



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

WANESSA MOURA GALVÃO SOARES GOMES

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE
METÁLICA A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - PPGQB



WANESSA MOURA GALVÃO SOARES GOMES

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE
METÁLICA A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS**

Maceió – AL

2018

WANESSA MOURA GALVÃO SOARES GOMES

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE
METÁLICA A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de doutora em Química.

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

Maceió – AL

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

G633r Gomes, Wanessa Moura Galvão Soares.

Revelação de impressão digital latente em superfície metálica a partir da eletrodeposição de polímeros conjugados / Wanessa Moura Galvão Soares
Gomes. – 2018.

116 f. : Il. .

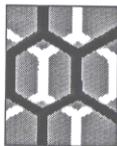
Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 104-116.

1. Impressão digital latente. 2. Superfície metálica. 3. Polímeros conjugados e corantes orgânicos. 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.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Wanessa Moura Galvão Soares Gomes** intitulada: **“REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM SUPERFÍCIES METÁLICAS A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 15 de março de 2018, às 08:30h, na sala de aulas do PPGQB.

COMISSÃO JULGADORA

Adriana Santos Ribeiro
Prof. Dr. Adriana Santos Ribeiro
UFAL/IQB/PPGQB (orientadora)

Dimas José da Paz Lima
Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima
UFAL/IQB/PPGQB (titular interno)

Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
Prof. Dr. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
UFAL/IQB/PPGQB (titular interno)

Iara Barros Valentim
Prof. Dr. Iara Barros Valentim
UFAL (titular externo)

Silvia Beatriz Beger Uchoa
Prof. Dr. Silvia Beatriz Beger Uchoa
UFAL/CTEC (titular externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao meu senhor e meu Deus, por sempre está ao lado em todos os momentos, dando força, discernimento e paciência, durante todos os obstáculos no decorrer desta tese.

Nossa Senhora por iluminar meus caminhos, intercedendo junto ao Pai com seu manto sagrado.

Ao meu querido São Bento!

Aos meus pais Agnaldo e Vanda pelo esforço em proporcionar meus estudos. De maneira especial a minha querida mãe que fez o possível e o impossível, para poder chegar até essa etapa de minha formação acadêmica MUITO OBRIGADA.

Ao meu esposo Emerson Lívio pelo amor, carinho, paciência e sempre acreditou em mim.

Ao meu filho Bento, que reflete a imagem do meu Senhor e meu Deus, que cada dia faz com que essa mãe tente ser uma pessoa melhor.

A tia do meu esposo Dona Eliane, por sempre está de coração aberto para ficar com o meu bebê, quando minha mãe não podia.... Muito obrigada!!!!

Ao meu irmão Agdo pelo apoio.

Á minha orientadora Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro pelo apoio, dedicação, paciência, seus valiosos ensinamentos, que nos impulsiona a aprender e a crescer como profissionais muito obrigada.

Aos professores: Camila Bragas, Carmem Zanta, Dimas José da Paz Lima, Iara Valentim e Silva Uchoa a pelos questionamentos, incentivo e apoio, durante a etapa final desse trabalho. Importantíssima contribuição intelectual para a concepção deste trabalho.

A minhas amigas de graduação mestrado e doutorado: Ana Julia, Andresa, Anny.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, em especial, Fred, Carol, Jadriane, Thaíssa, Mônica.

Ao grupo polímero, pelo companheirismo, pelas trocas de conhecimentos, experiências e por toda a ajuda que prestaram na realização deste trabalho, além de tornar essa jornada cada dia mais prazerosa.

A Cris por ajudar bastante na parte experimental, pelas inúmeras ligações. Muito obrigada Cris.

Aos meus amigos da família UFAL Angladis, Nereu (bisonho), Gledison (super), Rose Tatyane, Thayanne Dantas, que tornaram esses quase 10 anos maravilhoso ao lado de vocês....

A minha família pelo apoio e motivação. Em especial a minha prima Angélica Santana, que reservou um pouco do seu tempo para ler o meu trabalho.

A minhas amigas Thais Bezerra e Katyelle Ferreira, por fortalecer minha fé.

Aos professores, amigos e alunos do Instituto Federal de Alagoas, em especial as professores: Fred Nogueira, Flávia Bragas Serbim e Wilney Santos Werner.

Aos professores e amigos do Departamento de Química e Biotecnologia que contribuíram na minha formação acadêmica e profissional, em especial aos professores participantes desta banca, pelas oportunidades e ensinamentos passados durante o curso e pela oportunidade de apresentar este trabalho.

Técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia.

Saudades (negrinho)

Jeozadaque Vasconcelo!!!

Tudo que tenho....

Tudo que faço....

Não são méritos meus e sim graça do meu Senhor!!!!

Obrigada !!!

RESUMO

A análise de uma impressão digital é um dos métodos de identificação pessoal mais confiáveis. Na área forense a mesma pode ser utilizada para colocar um suspeito em uma cena de crime. Na maioria dos casos, as impressões digitais coletadas são latentes, ou seja, não visíveis e precisam ser reveladas. Existem diversas técnicas para revelar uma impressão digital latente, tais como a técnica do pó, do vapor de iodo, o uso da ninidrina, do cianoacrilato de etila, entre outras. Entretanto, em superfícies metálicas essas técnicas apresentam limitações, como a necessidade da coleta recente da amostra ou mesmo o uso de alguns reagentes tóxicos para sua revelação. Este trabalho explorou a utilização de polímeros conjugados, para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas. Os monômeros utilizados foram pirrol e 3,4 – etilenodioxitiofeno e a polimerização ocorreu sobre a superfície metálica na qual a impressão digital latente estava presente. A revelação da impressão digital é resultado do contraste entre a superfície metálica e as linhas presentes na impressão digital onde houve deposição do polímero devido à presença de suor sebáceo na superfície, que funciona como uma máscara isolante. Para classificar as impressões digitais reveladas, foi utilizada a teoria desenvolvida por Edmord Locard, que estabeleceu a regra de 12 pontos, se for coletado mais de 12 pontos a certeza é indiscutível dessa impressão digital. As impressões digitais reveladas neste trabalho apresentaram no mínimo 44 pontos determinantes. Além dos pontos revelados, observou-se nitidamente a região nuclear, a presença dos poros sudoríparos, sulcos interpapilares e as cristas papilares presentes na impressão digital revelada. Com objetivo de tornar o processo mais acessível, foram utilizados corantes orgânicos como dopantes do polipirrol, entre eles: índigo carmim, vermelho de metila e o alaranjado de metila. Dentre os corantes utilizados as impressões digitais latentes reveladas com o vermelho de metila foram os que apresentaram uma maior nitidez e um maior número de pontos coletados. Na literatura não existem trabalhos que utilizam corantes orgânicos para revelar impressão digital latente em superfícies.

Palavras – Chaves: Impressão digital latente, superfície metálica, polímeros conjugados e corantes orgânicos.

ABSTRACT

Fingerprint analysis is one of the most reliable methods of personal identification. In forensic area it can be used to place a suspect in a crime scene. In most cases, the collected fingerprints are latents, that is, they are not visible and need to be revealed. There are many techniques in order to reveal a latent fingerprint, such as powder technique, iodine vapour, ninhydrine, ethyl cyanoacrylate, among others. However, these techniques present limitations when applied in metallic surfaces, such as the need for recent sample collection or even though the use of some toxic reagents for their reveal. This work exploited the use of conjugated polymers to reveal latent fingerprints in metallic surfaces. It was used pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene as monomers, and the polymerization occurred onto the metallic surface in which the latent fingerprint was present. The fingerprint revelation is a result of the contrast between the metallic surface and the lines present in the fingerprint surface where there was polymer deposition due to the presence of sebaceous sweat in the surface that acts as an isolating mask. In order to classify the revealed fingerprints, it was used the theory developed by Edmord Locard, who stablished the 12 points rule. The fingerprints revealed in this work had at least 44 determining points. Besides the revealed points, it was clearly observed the nuclear region, the presence of sweat pores, interpapillary grooves and the papillary ridges present in the revealed fingerprint. Aiming to make this process more accessible, it was used organic dyes as polypyrrole dopant agents, such indigo carmine, methyl red and methyl orange. The fingerprints revealed using the organic dye methyl red were those that presented better contrast between the fingerprint and the metallic surface.

Keywords: Latent fingerprint, metallic surface, conjugated polymers and organic dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Sistema de linha de uma impressão digital	26
Figura 2-	Sistema de identificação de Vucetich	27
Figura 3-	Foto de uma impressão ampliada, permitindo observar os elementos de uma impressão digital	27
Figura 4-	Revelação da impressão digital latente com a técnica do pó	29
Figura 5-	Revelação da impressão digital latente com vapor de iodo	30
Figura 6-	Impressões digitais reveladas com solução de ninidrina em papel	31
Figura 7-	Mecanismo da reação de um aminoácido com a ninidrina para formação de um produto colorido	31
Figura 8-	Revelação de impressão digital latente com a técnica do cianoacrilato sem corante (a) e com corante fluorescente (b)	32
Figura 9-	Esquema do método eletroquímico utilizado para revelar impressão digital latente; a) superfície metálica, b) superfície metálica com a digital latente, c) processo de polimerização, d) deposição do polímero, e) impressão digital latente revelada	34
Figura 10-	Estrutura química dos polímeros conjugados mais conhecidos	36
Figura 11-	Algumas aplicações dos polímeros conjugados, os fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações	37
Figura 12-	Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/cátion-radical	39

Figura 13 -	Diagrama de energia eletrônico do polipirrol	41
Figura 14-	Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor pólaron e bipólaron	41
Figura 15-	Estrutura do monômero de EDOT	42
Figura 16-	Representação esquemática de um tensoativo	43
Figura 17 -	Estrutura do corante Índigo carmim	45
Figura 18 -	Estrutura do corante Vermelho de Metila	47
Figura 19 -	Estrutura do corante Alaranjado de Metila	48
Figura 20 -	Esquema da montagem da cela eletroquímica	57
Figura 21 -	Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressão digital latente, através da eletrodeposição do polipirrol	58
Figura 22 -	Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressões digitais latentes, através da eletrodeposição do polipirrol dopados com os corantes orgânicos, índico carmim, vermelho de metila e alaranjado de metila	58
Figura 23 -	Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressão digital latente, através da eletrodeposição do PEDOT	59
Figura 24-	Imagens da impressão digital latente logo após a deposição da mesma sobre a superfície metálica (a) a impressão digital latente após 15 dias a deposição (b).	61
Figura 25-	Voltamogramas cíclicos do filme de pirrol sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de 0,01 mol L⁻¹ de pirrol e 0,1 mol L⁻¹ LiClO₄ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	62

Figura 26 -	a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 548 \text{ mC}$), b) imagem da impressão digital revelada.	66
Figura 27 -	a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$, $Q = 693 \text{ mC}$ e o corante orgânico IC, b) imagem da impressão digital revelada.	68
Figura 28 -	a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$, $Q = 558 \text{ mC}$ e o corante orgânico VM, b) imagem da impressão digital revelada.	70
Figura 29 -	a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$, $Q = 558 \text{ mC}$ e o corante orgânico AM, b) imagem da impressão digital revelada.	71
Figura 30-	Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com polipirrol dopado com índigo carmim	73
Figura 31-	Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com polipirrol dopado com vermelho de metila	73
Figura 32 -	Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com polipirrol dopado com alaranjado de metila	73
Figura 33-	Imagens das impressões digitais reveladas com PEDOT (SDS e H_2SO_4) em função do tempo de deposição	77
Figura 34-	Cronoamperograma obtido durante a revelação da impressão digital latente, do filme 9	78
Figura 35 -	Estudo eletrocromico dos filmes de PEDOT (H_2SO_4/SDS)	80
Figura 36 -	Tentativa de depositar PEDOT em solução aquosa sem utilização de surfactante	82

Figura 37 -	Cronoamperogramas obtidos durante a revelação da impressão digital latente utilizando os eletrólitos H_2SO_4 linha preta ($E = 0,9 V$ e $Q = 603 mC$) e $LiClO_4$ linha azul ($E = 0,9V$ $Q = 528 mC$)	83
Figura 38-	a) Cronoamperograma ($E = 0,9 V$ e $Q = 528 mC$) obtido durante a revelação da impressão digital com EDOT / $LiClO_4$ e SDS b) Imagem revelada durante a eletropolimerização	85
Figura 39 -	Cronoamperograma do filme 10 obtido durante a revelação da impressão digital ($E = 0,9 V$ e $Q = 320 mC$), b) imagem da impressão digital revelada filme.	87
Figura 40-	Cronoamperograma ($E = 0,9 V$ e $Q = 362 mC$) do filme obtido durante a revelação da impressão digital, b) imagem da impressão digital revelada filme.	88
Figura 41-	Cronoamperograma ($E = 0,9 V$ e $Q = 320 mC$) do filme obtido durante a revelação da impressão digital b) imagem da impressão digital revelada filme.	89
Figura 42-	Estudo eletrocromico do filme 11	91
Figura 43-	Comparação dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável com potencial constante ($E = 0,9V$) as respectivas imagens das impressões digitais reveladas utilizando monômero de EDOT (a) H_2SO_4 e SDS; (b) $LiClO_4$ e SDS e (c) $LiClO_4$ sem SDS	92
Figura 44-	Resumo dos melhores resultados obtidos na revelação das impressões digitais latentes, utilizando os monômeros de EDOT ($E = 0,9 V$ e $Q = 320 mC$) e pirrol ($E = 0,9 V$ e $Q = 548 mC$)	93

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1- Interação entre a molécula de IC e as cadeias do polipirrol 46**
- Esquema 2- Proposta da interação entre a molécula de vermelho de metila e as cadeias do polipirrol 47**
- Esquema 3- Proposta da interação entre a molécula de alaranjado de metila e as cadeias do polipirrol 49**

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Pontos característicos encontrados nas digitais	35
Quadro 2-	Classificação do surfactante de acordo com o grupo hidrofílico	44
Quadro 3 -	Resultados da eletrodeposição dos filmes de polipirrol em LiClO_4 ($E = 0,9 \text{ V}$) com suas respectivas cargas de deposição	64
Quadro 4-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 26 (b)	66
Quadro 5-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 27 (b)	68
Quadro 6-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 28 (b)	70
Quadro 7-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 29 (b)	71
Quadro 8-	Resumo dos resultados obtido na revelação da impressão digital latente do polipirrol dopado com corantes orgânicos em meio aquoso	74
Quadro 9-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 38 (b)	85
Quadro 10-	Resultados da eletrodeposição do PEDOT e as cargas de deposição	86
Quadro 11-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 39 (b)	87
Quadro 12-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 40 (b)	88
Quadro 13-	Ampliação dos pontos revelados na Figura 41 (b)	89

SIMBOLOS E LISTA DE ABREVIATURAS

(A ⁻)	Contra- íon
Ag	Prata
Au	Ouro
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CMC	Concentração Micelar Critica
E	Potencial
EDOT	3,4 etilenodióxitiofeno
E _g	<i>gap de energia</i>
<i>gap de energia</i>	eV
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
IC	Índigo carmim
mA	Miliampères
mC	Milicoulomb
mol L ⁻¹	Concentração molar
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
Pt	Platina
Q _{dep}	Carga de deposição
s	Segundos
SDS	Dodecil sulfato de sódio

t	Tempo
V	Volts
VM	Vermelho de Metila
AM	Alaranjado de Metila
σ	Ligante
σ^*	Antiligante

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	23
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Impressões digitais	27
2.2 Processos eletroquímicos	34
2.3 Polímeros Conjugados	37
2.3.1 Polipirrol	39
2.3.2 Poli 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT)	44
2.3.3 Dopante	46
2.4 Materiais cromógenos	51
2.5 Técnicas eletroquímicas	52
2 OBJETIVOS	55
2.1 Objetivo geral	56
2.2 Objetivo específicos	56
3 EXPERIMENTAL	57
3.1 Reagentes e solventes	58
3.2 Limpeza dos eletrodos	58
3.2.1 Limpeza do eletrodo de trabalho	58
3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e do contra – eletrodo	59
3.3 Deposição da impressão digital sobre superfície metálica	59

3.4	Eletrodeposição dos polímeros	59
3.5	Estudo eletrocromico dos filmes revelados	63
3.6	Identificação dos pontos revelados	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Deposição das impressões digitais latentes sobre a superfície de aço inoxidável	65
4.2	Eletrodeposição do polipirrol	66
4.3	Eletrodeposição do polipirrol dopado com corantes orgânicos	71
4.4	Eletrodeposição do PEDOT	79
4.5	Estudo eletrocromico das impressões digitais latentes reveladas (EDOT /H ₂ SO ₄ /SDS)	83
4.6	Eletrodeposição do EDOT com LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	87
a)	Eletrodeposição do EDOT com LiClO ₄ em SDS	87
b)	Eletrodeposição do EDOT em LiClO ₄	91
4.7	Estudo eletrocromico dos filmes revelados com PEDOT sem SDS em LiClO ₄	95
5	CONCLUSÃO	99
	Anexos	102
	REFERÊNCIAS	104

Introdução

1- INTRODUÇÃO

Não existe crime perfeito, quando dois objetos entram em contato sempre haverá transferência de material de um para o outro. Com base nisso Edmond Locard estabeleceu o princípio de que todas as pessoas deixam marcas, e essas marcas, se forem evidências físicas encontradas em um local de crime, podem associar o suspeito ou a vítima a cena do delito (GOODARD, 2010).

As ciências forenses e criminais desempenham um papel muito importante, essencial no sistema jurídico, ao fornecer informações científicas fundamentais para a investigação criminal e para os tribunais. O trabalho do profissional nessa área é identificar e avaliar os vestígios encontrados no local do crime ou delito. A impressão digital é uma particularidade única que possui como grande vantagem e característica a sua permanência durante os anos, tornando-se um critério universal (PEIXOTO e RAMOS 2010); (BROWN e HILLMAN, 2012).

As impressões digitais podem ser de três formas distintas: moldada (são encontradas em superfícies macias como massa de vidraceiro, sabão ou poeira), visível (ocorrem quando os dedos estão contaminados com material colorido: tinta, sangue, graxa, etc.) e latente (reprodução da imagem deixada em uma superfície provocada pela transferência de produtos da transpiração corporal ou gorduras presentes na pele humana). Dentre os três tipos citados acima, as impressões digitais latentes, são as mais encontradas em um local do crime. Para tornar a impressão digital latente visível é necessário recorrer a métodos de revelação que permitam a sua visualização e geralmente requerem tratamento com substâncias coloridas ou fluorescentes no intuito de serem posteriormente analisadas (SEAH et al., 2006).

Os métodos mais utilizados para revelar impressão digital latente incluem a aplicação de pós que podem ser coloridos, luminescentes, magnéticos ou o uso de ninidrina, cianoacrilato de etila. No entanto, em artefatos metálicos como revólveres, armas brancas, cartucho e estojos, as técnicas citadas anteriormente deixam a desejar. Grupos de pesquisas buscam novas metodologias para revelar impressões digitais em superfícies metálicas (BERESFORD, et al., 2012).

O professor Dr Hilman propôs uma nova metodologia que utiliza polímeros conjugados através da deposição eletroquímica, capaz de revelar impressões digitais

latentes em superfícies metálicas. A aplicação prática do uso dos polímeros conjugados para visualização na área de química forense é recente, indicando que ainda existe muito conhecimento a ser explorado. Logo o presente trabalho tem como objetivo o aprimoramento deste processo inovador utilizando os polímeros conjugados polipirrol e poli(3,4 – etilenodioxitiofeno), para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas.

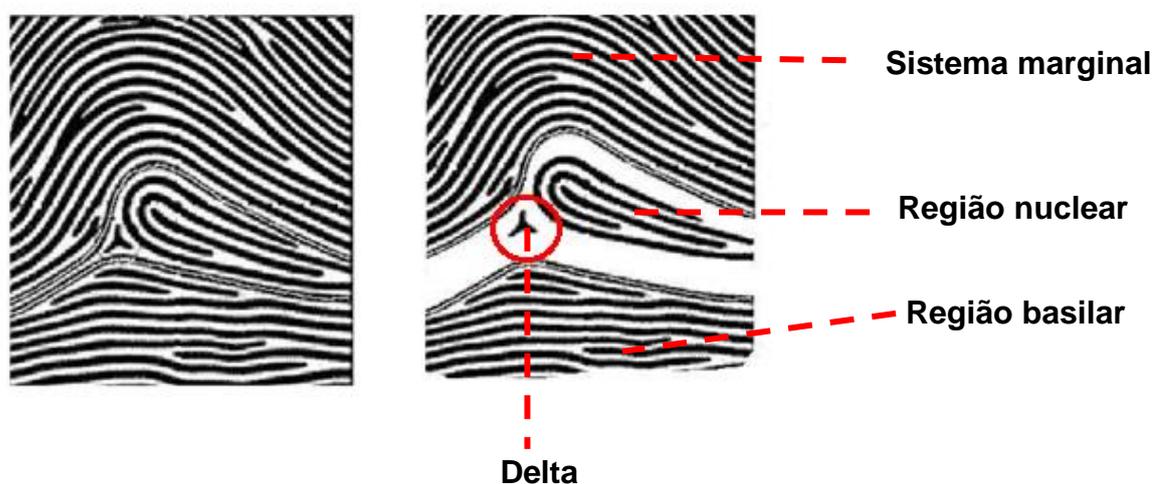
Revisão Bibliográfica

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Impressões digitais

Uma impressão digital possui três sistemas de linhas que podem ser: sistema basilar (abaixo do núcleo), sistema marginal (acima do núcleo) e o sistema nuclear. A junção destes três sistemas de linhas forma uma figura triangular conhecida como delta. A partir do delta, Vucetich formulou seu sistema de identificação (Figura 1) (CHEMELLO, 2006).

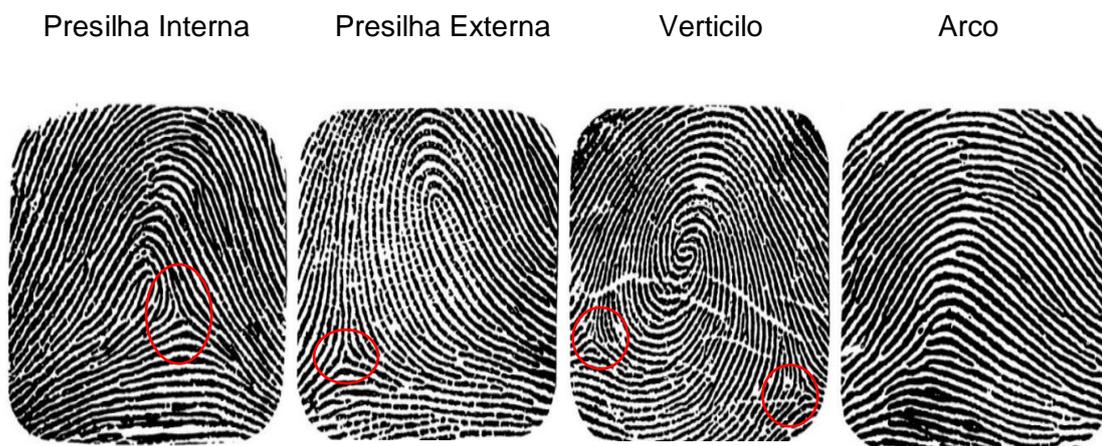
Figura 1- Sistema de linhas de uma impressão digital



Fonte: Adaptado CHEMELLO, 2006.

O sistema de Vucetich é o adotado no Brasil, onde o mesmo descreve um sistema de classificação baseado em padrões de impressões digitais, observando a presença ou ausência do delta, podendo ser classificado em: presilha interna, presilha externa, verticilo e arco (Figura 2). A presilha interna apresenta o delta localizado à direita do observador, a presilha externa apresenta o delta localizado à esquerda do observador, o verticilo apresenta dois deltas, um à direita e outro à esquerda do observador e o arco não apresenta delta, esse tipo é constituído de linhas mais ou menos paralelas (PINHEIRO, 2002).

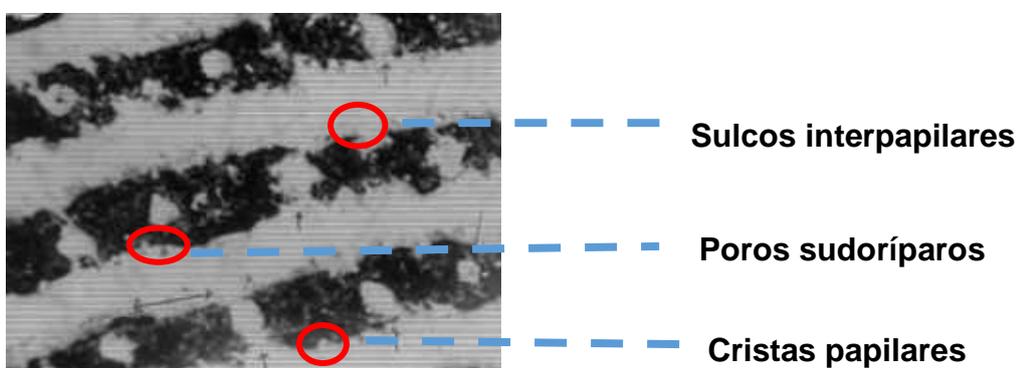
Figura 2- Sistema de identificação de Vucetich



Fonte: Adaptado <http://www.papiloscopia.com.br/classifica.html>

Em uma impressão digital revelada é possível observar os seguintes elementos: linhas pretas, linhas brancas e pontos brancos sobre a linha preta. As linhas pretas são as cristas papilares dos desenhos digitais, as linhas brancas são os sulcos interpapilares dos desenhos digitais e os pontos brancos sobre a linha preta são os poros sudoríparos presentes nas cristas papilares, conforme Figura 3.

Figura 3- Foto de uma impressão ampliada, permitindo observar os elementos de uma impressão digital.



