



UFAL

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

**Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores
Aplicados na Revelação de Impressões Digitais Latentes**

Cristiane Vieira Costa

Universidade Federal de Alagoas

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

CRISTIANE VIEIRA COSTA

**Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores Aplicados na
Revelação de Impressões Digitais Latentes**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de mestre em Química e Biotecnologia.

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

Maceió - AL
2020

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

C837i Costa, Cristiane Vieira.

Inovação em biometria forense: polímeros condutores aplicados na
revelação de impressões digitais latentes / Cristiane Vieira Costa. – 2020.
101 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-
Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 92-101.

1. Impressões digitais. 2. Estojos (Munição). 3. Polímeros conjugados. I.
Título.

CDU: 54: 343.982.34



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

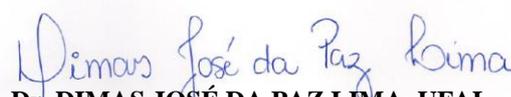
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda **CRISTIANE VIEIRA COSTA** intitulada: “Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores Aplicados a Revelação de Impressões Digitais Latentes”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 16 de outubro de 2020, às 9h, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:


Dr. FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA, IFAL
Examinador(a) Externo(a) à Instituição


Dr. MARCELO NAVARRO, UFPE
Examinador(a) Externo(a) à Instituição


Dr. DIMAS JOSÉ DA PAZ LIMA, UFAL
Examinador(a) Interno(a)


Dra. ADRIANA SANTOS RIBEIRO, UFAL
Presidente


CRISTIANE VIEIRA COSTA
Mestranda

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a *Deus* por tudo, pela oportunidade de estudar, pela força, pelas pessoas e pelas bênçãos derramadas em minha vida.

Aos meus pais Arsênio e Lúcia, pela educação, pelo exemplo de boa conduta e incentivo. Sem vocês, nada disso seria possível.

Ao meu esposo Maurício pela paciência, apoio, amor e cuidado.

Meu enorme agradecimento a minha orientadora *Prof^a. Dr^a. Adriana Ribeiro*, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este trabalho, por todo o apoio, disponibilidade e motivação ao longo deste trabalho.

Pelas sugestões e esclarecimentos do PCF Alexandro Assis, juntamente com o Setor Técnico-Científico da Polícia Federal de Alagoas pelos estojos de munição cedidos e Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal Brasileira pelas análises no *software Griaule Forensic Fingerprint*.

Ao meu co-orientador *Prof. Dr. Fred Nogueira*, por sempre estar disposto a tirar minhas dúvidas.

Ao *Prof. Dr. Johnnatan Freitas do IFAL pela imagem de MEV*.

A todos do Laboratório de Polímeros Condutores Eletrocromicos e Fluorescentes - LPCEIF que me ajudaram de alguma forma com a construção deste trabalho, principalmente Juliana Donato pelos esquemas gráficos.

As minhas amigas Layse de Almeida e Livia Paula pela paciência e apoio que me deram todos os dias durante esses dois anos de mestrado.

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

*Depois de eliminado o impossível,
o que resta, por mais improvável
que pareça, deve ser a verdade.*

Sherlock Holmes

RESUMO

As impressões digitais têm um papel fundamental nas investigações criminais como um dos vestígios físicos mais usados na identificação de criminosos. Para enfrentar o desafio de revelar impressões digitais latentes de superfícies metálicas, este trabalho traz uma nova proposta de metodologia baseada na eletrodeposição de polímeros conjugados. Os polímeros poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT) foram utilizados para a revelação de impressões digitais latentes sobre aço inoxidável e estojos de munição em latão. A técnica explora o depósito sebáceo da impressão digital como uma máscara de isolamento, de modo que os processos eletroquímicos de deposição só podem atuar em áreas livres de gordura na superfície metálica, ou seja, entre as cristas do resíduo das impressões digitais. O PEDOT foi eletrodepositado por oxidação do monômero em solução de $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ por meio dos métodos de deposição potenciostático, potenciodinâmico e galvanostático. Os resultados indicam que a quantidade de PEDOT na faixa de $1,2 \leq \Gamma \leq 4,1 \mu\text{mol cm}^{-2}$ eletrodepositado nas amostras estudadas consistem em uma metodologia eficiente para revelar impressões digitais latentes, mesmo após decorridos 30 dias em que os resíduos sebáceos foram deixados na superfície. O PTT foi depositado eletroquimicamente por cronoamperometria usando uma solução de 2,2':5',2''-tertiofeno (TT) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ sobre o filme de PEDOT, em aço inoxidável, formando uma bicamada. As propriedades fluorescentes da bicamada podem ser aplicadas em Papiloscopia Forense para a revelação de impressões digitais em superfícies metálicas sob luz UV. Um processo de oxidação da superfície metálica ocorre simultaneamente à eletrodeposição do polímero, aperfeiçoando ainda mais o contraste entre a impressão digital e o estojo de munição. A qualidade da revelação das impressões digitais foi avaliada pelo *software Griaule Forensic Fingerprint®* e confirmada utilizando a escala elaborada por *Bandey*, com 87% e 14% de impressões com grau 4 (revelação muito forte) em aço inoxidável e estojo de munição, respectivamente e 84% e 57% com grau 3 (revelação forte) no aço inoxidável (PEDOT+PTT) e estojo de munição (PEDOT), respectivamente.

