSA, J. S.; FREITAS, J. D. Preparation and characterization of chitosanates loaded with brazilian red propolis extract. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 7837-7848, 2021.

NURANI, L. H.; EDITYANINGRUM, C. A.; GUNTARTI, A.; AHDA, M.; LESTARI, A. D.; MARTONO, S.; ROHMAN, A. Simultaneous determination of tartrazine and auramine O using FT-IR spectroscopy and partial least square. **Food Research**, v. 8(1), p. 28-33, 2014.

OLIVEIRA, L. F. A. M.; SILVA, L. V. A. T.; NASCIMENTO, T. G.; ALMEIDA, L. M.; CALUMBY, R. J. N.; NUNES, A. M.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; FONSECA, E. J. S. Antioxidante and antimicrobial activity of red propolis embedded mesoporous silica nanoparticles. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 46, n. 7, p. 1199-1208, 2020.

OLIVEIRA, L. F. A. M.; SILVA, L. V. A. T.; SONSIN, A. F.; ALVES, M. S.; COSTA, C. V.; MELO, J. C. S.; ROSS, N.; WADY, P. T.; ZINN, T.; NASCIMENTO, T. G.; FONSECA, E. J. S.; ASSIS, A. M. L.; HILLMAN, A. R.; RIBEIRO, A. S. Dansyl fluorophore functionalized hierarchically structured mesoporous silica nanoparticles as novel latent fingerprint development agents. **RSC Advances**, v. 14, p. 22504-22512, 2024.

PENG, D.; LIU, X.; HUANG, M.; WANG, D.; LIU, R. A novel monodisperse SiO<sub>2</sub>@C-dot for the rapid and facile identification of latent fingerprints using self-quenching resistant solid-state fluorescence. **Danton Trans.**, v. 47, p. 5823-5830, 2018.

PEREIRA, R. V.; GEHLEN, M. H. Picosecond fluorescence dynamics of auramine with a long aliphatic chain. **Chemical Physics Letters**, v. 417, p. 425-429, 2006.

PRABAKARAN, E.; PILLAY, K. Nanomaterials for latent fingerprint detection: a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1856-1885, 2021.

PRASAD, V.; PRASAD, L.; LUKOSE, S.; AGARWAL, P. Latent fingerprint development by using silver nitrate – A comparative study. **Journal of Forensic Sciences**, v. 66, p. 1065-1074, 2021.

PRAXEDES, A. P. P.; SILVA, A. J. C.; SILVA, R. C.; LIMA, R. P. A.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S.; OLIVEIRA, I. N. Effects of UV irradiation on the wettability of chitosan films containing dansyl derivatives. **Journal of colloid and Interface science**, v. 376, p. 255-261, 2012.

PRAXEDES, A. P. P.; WEBLER, G. D.; SOUZA, S. T.; RIBEIRO, A. S.; FONSECA, E. J. S. Non-monotonic wetting behaviour of chitosan films induced by silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 25-31, 2016.

RAJAN, R.; ZAKARIA, Y.; SHAMSUDDIN, S.; HASSAN, N. F. N. Robust synthesis of mono-dispersed spherical silica nanoparticle from rice husk for high definition latent fingerprint development. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 8119-8132, 2020.

RAWTANI, D.; THARMAVARAM, M.; PANDEY, G.; HUSSAIN, C. M. Functionalized nanomaterial for forensic sample analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, p. 1-9, 2019.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 242-249, 2003.

SEARS, V. G.; BLEAY, S. M.; BANDEY, H. L.; BOWMAN, V. J. A methodology for finger mark research. **Science and Justice**, v. 52, p. 145-160, 2012.

SEBASTIANY, A. P.; PIZZATO, M. C.; DEL PINO, J. C.; SALGADO, T. D. M. A utilização da ciência forense e da investigação criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educación Química**, v. 24, p. 49-56, 2013.

SHAHBAZI, S.; BECKER, T.; JIA, G.; LEWIS, S. W. Luminescent nanostructures for the detection of latent fingerprints: A review. **Wires Forensic Sci.**, p. 1-32, 2021.

SHAMIM, S.; HORNYAK, G. L.; CRESPIY, D.; KYAW, H.; BORA, T. Morphology and visible photoluminescence modulation in dye-free mesoporous silica nanoparticles using a simple calcination step. **Materials Research Bulletin**, v. 152, p. 1-9, 2022.

SHARMA, K. K.; NAGARAJU, P.; MOHANTY, M. E.; BAGGI, T. R. R.; RAO, V. J. Latent fingerprint development using a novel phenanthro imidazole derivative. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 351, p. 253-260, 2018.

SILVA, R. C.; SARMENTO, M. V.; NOGUEIRA, F. A. R.; TONHOLO, J.; MORTIMER, R. J.; FAEZ, R.; RIBEIRO, A. S. Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organically modified clay. **RSC Adv.**, v. 4, p. 149-157, 2014.

STUART, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. ANTS – Analytical Techniques in the Sciences. **Jonh Wiley and Sons Ltd**, p. 71-135, 2004.

TELLA, J. O.; ADEKOYA, J. A.; AJANAKU, K. O. Mesoporous silica nanocarriers as drug delivery systems for anti-tubercular agents: A review. **R. Soc. Open Sci.**, v. 9, p. 1-26, 2022.

TIAN, R.; YU, Q.; MEI, L-J.; ZHU, F-Y.; QIN, Q.; MA, R.; WANG, Y-L.; LI, C.; ZHU, M-Q. Single-molecule multi-targeted fluorescent imaging for latent fingerprints based on aggregation-induced emission. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 396, p. 134634-134644, 2023.

VADIVEL, R.; NIRMALA, M.; ANBUKUMARAN, K. Commonly available, everyday materials as non-conventional powders for the visualization of latent fingerprints. **Forensic Chemistry**, v. 24, p. 1-18, 2021.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHIMITT, C. C. Photophysics of auramine O adsorbed on solid clays. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 209-213, 2015.

VENZKE, D.; POLETTI, T.; ROSA, B. N.; BERNEIRA, L. M.; LIMA, N. P. K.; OLIVEIRA, T. F.; CARREÑO, N. L. V.; MARIOTTI, K. C.; DUARTE, L. S.; NOBRE, S. M.; PEREIRA, C. M. P. Preparation of fluorescent bisamides: A new class of fingermarks developers. **Chemical Data Collections**, v. 33, p. 1-10, 2021.

WANG, W.; XING, J.; GE, Z. Evaluation of Nile Red-loaded mesoporous silica nanoparticles for developing water-soaked fingerprints on thermal paper. **J Forensic Sci: Paper Criminalistics**, v. 64, n. 3, p. 717-727, 2019.

WU, S-H.; MOU, C-Y.; LIN, H-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 3862-3875, 2013.

YANAT, M.; SCHROEN, K. Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging. **Reactive and Functional Polymers**, v. 161, p. 104849-104861, 2021.

YUAN, C.; WANG, M.; LI, M. Design and synthesis of silica- and silicate-based materials, and their application in the development and analysis of latent fingerprints. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 167, p. 1-17, 2023.

ZHANG, H.; YOU, J.; NIE, C.; WANG, J.; DONG, X.; GUAN, R.; CAO, D.; CHEN, Q. Non-conjugated organosilicone fluorescent nanoparticles for latent fingerprint detection. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 1-6, 2019.

ZHANG, M.; OU, Y.; DU, X.; LI, X.; HUANG, H.; WEN, Y.; ZHANG, X. Systematic study of dye loaded small mesoporous silica nanoparticles for detecting latent fingerprints on various substrates. **J Porous Mater**, v. 24, p. 13-20, 2017.