Fonte: Adaptado <http://portaldodetetive.blogspot.com.br/2013/05/papiloscopia.html>

A maioria das impressões digitais consiste de secreções das glândulas da pele, as glândulas sudoríparas e as glândulas sebáceas. As glândulas sudoríparas podem ser do tipo écrinas ou apócrinas; as écrinas são encontradas em toda pele, com exceção

da glânde (órgão reprodutor masculino) e os lábios, encontrando-se mais concentradas nas regiões palmo-plantares e axilas. Essas glândulas produzem e excretam o suor. O suor écrino é constituído principalmente de água (98% a 99%) e produtos orgânicos como aminoácidos, uréia, ácido láctico, colina, ácido úrico, creatina e açúcares. Alguns materiais inorgânicos como magnésio, iodetos, brometos, fluoretos, sulfatos, ferro, zinco, cobre, cobalto, chumbo, manganês, molibdênio, enxofre, estranho e mercúrio podem ser encontrados nessas glândulas. Com relação as glândulas apócrinas, estas apresentam proteínas, carboidratos, colesterol e ferro (KNOWLES, 1978).

As glândulas sebáceas são secretoras de substâncias gordurosas ou oleosas, essas glândulas localizam-se em toda a pele, com exceção das palmas e plantas, onde a pele é glabra (sem pelo). Essas glândulas são do tipo holócrinas, ou seja, secretam suas próprias células desintegradas, o sebo, que é constituído por compostos orgânicos como triglicerídeos, monoésteres, ácidos graxos, hidrocarbonetos e colesterol (NIKKARI, 1974).

A maioria dos métodos de revelação de impressões digitais latentes é baseado em interações com substâncias presentes no corpo (SAPSTEAD, 2014), constituídas principalmente por produtos provenientes das glândulas sudoríparas écrinas e das glândulas sebáceas. Apesar da pele glabra não estar localizada na região da impressão digital, porém, pode se explicar a presença da mesma, devido ao contato das mãos com outra parte do corpo, principalmente a face, onde, a secreção sebácea é mais abundante (FIGINI, 2012).

Alguns fatores podem influenciar na concentração das substâncias encontradas em uma impressão digital latente, por exemplo: estresse, gênero e idade. O estresse gera um aumento de adrenalina e, assim, uma maior secreção de glândulas sudoríparas écrinas. O gênero masculino apresenta maior concentração de sebo devido a produção do hormônio andrógeno, produzido principalmente pelo testículo. Muitos compostos químicos do suor variam de acordo com a idade, havendo diferença entre recém-nascidos, crianças, adolescentes e adultos. Existem estudos de comparação com digitais de crianças e adultos coletadas ao mesmo tempo, nas quais foram constatados a presença, em maior quantidade de compostos voláteis, nas amostras coletadas em crianças. Através de resultados obtidos em cromatogramas,

as digitais latentes das crianças tendem a desaparecer mais rapidamente, devido a maior quantidade de compostos voláteis (BUCHANAN, et al., 1997).

A revelação da impressão digital pode ser prejudicada por vários fatores como: a exposição ao ambiente e à superfície sobre a qual se encontra, a impressão digital latente tem profundos efeitos na hora da revelação, sendo água e álcool os primeiros componentes que a impressão perde. Agentes que reagem primariamente com água apresentam menor êxito com o decorrer do tempo, em relação a aqueles que reagem com constituintes oleosos. Existem diversos métodos físicos, físico-químicos e químicos que permitem a revelação de impressões digitais latentes em diferentes superfícies. Nenhum método é considerado ideal, mas sim o mais ou menos adequado (PEIXOTO, 2010), como, por exemplo:

Técnica do pó: É a técnica mais utilizada, a qual consiste na aplicação de uma fina camada de pó sobre o local onde está localizada a impressão digital. Essa técnica baseia-se na aderência do pó sobre os diversos compostos químicos que compõem a impressão. Tendo como as principais vantagens o baixo custo e a simplicidade de aplicação. Entretanto, essa técnica não é sensível a impressões digitais que não sejam recentes, uma vez que o principal composto responsável pela aderência do pó é a água, a qual estará presente em quantidade cada vez menor, à medida que o tempo passa. Existem variedades de pós que podem ser utilizados para revelar impressões digitais latentes, dependendo da cor da superfície (SODHI e KAUR, 2001) (Figura 4).

Figura 4- Revelação da impressão digital latente com a técnica do pó.



Técnica do Vapor de iodo: Os vapores de iodo reagem com óleos e depósitos de gordura produzindo temporariamente um produto de reação de coloração marrom amarelado. O iodo é muito útil para determinar impressões recentes sobre superfícies não metálicas, porosas e não porosas. As impressões digitais reveladas devem ser fixadas ou fotografadas imediatamente, pois a reação desaparece rapidamente. A Figura 5 mostra a impressão digital latente revelada com a técnica de vapor de iodo (CHEMELLO, 2006).

Figura 5- Impressão digital latente revelada com vapor de iodo



Fonte: Adaptado SEBASTIANY, 2013.

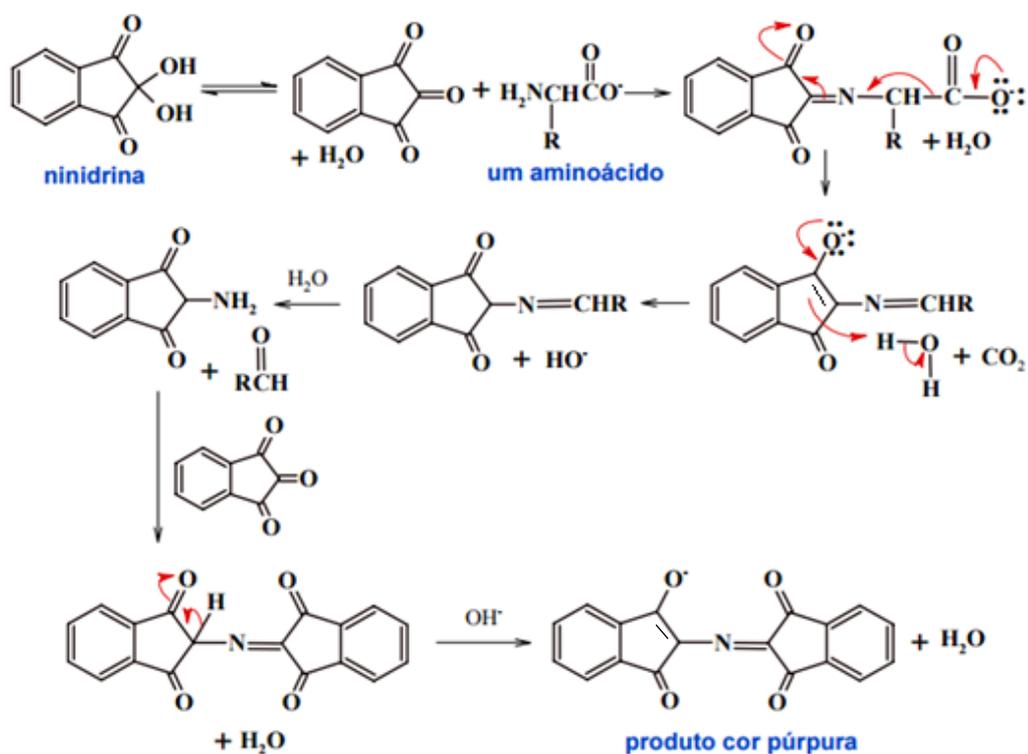
Uso da Ninidrina: A ninidrina foi descoberta em 1910, sendo também chamada de “púrpura de Ruhemann”. O seu princípio de atuação é a reação com os aminoácidos contidos na impressão latente, sendo que a maior parte dos fluidos corporais (leite, sêmen, suor, sangue, etc.) reage com o composto químico ninidrina, que após a aplicação apresenta uma cor violeta, e geralmente é utilizada em superfícies absorventes, porosas e especialmente em papéis (Figura 6) (FATIH, 2014). A ninidrina pode ser afetada por uma série de fatores como temperatura, umidade, pressão exercida pelo dedo na superfície de contato, o tempo de contato e a quantidade de transpiração transferida, podendo então influenciar na hora da revelação (JASUJA et al., 2009). Na Figura 7 pode-se observar o mecanismo da ninidrina com aminoácidos.

Figura 6 – Impressões digitais reveladas com solução de ninidrina em papel.



Fonte: Adaptado SEBASTIANY, 2013.

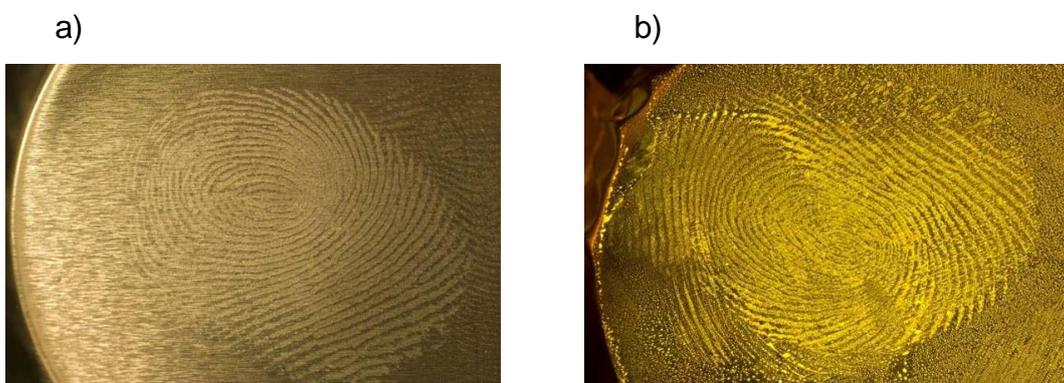
Figura 7- Mecanismo da reação de um aminoácido com a ninidrina para formação de um produto colorido.



Fonte: Adaptado CHEMELLO, 2006.

Uso do Cianocrilato de etila: Os vapores de cianoacrilato de etila reagem com os componentes presentes nas impressões digitais, formando um polímero de coloração branca que permite a visualização das mesmas (CZEKANSKI; FASOLA e ALLISON 2006). A sua utilização em superfícies porosas e em digitais envelhecidas não é adequada. Em alguns casos ocorre a necessidade de aplicar pó sobre as impressões digitais reveladas ou então tratá-las com corantes fluorescentes (amarelo básico 40) para melhorar a revelação (BROWN, et al 1996); (WARGACKI; LEWIS e DADMUN 2008); (GIRELLI et al., 2015) (Figura 8). O principal inconveniente dessa técnica é a toxicidade do reagente utilizado (JASUJA, KUMAR e SINGH 2015).

Figura 8- Revelação de impressão digital latente com a técnica do cianoacrilato sem corante (a) e com corante fluorescente (b)



Fonte: Adaptado KEOUGH, 2008

Geralmente no local do crime, as impressões digitais latentes são encontradas em superfícies metálicas (armas de fogo, cápsulas de projeteis, facas entre outros) e estudos demonstraram que às técnicas tradicionais citadas anteriormente deixam a desejar ou apresentam algumas limitações nessas superfícies. Devido à essas limitações, pesquisas relacionadas à revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas são de grande importância prática. Dentre estas, destaca-se o uso de processos eletroquímicos para tal finalidade (BERSELLINI et al 2001); (BERSELLINI et al 2012); (BERESFOED, 2013); (SAPSTEAD et al., 2013); (SAPSTEAD, 2014); (BERESFORD e HILLMAN 2010) e (YANG ZHANG et al., 2016).

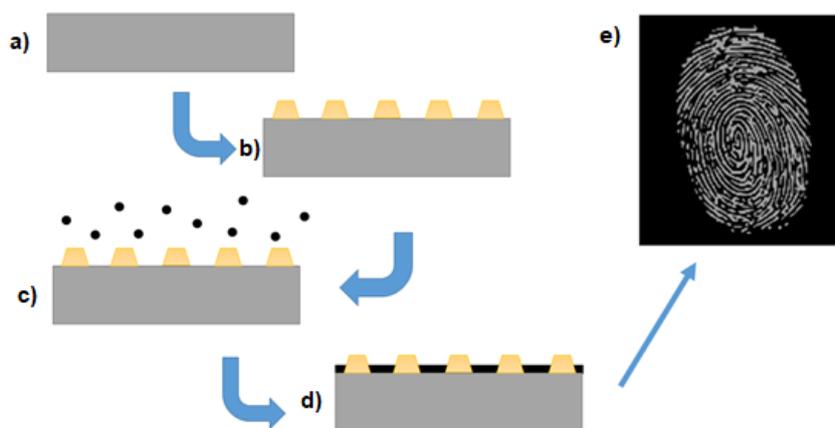
2.2 Processos eletroquímicos

Bersellini e colaboradores (2001) realizaram a polimerização eletroquímica do polipirrol para revelar impressão digital latente em superfícies metálicas (Pt, Au, Ag). O polímero foi depositado na superfície do metal e nos sulcos formados da impressão digital (Figura 9), os lipídeos presentes na impressão digital serviram como uma "máscara" ou molde, cujas características de isolamento impediram amplamente a transferência de elétrons a partir de um substrato de metal precursor para uma solução eletrolítica (BERSELLINI et al. 2001) e (SAPSTEAD et al., 2013).

O grupo de pesquisa de materiais e interfaces, coordenado pelo professor Dr Robert Hillman, da Universidade Leicester, desenvolveu uma nova metodologia para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas, utilizando os polímeros conjugados (poli 3,4 etilenodioxitiofeno, polipirrol e polianilina), por meio da polimerização eletroquímica (BERESFOED, 2013); (SAPSTEAD, 2014). A visualização da impressão digital latente em aço inoxidável foi descrita pela polimerização eletroquímica da anilina, ao variar o potencial aplicado, foi possível otimizar o contraste entre a digital e a superfície metálica (BERESFORD e HILLMAN 2010).

ZHANE et al. (2016) apresentaram uma nova metodologia para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas, através da eletrodeposição de uma fina camada de cobre, em que os substratos metálicos de magnésio, alumínio, zinco, cobre e aço inoxidável.

Figura 9- Esquema do método eletroquímico utilizado para revelar impressão digital latente; a) superfície metálica, b) superfície metálica com a impressão digital latente, c) processo de polimerização, d) deposição do polímero, e) impressão digital latente revelada.



Fonte adaptado de BERESFORD, 2013.

Uma vez realizada a revelação da impressão digital, ocorre à etapa do confronto, a qual consiste na comparação das impressões digitais reveladas, se as mesmas apresentam pontos característicos coincidentes, em número suficiente para tornar inequívoca a constatação de que se trata da mesma impressão digital.

Edmond Locard desenvolveu a teoria tripartite, que estabelece a regra dos 12 pontos. Se após revelar a digital latente, forem coletados mais de 12 pontos e a impressão for nítida, a certeza é indiscutível dessa digital. Se existem de 8 a 12 pontos, devem ser observados outros fatores como: nitidez da impressão, presença do núcleo, delta, poros, uma perfeita e clara identidade em relação aos sulcos e cristas. Neste caso, a certeza da digital obtida, somente será concluída após uma discussão por mais de um especialista competentes e experientes. Se o número for inferior a 8 pontos, o fragmento de impressão digital não pode fornecer certeza para a identificação (MARTINS e NASCIMENTO, 2011).

O cientista inglês Francis Galton determinou que as digitais apresentam pontos característicos (Quadro 1), independente de sua classificação ser: presilha interna, presilha externa, verticilo e arco.

Quadro 1 - Pontos característicos encontrados nas digitais.

Cortada 	Bifurcação 	Laguma 	Desvio 
Encarne 	Forquilha 	Ponta de linha 	Empalme 
Encêrro 	Bicúspide 	Agulha 	Ponto 
Emboque 	Confluência 	Numeral 	Anastomose 
Tridente 	Ilhota 	Arpão 	Eme 

Fonte: Adaptado de CABELLERO 2011, Manual técnico de datiloscopia IIFP manual de papiloscopia

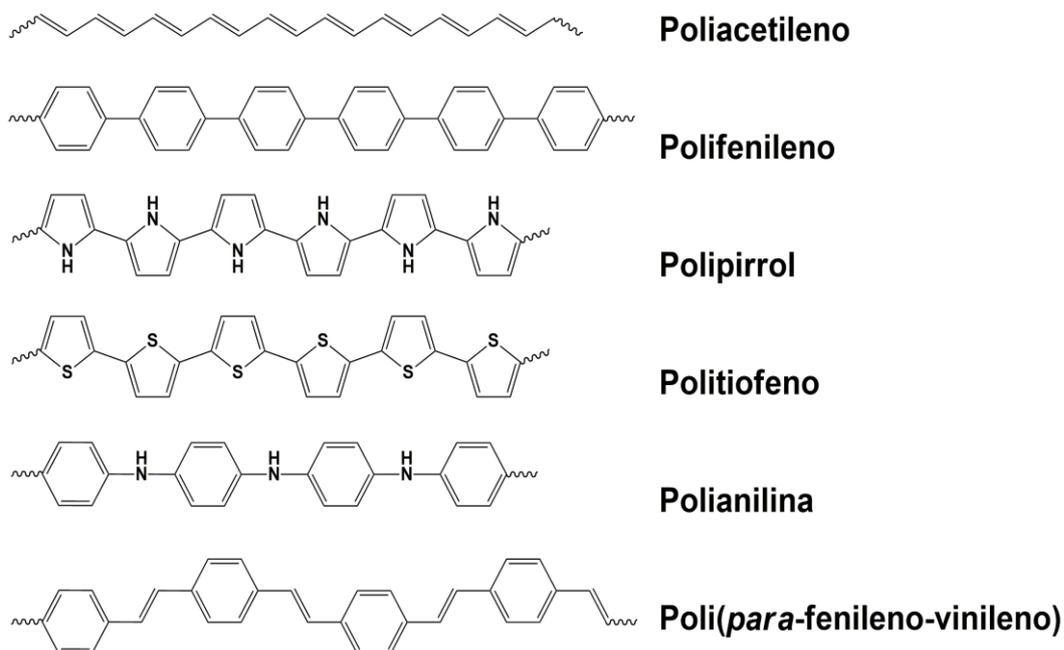
Essa tese modificou metodologias para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas, utilizando a polimerização eletroquímica, obtendo imagens das digitais reveladas com mais de 12 pontos, que foram confrontados utilizando o manual técnico de datiloscopia.

2.3 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais e dos semicondutores, apresentam alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo da cadeia, entretanto, não basta somente as ligações simples e duplas conjugadas, para que ele se torne um condutor elétrico, deverá haver uma perturbação, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação), como por meio da inserção de elétrons (redução), fazendo com que esses materiais passem da forma isolante a condutora, através de processos de oxirredução, conhecido como dopagem (SHIRAKAWA et al 1977). Em suas estruturas podem ocorrer a presença de heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Na Figura 10 estão

representadas algumas estruturas de polímeros conjugados (CARROLL e ROTH, 2004).

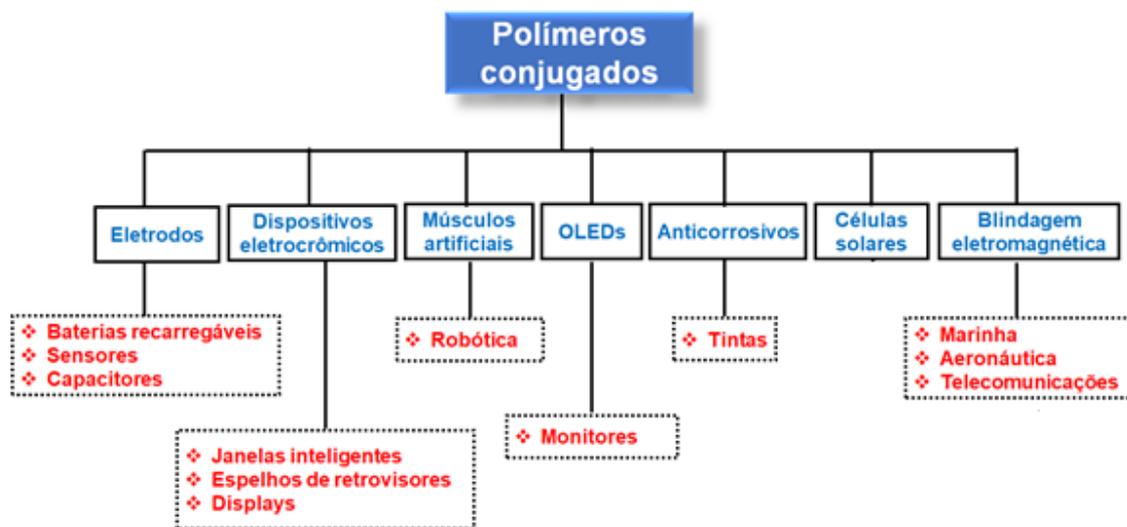
Figura 10 - Estrutura química dos polímeros conjugados mais conhecidos.



Fonte: Adaptado de ROTH e CARROLL, 2004.

Tais polímeros, podem ser preparados por diversos métodos de polimerização, dentre os quais as metodologias química e eletroquímica. A polimerização química é preferida quando se deseja obter o polímero na forma de pó e em grandes quantidades (NIEMI et al., 1992; ARMES; MILLER, 1988). Já os polímeros sintetizados via polimerização eletroquímica, que são obtidos a partir de condições controladas, não necessitam da utilização de catalisadores, podendo ser obtidos a partir de pequenas quantidades de monômeros, formando filmes poliméricos uniformes, permitindo assim serem analisados por diversas técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. Ambos os métodos de polimerização têm sido amplamente aplicados nas indústrias e nas áreas de pesquisa. A Figura 11 apresenta algumas aplicações dos polímeros conjugados. (SHIMOMURA et al., 2013); (BAGHERI et al., 2013); (CAMURLU, 2014); (SARANYA et al., 2015) (SARANYA et al., 2015).

Figura 11 - Algumas aplicações dos polímeros conjugados, os fenômenos que ocorrem e suas possíveis utilizações.



Fonte: Adaptação de SCHULTZE e KARABULUT, 2005.

Dentre os vários polímeros conjugados, o polipirrol é um dos mais estudados e utilizados em aplicações comerciais, devido principalmente à sua elevada estabilidade química, ambiental, condutividade elétrica e facilidade de síntese (ROCCO et al., 2008); (CAMPOS et al, 2014).

2.3.1 Polipirrol

Diaz et al. (1981), obtiveram um filme preto de polipirrol, a partir da eletrólise de uma solução de pirrol em acetonitrila e tetrafluorborato de tetrametilamônio (DIAZ et al., 1981). O pirrol é um líquido incolor que escurece e se decompõe quando exposto ao ar. A formação do polipirrol se dá a partir da combinação de monômeros de pirrol na presença de contra-íons e reações de oxidação (CAMURLU, 2014).

O mecanismo de eletropolimerização para o polipirrol foi descrito por Diaz e colaboradores em 1983 e apoiado posteriormente pelos estudos teóricos de Waltman e Bargon em 1984 os quais afirmam que a polimerização de heterocíclicos aromáticos de cinco membros ocorre via acoplamento radicalar, em que a repulsão dos cátions radicais é neutralizada pelos contra-íons (A^-) presentes na solução eletrolítica. Porém, esse mecanismo não esclarece detalhadamente a cinética reacional e partes da reação, devido à sua complexidade. Entretanto, segundo a literatura, é o mecanismo

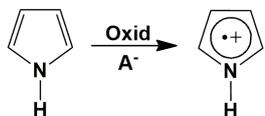
mais próximo do processo de formação dos filmes poliméricos (REYNOLDS, MORTIMER; DYER, 2006).

A polimerização do pirrol se inicia através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion - radical. Na sequência, há o acoplamento de dois cátion-radicais, e através de uma re-aromatização, ocorre a eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro. O dímero oxida-se mais facilmente que o monômero e, assim, é imediatamente convertido a um novo cátion radical. Dessa forma, sucessivamente, irão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol, conforme ilustrado na Figura 12 (DIAZ et al., 1983).

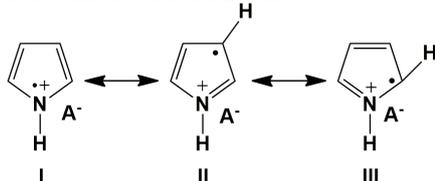
A condutividade elétrica do polipirrol está associada à portadores de cargas com *spin* zero e não aos elétrons desemparelhados. Através da dopagem tipo p, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado pólaron, ao qual está associado uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide (ZOPPI e DE PAOLI, 1993). Os conceitos de pólaron e bipólaron são utilizados para explicar o comportamento eletroquímico e eletrocromico dos polímeros conjugados e estão associados a níveis intermediários de energia. O pólaron é definido como radical catiônico, que é parcialmente deslocalizado ao longo do segmento polimérico. O bipólaron é definido como um par de cargas similares (dicátion), associado com uma forte distorção local do retículo (BREDAS e STREET, 1985; CANURLU, 2014; ZOPPI e De PAOLI, 1993; SANTOS, 2007).

Figura 12 - Mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol, onde ocorrem acoplamentos do tipo cátion-radical/ cátion-radical.

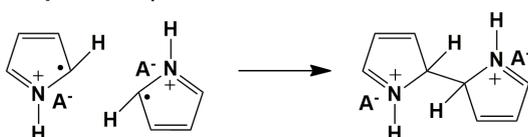
Etapa 1. Oxidação do monômero



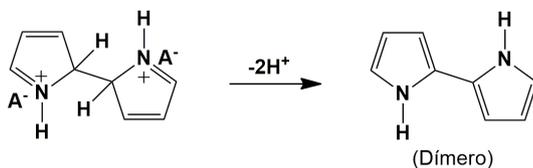
Formas de ressonância



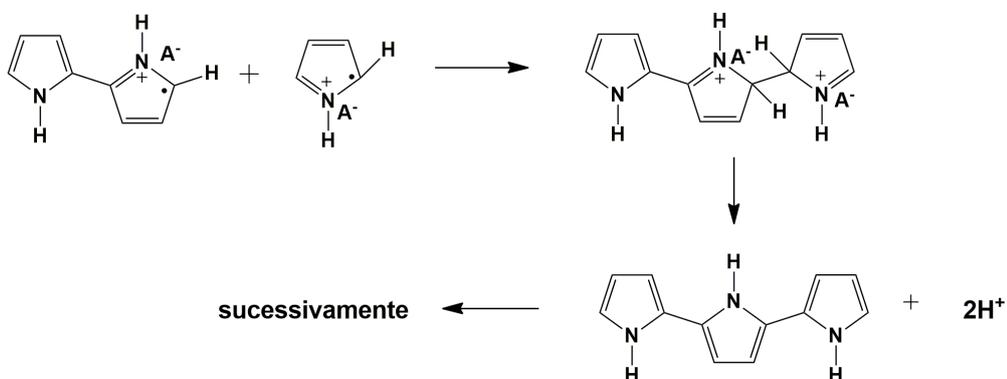
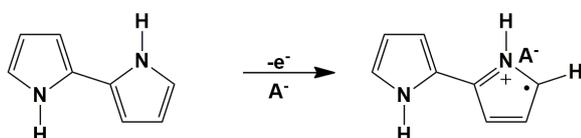
Etapa 2. Acoplamento radical - radical



Etapa 3. Desprotonação / Re-aromatização



Etapa 4. Propagação da cadeia



Fonte: Autora, 2017 - Adaptação de Diaz et al., 1983.