Palavras-chave: Polímeros conjugados, impressões digitais, estojos de munição.

ABSTRACT

Fingerprints have a key role in criminal investigations as one of the most used physical traces in identifying criminals. To face the challenge of developing latent fingerprints on metal surfaces, this work brings a new proposal for a methodology based on the electrodeposition of conducting polymers. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly (2,2':5',2'' - terthiophene) (PTT) polymers were used for developing latent fingerprints on stainless steel and brass cartridge cases. The technique exploits the sebaceous deposit of the fingerprint as an isolation mask, so that the electrochemical deposition processes can only act in fat-free areas on the metallic surface, that is, between the ridges of the fingerprint residue. PEDOT was electrodeposited by oxidation of the monomer in $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solution using potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic deposition methods. The results indicate that the amount of PEDOT in the range of $1.2 \leq \Gamma \leq 4.1 \mu\text{mol cm}^{-2}$ electrodeposited in the studied samples is an efficient methodology to reveal latent fingerprints, even after 30 days in which the sebaceous residues were left on the surface. PTT was electrochemically deposited by chronoamperometry using a 2,2':5',2''-terthiophene (TT) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ solution on the PEDOT film, in stainless steel, producing a bilayer. The fluorescent properties of bilayer can be applied in Forensic Papilloscopy to develop fingerprints on metal surfaces under UV light. An oxidation process of the metal surface occurs simultaneously with the electrodeposition of the polymer, further improving the contrast between the fingerprint and the cartridge case. The quality of the development of fingerprints was evaluated by the Griaule Forensic Fingerprint® software and confirmed using the Bandey scale, with 87% and 14% fingerprints with grade 4 (very strong development) in stainless steel and cartridge cases, respectively, and 84% and 57% with grade 3 (strong development) in stainless steel (PEDOT+PTT) and cartridge cases (PEDOT), respectively.

Keywords: Conducting polymers, fingerprints, cartridge cases.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Formas de reprodução da impressão digital: original (a), latente (b) e revelada (c). 20
- Figura 2** - Tipos fundamentais das impressões digitais: (a) Arco, (b) Presilha interna, (c) Presilha externa e (d) Verticilo. 24
- Figura 3** - Minúcias que podem aparecer em uma impressão digital. 24
- Figura 4** - Fotografias dos sulcos da pele com micro-gotas de suor a ser secretada por seus poros. 26
- Figura 5** - Envelhecimento de uma impressão digital latente sobre um substrato não poroso (metal): (a) Impressão digital imediatamente após a deposição e (b) Impressão digital semanas após a deposição. 27
- Figura 6** - Diagrama esquemático mostrando (a) gravação seletiva do metal em regiões não protegidas pela impressão digital sebácea e (b) ataque seletivo da corrosão iniciada pelas cristas da impressão digital écrina. 32
- Figura 7** - Diagrama esquemático mostrando filmes depositados numa superfície de metal, com a impressão digital atuando como uma máscara. 34
- Figura 8** - Mecanismo de eletropolimerização do tiofeno. 40
- Figura 9** - Representação esquemática dos processos de nucleação e crescimento para a) 3D e b) 2D. 41
- Figura 10** - Reação de polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT). 43
- Figura 11** - Reação de polimerização do 2,2':5',2''-tertiofeno (TT) em poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT). 45
- Figura 12** - Esquema simplificado do sistema eletroquímico. 49