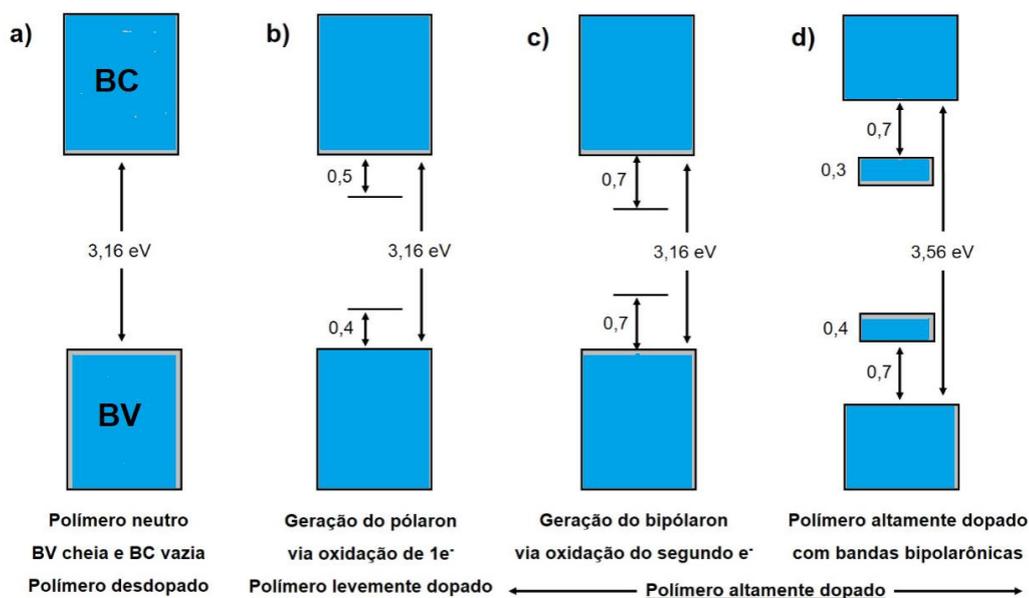
Nota: A^- = contra-íon.

O modelo teórico mais usado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros conjugados é o modelo de bandas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, banda de condução (BC), sendo separados por uma faixa proibida de energia chamada de gap de energia (E_g).

A Figura 13 representa o diagrama de energia eletrônico do polipirrol. Em (a) apresenta a forma neutra, após a remoção de um elétron da cadeia polimérica forma um cátion radicalar acompanhado por uma relaxação estrutural local da forma aromática para a quinoide, envolvendo cerca de quatro anéis de pirrol, aliado ao surgimento de dois níveis eletrônicos localizados no gap de energia com *spin* resultante de $\frac{1}{2}$ denominado de pólaron, conforme mostrado em (b). No caso (c) ocorre a perda de um segundo elétron da cadeia do polipirrol, resultando em espécies dicatiônicas no mesmo sítio de relaxação estrutural formado na geração do pólaron, e o diagrama energético resultante passa a apresentar dois níveis de transição energética no gap sem *spin*, chamados de bipólarons. Estudos apontam como sendo energeticamente mais favoráveis do que a formação de dois pólarons independentes, apesar das repulsões coulômbicas entre as cargas de sinais iguais. No caso (d), altas concentrações de dopante levam a formação de duas bandas bipolarônicas mais largas no gap, devido a sobreposição entre os estados energéticos bipolarônicos, acarretando no aumento da condutividade promovida por essas bandas desprovidas de elétrons desemparelhados. A formação de estruturas de pólaron e bipólaron diminuem o gap de energia, fazendo com que o polipirrol se torne um material com características de semicondutor (Figura 14) (BREDAS e STREET, 1985; BEVERINA et al., 2014; KANATZIDIS, 1990; PRON e RONNOU, 2002; BARISCI et al., 2002).

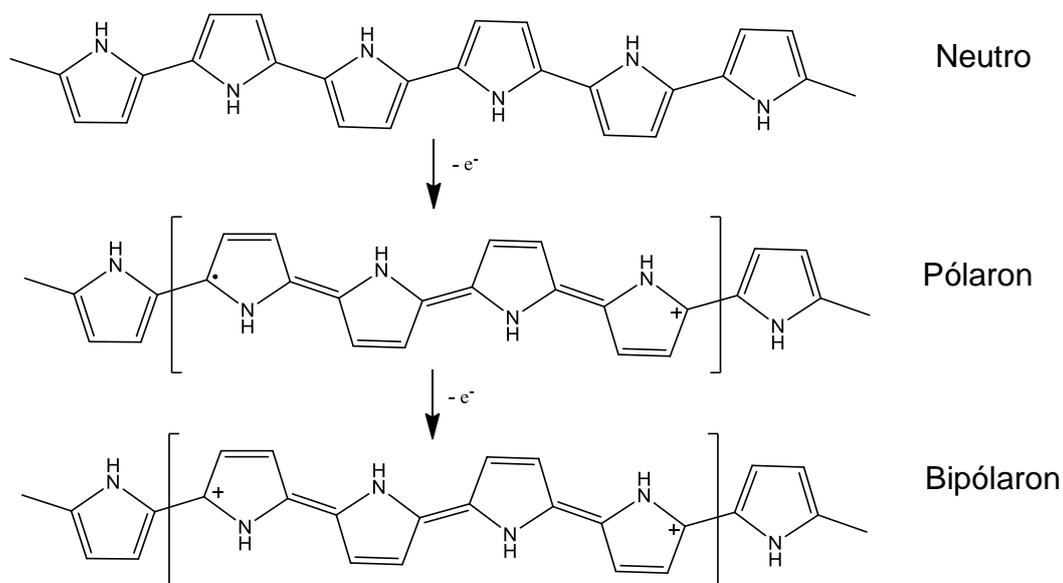
Algumas aplicações do polipirrol incluem dispositivos eletrônicos, eletrodos para baterias recarregáveis e supercapacitores, sensores, materiais de proteção de corrosão, membranas funcionais, entre outros (RAMANAVICIUS, 2014; MAHJANI et al., 2014).

Figura 13- Diagrama de energia eletrônico do polipirrol.



Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

Figura 14- Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor pólaron e bipólaron



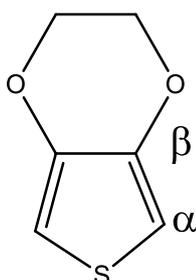
Fonte: Adaptado de CAMURLU, 2014.

2.3.2 Poli 3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT)

A estrutura química do 3,4 - etilenodioxitiofeno EDOT é constituída por um anel de tiofeno e pelo substituinte dioxietileno, devido a esse substituinte, as posições β estão bloqueadas e a polimerização ocorre somente na posição α , originando cadeias poliméricas mais regular (MOHANAKRISHNAN, MALADASS e CLEMENT, 2007); (CASSEMIRO, 2013). Na Figura 15 mostra a estrutura do monômero de EDOTE as posições α e β (GROENENDAAL et al, 2003)

A polimerização química do EDOT geralmente ocorre utilizado o FeCl_3 como agente oxidante, obtendo um pó insolúvel com elevada condutividade (300 S/cm) (GROENENDAAL et al, 2003) (WANG, et al., 2012). Já a polimerização eletroquímica do monômero de EDOT é um método eficiente que permite controlar a espessura dos filmes, porém, diversos fatores podem influenciar nas propriedades destes filmes: o solvente, o eletrólito, o material do eletrodo e a técnica eletroquímica utilizada (KILMARTIN et al, 2014).

Figura 15- Estrutura do monômero de EDOT

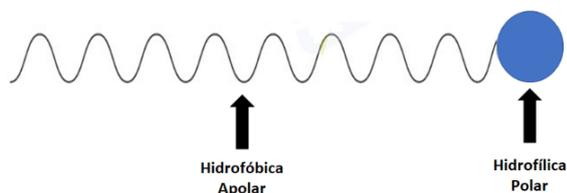


Fonte: Adaptado GARREAU et al, 1999.

Geralmente a polimerização do EDOT ocorre utilizando solvente orgânico devido à baixa solubilidade do mesmo em solvente aquoso (GROS, SEKLI-BELAIDI e TEMPLE-BOYER, 2010), porém, o uso da água como solvente proporciona uma redução do custo na polimerização e foi indispensável para a elaboração desse trabalho. Na literatura existem trabalhos que utilizam a água como solvente, com o objetivo de aumentar a solubilidade do monômero de EDOT em meio aquoso, são adicionadas moléculas de surfactantes, que tem a capacidade de aumentar a solubilidade do monômero em água (AARON et al.,1996); (BHANDARI et al., 2008); KILMARTIN et al, 2014).

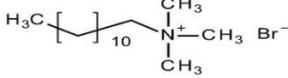
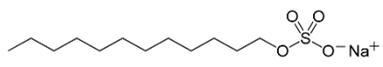
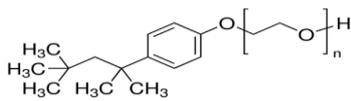
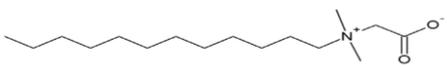
Os surfactantes (tensoativos) são moléculas anfífilas cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade com a molécula de água e outra parte hidrofóbica (apolar) que tem afinidade pela molécula de gordura (Figura 16). Eles são utilizados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade. São classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico: catiônico (possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente), aniônico (a parte hidrofílica apresenta um átomo ou grupo carregado negativamente), não iônico (não possuem cargas) e anfóteros (apresentam carga positiva e negativa em sua estrutura) (MANIASSO, 2001); (MORAES e REZENDE, 2004); (PENTEADO, SEOUD e CARVALHO 2006). Alguns tensoativos aniônicos atuam como dopantes em processos poliméricos. No quadro 2 são mostrados alguns exemplos de tensoativos, classificados de acordo com o grupo polar.

Figura 16- Representação esquemática de um tensoativo



Fonte: Adaptado VERANI et al., 2000.

Quadro 2- Classificação do surfactante de acordo com o grupo hidrofílico

Surfactante	Estrutura	Classificação
Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)		Catiônico
Dodecil sulfato de sódio (SDS)		Aniônico
Triton X-100		Não iônico
Betaína		Anfóteros

Fonte: Adaptado de (MANIASSO, 2001) e (OLIVEIRA e DIAS, 2016)

2.3.3 Dopante

A finalidade dos dopantes é contra balancear as cargas formadas ao adicionar ou retirar elétrons. Quando um elétron é removido da BV, gera uma vacância, porém, não deslocalizada completamente, como é esperado a partir da teoria de bandas clássica. Quando um elétron é removido localmente de um átomo de carbono, forma-se um cátion-radical, que é localizado parcialmente devido a atração coulômbica, em relação ao contra-íons. Devido à atração coulômbica, os contra-íons apresentam mobilidades baixas. Dessa forma, são necessárias altas concentrações de dopantes, para que um pólaron possa se mover. A fração molar dos dopantes nos polímeros conjugados é maior do que as dos semicondutores inorgânicos (SMITH, 1998); (MACDIARMIND, 2001); (MEDEIRO et al., 2012).

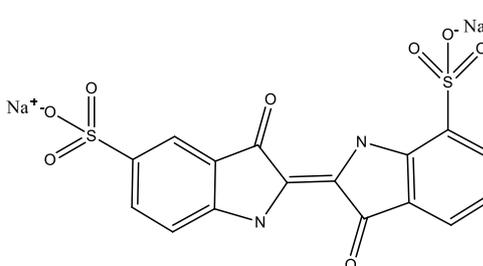
O dopante (eletrólito) deve apresentar as seguintes características: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente utilizado (SILVA e VILLAMIL, 2004). Em meio aquoso geralmente são

empregados perclorato de lítio (LiClO_4); SDS; ácido sulfúrico (H_2SO_4) e alguns corantes orgânicos.

Na literatura existem trabalhos que utilizam corantes orgânicos como dopantes na matriz polimérica, diminuindo o gap de energia e melhorando as propriedades electrocrômicas do material. No trabalho elaborado por Li e Dong (1993), foi utilizado o corante índigo carmim (IC) (Figura 17) como dopante do polipirrol, modificando a estabilidade do filme e o processo de absorção na espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis). O filme obtido mostrou uma maior estabilidade devido a interação entre a molécula do corante e as cadeias dos polímeros.

Nos trabalhos de Irin et al. (2012) foram utilizados filmes de polipirrol dopado com índigo carmim, com o objetivo de satisfazer à nova demanda do mercado de baterias de polímero a base de lítio, que são adequadas para monitores.

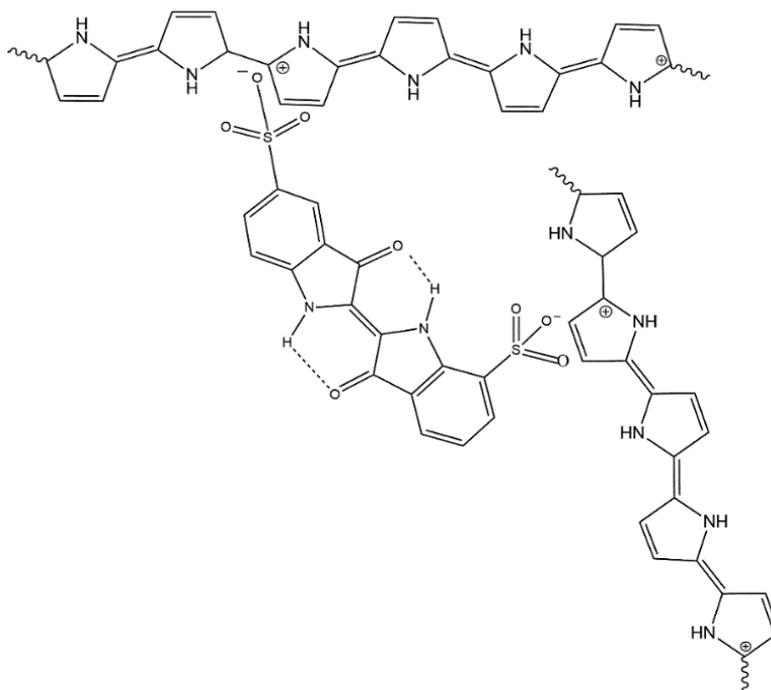
Figura 17 - Estrutura do corante Índigo carmim.



Fonte: Adaptado SILVA et al., 2016.

Giroto et al. (2002) observaram um aumento no grau de ordenamento das cadeias de polipirrol dopado com IC. A molécula do IC é simétrica (diânion) possuindo dois grupos sulfônicos em suas extremidades. Através de análises por difração de raios-X, observaram que a molécula do IC, a qual atua como dopante, está ligada a duas cadeias poliméricas ao mesmo tempo (Esquema 1).

Esquema 1- Interação entre a molécula de IC e as cadeias do polipirrol.



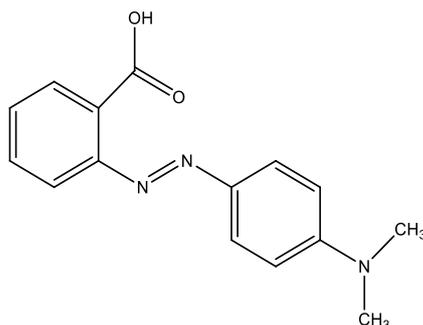
Fonte: Adaptado de GIROTTO et al., 2002.

Os derivados de azobenzeno constituem uma família de corantes, com propriedades fotocromáticas, podendo ser utilizados como dopantes em cadeias poliméricas (SEKKAT e DUMONT, 1992).

Xu et al. (2012) mostraram como a inserção do corante azo, ácido benzoico 2-[4-(dimetilamino)fenilazo], conhecido popularmente como vermelho de metila (Figura 18), na matriz polimérica do polipirrol pode levar a obtenção de novos materiais na área de sensores.

Em trabalhos anteriores do grupo verificou-se que os filmes de polipirrol dopado com vermelho de metila (VM), em meio aquoso, depositados sobre o eletrodo ITO (óxido de índio dopado com estanho), um eletrodo transparente, apresentam variação de cor de amarelo a magenta em processos redox (ALMEIDA et al., 2017).

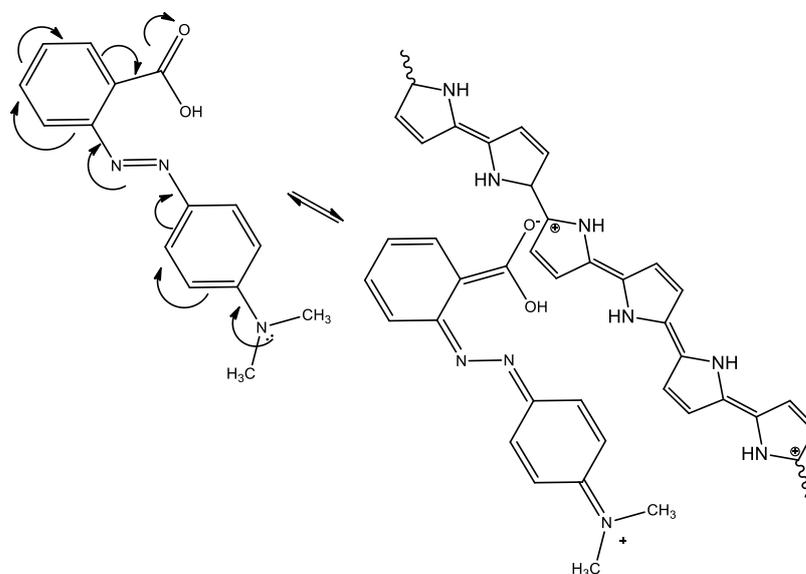
Figura 18 - Estrutura do corante Vermelho de Metila.



Fonte: Adaptado de PARK et al., 2005.

O VM bastante utilizado como indicador de pH, possui em sua estrutura um grupamento doador de elétrons, a dimetilamina, um grupo azo e um grupo carboxila. Uma proposta para interação do vermelho de metila e a cadeia polimérica do polipirrol, provavelmente deve estar ocorrendo ressonância, devido aos pares de elétrons livres do nitrogênio, gerando um ânion carboxilato, levando a uma interação eletrostática entre esse ânion e a cadeia polimérica do polipirrol em meio aquoso (Esquema 2).

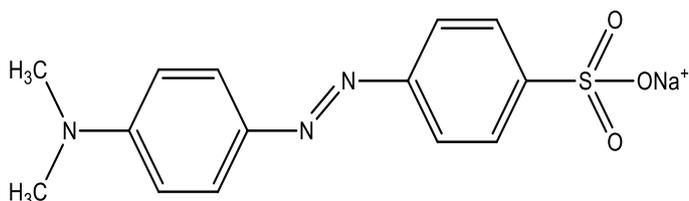
Esquema 2 - Proposta da interação entre a molécula de vermelho de metila e as cadeias do polipirrol



Fonte: Autora desta tese, 2018.

No trabalho de De Paula (2015), a partir de processo sol - gel, sintetizou filmes híbridos de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), dopado com os azocorantes vermelho de metila e alaranjado de metila (AM) (Figura 19), obtendo filmes com boa qualidade óptica e aderência. Nesses filmes foram observados os efeitos fotocromáticos na presença de luz.

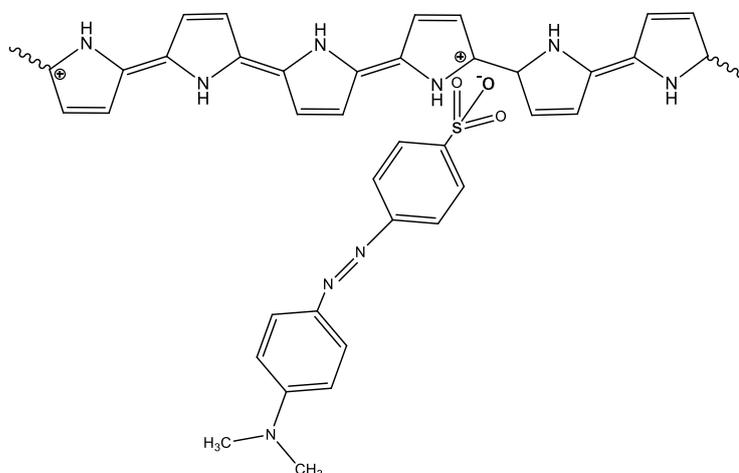
Figura 19 - Estrutura do corante Alaranjado de Metila



Fonte: Adaptado de DAGAR e NARULA 2016.

O corante AM apresenta uma carga negativa no grupo sulfonato, agrupamento ácido-base do corante (grupo amina), que está localizado na parte oposta do grupo aniônico. O grupo aniônico será inserido na matriz polimérica (WYPYCH; KUPEFER; JEAERGER, 2015), devido ao pka do alaranjado de metila ser semelhante ao pka do indigo - carmim 3,7, provavelmente, ocorre a dissociação do corante alaranjado de metila em solução aquosa, semelhante a dissociação do indigo - carmim. Uma possível proposta da interação entre a cadeia polimérica do polipirrol com o corante alaranjado de metila (Esquema 3).

Esquema 3 - Proposta da interação entre a molécula de alaranjado de metila e as cadeias do polipirrol.



Fonte: Autora desta tese, 2018.

Embora o polipirrol dopado com corantes orgânicos (IC, VM e AM) tenha sido preparado e estudado pelos autores citados acima, não foram reportados estudos sobre suas propriedades na revelação de impressão digital latente em superfície metálica. Os corantes foram escolhidos devido à sua solubilidade em água. No caso do IC seu mecanismo redox é conhecido, VM suas propriedades cromáticas e o AM apresenta um grupo sulfônico semelhante ao IC.

2.4 Materiais cromógenos

São conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas em resposta a uma mudança nas condições do meio ou a um estímulo físico (SILVIO et al., 2000). A propriedade de alteração na cor é chamada de cromismo, podendo ocorrer nos seguintes casos: fotocromismo, termocromismo, barocromismo e eletrocromismo. O eletrocromismo nos polímeros conjugados está relacionado aos processos de dopagem e desdopagem dos mesmos, gerando assim novos estados eletrônicos no *gap* de energia, com conseqüente mudança de coloração (WANG et al., 2011). As principais vantagens dos polímeros conjugados sobre outros sistemas eletrocromáticos são a alta eficiência de coloração, propriedades mecânicas, a facilidade de ajuste de cor através de modificações estruturais nos monômeros, o

baixo tempo de resposta, o baixo custo e a facilidade de processamento. O ajuste de cor é certamente uma das propriedades mais desejadas (BEVERINA; PAGANI; SASSI, 2014).

Manisankar et al (2007), realizaram a eletrodeposição do monômero de EDOT na presença do surfactante SDS, obtendo um polímero com comportamento eletrocromico azul opaco no estado reduzido e azul transparente no estado oxidado.

Ao variar o potencial aplicado, utilizando a técnica de cronoamperometria, a cor do polímero pode ser ajustada, uma vez que diferentes estados redox têm propriedades ópticas distintas, isto é, os polímeros são eletrocromicos. Isso pode ser usado para otimizar o contraste visual da impressão digital (RACHEL; HILLMAN, 2012)

2.5 Técnicas eletroquímicas

A polimerização eletroquímica pode ser realizada através dos métodos: potenciodinâmico, potencioestático e o galvanostático. O método de Deposição potenciodinâmica baseia-se na aplicação da técnica da voltametria cíclica que consiste em uma varredura de potencial originando voltamogramas, cruvas de corrente em função do potencial que varia a uma velocidade determinada (SKOOG et al., 2002; FERNANDES et al., 2015).

O método de Deposição galvanostático baseia-se na aplicação da técnica de cronopotenciometria que consiste em aplicar uma corrente e medir o potencial entre os eletrodos de trabalho e referência. Como resposta obtém-se um gráfico de potencial em função do tempo (SKOTHERM et al., 1998).

O método de deposição potencioestático baseia-se na aplicação da técnica de cronoamperometria. Técnica eletroquímica que consiste no registro da corrente gerada (i) pela oxidação ou redução de espécies em função do tempo (t), onde a carga (Q), envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva obtendo a equação 1 (GIROTTTO e DE PAOLI, 1998).

$$Q = \int_0^t i dt \quad (1)$$

A intensidade do fluxo de carga igual a um coulomb por segundo é definida como um ampère (A) de corrente. Portanto, um coulomb pode ser considerado como a carga transportada por uma corrente. O Faraday (F) é a quantidade de carga que corresponde a um mol, ou $6,022 \times 10^{23}$ elétrons, cada elétron tem uma carga de $1,6022 \times 10^{-19}$ C, o Faraday é igual a 96485 C. A lei de Faraday relaciona o número de mols do analito n_A com a carga, conforme mostrado na equação 2 (SKOOG, et al., 2006).

$$n_A = \frac{Q}{nF} \quad (2)$$

RACHEL, CORDEN e HILLMAN (2015) relataram que dentre as técnicas eletroquímicas tradicionais, a técnica de cronoamperometria apresentou os melhores resultados na revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica, utilizando polímeros conjugados, pois o controle do potencial evita a sobreoxidação do monômero.

Com base nas limitações dos métodos tradicionais utilizados na revelação de impressão digital latente em superfícies metálicas, esta tese, tem como objetivo fazer um trabalho de prospecção dos polímeros conjugados (polipirrol e PEDOT), otimizando metodologias já existentes na revelação das impressões digitais latentes em superfícies metálicas que utilizam os monômeros de pirrol e EDOT. As imagens reveladas com a metodologia otimizada nesta tese apresentaram, mas de 44 pontos coletados após a revelação.

Essa tese desenvolveu uma nova metodologia para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas utilizando corantes orgânicos. Foram realizados estudos das propriedades eletrocromáticas do polipirrol, polipirrol dopados com índigo carmim, vermelho de metila e alaranjado de metila, uma vez que estes se mostraram importantes para aumentar o contraste cromático. Segundo a literatura não existem trabalhos que utilizam corantes orgânicos para tal finalidade.

Objetivos

3- OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Através da eletrodeposição de polímeros conjugados utilizando a técnica eletroquímica de cronoamperometria, revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas,.

3.2 Objetivo específicos

- Depositar eletroquimicamente polipirrol em superfície metálica para revelar impressão digital latente.
- Depositar eletroquimicamente polipirrol dopado com corantes orgânicos (índigo carmim, vermelho de metila e alaranjado de metila), em superfície metálica para revelar impressão digital latente.
- Depositar eletroquimicamente PEDOT em superfície metálica para relelar impressão digital latente.
- Obtenção de polímeros conjugados com propriedades electrocrômicas em superfície metálica, otimizando o contraste dos filmes através da variação do potencial aplicado.
- Definir as melhores condições de polimerização do polipirrol e PEDOT em superfícies metálicas, com o objetivo de aumentar o número de pontos coletados após a revelação.
- Avaliar a viabilidade da metodologia proposta por Edmond Lacard, confrontando os filmes poliméricos obtidos.

Parte experimental

4- EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e solventes

3,4 - etilenodioxítiofeno (EDOT) (SIGMA - ALDRICH); pirrol (SIGMA - ALDRICH); ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Dinâmica); perclorato de lítio ($LiClO_4$) (VETEC); dodecilsulfato de sódio (SDS) (SIGMA - ALDRICH); índigo - carmim (IC) (VETEC); vermelho de metila (MR) (SIGMA - ALDRICH); alaranjado de metila (MO) (SIGMA -ALDRICH).

4.2 Limpeza dos eletrodos

4.2.1 Limpeza do eletrodo de trabalho

a) Aço inoxidável

As películas protetoras das placas de aço inoxidável novas foram retiradas e em seguida, imersas em álcool isopropílico para a remoção vestígios de gordura.

b) Aço inoxidável reutilizado

As placas de aço inoxidável reutilizadas foram limpas com uma pasta para polir superfícies metálicas (Brinox) com objetivo de retirar qualquer resíduo de polímeros depositados anteriormente. Em seguida, os mesmos foram lavados com água destilada e deixados imersos por 30 minutos na mesma. Posteriormente, foram imersos em álcool isopropílico e mantidos por mais 15 minutos. Depois de secas, as placas passaram por um novo polimento com feltro. Porém, foi observado no decorrer do trabalho que as placas polidas com a pasta para polir superfícies metálicas estavam arranhadas. Então, foi realizada a mesma metodologia descrita anteriormente somente retirando a etapa de polimento com a pasta para polir Brinox.

4.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e do contra - eletrodo

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi polido manualmente com um feltro umedecido com alumina, e em seguida lavado com água destilada. O eletrodo de referência Ag / AgCl / KCl (saturado) da Metrohm, foi lavado com água destilada.

4.3 Deposição da impressão digital sobre a superfície metálica

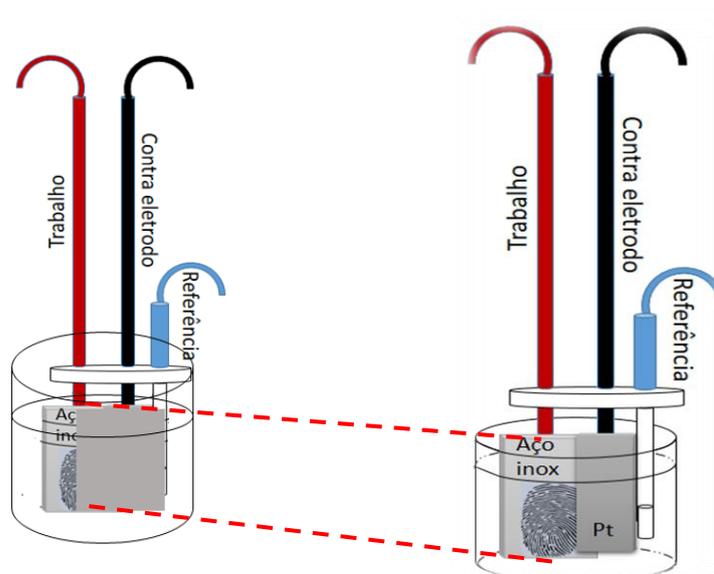
As amostras de impressões digitais foram coletadas a partir de uma doadora do sexo feminino, em torno de 25 a 30 anos de idade. Inicialmente, as mãos foram higienizadas com água e sabão e, posteriormente, o procedimento para coleta das impressões digitais se realizou através da fricção dos dedos da doadora na face de voluntários do sexo masculino, a fim de coletar material sebáceo. Em seguida, as impressões digitais latentes foram depositadas em placas de aço inoxidável limpas (Metaloffcuts co. UK, 17 % cromo e 0,7 mm de espessura) e armazenadas em um recipiente fechado, durante períodos de 7, 15 ou 21 dias, para evitar sujeira ou poeira do ambiente, conforme BERESFORD et al., 2012.

4.4 Eletrodeposição dos polímeros

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 onde a aquisição dos dados foi realizada por um microcomputador usando o software fornecido pela Autolab. A eletrodeposição foi realizada em uma célula de único compartimento, utilizando como eletrodo de trabalho o aço inoxidável, uma placa de platina como contra eletrodo, e o eletrodo de referência Ag / AgCl / KCl saturado, conforme mostrado na Figura 20.

Para a eletrodeposição do polipirrol, foi preparada solução do monômero com concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, em aço inoxidável, através de voltametria cíclica ($0,0 \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

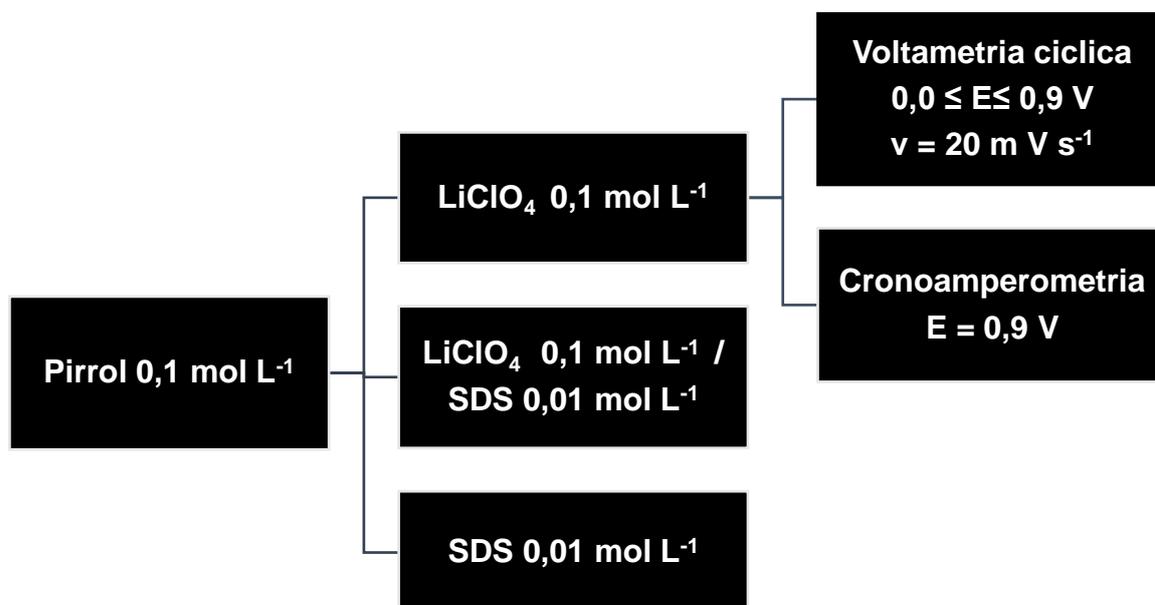
Figura 20 - Esquema da montagem da cela eletroquímica



Fonte: Adaptado de Da Silva 2017.

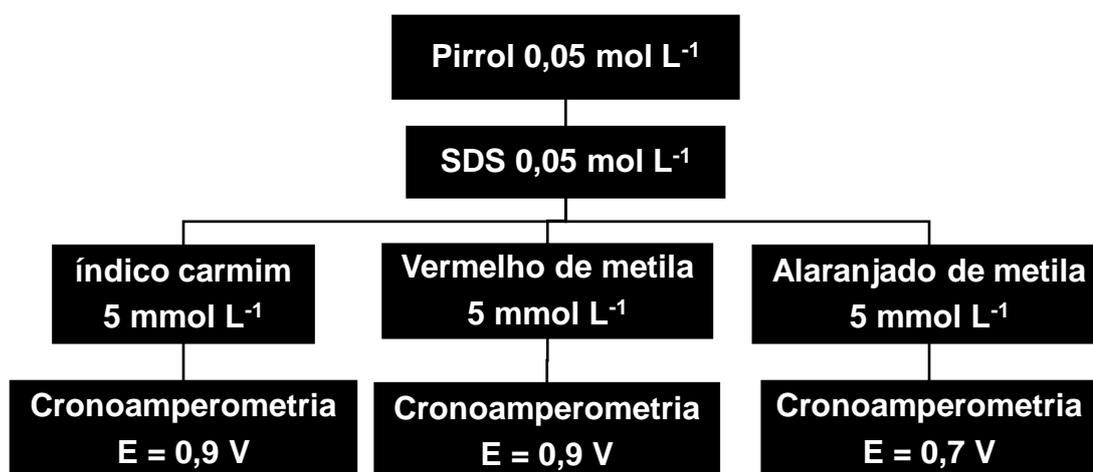
As Figuras 21, 22 e 23 ilustram através de fluxogramas o procedimento experimental para revelação de impressão digital latente em superfície metálica, utilizando a eletrodeposição dos polímeros polipirrol, polipirrol dopado com corantes orgânicos e PEDOT, respectivamente, através do método potencioestático utilizando a técnica de cronoamperometria (BERSELLINI et al., 2011);(BERESFORD et al., 2012); (GIROTTO et al., 2002);(RACHEL e HILLMAN, 2012);(RACHEL et al., 2013); (SAPSTEAD, 2014);(RACHEL, CORDEN e HILLMAN 2014);(RACHEL, CORDEN e HILLMAN, 2015);(ALMEIDA, 2016).

Figura 21 - Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressão digital latente, através da eletrodeposição do polipirrol.



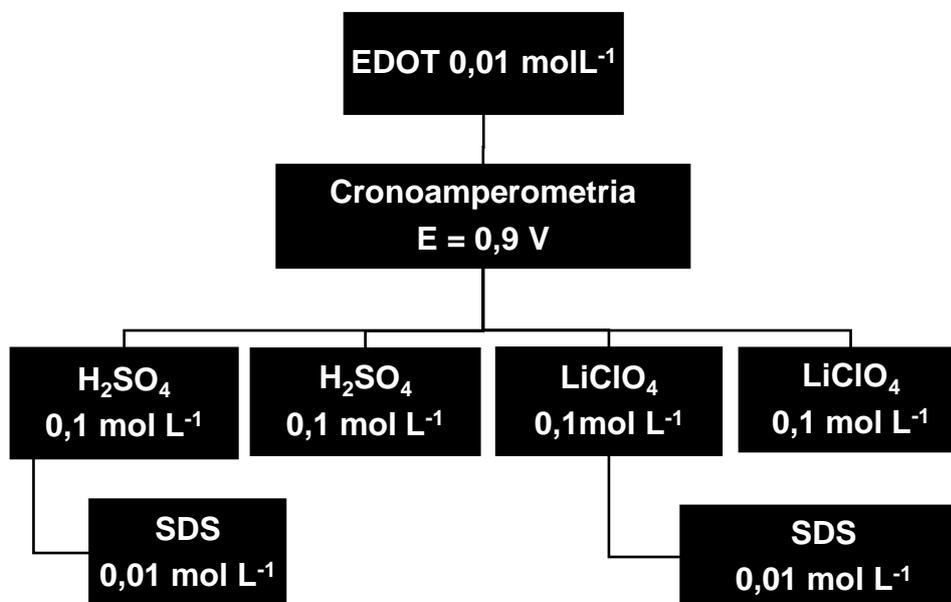
Fonte: Autora, 2018.

Figura 22 - Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressões digitais latentes, através da eletrodeposição do polipirrol dopados com os corantes orgânicos, índico carmim, vermelho de metila e alaranjado de metila.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 23 - Fluxograma dos procedimentos experimentais para revelação de impressão digital latente, através da eletrodeposição do PEDOT.



Fonte: Autora, 2018.

4.5 Estudo electrocrômico dos filmes revelados

Os filmes eletrodepositados de polipirrol, polipirrol dopado com os corantes orgânicos e PEDOT foram imergindo em soluções de H₂SO₄ ou LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e submetidos a variados potenciais (-0,6 V, - 0,4 V, -0,2 V, 0,0 V, +0,2 V, +0,4 V e +0,6 V) durante um período de 100s, utilizando a técnica de cronoamperometria.

4.6 Identificação dos pontos revelados

Através do método de Edmond Locard, para avaliar a qualidade das imagens das impressões digitais revelada, e utilizando o manual técnico de datiloscopia, os pontos presentes nas impressões digitais reveladas foram identificados e confrontados com os dados da Tabela 1 (página 29).

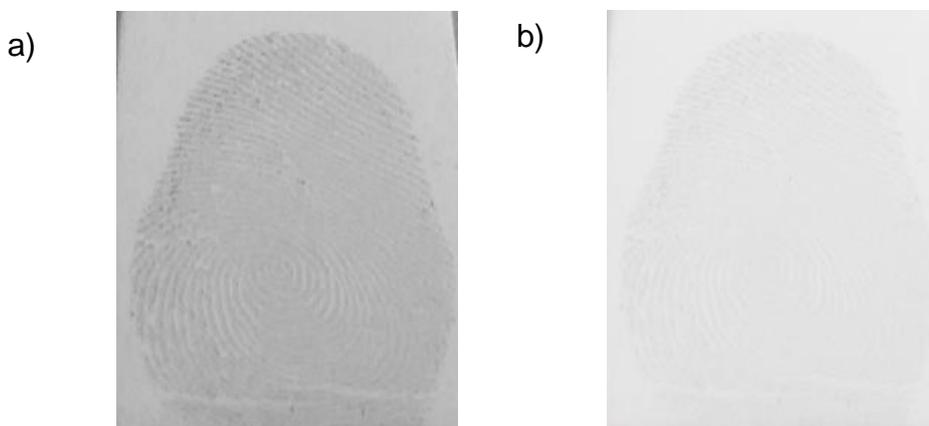
Resultados e Discussões

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Deposição das impressões digitais latentes sobre a superfície de aço inoxidável.

As impressões digitais depositadas nas superfícies de aço inoxidável foram armazenadas em um recipiente fechado 15 dias, com o propósito de verificar se existe alguma diferença perceptível na impressão digital em função do decorrer do tempo. A Figura 24 mostra a impressão digital logo após a deposição e a mesma envelhecida por um período de 15 dias em condições ambiente, sendo observada a evaporação dos componentes mais voláteis, devido a diminuição da largura e da altura do cume. A composição da impressão digital, imediatamente após a deposição no substrato de aço inoxidável, é cerca de 99% de água. Semanas após a deposição, a água presente na impressão digital evapora (CHAMPOD et al., 2004). Nas técnicas tradicionais mais utilizadas, seria um enorme inconveniente (evaporação da água), entretanto, utilizando a metodologia da eletrodeposição de polímeros conjugados, isso não representou problema para a revelação.

Figura 24 – Imagens da impressão digital latente logo após a deposição da mesma sobre a superfície metálica (a) a impressão digital latente após 15 dias a deposição (b).

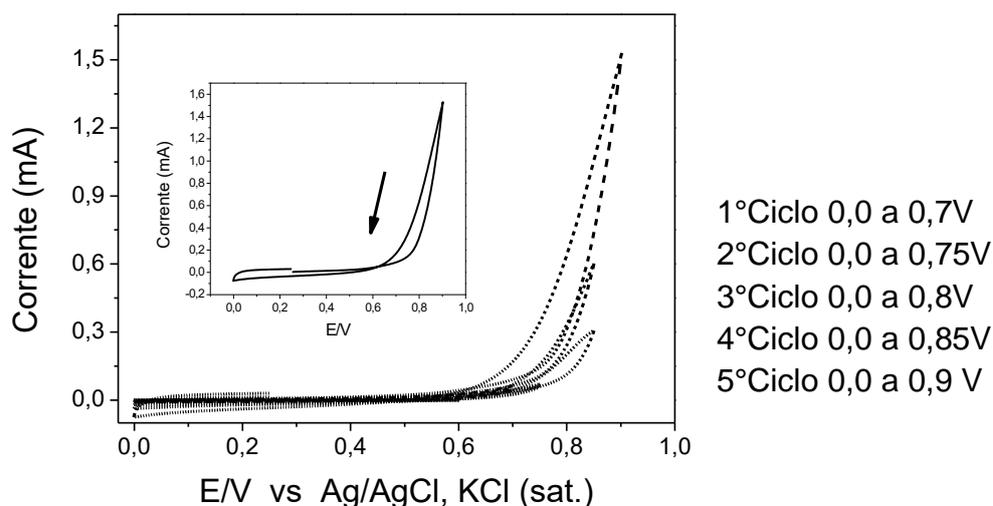


Fonte: Autora, 2018.

5.2 Eletrodeposição do polipirrol

Na deposição por voltametria cíclica o potencial aplicado foi aumentado gradativamente, até o surgimento do pico referente à oxidação do monômero, do loop de nucleação (HEINZE et al, 2007; ZHAO e PICKUP, 2006) ($E = 0,9V$). A Figura 25 mostra as curvas de voltametria cíclica (VC) durante o processo de deposição do polipirrol; entretanto, o filme não foi formado na superfície do eletrodo. Na deposição potencioestática ($E=0,9 V$), observou-se a formação do filme na superfície do eletrodo.

Figura 25- Voltamogramas cíclicos do filme de pirrol sobre eletrodos de aço inoxidável em solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Autora desta tese, 2018

Foram realizados três procedimentos distintos no preparo das soluções de pirrol, que já são descritos na literatura, a fim de verificar qual o procedimento iria proporcionar a formação de filmes poliméricos com maior contraste entre a impressão digital e a superfície metálica (RACHEL, CORDEN e HILLMAN, 2015), (PERES, PERNAULT e De PAOLI, 1989) e (COSNIER e KARYAKIN, 2011).

Primeiramente, foi reproduzido o procedimento descrito na literatura para revelar impressões digitais latentes (aço inoxidável), utilizando o monômero de pirrol, SDS e LiClO_4 (RACHEL, CORDEN e HILLMAN, 2015). Neste caso, ocorreu a deposição do polímero na superfície metálica. Entretanto, foi observado que alguns pontos determinantes da digital não foram identificados, devido ao contraste insuficiente entre a superfície metálica e a impressão digital.

Na literatura existem trabalhos que utilizam o SDS como dopante do polipirrol. Nestes trabalhos são relatados que as propriedades mecânicas e eletroquímicas dos filmes dopados com SDS são superiores aos dopados com sais de natureza não anfifílicas (PERES, PERNAULT e De PAOLI, 1989). Desta forma, foi usado o monômero de pirrol em SDS para revelar impressão digital latente em superfície metálica. Porém o SDS, por ser um surfactante, interage com os resíduos sebáceos presentes na impressão digital latente, dificultando a revelação da mesma. Desta forma, optou-se por substituir o SDS pelo LiClO_4 . Na literatura existem trabalhos que utilizam o LiClO_4 como dopante (COSNIER e KARYAKIN, 2011). Entretanto, não existem trabalhos que mostram imagens de impressões digitais que foram reveladas, utilizando somente o monômero de pirrol e LiClO_4 .

Eletr deposição de polipirrol em LiClO_4

Foram realizadas as deposições nos filmes 1, 2, 3 e 4 com as respectivas cargas de deposições 159, 477, 548 e 663 mC, conforme mostrado na Quadro 3. As impressões digitais reveladas com maior nitidez foram aquelas em que os filmes poliméricos apresentaram carga de deposição aproximadamente de 548 mC. No filme 1, somente um ponto foi identificado, não sendo possível observar nitidamente a presença da região nuclear, dos poros sudoríparos, sulcos interpapilares e das cristas papilares, uma bifurcação foi determinada, uma vez que o filme polimérico foi depositado em uma camada heterogênea muito fina, dificultando a revelação da digital. No filme 2, foram observados: 5 bifurcações, a região nuclear, porém, não foi possível observar as cristas papilares nitidamente. No filme 3, foi possível observar no mínimo 44 pontos determinantes de uma digital, dentre eles: 16 encarnes, 4 empalmes, 17 bifurcações, 3 desvios, 1 ponto, 2 confluências, 1 arpão, a presença nítida da região nuclear e inúmeros poros foram determinados (Figura 26 (b)) (Quadro 4). No filme 4 foi possível observar 6 pontos, dentre eles: 4 bifurcações e 2 empalmes, em algumas regiões ocorreu a formação de filmes poliméricos mais espessos, cobrindo parcialmente a digital, não sendo possível diferenciar as cristas papilares, poros sudoríparos e sulcos interpapilares.

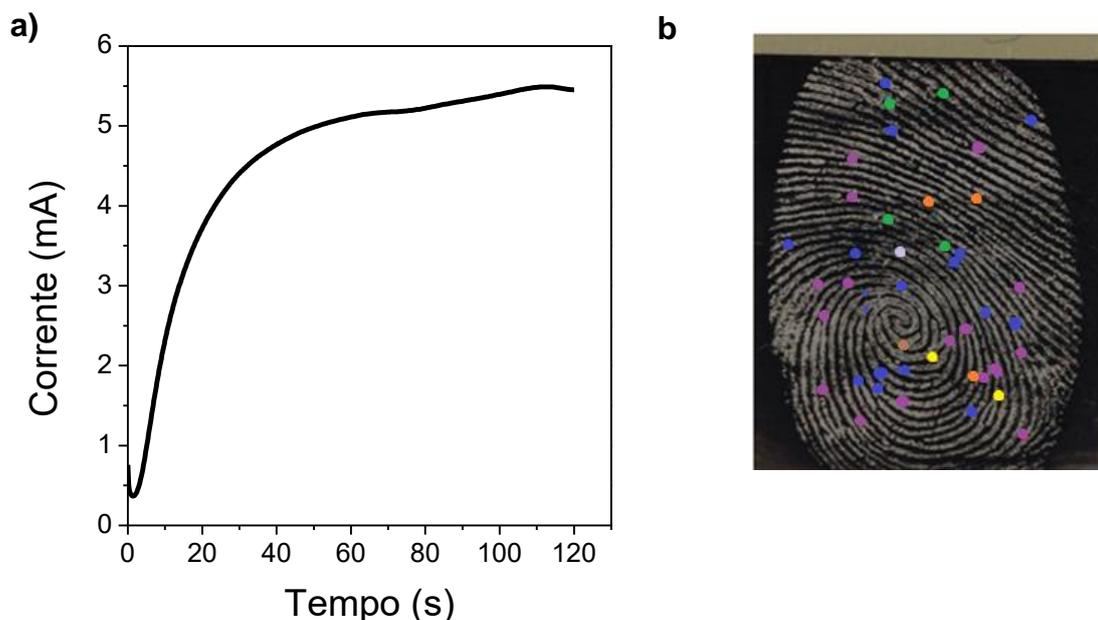
Quadro 3 - Resultados da eletrodeposição dos filmes de polipirrol em LiClO_4 ($E = 0,9 \text{ V}$) com suas respectivas cargas de deposição.

Filme	1	2	3	4
Imagem				
Carga	159 mC	477 mC	548 mC	663 mC

Fonte: Autora, 2018

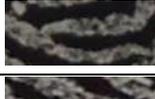
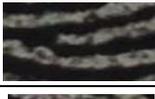
Os cronoamperogramas registrados durante a deposição dos filmes poliméricos apresentaram o mesmo comportamento, ou seja em primeiro estágio, caracterizado pelo decaimento da corrente, que é conhecido como período de indução, onde ocorre o carregamento da dupla camada elétrica e a oxidação do monômero na interface do eletrodo (*loop* de nucleação) e em seguida um segundo estágio, onde a corrente apresenta um aumento significativo até um valor máximo; nesta região ocorre a nucleação e o início do crescimento do polímero (Figura 26 (a)) (HILLMAN e MALLEEN, 1987);(TAMM et al.,2004);(WANG e NORTHWOOD, 2008).

Figura 26 – a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 548 \text{ mC}$), b) imagem da impressão digital revelada.



Fonte: Autora, 2018.

Quadro 4 - Ampliação dos pontos revelados na Figura 26 (b).

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	17	
	Arpão	1	
	Confluência	2	
	Empalme	4	
	Encarne	16	
	Desvio	3	

Fonte: Autora desta tese, 2018.