- Figura 13** - Fotografias dos substratos metálicos: (a) aço inoxidável contendo impressão digital latente e área delimitada por uma fita isolante, (b) estojo de munição contendo impressão digital latente e (c) estojo de munição com área delimitada por uma fita isolante. 50
- Figura 14** - Representação esquemática da eletrodeposição de polímero conjugado em superfície metálica contendo impressão digital latente. Vista lateral: (a) da superfície do metal com o depósito da impressão digital (gordura), (b) monômeros próximos a superfície do metal, (c) deposição de polímero e (d) vista aérea da impressão digital revelada. 53
- Figura 15** - Representação esquemática da revelação de impressões digitais latentes por eletrodeposição de bicamada de polímeros: (a) superfície de aço inoxidável contendo uma impressão digital latente antes da revelação, (b) 1ª camada: regiões entre cristais cobertas com filme de PEDOT e (c) 2ª camada: filme PTT fluorescente eletrodepositado sobre a 1ª camada. 54
- Figura 16** - Fluxograma com todas as etapas experimentais deste trabalho. 55
- Figura 17** - Fotografias do substrato de aço inoxidável com impressão digital latente armazenado em condições ambientes (aproximadamente 23 °C): (a) impressão digital latente logo após ser aplicada no metal e (b) impressão digital latente após 30 dias. 56
- Figura 18** - Imagens das impressões digitais reveladas durante a eletrodeposição dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável com potencial constante de $E = 0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 180 s: (a) solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ SDS, (b) em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ SDS e (c) em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem SDS. 58

- Figura 19** - Comportamento eletroquímico da deposição do PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando os métodos: **potenciodinâmico** ($v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$) com intervalo de potencial entre $0,0 \leq E \leq 0,95 \text{ V}$ submetido a 5 ciclos, **potenciostático** ($E = 0,9 \text{ V}$) e **galvanostático** ($i = 2 \text{ mA}$). 59
- Figura 20** - Imagens dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e suas respectivas cargas de deposição pelos métodos: (a) PDN $Q_{\text{dep}} = 0,184 \text{ C cm}^{-2}$, (b) PST $Q_{\text{dep}} = 0,09 \text{ C cm}^{-2}$ e (c) GST $Q_{\text{dep}} = 0,08 \text{ C cm}^{-2}$. 61
- Figura 21** - Cronoamperograma do filme de PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ durante 180 s. Detalhe: $t < 60 \text{ s}$ predomínio da nucleação IN2D, entre $60 < t < 100 \text{ s}$ processos IND2 e IND3 e $t > 100 \text{ s}$ predomínio de nucleação instantânea em IN3D. 62
- Figura 22** - Impressões digitais reveladas com PEDOT: (a) após 0, 7, 15 e 30 dias e (b) região ampliada mostrando bifurcação, poros e pontas de linha na revelação com 30 dias. 65
- Figura 23** - Cronoamperogramas dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ eletrodepositados após: (a) 1 dia $Q_{\text{dep}} = 0,106 \text{ C cm}^{-2}$, (b) 7 dias $Q_{\text{dep}} = 0,070 \text{ C cm}^{-2}$, (c) 15 dias $Q_{\text{dep}} = 0,065 \text{ C cm}^{-2}$ e (d) 30 dias $Q_{\text{dep}} = 0,083 \text{ C cm}^{-2}$. 66
- Figura 24** - Cronoamperograma registrado na deposição da segunda camada de PTT em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de tertiofeno em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ sobre a primeira camada de PEDOT. No detalhe, a deposição do PTT com tempo de deposição de 4 s ($Q_{\text{dep}} = 110 \text{ mC cm}^{-2}$) em potencial de $0,8 \text{ V}$ e reduzido em $0,0 \text{ V}$ durante 45 s. 68

- Figura 25** - Espectros de emissão do filme PTT eletrodepositado em ITO / vidro nos estados (___) neutro e (---) oxidado. Detalhe: imagens do filme em 0,00 V e 0,80 V vs. Ag / Ag⁺ sob luz UV. 69
- Figura 26** - Imagem da impressão digital latentes revelada a partir da eletropolimerização da camada PEDOT seguida da eletropolimerização de PTT e sistemas de bicamada visualizados sob luz UV. 70
- Figura 27** - Imagens das impressões digitais latentes reveladas eletroquimicamente com PEDOT sobre estojo de munição em solução de 0,1 M LiClO₄ cujos parâmetros de potencial, tempo e carga depositada se encontram na Tabela 4. 72
- Figura 28** - Cronoamperogramas em solução aquosa, E = 0,9 V: (a) LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e EDOT 0,01 mol L⁻¹ em estojo de munição (latão), (b) LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em estojo de munição (latão) e (c) LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e EDOT 0,01 mol L⁻¹ em aço inoxidável com detalhe do loop de nucleação. 74
- Figura 29** - Dissolução do cobre e redeposição na superfície metálica: (a) solução contendo o monômero (EDOT) e o eletrólito (LiClO₄) com Cu(OH)₂ precipitado (composto gelatinoso azul), (b) Cu(OH)₂ depositado no estojo de munição ainda encharcado de solução eletrolítica e (b) Cu(OH)₂ ressecado. 75
- Figura 30** - Impressões digitais sebáceas reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7, 15 e 30 dias (detalhe: área de uma secção ampliada onde é possível visualizar o núcleo e algumas pontas de linha). 76
- Figura 31** - Impressões digitais écrinas reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7 e 15 dias. 77
- Figura 32** - Cronoamperogramas dos filmes de PEDOT sobre estojo de munição (latão) em solução aquosa de LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, E = 0,9 V eletrodepositados após: (a) 1 dia Q = 3,73 C cm⁻², (b) 7 78

dias $Q = 2,80 \text{ C cm}^{-2}$, (c) 15 dias $Q = 2,17 \text{ C cm}^{-2}$ e (d) 30 dias $Q = 1,76 \text{ C cm}^{-2}$