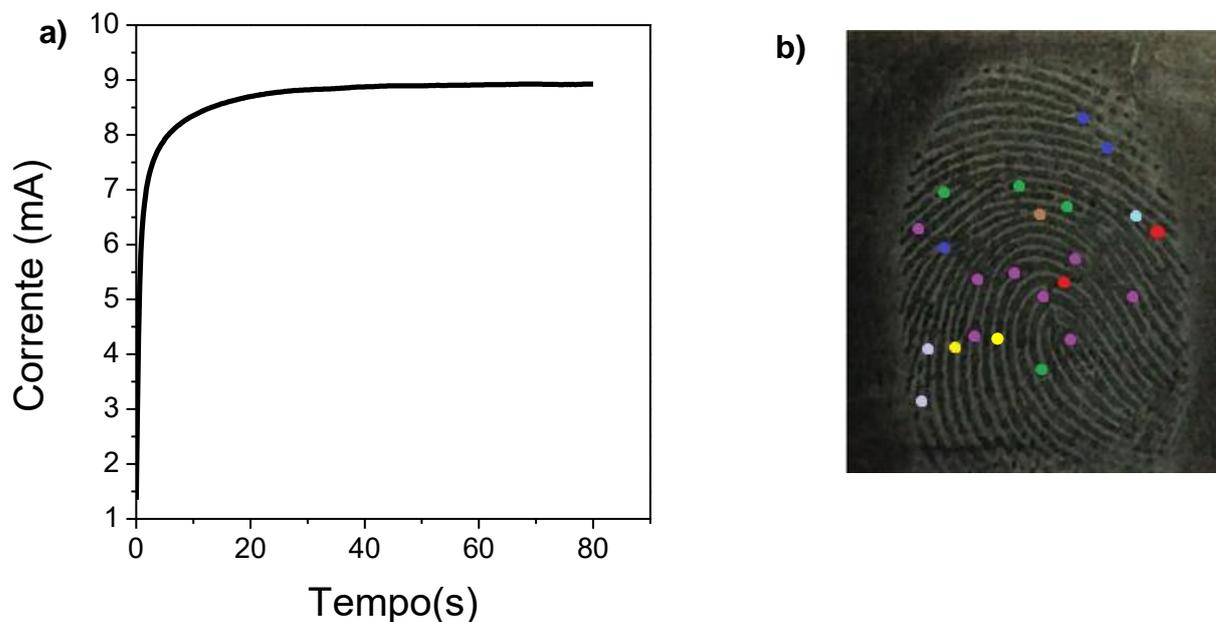
Os filmes de polipirrol sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO) foram estudados por De Paoli e colaboradores (1990), ao serem submetidos a voltametria cíclica, foi observado um contraste no filme, o qual passava de azul escuro a amarelo claro. Com base nessa informação, e com o objetivo de aumentar o contraste dos filmes de polipirrol utilizados para revelar impressão digital latente em superfície metálica, após 24 horas da eletrodeposição do polímero, os mesmos foram imersos em uma solução de eletrólito de LiClO_4 0,1 mol L^{-1} , submetidos a diferentes condições de potenciais, por um período de 100s. Porém, ao variar os potenciais aplicados nos filmes, não foi possível observar uma mudança de cor.

Na literatura existem trabalhos que utilizam a inserção de corantes orgânicos na matriz polimérica de polímeros conjugados os mesmos aumentam a condutividade, a estabilidade dos filmes e o contraste óptico do material (LI e DONG, 1993); (GIROTTI e De PAOLI, 1998); (TAVOLI e ALIZADEH, 2014). Em trabalhos anteriores do grupo, verificou-se que os filmes de polipirrol dopado com corante orgânico apresentavam propriedades cromáticas quando investigados em meio aquoso (ALMEIDA et al., 2017).

5.3 Eletrodeposição do polipirrol dopado com corantes orgânicos

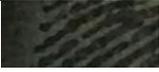
O cronoamperograma registrado durante a eletrodeposição do filme de polipirrol dopado com o corante orgânico IC mostrado na Figura 27 (a) apresenta a imagem revelada da impressão digital latente na superfície metálica no item (b). Durante a polimerização, a corrente foi monitorada em função do tempo; não foi possível observar o *loop de nucleação*, porém ocorreu a formação do filme de polipirrol, um filme preto com uma tonalidade azul, o preto devido ao polipirrol e o azul ao IC. A carga de deposição obtida foi de 693 mC, a necessária para o preenchimento do filme na superfície de aço inoxidável, revelando a digital latente. Foram identificados em torno de 21 pontos determinantes de uma digital (Quadro 5). Além desses pontos foi possível determinar a região nuclear, presença dos poros sudoríparos, sulcos interpapilares, cristas papilares presentes na digital revelada.

Figura 27- a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$, $Q = 693 \text{ mC}$ e o corante orgânico IC, b) imagem da impressão digital revelada.



Fonte: Autora, 2018.

Quadro 5- Ampliação dos pontos revelados na Figura 27 (b).

Representação	Atribuição	N° de pontos	Ampliação
	Bifurcação	3	
	Confluência	2	
	Empalme	4	
	Encarne	7	
	Ponto	1	
	Encêrro	2	
	Cortada	2	

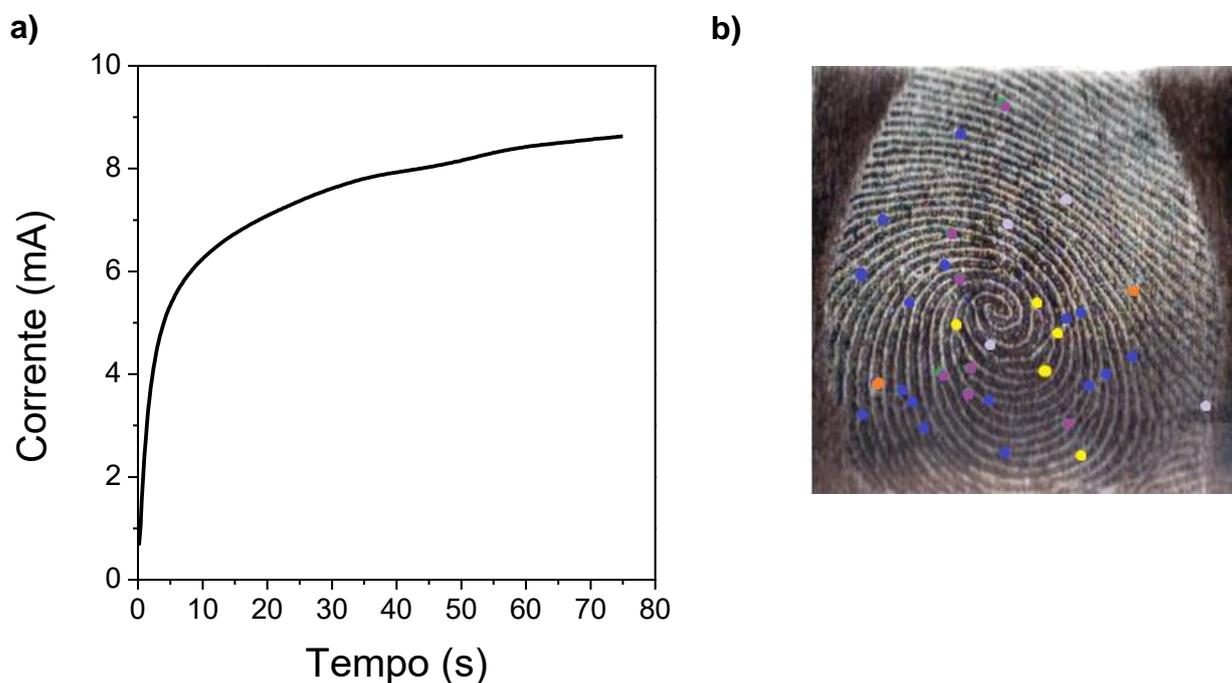
Fonte: Autora, 2018.

As Figuras 28 e 29 apresentam os cronoamperogramas nos itens (a) e as imagens reveladas da impressão digital latente na superfície metálica, nos itens (b), utilizando, respectivamente, os dopantes MR e o MO. Ambos os cronoamperogramas apresentaram o mesmo comportamento. No primeiro estágio, inicialmente não foi possível detectar com precisão o *loop nucleação*, uma vez que esse processo ocorre em tempo que pode variar de 0 a 0,2 segundos, dependendo do potencial aplicado e no segundo estágio, a corrente tem um aumento expressivo até seu valor máximo. Nesta região ocorre a nucleação instantânea e o início do crescimento do polímero.

No filme polimérico de polipirrol dopado com o corante orgânico MR ocorreu a formação do filme de polipirrol, um filme preto com uma tonalidade vermelha, o preto devido ao polipirrol e o vermelho ao MR. A carga de deposição obtida foi de 558 mC, a necessária para o preenchimento do filme na superfície de aço inoxidável, revelando a digital latente. Foram identificados em torno de 34 pontos (Quadro 6) e foi possível determinar nitidamente, região nuclear, presença dos poros sudoríparo, sulcos interpapilares e cristas papilares presentes na digital revelada.

No filme polimérico de polipirrol dopado com o corante orgânico MO ocorreu a formação do filme de polipirrol, um filme preto com uma tonalidade laranja, o preto devido ao polipirrol e o laranja ao MO. A carga de deposição obtida foi de 365 mC, a necessária para o preenchimento do filme na superfície de aço inoxidável, revelando a digital latente. Foram identificadas em torno de 24 pontos (Quadro 7) e foi possível determinar nitidamente, região nuclear, presença dos poros sudoríparo, sulcos interpapilares, cristas papilares presentes na digital revelada.

Figura 28 – a) Crescimento potencioestático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$, $Q = 558 \text{ mC}$ e o corante orgânico VM, b) imagem da impressão digital revelada



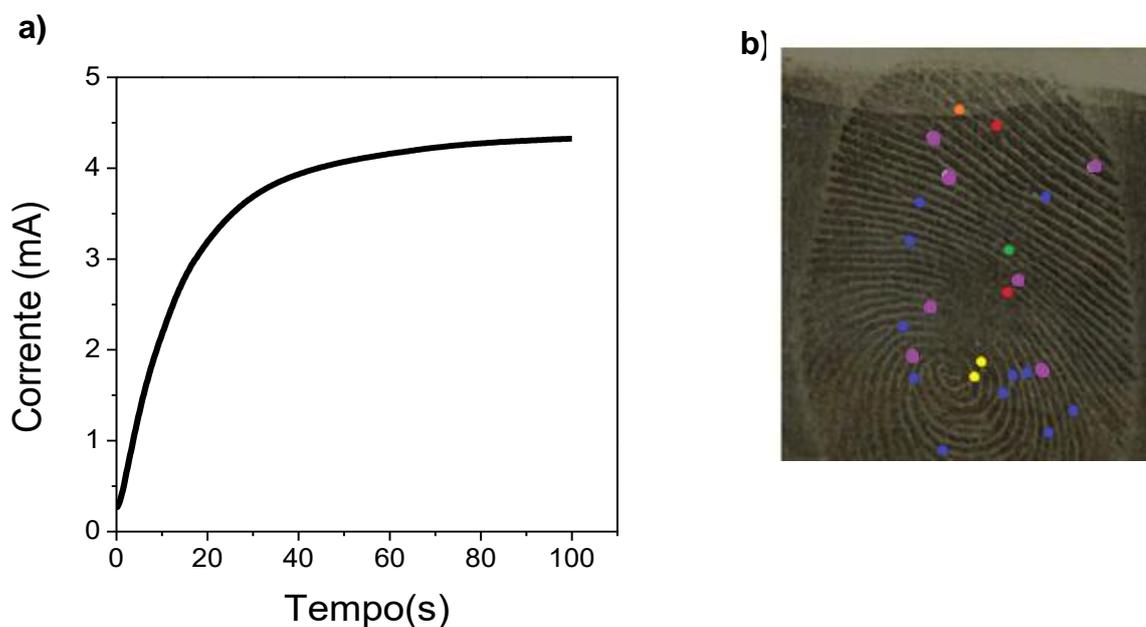
Fonte: Autora, 2018.

Quadro 6- Ampliação dos pontos revelados na Figura 28 (b)

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	16	
	Confluência	5	
	Encarne	7	
	Desvio	2	
	Encêrro	4	

Fonte: Autora, 2018.

Figura 29- a) Crescimento potenciostático do filme de polipirrol utilizando $E = 0,9 \text{ V}$ $Q = 365 \text{ mC}$ e o corante orgânico AM, b) imagem da impressão digital revelada



Fonte: Autora, 2018.

Quadro 7- Ampliação dos pontos revelados na Figura 29 (b)

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	11	
	Confluência	2	
	Encarne	7	
	Empalme	1	
	Cortada	2	
	Desvio	1	

Fonte: Autora, 2018.

Estudo eletrocromico dos filmes revelados

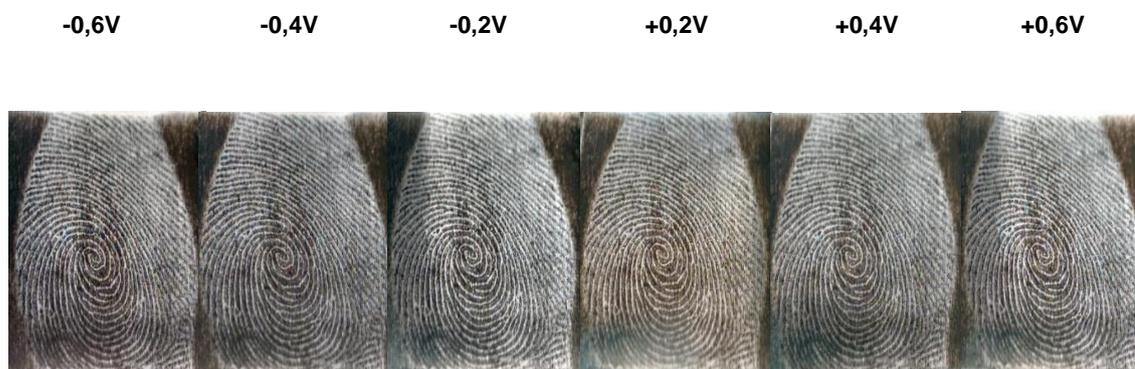
Em um sistema eletroquímico o filme de IC já revelados foram imersos em uma solução LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o mesmo procedimento utilizado no item 4.2. Ao variar os potenciais aplicados nos filmes, não foi possível observar uma variação de cor nítida, devido ao substrato metálico de aço inoxidável, entretanto, um contraste ocorreu do estado oxidado para o estado reduzido (Figura 30). O mesmo comportamento foi observado nos filmes de polipirrol utilizando os corantes vermelho de metila e alaranjado de metila (Figuras 31 e 32). Ao aplicar o potencial de $-0,6 \text{ V}$ nos filmes poliméricos, ocorreu a lixiviação do material.

Figura 30 – Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com o polipirrol dopado com índigo carmim.



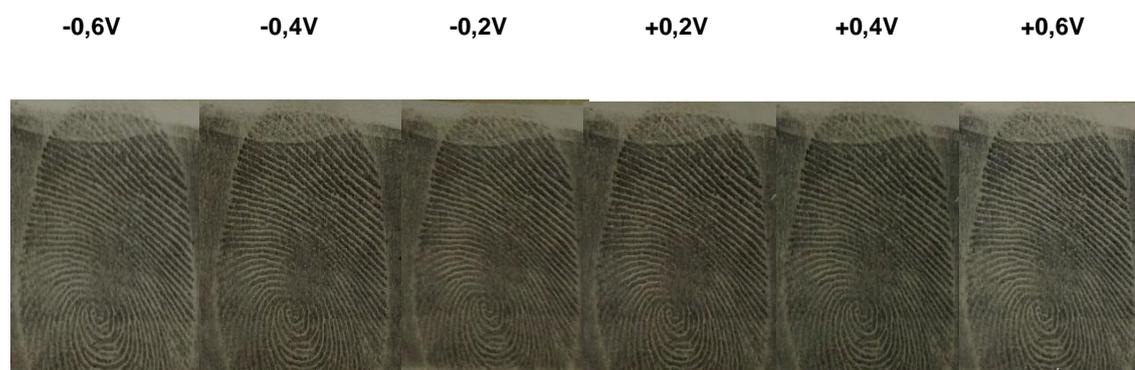
Fonte: Autora, 2018.

Figura 31 - Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com o polipirrol dopado vermelho de metila.



Fonte: Autora, 2018.

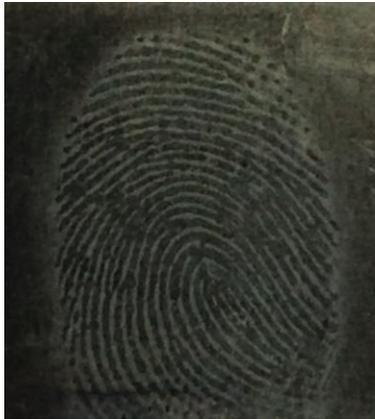
Figura 32 - Estudo eletrocromico das imagens da impressão digital revelada com o polipirrol dopado Alaranjado de Metila.



Fonte: Autora, 2018

Comparando os resultados obtidos dos filmes revelados com polipirrol dopado com os corantes orgânicos (Quadro 8), os filmes revelados com o vermelho de metila, foram os que apresentaram uma melhor nitidez em relação ao contraste do filme com a superfície metálica, os números de pontos coletados foram maiores, e ao realizar uma pesquisa de preço desses corantes orgânicos estudados, o MR é o que apresenta um menor custo comercial, favorecendo a utilização desta técnica na química forense.

Quadro 8 - Resumo dos resultados obtido na revelação da impressão digital latente, do polipirrol dopado com corantes orgânicos em meio aquoso.

Índigo carmim	Vermelho de metila	Alaranjado de metila
		

Fonte: Autora, 2018

5.4- Eletrodeposição do PEDOT

Utilizando o monômero de EDOT com SDS em H₂SO₄

Brown e Hillman (2012), utilizam a eletropolimerização do monômero de EDOT com H₂SO₄ em SDS vigorosamente agitados para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas de aço inoxidável. Utilizando a mesma metodologia de Brown e Hillman, após aumentar o tempo de deposição ocorre um progresso na resolução da impressão digital latente revelada. Entretanto, foi observado que ao aumentar o tempo de deposição, algumas regiões na digital ficavam manchadas (Figura 33).

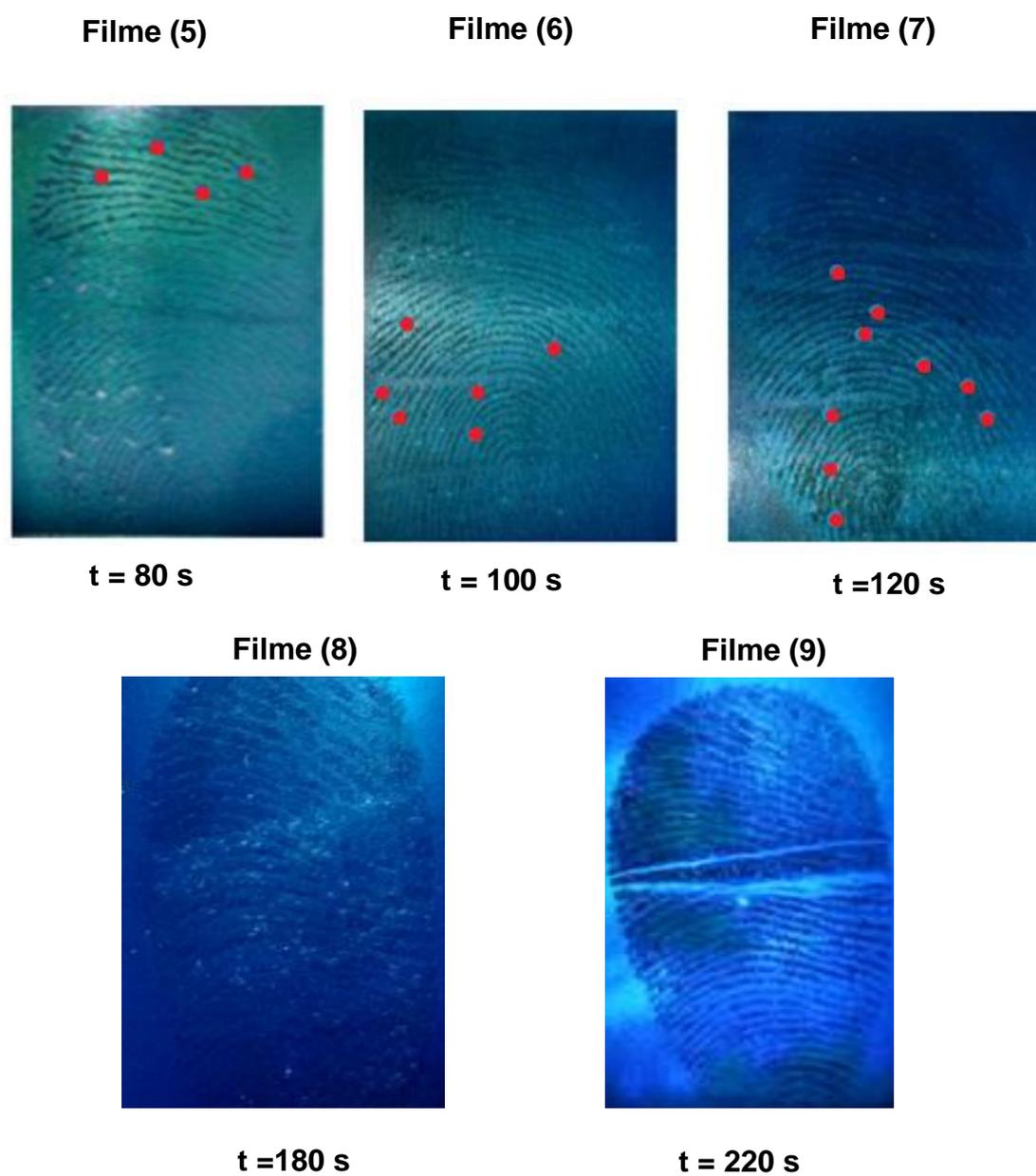
Os cronoamperogramas dos filmes 5, 6, 7, 8 e 9, apresentaram o mesmo comportamento. Em um primeiro estágio, o decaimento da corrente inicial, que é conhecida como período de indução, onde ocorre o carregamento da dupla e a oxidação do monômero na interface do eletrodo (HEINZE et al, 2007). Quando a densidade de oligômeros se torna alta, ocorre a precipitação do mesmo, levando a formação do filme polimérico. Não foi possível detectar com precisão este processo de decaimento devido a cinética da reação. No segundo estágio, onde a corrente tem um aumento expressivo até um valor máximo, ocorre a nucleação instantânea e o início do crescimento do polímero. Finalmente, no terceiro estágio a taxa de aumento da corrente diminui, caracterizando a região de crescimento tridimensional do polímero (Figura 34). Estes resultados já foram observados antes na literatura para o crescimento de materiais eletrodepositados, tanto para polímeros quanto para metais (ABYANEH e FLEISCHMANN, 1980).

O uso do meio aquoso pode apresentar alguns inconvenientes, como a degradação que ocorre em paralelo com a polimerização dificultando a eletropolimerização, devido à baixa solubilidade dos monômeros, ocorre o aumento do potencial de oxidação comparado com outros solventes apróticos (BELAIDI et al., 2015). Entretanto, foi necessário o uso de meio aquoso no processo de polimerização eletroquímica, devido a importância de manter a imagem da impressão digital formada pelos lipídios presentes nas glândulas sebáceas. Com o objetivo de melhorar a solubilidade do monômero de EDOT em meio aquoso, foi utilizado SDS, eliminando a necessidade de utilizar solventes orgânicos.

Sadki e Chevrot (2003) observaram, por sua vez, que a eletropolimerização do EDOT com SDS na presença de ácido perclórico em concentrações elevadas de SDS, ocorreu com a formação de micelas em solução, porém, essas micelas não influenciaram na condutividade do polímero. Wu e colaboradores (2015) realizaram estudos comparativos de filmes de EDOT dopado com SDS e PSS (poli(estireno sulfonato)) e os filmes dopados com SDS apresentaram uma melhor adesão na superfície do eletrodo, quando comparado com os filmes dopados com PSS. Nos estudos realizados por Xian e colaboradores (2015), referentes aos filmes de EDOT dopado com SDS em H_2SO_4 , foi possível observar uma melhor aderência entre o PEDOT e a superfície do eletrodo, além de maior área superficial, quando comparado com outros dopantes.

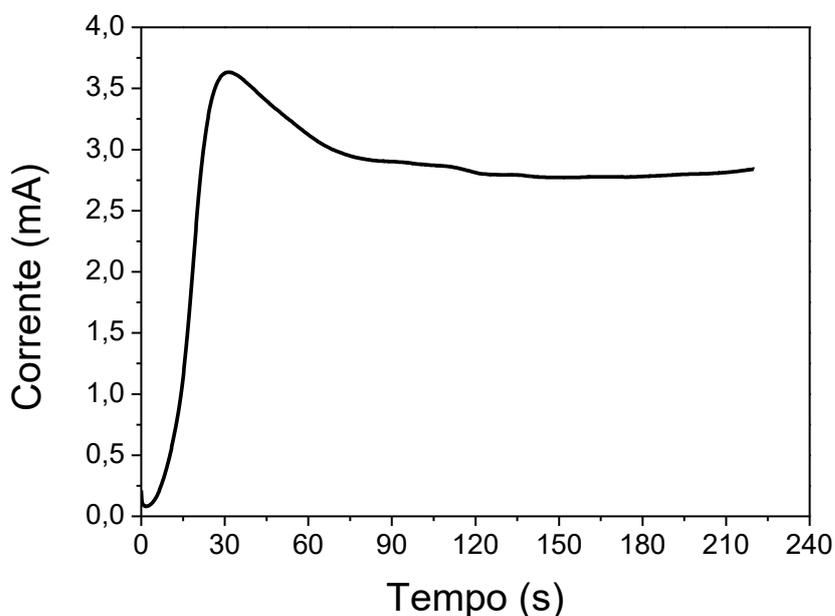
Nos filmes 5, 6 e 7 foram observados respectivamente 4, 6 e 9 bifurcações, entretanto, não foi observado a presença da região nuclear, dos poros sudoríparos, sulcos interpapilares, cristas papilares presentes nesses filmes. No filme 8 não foi possível observar pontos nítidos na impressão revelada. No filme 9, foi possível observar uma característica, universal da doadora, onde a mesma apresenta uma cicatriz no indicador esquerdo, insignificante a olho nu, porém ao revelar a digital latente, foi possível identificar, nitidamente tal característica.

Figura 33 - Imagens das impressões digitais reveladas com PEDOT (SDS e H_2SO_4) em função do tempo de deposição.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 34 - Cronoamperograma obtido durante a eletrodeposição do PEDOT do filme 9



Fonte: Autora, 2018.

Conforme os estudos de Randriamahazaka et al., 1999; De Paoli et al., 1998 o comportamento obtido no cronograma da Figura 34 pode ser explicado pelo processo de eletropolimerização do EDOT descrito pela teoria da eletrocristalização. Segundo essa teoria, durante aplicação do potencial de oxidação ocorre o aparecimento de uma corrente máxima capacitiva referente ao carregamento de dupla camada elétrica, o qual é seguido por um decaimento exponencial que ocorre devido a difusão dos monômeros a partir da solução. Esse decaimento de corrente é chamado de tempo de indução dando início ao processo de formação do polímero.

Nos estudos de Tamburri e colaboradores (2009), o mecanismo de eletrodeposição de EDOT em H_2SO_4 , foi analisado de acordo com a teoria da eletrocristalização, que evidenciam processos de nucleação e crescimento, controlado pelo mecanismo de transferência de carga. Em seus resultados os pesquisadores observaram uma corrente capacitiva referente ao carregamento da dupla camada, em seguida um decaimento exponencial da corrente, bem semelhante aos resultados da Figura 34. Kulandaivalu e colaboradores (2016) realizaram estudos

com diferentes concentrações de EDOT, pirrol e polianilina em solução aquosa, ao qual observaram que para a concentração de 10 mmol L^{-1} ocorreu um aumento na corrente máxima capacitiva, em seguida de uma queda da corrente, indicando um ponto de nucleação na superfície do eletrodo, mostrando cronoamperogramas com um comportamento semelhante ao da Figura 34.

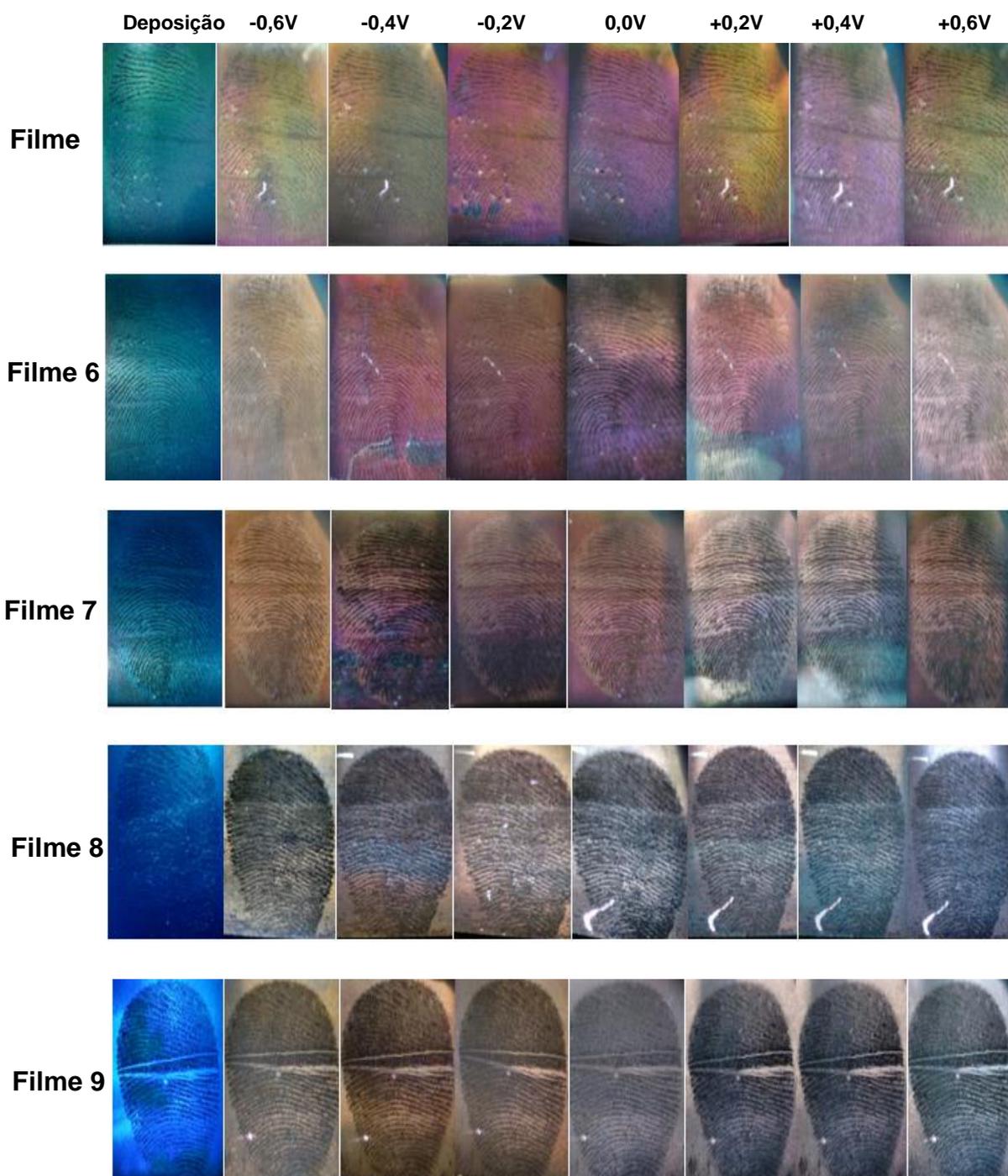
Através dos estudos do cronoamperograma da Figura 34, a eletropolimerização do PEDOT em H_2SO_4 com SDS foi analisada de acordo com a teoria da eletrocristalização que evidenciar um processo de nucleação tridimensional da cadeia polimérica (TAMBURRI et al., 2009); (KULANDAIVALU et al., 2016); (RANDRIAMAHAZAKA; CHEVROT, 1999).

5.5 Estudo eletrocromático das impressões digitais latentes reveladas (EDOT/ H_2SO_4 /SDS)

Após a eletrodeposição do polímero para revelar as impressões digitais latentes, os filmes 5, 6, 7, 8 e 9 foram submetidos a diferentes potenciais anódicos e catódicos com o objetivo de observar as propriedades cromáticas do filme polimérico, e se era possível identificar pontos determinantes das digitais, que não foram anteriormente observados. O filme revelado foi imerso em uma solução de H_2SO_4 e foram aplicados diferentes potenciais. Ao variar o potencial aplicado no filme, foi possível observar a mudança de cor, com conseqüente otimização do contraste de cor entre a impressão digital e a superfície metálica (BROWN e HILLMAN, 2012).

Foram realizados testes para determinar o tempo que deve existir entre a deposição e o estudo eletrocromático dos filmes revelados. Foi observado que o melhor resultado para a obtenção de filmes com melhor contraste entre as imagens reveladas e a superfície metálica devem ser de, no mínimo 24 horas de diferença entre a deposição e o estudo eletrocromático do filme. A Figura 35 mostra os filmes de PEDOT depositados conforme cronoamperograma da Figura 34 em função da aplicação de diferentes potenciais.

Figura 35- Imagens dos filmes de PEDOT / SDS / H₂SO₄ quando submetido a diferentes condições de potenciais



Fonte: Autora, 2018

Os filmes de PEDOT 5, 6 e 7 ao serem reduzidos em -0,6 V apresentaram mudança na coloração do azul esverdeado para o amarelo. A medida em que diminuía os potenciais, os filmes apresentaram uma coloração predominantemente rosa, porém, não houve um progresso no contraste da impressão digital revelada com a superfície metálica. Observou-se que houve evolução na qualidade das imagens, ou seja, o maior contraste cromático dos cumes das impressões digitais dos filmes 8 e 9. Através dos estudos de caracterização, foi possível obter imagens com maior nitidez, e os melhores resultados foram dos filmes 8 e 9.

As propriedades electrocromicas do PEDOT já foram bem discutidas na literatura (YILDIZ et al., 2007). Na revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas, ao modificar o potencial aplicado, foram obtidos filmes com coloração azul escuro e azul claro, referente ao estado não dopado para o dopado (BROWN e HILLMAN, 2012); (RACHEL e HILLMAN, 2012); (RACHEL, CORDEN e HILLMAN, 2012). No entanto, neste trabalho o PEDOT apresentou uma variação maior de cores ao mudar seu estado de oxidação. As cores exibidas foram: azul, amarelo, rosa, violeta e marrom, esta variação de cor pode estar relacionada a presença do surfactante SDS na Figura 35.

Utilizando o monômero de EDOT sem SDS em H₂SO₄

Com o objetivo de otimizar o contraste de cor, obtido anteriormente, foi realizada uma tentativa de deposição na ausência de SDS. Com a retirada do mesmo, diminui a solubilidade do monômero de EDOT, dificultando a eletrodeposição do polímero na superfície metálica, como mostrado na Figura 36.

Figura 36 - Tentativa de depositar PEDOT em solução aquosa sem utilização de surfactante.



Fonte: Autora, 2018.

5.6- Eletrodeposição do EDOT em LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

Na literatura existem vários trabalhos que relatam a utilização do LiClO_4 como dopante, devido a sua solubilidade, alto grau de ionização, ser estável quimicamente e eletroquimicamente no processo de polimerização de diversos monômeros. O ânion dopante desempenha um papel importante nas propriedades elétricas dos polímeros, os ânions que contêm o grupo perclorato, em geral, conduzem mais do que os que contêm o grupo sulfonato (DESHPANDE e AMALNERKAR,1993); (SILVA e VILLAMIL, 2004).

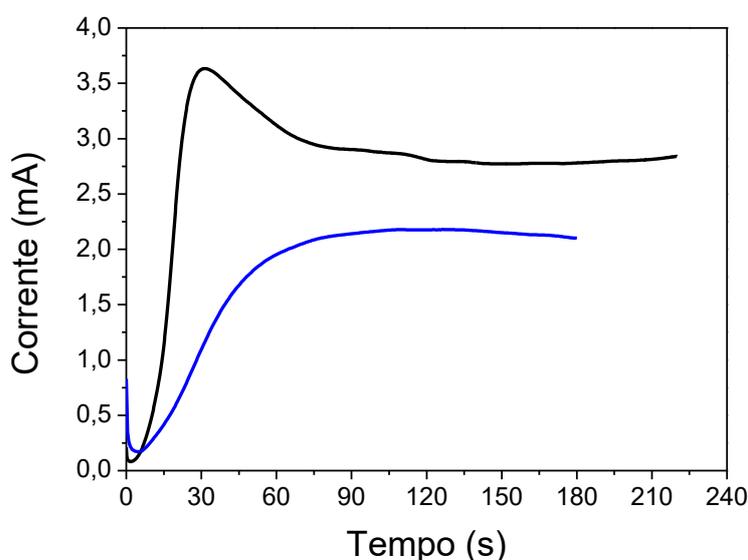
a) Eletrodeposição do EDOT com LiClO_4 em SDS.

Ao realizar a eletrodeposição do EDOT em H_2SO_4 na presença SDS foi observado o mecanismo de eletrocristalização em 3D. No primeiro estágio o decaimento da corrente, segundo estágio a nucleação e no terceiro e último estágio a diminuição da corrente caracterizando a região de crescimento tridimensional do polímero (ABYANEH e FLEISCHMANN, 1980); (BDEVSKI; STAIKOV e LORENZ, 1999); (RANDRIAMAHAZAKA e CHEVROT, 1999). Ao substituir o eletrólito de H_2SO_4 pelo LiClO_4 , observa-se crescimento do filme em um processo bidimensional, uma diminuição do valor da corrente seguido de um aumento, esta diminuição inicial está relacionada com a polarização de eletrodo (*loop de nucleação*), conforme mostrado na Figura 37 (HEINZE et al, 2007; ZHAO e PICKUP, 1996).

Uma teoria proposta para explica o crescimento do filme em um processo tridimensional, que está ocorrendo na polimerização do PEDOT ao utilizar o H_2SO_4 ,

será devido a presença de íons de bissulfato (HSO_4^-) na solução aquosa, estudos demonstram que esses íons adsorvem em superfícies metálicas (OKADA, INUKAI E ITAYA, 2001); (KAZUHIRO et al., 2006); (BRAUNSCHWEIG e DAUM., 2009), enquanto que, os íons de perclorato apresentam adsorção fraca ou inexistente (GARCIA e ANGELUCCI, 2015).

Figura 37- Cronoamperogramas obtidos durante a revelação da impressão digital latente utilizando os eletrólitos H_2SO_4 linha preta ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 603 \text{ mC}$) e LiClO_4 linha azul ($E = 0,9\text{V}$ $Q = 528 \text{ mC}$)



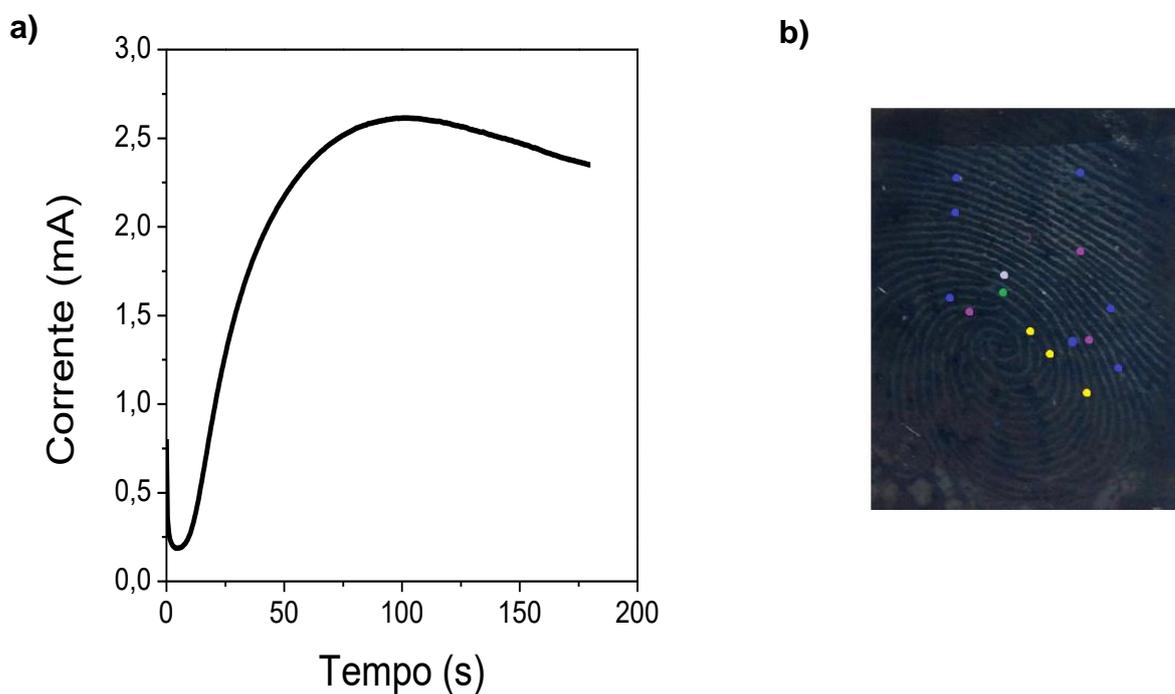
Fonte: Autora desta tese, 2018.

Nas eletrodeposições de PEDOT com LiClO_4 foram obtidas cargas de deposição, em torno de 384 a 528 mC sob potencial de oxidação de 0,9V. Os melhores resultados foram os obtidos com cargas de deposição próximo a 528mC, porém, foi observado que as impressões digitais reveladas, apresentavam uma dissolução dos lipídios presentes na impressão digital, durante o processo de polimerização, devido ao SDS presente na solução (Figura 38 (b)). A concentração do SDS utilizado nos experimentos, estava acima da concentração micelar crítica (CMC) do mesmo, a concentração máxima na qual o monômero é solúvel, para o SDS valor da CMC em solução aquosa é $8,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (MORAES e REZENDE, 2004). Devido aos trabalhos serem realizados acima da CMC, na solução começam a surgir agregados

estruturalmente organizados denominados de micelas, favorecendo a região hidrofóbica do SDS (SHAW, 1975).

Na imagem revelada da Figura 38 (b) foram observados 15 pontos (Quadro 9). Com o objetivo de avaliar se era mesmo o SDS que estava interagindo com os lipídios presente na impressão digital, foram realizadas deposições somente com o monômero (EDOT), sem SDS.

Figura 38- Cronoamperograma ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 528 \text{ mC}$) obtido durante a revelação da impressão digital com EDOT / LiClO_4 e SDS. b) imagem revelada durante a eletropolimerização.



Fonte: Autora, 2018.

Quadro 9- Ampliação dos pontos revelados na Figura 38 (b).

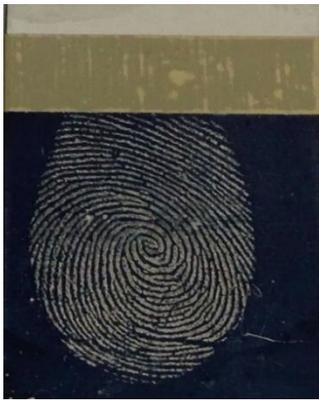
Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	7	
	Confluência	3	
	Encarne	3	
	Empalme	1	

Fonte: Autora, 2018.

b) Eletrodeposição do EDOT em LiClO₄.

O monômero não ficou totalmente dissolvido na solução, devido a sua baixa solubilidade em meio aquoso (cerca de 2,1 g L⁻¹) (GROENENDAAL et al., 2003), mas ocorreu uma melhora na resolução da impressão digital latente, sendo possível determinar nitidamente pontos cruciais de uma impressão digital. Nas Figuras 39, 40 e 41 mostram os cronoamperogramas obtidos nos filmes 10,11 e12, cujas imagens são apresentadas na Quadro 10

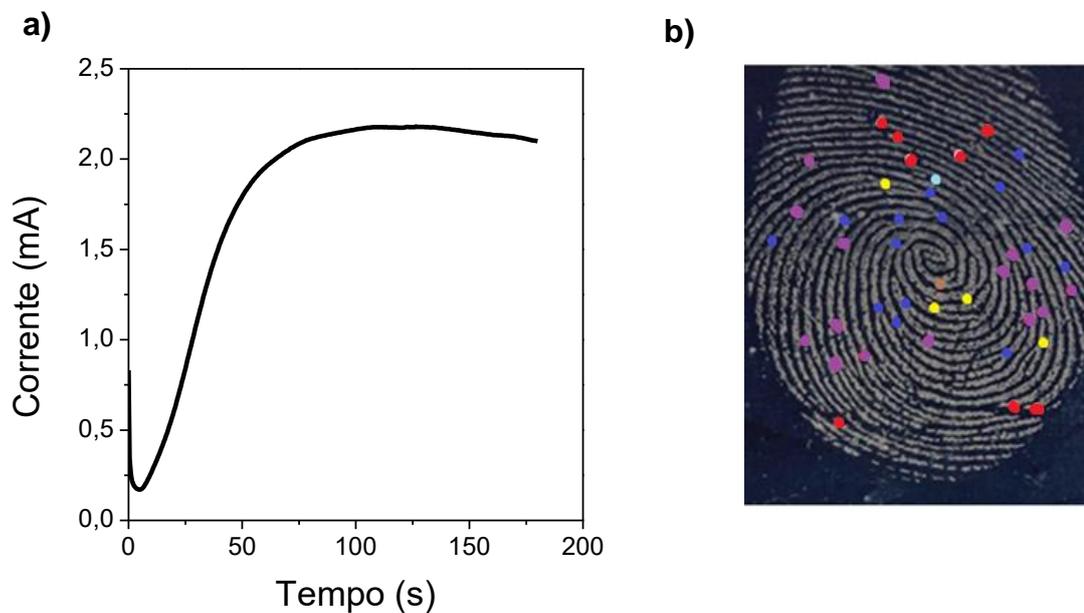
Quadro 10- Resultados da eletrodeposição do PEDOT e as cargas de deposição.

Filme	1	2	3
Imagem			
Carga	320 mC	362 mC	383 mC

Fonte: Autora, 2018.

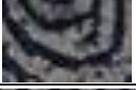
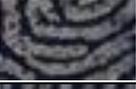
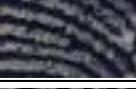
Nos filmes 11, 12 e 13 foram encontrados respectivamente 44 pontos (Quadro 11), 24 pontos (Quadro 12) e 31 pontos (Quadro 13), sendo possível observar a região marginal, nuclear e basilar. Os pontos observados foram bifurcações, encarnes, ponto, confluências, arpão, cortadas e empalmes.

Figura 39 – Cronoamperograma do filme 10 obtido durante a revelação da impressão digital ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 320 \text{ mC}$), b) imagem da impressão digital revelada filme.



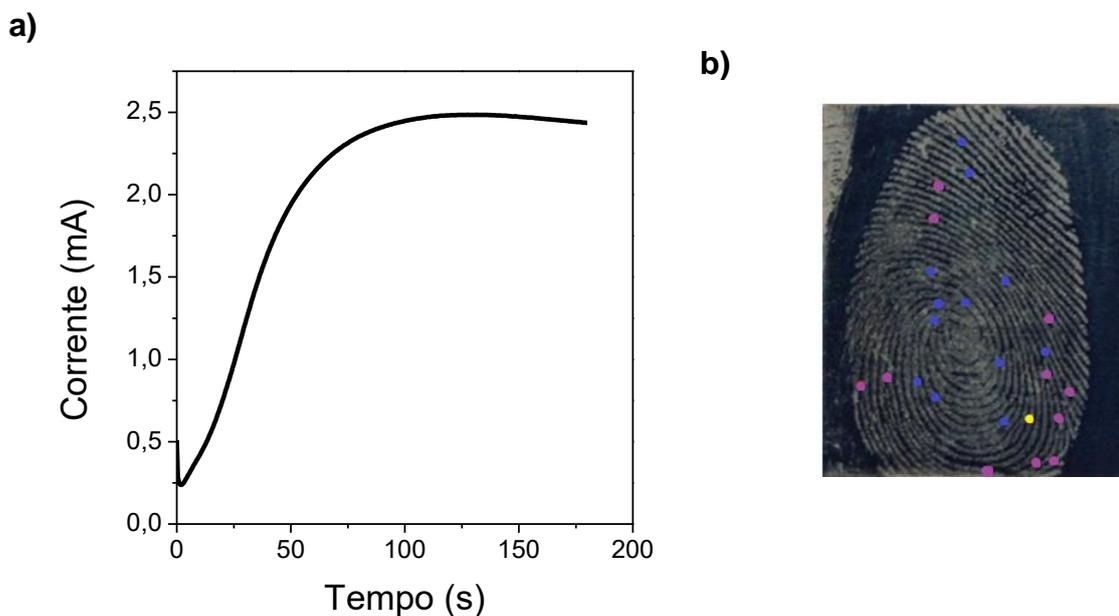
Fonte: Autora, 2018.

Quadro 11- Ampliação dos pontos revelados na Figura 39 (b).

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	14	
	Arpão	1	
	Confluência	4	
	Ponto	1	
	Encarne	16	
	Cortada	8	

Fonte: Autora, 2018.

Figura 40 – Cronoamperograma ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 362 \text{ mC}$) do filme 11 obtido durante a revelação da impressão digital, b) imagem da impressão digital revelada.



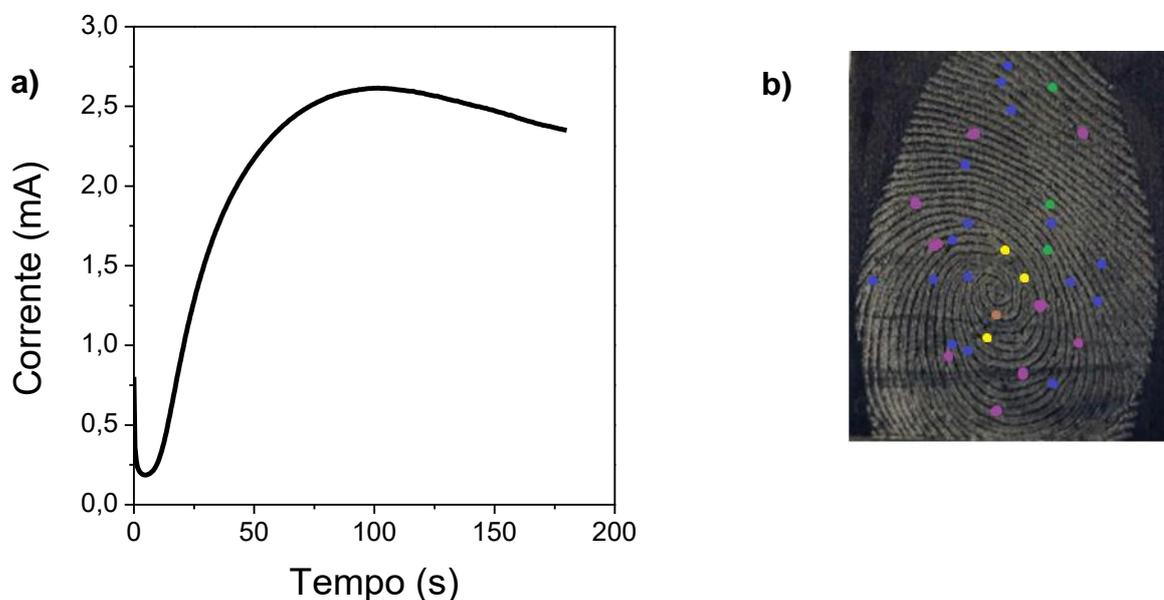
Fonte: Autora, 2018.

Quadro 12- Ampliação dos pontos revelados na Figura 40 (b).

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	12	
	Confluência	1	
	Encarne	11	

Fonte: Autora, 2018.

Figura 41 - Cronoamperograma ($E = 0,9 \text{ V}$ e $Q = 383 \text{ mC}$) do filme 12 obtido durante a revelação da impressão digital b) imagem da impressão digital revelada.



Fonte: Autora, 2018.

Quadro 13- Ampliação dos pontos revelados na Figura 41 (b).

Representação	Atribuição	Nº de pontos	Ampliação
	Bifurcação	16	
	Confluência	3	
	Encarne	8	
	Empalme	3	
	Arpão	1	

Fonte: Autora, 2018.

Através dos estudos realizados pela eletrodeposição de EDOT $0,01 \text{ molL}^{-1}$ com LiClO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, foi possível determinar que a faixa ótima de valores de carga de deposição, utilizada para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas é em torno de 314 a 390 mC. Com o objetivo de otimizar o contraste de cor entre a impressão digital revelada e a superfície metálica, após a eletrodeposição, foi realizada a caracterização eletroquímica.

5.7 Estudo electrocrômico dos filmes revelados com PEDOT sem SDS em LiClO_4 .

Quando o PEDOT está no seu estado oxidado, há uma mudança na sua estrutura eletrônica, que é caracterizada por uma transição da cor de azul escuro no estado reduzido para azul claro no estado oxidado (ELSCHNER, et al., 2011; HUANG e HO, 2006). Utilizando o mesmo procedimento do item 4.2, os filmes já revelados foram imersos em uma solução de eletrólito de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes condições de potenciais, que ao variar o potencial aplicado no filme, não foi possível observar nitidamente uma mudança de cor, mas sim um contraste, do material no estado oxidado (azul claro) e no estado reduzido (azul escuro) mostrado na Figura 42.

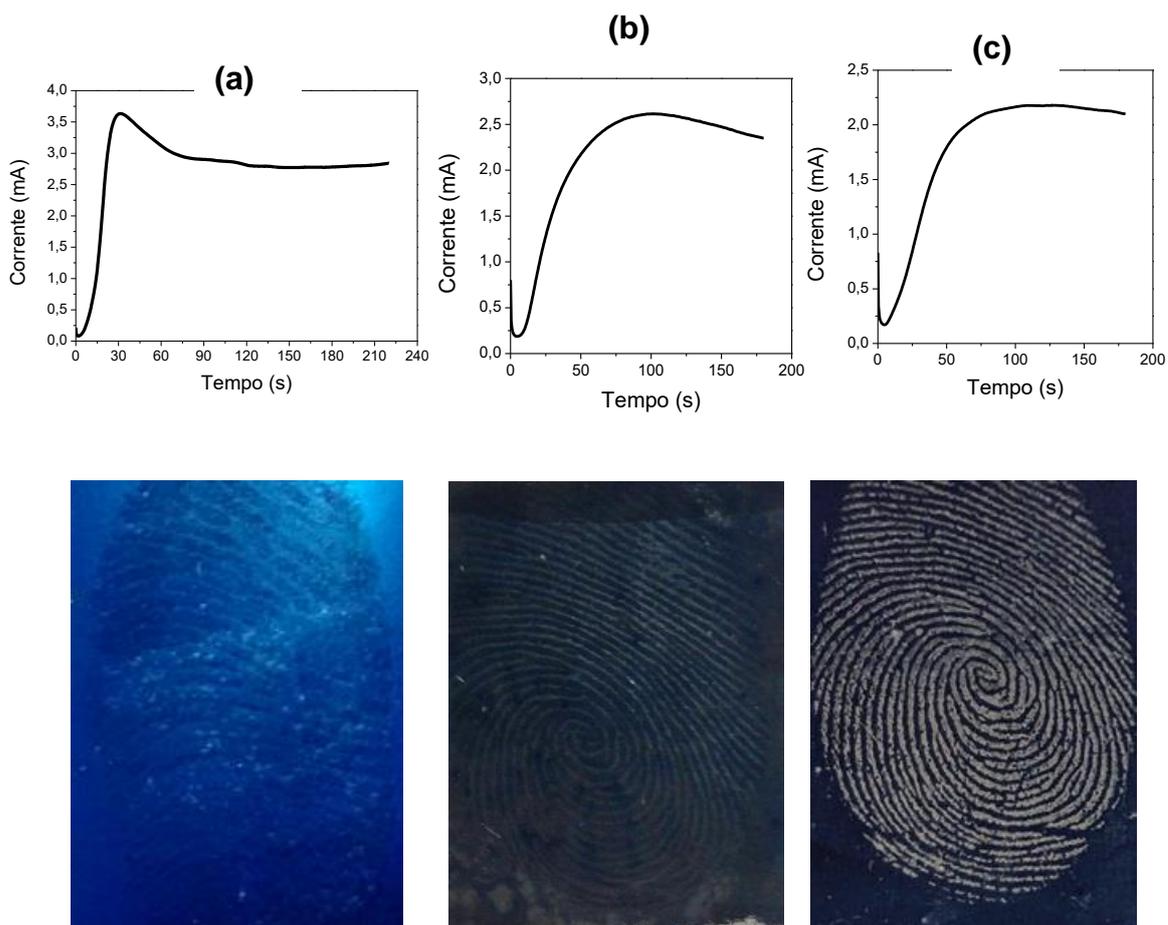
Figura 42 – Estudo eletrocromico do filme 11



Fonte: Autora, 2018.

A comparação entre os principais resultados obtidos na eletropolimerização do PEDOT, com relação a influência do SDS na revelação das impressões digitais em superfície metálica é representado na Figura 43. Foi possível observar que o melhor resultado, tanto na resolução como o contraste entre a impressão digital e a superfície metálica, foi quando se utilizou o monômero de EDOT na presença de LiClO_4 sem SDS.

Figura 43 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável com potencial constante de $E = 0,9 \text{ V}$ as respectivas imagens das impressões digitais reveladas utilizando monômero de EDOT. (a) H_2SO_4 e SDS, (b) LiClO_4 e SDS e (c) LiClO_4 sem SDS.

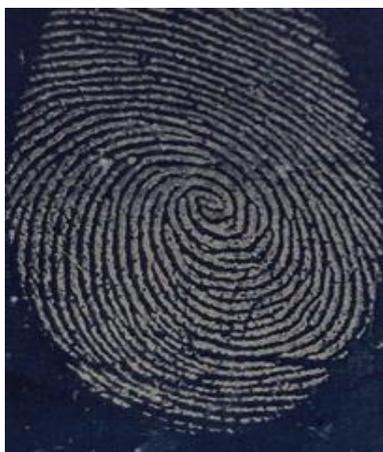


Fonte: Autora, 2018

Comparação dos melhores resultados obtidos na revelação de impressão digital latente em aço inoxidável, utilizando: PEDOT e polipirrol, foi possível observar, que ambos os monômeros de EDOT e pirrol, nas devidas concentrações, podem ser utilizados na química forense para revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica (Figura 44).

Figura 44- Resumo dos melhores resultados obtidos na revelação das impressões digitais latentes, utilizando os monômeros de EDOT (E = 0,9 V e Q = 320 mC) e pirrol (E = 0,9 V e Q = 548 mC).

a)



b)



Fonte: Autora, 2018

Conclusão

6- CONCLUSÕES

Impressões digitais latentes encontradas em superfícies metálicas podem ser reveladas utilizando polímeros conjugados (polipirrol ou PEDOT). Nas imagens reveladas com esses polímeros foram encontrados pontos determinantes presentes em uma impressão digital. Utilizando a metodologia de Edmond Locard, para avaliar Os pontos coletados a partir da imagem revelada, foram observados no mínimo 44 pontos, a partir da eletropolimerização do polipirrol ou PEDOT. Além desses pontos, foram observados nitidamente as regiões: nuclear, poros sudoríparos, sulcos interpapilares e cristas papilares presente na digital.

Com o objetivo de observar as propriedades cromáticas do polipirrol, e tornar o processo mais acessível, foram utilizados corantes orgânicos. Dentre os corantes orgânicos utilizados nessa tese, as imagens reveladas com o vermelho de metila, foram as que apresentaram um melhor contrastes entre a digital revelada e a superfície metálica. Ao confrontar as imagens reveladas com VM, foram observados 34 pontos, a presença da região nuclear, poros sudoríparos, sulcos interpapilares e cristas papilares presente na digital.

Reproduzindo as metodologias que utilizam o SDS para solubilizar o monômero de EDOT, observou-se a solubilização dos lipídios presentes na impressão digital latente. Com bases nos resultados, foi desenvolvido uma nova metodologia sem a utilização de SDS, obtendo imagens com mais de 44 pontos determinantes após a revelação.

Foi possível realizar eletrodeposição de polímeros conjugados em meio aquoso sem SDS, utilizando técnica a cronoamperometria, os monômeros não apresentaram uma boa solubilidade em solução aquosa, porém, as imagens reveladas apresentaram um contraste entre a superfície metálica, e foi possível observar pontos determinantes.

Segundo a literatura, os polímeros conjugados polipirrol e PEDOT, ao serem submetidos a diferentes potenciais, é possível observar as propriedades cromáticas desses polímeros. Entretanto, não foram observadas essas propriedades nos filmes poliméricos, utilizados para revelar impressão digital latente. Devido provavelmente ao substrato de aço inoxidável utilizado como eletrodo, e a espessura dos filmes produzidos.

Os resultados desse trabalho foram publicados na Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais.

Outros resultados que foram desenvolvidos no decorrer dessa Tese, estão gerando patente.

ANEXOS

Artigo publicado na Associação Nacional de Peritos Criminais Federais (APCF)

Nº 40 - Dezsmbros 2017



Baseada no Princípio da Troca de Lavoisier, a expressão "cada contato deixa um rastro" justifica bem a importância de analisar os vestígios oriundos de cenas de crimes. As evidências físicas encontradas em um local de crime podem, de forma independente e objetiva, associar um suspeito ou vítima à cena do delito, refutar um alibi ou desenvolver uma importante linha de investigação [1,2].

Dentre as evidências mais encontradas em cenas de crime, as impressões digitais se destacam. Tratam-se de marcas deixadas em superfícies em função do contato com as papilas dérmicas, que são pequenas saliências de natureza neurovascular, situadas na parte superficial da derme, cujos ápices reproduzidos pelos relevos são observáveis na epiderme. O uso de impressões digitais coletadas em cenas de crime é um importante meio de identificar criminosos e solucionar delitos, desde que foi sugerido pela primeira vez no século XIX [1,2,3].

A investigação criminal inicia-se pelo exame do local do crime e os procedimentos de coleta de vestígios para posteriores exames periciais em laboratório, para então convertê-los em evidências ou provas materiais [2]. Sendo assim, a química e suas áreas afins têm um papel destacado nas Ciências Forenses no tocante a tecnologia, metodologias e materiais empregados na análise de vestígios.

No caso de investigações criminais, a imagem da impressão digital envolvida é geralmente resultante da transferência de material da pele para a superfície que é tocada pelo dedo. Entretanto, apesar de ser uma evidência forense bastante comum, as impressões digitais latentes são pouco visíveis (ou até mesmo invisíveis) e geralmente requerem tratamento com substâncias coloridas ou fluorescentes para sua revelação no intuito de serem posteriormente analisadas [1-3].

Os métodos mais utilizados atualmente para visualização de impressões digitais envolvem a interação do reagente esco-

lido com um dos componentes solúveis em água ou com os lipídios do depósito de suor. Os reagentes e os métodos convencionais incluem a aplicação de pós, que podem ser coloridos, luminescentes, magnéticos ou termoplásticos, ou ainda a utilização de ninidrina, cianoacrilato de etila, dentre outras substâncias químicas [4,5]. No entanto, embora sejam de visualização instantânea, estas técnicas podem ter efeito destrutivo em detalhes da imagem ou mesmo não fornecer um padrão de contraste necessário aos procedimentos de identificação.

De modo geral, apesar dos esforços para melhorar a visualização das impressões digitais em diferentes superfícies e tipos específicos de evidências, observa-se uma baixa taxa de sucesso na revelação e visualização de impressões digitais com qualidade adequada para a identificação inequívoca de indivíduos. Isso se dá especialmente no caso de superfícies metálicas [4], como, por exemplo, revólveres, armas brancas e elementos de munição, como cartuchos e estojos.

Recentemente, o Grupo de Pesquisas de Materiais e Interfaces da Universidade de Leicester na Inglaterra, coordenado pelo Prof. A. R. Hillman, propôs um novo conceito para revelação de impressões digitais latentes depositadas em superfícies metálicas. Ele é baseado no uso do material sebáceo presente nas impressões digitais como template ou "máscara", por meio do qual um polímero condutor é depositado sobre a superfície metálica a partir da passagem de uma corrente elétrica (ou aplicação de uma diferença potencial elétrico), formando uma imagem em "negativo" da impressão digital [4,6,7]. A metodologia proposta tem como premissa o fato de que as impressões digitais contêm material não condutor suficiente para formar uma camada isolante na superfície do metal, evitando a deposição eletroquímica do polímero condutor na região onde o material sebáceo está presente [8], conforme mostrado na Figura 1.

A deposição eletroquímica de polímeros condutores na superfície de um metal lique atua como um eletrodo) torna-se uma estratégia interessante, pois as propriedades relacionadas à variação de coloração do polímero condutor em função do potencial elétrico aplicado podem ser manipuladas. Em termos práticos, essa estratégia possibilita o ajuste do contraste visual entre a impressão digital e a superfície metálica, permitindo uma melhor visualização da mesma.

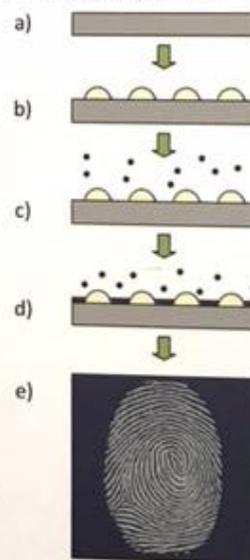


Figura 1: Representação esquemática da estratégia usada para visualização das impressões digitais latentes por meio da deposição de um polímero condutor: a) superfície metálica; b) superfície metálica contendo a impressão digital latente; c) superfície imersa em uma solução contendo o reagente de partida; d) superfície coberta com o filme polimérico; e) imagem do contraste entre a região onde o polímero foi depositado em azul e a "máscara" contendo os resíduos sebáceos da impressão digital (material isolante onde não houve deposição do polímero condutor). Adaptado de ref. [8] com permissão. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry

IMPRESSÃO DIGITAL: Centro Criminal Federal Alexandre Marquetti Lima de Azeite, professora Dra. Adriana Santos Ribeiro, professor Dr. Luiz Antônio Ferreira da Silva e pesquisadores Cristiane Verka Costa, Líbia Lameir Leite Maciel Garcia, Natália Oliveira Damasceno, Wanessa Moura Galvão Soares e Rosângela Christoforo Silva

A aplicação prática do uso dos polímeros condutores para visualização de impressões digitais latentes presentes em superfícies metálicas na área de Ciências Forenses é recente. Os avanços relacionados à metodologia proposta ainda são relativamente escassos, indicando que ainda há muito conhecimento a ser explorado. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo o aprimoramento deste processo inovador, em se tratando da identificação humana a partir da revelação de impressões digitais latentes.

DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros foram depositados sobre superfícies de aço inoxidável contendo as impressões digitais latentes a partir de soluções de monômeros, tais como o pirrol e a anilina, em meio aquoso. A deposição eletroquímica foi realizada em um recipiente contendo um sistema de três eletrodos: uma placa de aço inoxidável em que a impressão

digital latente foi previamente depositada, uma placa de platina (responsável por permitir a passagem de corrente no sistema) e um eletrodo de prata imerso em uma solução de cloreto de prata (responsável pela medida do potencial elétrico no sistema).

As impressões digitais latentes foram reveladas por meio de diferentes técnicas eletroquímicas em que as condições experimentais, tais como corrente ou potencial elétrico aplicados, tempo de aplicação da corrente/potencial elétrico, concentração das soluções dos reagentes empregados,

COMO POLÍMEROS PODEM SER CONDUTORES DE ELETRICIDADE?

Desde meados dos anos 50 do século passado já se buscava associar as propriedades de condução elétrica inerentes aos metais, às excelentes propriedades de resistência mecânica e sua flexibilidade apresentadas pelos materiais poliméricos, através da incorporação de cargas condutoras, como por exemplo fibras metálicas ou fibra de carbono. Os polímeros que são capazes de conduzir eletricidade sem a necessidade de se adicionar carga condutora ao material são também chamados de "polímeros condutores intrínsecos" e constituem uma classe de polímeros que apresentam propriedades eletricamente

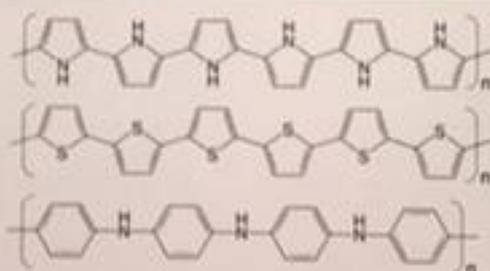
condutoras, além das propriedades típicas dos polímeros convencionais.

Após a sua descoberta, há cerca de 40 anos atrás, esse classe especial de polímeros vem atraindo a atenção de pesquisadores da academia e da indústria devido às suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. Atualmente os estudos relacionados à síntese e caracterização de polímeros condutores buscam a aplicação desses materiais em uma diversidade de dispositivos tecnológicos, tais como displays, janelas eletrocromáticas, células solares, LEDs, sensores, etc.

A principal diferença estrutural entre um polímero convencional e um polímero condutor consiste na presença de ligações químicas simples e duplas alternadas na estrutura do polímero, o que permite a movimentação livre de elétrons através da cadeia polimérica. Além disso, devido à presença destas ligações livres na estrutura do polímero é possível controlar as propriedades do material em relação a uma

perturbação externa, ou seja, os polímeros condutores são capazes de responder invariavelmente (e de forma diferente) a um estímulo elétrico.

Dentre os polímeros condutores, o polipirrol, o politiofeno e a polianilina são os mais investigados devido às suas excelentes propriedades, tais como boa condutividade elétrica, estabilidade química e versatilidade estrutural. A possibilidade de modificar a estrutura química desses polímeros através de inserção de grupos funcionais específicos é uma das principais vantagens em relação à utilização dos polímeros condutores nas mais diversas aplicações, uma vez que as possibilidades de desenvolvimento de novas misturas poliméricas com propriedades diferenciadas para aplicações inovadoras são limitadas apenas pela imaginação.



Polipirrol

Politiofeno

Polianilina

IMPRESSÃO DIGITAL: perito criminal federal Alexandre Mangiana Lima de Azevedo, professora Dra. Adriana Santos Ribeiro, professor Dr. Luiz Antônio Ferreira da Silva e investigadores Cristiano Vinícius Costa, Lúcia Letícia Leite Maciel Garcia, Natália Oliveira Damasceno, Wanessa Maira Galvão Soares e Rosanny Christofany Silva

foram variados. Tudo isso de modo a se obter filmes de polímeros depositados sobre a superfície metálica/impressão digital latente com diferentes espessuras com o objetivo de otimizar o contraste visual entre a superfície metálica e a impressão digital.

VISUALIZAÇÃO DAS IMPRESSÕES DIGITAIS

Os polímeros condutores utilizados neste trabalho foram o polipirrol, um derivado de tiofeno denominado poli(3,4-etilendioxitiofeno), também conhecido como PEDOT, e a polianilina. As imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da deposição eletroquímica dos respectivos polímeros condutores são mostradas na Figura 2, onde é possível observar claramente a presença dos padrões de linhas e detalhes característicos da impressão digital, inclusive os poros sudoríparos.

A possibilidade de se utilizar diferentes tipos de polímeros condutores também configura uma vantagem do método, uma

vez que a escolha do polímero pode se adequar ao tipo de superfície metálica a ser investigada, proporcionando imagens com maior contraste e melhor resolução. Devido às características condutoras desses polímeros, também é possível otimizar o contraste entre a impressão digital e a superfície metálica por meio da variação do potencial elétrico aplicado no sistema após a revelação, sem danos à imagem obtida inicialmente. A Figura 3 mostra as diferentes colorações assumidas pelo filme de polianilina depositado sobre a impressão digital em função da variação do potencial elétrico, em que é possível observar a variação do contraste de cor entre amarelo em potenciais elétricos negativos (-0,4 Volts), verde no estado neutro (0,0 Volts) até azul em potenciais mais positivos (0,8 a 1,0 Volts).

AValiação DA METODOLOGIA PROPOSTA

Com o intuito de simular situações reais, as impressões digitais latentes foram reveladas após 24 horas e após sete dias depois da impressão digital ser aplicada na superfície de placas de aço inoxidável. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência do tempo decorrido após o contato da impressão digital na superfície metálica nos resultados de deposição eletroquímica dos polímeros condutores e a qualidade das imagens reveladas para sua consequente identificação. Para tal finalidade, foram realizados ensaios de deposição eletroquímica do polipirrol em solução aquosa de perclorato de lítio (para garantir a condutividade da solução reagente) a partir da aplicação de uma corrente elétrica constante de 5,0 mA ao sistema eletroquímico.

As imagens que forneceram uma melhor visualização e contraste entre a impressão digital e a superfície metálica foram aquelas obtidas utilizando-se o tempo de aplicação da corrente elétrica em torno de 60 segundos. Foi possível observar contraste satisfatório entre a impressão digital e a superfície metálica mesmo em impressões digitais reveladas após sete dias decorridos do contato entre a digital e a superfície (Figura 4). Esse resultado mostra que o método empregado neste trabalho é mais eficiente frente aos produtos comerciais comumente utilizados com a mesma finalidade, especialmente em se tratando da pulverização de pós. Foi percebido que estes últimos apresentam melhor performance quando aplicados em impressões digitais, ao terem um contato mais recente com a superfície, o que é facilmente constatado na prática pericial.

As imagens obtidas após a revelação das impressões digitais foram analisadas no software *Giaule Forensic Fingerprint* versão 1.1, disponibilizado pela Secretaria Nacional de Segurança Pública (Ministério da Justiça) aos órgãos oficiais de Perícia Criminal em todo o País, permitindo o aprimoramento,



Figura 2: Imagens das impressões digitais reveladas a partir da deposição eletroquímica de: a) polipirrol, b) PEDOT e c) polianilina, sobre uma superfície de aço inoxidável.



Figura 3: Imagens das impressões digitais reveladas após a deposição eletroquímica de polianilina sobre uma superfície de aço inoxidável em função do potencial elétrico aplicado ao sistema.

IMPRESSÃO DIGITAL: perito criminal federal Alexandre Marques Lima de Assis, professora Dra. Adriana Santos Ribeiro, professor Dr. Luiz Antônio Ferreira da Silva e pesquisadores Cristiane Verra Costa, Lília Lema Leite Maciel Gama, Natália Oliveira Damasceno, Wanessa Misura Galvão Soares e Rosanny Christiny Silva



Figura 4: Imagens datiloscópicas reveladas a partir da deposição eletroquímica do polímero sobre uma superfície de aço inoxidável a) após 24 horas e b) após sete dias decorridos do contato entre a digital e a superfície.

a edição, o estudo e a visualização de imagens datiloscópicas obtidas a partir da revelação de impressões digitais latentes.

Por se tratar de uma imagem em "negativo" da impressão digital, inicialmente foi empregado o comando de inversão de cores do software. No tratamento dos dados, foi possível verificar os pontos de singularidade, chamados de núcleo e delta, que definem o tipo fundamental, o padrão do desenho formado pelas linhas ou a região papilar a que pertence.

Além disso, foi possível observar claramente as minúcias individualizadoras, tais como: morfologia das linhas, suas contorções, falhas, assim como os acidentes verificados pela presença dos poros sudoríparos ao longo das mesmas. Dessa forma, foram definidos pontos individualizadores nas imagens datiloscópicas obtidas nesse trabalho em quantidade e qualidade suficientes para que as mesmas sejam submetidas, de forma segura e robusta, a exames de confronto com outras imagens datiloscópicas, com a finalidade de identificar criminosos ou estabelecer uma conexão entre cenas de crimes, por exemplo.

Portanto, os resultados das análises mostraram que as imagens datiloscópicas originadas pela deposição eletroquímica de polímeros condutores são de alta qualidade e atendem aos requisitos necessários à aplicação de procedimentos técnicos de identificação humana, conforme ilustra a Figura 5.

Os resultados sugerem a eficiência do método proposto pela análise meramente visual das imagens datiloscópicas reveladas, como a partir de um tratamento mais refinado dos dados obtidos.

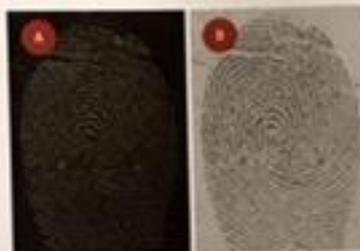


Figura 5: a) Imagem datiloscópica revelada a partir da deposição eletroquímica de polímero e b) a mesma imagem submetida a análise pelo software Iamvise.

CONCLUSÕES

A aplicação prática do processo de deposição eletroquímica de polímeros condutores para revelação de impressões digitais latentes se deve justamente à possibilidade de otimizar o contraste visual da impressão digital e, portanto, melhorar a qualidade de definição da imagem revelada. A variação das condições experimentais do processo de deposição eletroquímica permite o controle das propriedades e da espessura dos filmes poliméricos e, conseqüentemente, o ajuste do contraste visual entre a superfície metálica e a impressão digital.

A nova metodologia proposta permite evidenciar elementos em quantidade e qualidade suficientes para exames periciais de confronto entre impressões digitais, convertendo uma evidência coletada em cena de crime (impressão digital) em prova material, que visa a instruir investigações e contribuir para a convicção do julgador.

O uso de polímeros condutores na área de Química Forense com o intuito proposto neste trabalho ainda é relativamente recente, e, portanto, abre novas perspectivas em relação ao estudo de materiais e de técnicas inovadoras para identificação de indivíduos.

SOBRE OS AUTORES

Alexandre Marques Lima de Assis^{1,2}, Cristiane Verra Costa³, Lília Lema Leite Maciel Gama³, Natália Oliveira Damasceno³, Wanessa Misura Galvão Soares², Rosanny Christiny Silva², Luiz Antônio Ferreira da Silva⁴, Adriana Santos Ribeiro⁵.

1. Perito Criminal Federal, Polícia Federal, Superintendência Regional em Alagoas
2. Doutorando, Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia
3. Iniciação Científica, Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia
4. Professor Doutor, Universidade Federal de Alagoas, Laboratório de DNA Forense
5. Professora Doutora, Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. A. R. Hillman da Universidade de Leicester (Inglaterra), colaborador neste trabalho. Aos peritos criminais federais Marco Tabuani e Luiz Guilherme Barros Cocentino (Instituto Nacional de Criminalística, Polícia Federal) pela contribuição em microscopia eletrônica e análise de imagens.

A Polícia Federal pelo incentivo ao projeto. A Thermo Fisher Scientific do Brasil pelo apoio tecnológico.

A FAPAL (processo 00330/2017), CNPq/CAPES pelas auxílios financeiros e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Gidycz, A. J. et al. *Journal of Forensic Science*, 54(5), No. 1, 56-64, 2009.
2. Hillis, T.A. et al. *Local Law Crime Genetics*, Memphis, 2013.
3. Liu, H. C., Ladd, C. *Ocean Medical Journal* 4(2), 205-208, 2008.
4. Bensch, A. L. et al. *Journal of Forensic Science*, 57, 99-102, 2012.
5. Saplinski, R. M. et al. *Faraday Discussions*, 164, 391, 2013.
6. Brown, P.M., Hillman, A. R. *Prog Chem Chem Phys*, 14, 853-864, 2002.
7. Bensch, A. L., Hillman, A. R. *Anal Chem*, 82, 483-486, 2010.
8. Bensch, C. et al. *Journal of Forensic Science*, 47, 871, 2002.

Referências

REFERÊNCIAS

- AARON, J. J; et al. Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes. **Institut de Topologie et de Dynamique des Systtmes, Universitt Paris 7-Denis Diderot, CNRS URA 34, 1 rue Guy de la Brosse**, p.2723-2724, 1996.
- ABYANEH, M.Y; FLEISCHANN, M. The electrocrystallisation of nickel part 1. Generalised models of electrocrystallisation. **J. Electroanal. Chem**, v. 119, p 187-195. 1981.
- AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 875, 2003.
- ALMEIDA et al. A magenta polypyrrole derivatised with Methyl Red azo dye: synthesis and spectroelectrochemical characterisation. **Electrochimica Acta**. v. 240, p. 239-249, 2017
- ALMEIDA, A. K. A. *Síntese e Caracterização Espectroeletróquímica de Derivados Eletrocromáticos e Fluorescentes de Polipirrol e Poliofeno*. 2016. 135f. Tese de doutorado em Química. Instituto de Química e Biotecnologia IQB, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 2016
- ARMES, S. P.; MILLER, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. **Synthetic Metals**, v. 22, p. 385, 1988.
- BAGHERI, H. NADERI, M.; AYAZI, Z. Conductive polymer-bases microextraction methods: A review **Analytica acta**. v 767, p. 1-13, 2013.
- BELAIDI, et.al. PEDOT-modified integrated microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Sensors and Actuators B. Chemical**. v. 214, p.1-9, 2015.
- BERESFORD, A. L. *The electrochromic enhancement of latent fingerprints on metal surfaces*. 2013. 235 f. Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Leicester.
- BERESFORD, A. L; HILLMAN, A. R.; Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surface. **Anaytical Chemistry**, v. 82, p. 483 - 486, 2010.
- BERSELLINI,C. L. et al, **J. Forensic Sci.**, v. 46, 871. 2001
- BERESFORD, A. L. et al. Comparative Study of Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints with Existing Development Techniques. **J Forensic Sc** v. 57, 2012.

BEVERINA, L.; PAGANI, G. A.; SASSI M. Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. **Chemical Communications**, v. 50, p. 5413, 2014.

BIALLOZOR, S.; KUPNIEWSKA, A.; Conducting polymers electrodeposited on active metals. **Synthetic Metals**, v.155, p 443 - 449, 2005

BRAUNSCHWEIG, B.; DAUM, W. Superstructures and Order-Disorder Transition of Sulfate Adlayers on Pt (111) in Sulfuric Acid Solution. **Langmuir**, v. 25, p. 11112 - 11120, 2009. DOI:10.1021/la901399j

BREDAS, J.L.; STREET, G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**. v. 18, p. 309, 1985.

BROWN, J.K, et al. Post firing visualisation of fingerprints on spent cartridge cases. **Science & Justice**. v. 36, p.3 - 8, 1996.

BROWN, R.M.; HILLMAN, A.R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **In: Phys. Chem. Chem. Phys. Leicester: Department of Chemistry, University of Leicester**, v. 14, p. 8653 - 8661, 2012.

BUCHANAN, M.V. et al. Chemical characterization of fingerprints from adults and children. **Forensic Evidence Analysis and Crime Scene Investigation** v. 2941, 1997 doi 10.1117/12.266300

BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena. **Electrochimica**. v. 45, p. 2559 - 2574, 2000.

BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v.374, p.539, 1990

CABELLERO, S. A. D. Papiloscopia – Certeza ou Duvida? Apologia à Micropapiloscopia. Editora Millennium 2011. 280 p

CAMURLU, P.; EREN, E.; ITEKIN, C.G. A solution-processible, n-dopable polypyrrole derivative. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 50, p. 4847, 2012.

CARROL, D.; ROTH, S. **One-dimensional metals**. 2nd ed. Darmstadt: Willey-VCH, 2004.

CHAMPOD, D.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. Fingerprints and other ridge skin impressions. **United States of America: CRC PRESS**, 2004.

CHANDRASEKHAR, P. et al. Far infrared electrochromism in unique conducting polymer systems. **Synthetic Metals**, v. 119, p. 293, 2001

CHEMELLO, E. Química Virtual, Dezembro (2006). Ciência Forense: impressões digitais. http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2006dez_forense1.pdf. Acesso em: 16 jan. 17

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, **Phys. Rev. Let.** v. 33, p. 1098, 1977.

COSNIER, S; KARYAKIN, A. **Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications**. Wiley, 2010 N° de páginas 296

Czekanski P, Fasola M, Allison J. A mechanistic model for the superglue fuming of latent fingerprints. **J Forensic Sci**, v. 51, p 1323 - 1328, 2006

DAGAR, A; NARULA, A. K. Effect of ternary PEDOT/ZnO/Flyash-cenosphere photocatalyst on photo-degradation of methyl orange under visible light. **J Mater Sci: Mater Electron**, v .27, p. 12777 - 12785, 2016.

DA SILVA, A. J. et al. Dual-type electrochromic device based on polypyrrole and polythiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 2255, 2011

DA SILVA, R. C. *Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (PAni) com propriedades fluorescentes e/ou condutoras*. 2017. 140f. Tese de doutorado em Química. Instituto de Química e Biotecnologia IQB, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 2017.

DE PAOLI, M.A., PANERO. S., PASERINI, S., SCROSATI, B., *Adv. Mater.*, 1990 v. 2 p. 480

DE PAULA, K.T. *Preparação e caracterização óptica de filmes de ormosil obtidos via processo sol-gel dopados com azocorantes*. 2015. 84f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho

DESHPANDE, M. V., AMALNERKAR, D. P. Biosensors prepared from electrochemically synthesized conducting polymers, **Prog Polym Sci.**, V. 18, p. 623 - 649, 1993.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. —Electrochemical Polymerization of Pyrrole, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** v. 8 p. 635 - 636, 1979.

ERTAS, M.; ÇYRPA, A.; TOPPARE, L. Synthesis and characterization of conducting copolymers of succinic acid bis-(4-pyrrol-1-yl-phenyl) ester and their electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 49, 2004.

CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. A. Síntese do Polipirrol com Surfactantes Aniônicos Visando Aplicações como Absorvedores de Micro-Ondas. **Polímeros**, v 24, p. 351-359, 2014

ELSCHNER, A. et al. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. **Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group**, 2011.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova**. v. 11, p 13 - 18, 2000.

Fatih, GÜL. *Ninhidrinin schiff bazı oluşturma özelliğinden faydalanarak parmak izi tayininde kullanılması, yüksek lisans tezi*, Kimya Anabilim Dalı (2014).

FERNANDES, et al. Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos adsortivos. **Quim. Nova**, v. 38, p. 431 - 435, 2015

FERRARIS, J. P.; SKILES, G. D. 'Substitutional alloys" of organic polymeric conductors. **Polymer**.v. 28, p.179, 1987.

Garcia, J. S., Angelucci C. A. O papel dos ânions no comportamento voltamétrico de superfícies monocristalinas de platina. **Quim. Nova**, v. 38, p. 669 - 678, 2015.
<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150048>

GIRELLI, C. M. A et al. Comparison of practical techniques to develop latent fingerprints on fired and unfired cartridge cases. **Forensic Science International**, v. 250, p. 17 - 26, 2015.

GIROTTTO, E.M et al. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1351 - 1357, 2002

GIROTTTO, E. M.; DE PAOLI M.A. Polypyrrole Color Modulation and Electrochromic Contrast Enhancement by Doping with a Dye. **Advanced Materials**. v. 10, p. 790 - 793, 1998.

GIROTTTO, E. M. DE PAOLI, M. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **QUÍMICA NOVA**, v. 22, p. 358 - 368, 1999.

GIROTTTO, E. M; DE PAOLI, M. Polypyrrole Color Modulation and Electrochromic Contrast Enhancement by Doping with a Dye. v. 10, p 790 - 793, 1998

GIANNI, Z. et al. Electrochemical, conductive, and magnetic properties of 2,7-carbazole-based conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 35, p. 2122, 2002.

GROENENDAAL, L. B. et al. Electrochemistry of poly (3,4- ethylenedioxythiophene) derivatives. **Advanced Materials**, v. 15, p. 855, 2003.

GROS, P.; SEKLI-BELAIDI, F.; TEMPLE-BOYER, P.; Voltammetric microsensor using PEDOT-modified gold electrode for the simultaneous assay of ascorbic and uric acids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 647, p. 159 - 168, 2010.

GUNBAS, G.; TOPPARE, L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations. **Chemical Communications**, v. 48, p. 1083, 2012.

REYNOLDS, J. R.; MORTIMER R. J.; DYER, A. L. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**.v 27, p. 2, 2006.

HEEGER, A. J., Semiconducting Polymers: The Third Generation, **Chemical Society Reviews**, v. 39, p 2354 - 2371, 2010

HEINZE J.; RASCHE, A.; PAGELS, M. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers, **Journal phys. chem. B**, v. 111, 2007

HILLMAN, R. A. MALLIN, F. E. Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry v. 220, p. 351 - 367, 1987

HOLZE, R. Copolymers: a refined way to tailor intrinsically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10479, 2011

HUANGA, S. W. e HO, K. C. An all-thiophene electrochromic device fabricated with poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 90, p. 491 - 505, 2006.

HÜMMELGEN, I. A.; Roman, L. S. e Lima, J. R. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** – p 55-63, Jul/Set – 98.

IRIN Sultana; M.M. Rahman.; Jiazhao Wang.; Caiyun Wang.; G.G. Wallace.; Hua-Kun Liu.; Indigo carmine (IC) doped polypyrrole (PPy) as a free-standing polymer electrode for lithium secondary battery application. **Solid State Ionics**. v. 215, p 29 - 35, 2012

IWAKI, Y.O. *Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base de alginato de sódio*. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação Interunidade em Ciência e Engenharia, Universidade de São Paulo, 2010.

JENARD, M. et al. Quaterthiophene - based dimers containing an ethylene bridge: molecular design, synthesis and optoelectronic properties. **Tetrahedron**, v. 68, p. 349, 2012

JASUJA, O.P.; KUMAR, P.; SINGH, G. Development of latent fingerprints on surfaces submerged in water: Optimization studies for phase transfer catalyst (PTC) based reagents. **Science and Justice** v. 55, p. 335 - 342, 2015

JASUJA, O. P.; TOOFANY, A. M.; SINGH, G.; SODHI, S.G. Dynamics of latent fingerprints: The effect of physical factors on quality of ninhydrin developed prints — A preliminary study. **Science and Justice** v.49, p 8 - 11, 2009

LATONEN, R. M.; KVARNSTRÖM, C.; IVASKA, A. Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene). **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1933, 1999.

LI, Y.; DONG, S. Indigo-carmin-modified polypyrrole film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 348, p. 181, 1993

LOGUERCIO, et al. Simple One-Step Method to Synthesize Polypyrrole-Indigo Carmine-Silver Nanocomposite. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry**. p. 1 - 8, 2016 <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5284259>

LOGUERCIO, L. F.; Alves. C. C.;Thesing. A.; Ferreira. J. Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole–indigo carmine–gold nanoparticles nanocomposite. **Phys. Chem.** v. 17, p. 1234 - 1240, 2015

KABASAKALOGLU, M.; KIYAK, T.; TOPRAK, H.; Aksu, M. L.; **Appl. Surf. Sci.** 1999, 152, 115

KAZUHIRO, S. et al. Effect of sulfuric acid concentration on the structure of sulfate adlayer on Au (111) electrode. **Electrochemistry Communications.**, v. 8, p. 725 - 730, 2006.

KEOUGH,R. (2008), Validating Forensic Latent Fingerprinting Techniques.

KILMARTIN, A. P. et al. Comparison of Organic and Aqueous Polymerized PEDOT Sensors. **Taylor & Francis Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 604, p. 233 - 239, (2014), DOI: 10.1080/15421406.2014.968511

KING, Z. A. et al. Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4 Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments. **Polymer**, v. 52, p. 1302, 2011

KNOLL, W.; SEKKAT, Z. "Photoisomerization and Photo-orientation of Azo dye in Films of Polymer: Molecular Interaction, Free Volume, and Polymer Structural Effects," in Photoreactive Organic Thin Films, Osaka, Mainz, **Academic Press**, p. 107-144, 2002.

KNOWLES, A. M. Aspects of physicochemical methods for the detection of latent fingerprints. **J. Phys. E: Sci. Instrum. Printed in Great Britain** v. 11, p. 713 - 721, 1978.

KOPECKY, D.; SKODOVA, J., VRNATA, M., FITL, P. Polypyrrole Micro/Nanostructure Prepared Using Azo Dyes with Different Substituents. **Advances in Materials Physics and Chemistry**. v.2, p. 89 - 91, 2012.

KULANDAIVALU, S.; Zainal,Z.; Sulaiman, Y. Influence of Monomer Concentration on the Morphologies and Electrochemical Properties of PEDOT, PANI, and PPy Prepared from Aqueous Solution. **International Journal of Polymer Science**, p. 12, 2016, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8518293>

MARTINS. D.B.; NASCIEMENTO. R. S. Critérios Quantitativos e Qualitativos acerca de Pontos Característicos do Fragmento Papilar no Confronto Papiloscópico: **Revista do IGP**. v .4, p 56 - 61, 2011

MACDIARMID, A.G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)** **Angew. Chem. Int. Ed.** v.40, p. 2581 - 2590. 2001

MANISANKAR et al. Influence of Surfactants on the Electrochromic Behavior of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene). **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 104, p. 3285 - 3291, 2007.

MARTINS, D. B; NASCIMENTO, R. S. Critérios Quantitativos e Qualitativos acerca de Pontos Característicos do Fragmento Papilar no Confronto Papiloscópico. Seção de Perícias Papiloscópicas, Departamento de Identificação, Instituto Geral de Perícias, Secretaria da Segurança Pública, Porto Alegre/RS., v. 4, p. 56 - 61, 2011

MARCOS, R. A.; HÁLLEN, D. R. C.; TULIO, M.; CLAUDIO, L. D. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Quim. Nova**, v. 33, No. 10, p. 2165 - 2175, 2010

MAHJANI M. G.; SHARIFIVIAND, A.; JAFARIAN, A. Determination of fractal rough surface of polypyrrole film: AFM and electrochemical analysis. **Synthetic metals.** v 191, p. 104 - 112, 2014;

MCHEM, A. J. G. *Nanoscale Observations Of Fingerprints On Brass Substrates.* 247 fl. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemistry, University of Leicester, Leicester, 2013.

MCDONAGH, A. M. et al. A variable optical attenuator operating in the near-infrared region based on an electrochromic molybdenum complex. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2523, 2000.

MEDEIRO, E.S, et al. Uso de polímeros Condutores em Sensores Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** V.7.2, p 62 - 77, 2012.

MENG, H. et al. An unusual electrochromic device based on a new low-bandgap conjugated polymer. **Advanced Materials**, v. 15, p. 146, 2003.

MISRA, A. et al. Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 921, 2005

MOHANAKRISHNAN, A. K.; AMALADASS, P. AND CLEMENT J. A., Synthesis of mono- and bis-arylated 3,4-(ethylenedioxythiophenes) via direct palladium catalyzed arylation reactions, *Tetrahedron Letters* 48, 539 - 544, 2007.

MOLITON, A.; HLORNS, R.C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v.53 p.1397 - 1412, 2004.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determination of the critical micelle concentration of humic acids by spectroscopy and conductimetric measurements, **Química nova** v.27 p. 701 - 705, 2004

MORTIMER, R. J. DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**, v. 27, p. 2, 2006.

NIEMI, V. M. et al. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. **Polymer**, v. 33, p. 1559, 1992.

NIKKARI, T. COMPARATIVE CHEMISTRY OF SEBUM. **The Journal of investigative Dermatology**. v. 62, p. 257 - 267, 1974

OLIVEIRA, L.F.; DIAS, S.C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova na Escola**. v. 39, n° 3, p. 228 - 236, 2017.
<http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160079>.

OKADA, J.; INUKAI, J.; ITAYA, K. Underpotential and bulk deposition of copper on Pd(111) in sulfuric acid solution studied by *in situ* scanning tunneling microscopy. **This journal is The Owner Societies Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 3297 - 3302, 2001. DOI: 10.1039/b101093j

PATIL, A.O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Optical Properties of Conducting Polymers. **Chemical Reviews**, v. 88, No. 1, 1988

PEIXOTO, A.S.; RAMOS, A. S. Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. In: *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. Coimbra: Universidade de Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, **Dept. de Eng. Mecânica**, v. 22, n.º 1/2, 2010

PENTEADO, J. P.; SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Quim. Nova**, v. 29, No. 5, p.1038 - 1046, 2006.

PERES, R.C.D.; De PAOLI, M.-A.; TORRESI, R.M. **Synth. Met.**, 1992, 48, 259

PERNAULT, J.M; PERES, R.C.D; JULIANO, V.F; DE PAOLI, M. Electrochemical Study of polypyrrole / dodecyl sulfate. **J. Electroanal. Chem.**, v. 274, p. 225 - 233. 1989

QUINTANILHA, R. C. et al. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, p. 677, 2014.

RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENCE, A. Some biocompatibility aspects of conducting polymer polypyrrole evaluated with bone marrow-derived stem cells. **Colloids and surfaces a: physicochem. Eng. Aspects**. v 442, p. 152 - 156, 2014.

RACHEL M. BROWN; HILLMAN R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Chem. Phys.** v 14, p. 8653 - 8661, 2012.

RACHEL M. SAPSTEAD.; NATALIE CORDEN.; A. ROBERT HILLMAN Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel. **Electrochimica Acta**. v 162, p.119 - 128, 2015.

RACHEL et al., Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement **Faraday Discuss**. v. 164, p. 391 - 410, 2013

RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOE, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, p. 103 - 111, 1999.

ROCCO, M. L. M.; ARANTES, C. DA CRUZ, A. G. B. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química nova**. v 31, p. 61, 2008.

SAPSTEAD, R. M., *Characterizing Electroactive Polymer Films: from Fundamentals to Fingerprints*. 2014. 337. Tese de doutorado. University of Leicester.

SHIRAKAWA H. et al., Synthesis of electrically Conducting Organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal communications** v.16, p. 578 - 580, 1977.

SILVA, M. L. A; VILLAMIL, F.V.R. O ELETRÓLITO SUPORTE E SUAS MÚLTIPLAS FUNÇÕES EM PROCESSOS DE ELETRODO. **Química Nova**. v. 27, nº 5, p. 813 - 817, 2004.

SMITH, J. D. S. INTRINSICALLY ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND THEIR APPLICATIONS. **Prog. Polym. Sci.** v. 23, p. 57 - 79, 1998.

SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta** v.52 p.6141 - 6145, 2007

SADKI, S.; CHEVROT, C. "Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene, N-ethylcarbazole and their mixtures in aqueous micellar solution," **Electrochimica Acta**, v. 48, no. 6, p 733 - 739, 2003

SARANYA, K. et al. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. **European Polymer Journal**. v. 66 p. 207 - 227, 2015

SAPSTEAD, R. M. *Characterizing Electroactive Polymer Films: from Fundamentals to Fingerprints*. 2014. 15 f Tese (Doutorado) - Departamento de Química. Universidade of Leicester.

SCHULTZE, J. W.; KARABULUT H. Application potential of conducting polymers. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 1739, 2005

SCHWENDEMAN, I. et al. Combined visible and infrared electrochromism using dual polymer devices. **Advanced Materials**. v. 13, p. 634, 2001

SEAH, et al. Application of fluorescence lifetime imaging (FLIM) in latent finger mark detection. **Forensic Science International**. V. 160, p 109 - 114, 2006.

SEBASTIANY, A.P et al. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Didáctica de la química Educ. quím**, v .24, p.49 - 56, 2013.

SEOL, H.; JEONG H.; JEON, S. Optoelectrochemical properties of copolymer of terthiophene with 3,4-ethlenedioxyppyrrrole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636, p. 107, 2009.

SEKKAT Z.; DUMONT M. Photoassisted Poling of Azo Dye Doped Polymeric Films at Room Temperature. **Appl. Phys. B**, v. 54, p.486 - 489, 1992.

SHIRAKAWA H. et al. **J. Chem. Soc. Chem. Commun**. v. 578, 1977

STEPHEN P. et al. Enhancing the Quality of Aged Latent Fingerprints Developed by Superglue Fuming: Loss and Replenishment of Initiator. **J Forensic Sci**. v. 53, 2008

SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies; tradução: Maar, J. H. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SHIMOMURA, M.; KONDO, M.; SATO, K. Targeted deposition of a conducting polymer based on bipolar electrochemistry. **Synthetic metals**. v 198, p. 274 - 276, 2014.

SILVIO C. DE OLIVEIRA E ROBERTO M. TORRESI.; Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Quím. Nova**. v 23, 2000

SODHI GS, KAUR J. Powder method for detecting latent fingerprints: **a review**. **Forensic Sci** . 2001

SKOTHERM, T. A et al.,. **Handbook of conducting polymer**. Ed. Marcel Dekker. 2ª edição. p 277; 531, 1998.

SKOOG, D.A; HOLLER, F.J.;NIEMAN, T. A. Princípio de análise instrumental, 5ª edição, Ed. Bookman, p.507, 2002.

SKOOG, D. A et al.,. Fundamentos de Química Analítica, 8ª edição, Ed. CENGAGE Learning, p.611 - 612, 2006.

SILVA, M.L.A.; VILLAMIL, R.F.V; O eletrólito suporte e suas multiplas funções em processos de eletrodo. **Quimi. Nova**. v. 27, p. 813 - 817, 2004

- SILVA, T. A.; PEREIRA, G. F.; FATIBELLO, O EGUILUZ K. I. B.; Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v 769, p 28 - 34, 2016.
- SONMEZ, G. et al. A highly stable, new electrochromic polymer: poly(1,4-bis(2-(3',4'-ethylenedioxy) thienyl)-2-methoxy-5-2" ethylhexyloxybenzene). **Advanced Functional Materials**. v. 13, p. 726, 2003.
- PARK, S. K. Structural and Conformational Studies of ortho-, meta-, and para-Methyl Red upon Proton Gain and Loss. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 26, n. 8, 2005.
- PEIXOTO, A. S.; RAMOS, A. S. Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. Ciência & Tecnologia dos Materiais. v 22, p. 1 - 2, 2010
- PINHEIRO, E. C; Manual Técnico de Datiloscopia IIFP Instituto de identificação Félix Pacheco, 2002
- TAMBURRI, E. et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. **Synthetic Metals**. v.159, p 406 - 414, 2009
- TAMM, L. et al. Study of the Properties of Electrodeposited Polypyrrole Films. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 40, p. 344 - 348, 2004
- TAVOLI, F.; ALIZADEH, N. In situ UV–vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 720, p. 128, 2014.
- TIAGO, A. S. A. et al. Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 769, p. 28 - 34, 2016.
- VARIS, S. et al. A novel multielectrochromic copolymer based on 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 603, p. 8, 2007
- VERANI, C. N et al. SABÕES E DETERGENTE como tema organizador de aprendizagens no ensino médio. **Química nova na escola**. v. 12, p 15 - 19, 2000.
- WAN, X.B. et al. The electrochemical copolymerization of pyrrole and furan in a novel binary solvent system, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 470, p. 23, 1999
- WANG, B. et al. Electrosyntheses, characterizations and electrochromic properties of a copolymer based on 4,4'-di(N-carbazoyl) biphenyl and 2,2'-bithiophene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 95, p. 1867, 2011.

WANG, Y., NORTHWOOD, D. O. An investigation into polypyrrole-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. **Journal of Power Sources** v. 163, p. 500 - 508, 2006

WANG, Y., NORTHWOOD, D. O. Optimization of the polypyrrole-coating parameters for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates using the Taguchi method. **Journal of Power Sources** v.185, p. 226 – 232, 2008

WANG, J.; CAI, G.; ZHU, X.; ZHOU, X., Oxidative Chemical Polymerization of 3, 4-Ethylenedioxythiophene and Its Applications in Antistatic Coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v 124: p. 109 - 115, 2012.

WARGACKI, S. P.; LEWIS, L. A.; DADMUN, M. D. Enhancing the Quality of Aged Latent Fingerprints Developed by Superglue Fuming: Loss and Replenishment of Initiator. **J Forensic Sci.** v. 53, p. 1138 -1144, 2008.

WU, X. et al. Sodium Dodecyl Sulfate doping PEDOT to enhance the performance of neural microelectrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** v. 758, p. 26 - 23, 2015.

WYPYCH, F.; KUPFER, V. L.; JAERGER, S. Nanocompósitos de poli(álcool vinílico) contendo materiais híbridos mimetizando o pigmento Azul Maya. **Polímeros** v.25, p. 77 – 88, 2015

XIAN, Wu. Et al. Sodium Dodecyl Sulfate doping PEDOT to enhance the performance of neural microelectrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** v.758, p. 26 - 32, 2015.

XU, L. et al. Electrosyntheses and characterizations of novel electrochromic and fluorescent copolymers based on 2,2 -bithiophene and pyrene. **Electrochimica Acta**, v. 55, p 8855, 2010

XU, C. X. et al. Electrochemical determination of acetaminophen based on TiO₂-graphene/poly(methyl red) composite film modified electrode. **Journal of Molecular Liquids.**v.165, p. 32, 2012

YILDIZ, E. et al. A soluble conducting Polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT. **Journal of Electroanalytical Chemistry** . v. 612 p. 247 - 256, 2008.

ZANETTE, D., FRESCURA, V., Ideal Mixing of Polymer-Surfactant Complexes of Polyethylene Oxide and Sodium Dodecyl Sulfate Plus Sodium Dodecanoate. **Colloids and Surfaces**, v, 213, 379 – 385, 1999.

ZHAO, Z. S.; PICKUP, P. G. Electrocatalytic Deposition of Poly(3 Bromothiophene). **Journal electroanalytical chemistry.**v 55, p. 404, 1996.

ZHANG, Y. et al., Latent Fingermarks Enhancement in Deep Eutectic Solvent by Co-electrodepositing Silver and Copper Particles on Metallic Substrates. **Electrochimica Acta**. v. 211, p. 437 - 444, 2016

<http://blitzdigital.com.br/tec-menu/meio-de-prova-impressoes-digitais/> acesso dia 17/01/2017 às 05:27.

<http://portaldodetetive.blogspot.com.br/2013/05/papiloscopia.html>. Acesso dia 18/07/2017 às 09:00.

<http://www.papiloscopia.com.br/classifica.html> acesso dia 07/03/2017 às 09:04.