- Figura 33** - Imagens de MEV da superfície do estojo de munição contendo impressão digital revelada com PEDOT: (a) aumento de 115x, (b) aumento de 2300 x e (c) aumento de 6090 x. 79
- Figura 34** - Imagem da impressão digital latente revelada após 7 dias: (a) com PEDOT apresentando como nível primário Verticilo, (b) imagem ampliada, (c-d) imagens analisadas pelo *software Griaule®* e imagens ampliadas destacando alguns detalhes de nível secundário: (e) poros, (f) bifurcação em verde e (g) ponta de linha em vermelho. 80
- Figura 35** - Imagens das impressões digitais revelada após 7 dias: (a) com polímeros conjugados, (b) imagem ampliada, (c-d) imagens analisadas pelo *software Griaule®*. 82
- Figura 36** - Imagens da impressão digital: (a) revelada com PEDOT sobre estojo de munição, (b) imagens analisadas pelo *software Griaule Forensic Fingerprint®* destacando alguns detalhes de nível secundário como bifurcação em verde, ponta de linha em vermelho e núcleo em azul. 83
- Figura 37** - Análises pelo *software Griaule Forensic Fingerprint®* das impressões digitais reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7, 15 e 30 dias, com suas respectivas imagens ampliadas. 84
- Figura 38** - Distribuição gaussiana do número de pontos encontrados pelo *software Griaule®* nas análises de 55 amostras de impressões digitais reveladas com PEDOT em estojos de munição. 85
- Figura 39** - Impressões digitais reveladas em aço inoxidável: (a) deposição de metal à vácuo, (b) CA + BY40, (c) pó preto e (d) eletrodeposição de PEDOT. 88

Figura 40 - Impressões digitais reveladas em estojo de munição: (a) CA + GB + BY40, (b) CA + GB + Ardrox, (c) PB, (d) PP-SB e (e) PEDOT. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros eletroquímicos utilizados para a eletrodeposição potencioestática (PST) do PEDOT em aço inoxidável com diferentes eletrólitos.	52
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos utilizados para a eletrodeposição do PEDOT em aço inoxidável em três métodos diferentes para a solução III da Tabela 1.	52
Tabela 3 - Relação entre os valores de carga de deposição (Q_{dep}) e quantidade de matéria por área (Γ) de PEDOT eletrodepositados sobre aço inoxidável em solução aquosa de $LiClO_4$ 0,1 mol L ⁻¹ , E = 0,9 V durante 180 s.	64
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos da eletrodeposição do PEDOT em estojo de munição.	71
Tabela 5 - Valores médios das quantidades de minúcias encontradas nas revelações de impressões digitais em aço inoxidável após 7 dias.	81
Tabela 6 - Valores médios das quantidades de minúcias encontradas nas impressões digitais reveladas entre 1 e 30 dias em estojo de munição.	84
Tabela 7 - Resumo do sistema de classificação de impressões digitais de <i>Bandey</i> .	86
Tabela 8 - Avaliação na escala de <i>Bandey</i> em termos de porcentagem do lote de 82 impressões digitais reveladas em aço inoxidável e estojo de munição.	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relação entre as glândulas e os compostos excretados pelo suor.	25
Quadro 2 - Comparação das principais técnicas de revelação de impressões digitais.	29
Quadro 3 - Resumo dos métodos de revelação de impressões digitais em superfícies metálicas.	36

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
A	Área
a.C.	Antes de Cristo
Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata cloreto de prata (KCl saturado)
BY40	<i>Basic yellow 40</i>
CA	Cianoacrilato
CDs	<i>Carbon dots</i>
CdTe	Telureto de cádmio
d.C.	Depois de Cristo
E	Potencial
EDOT	3,4-etilenodioxítiofeno
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
F	Faraday
GB	<i>Gun blue</i>
GST	Galvanostático
IDL	Impressão digital latente
IN2D	Nucleação instantânea bidimensional
IN3D	Nucleação instantânea tridimensional
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
<i>j</i>	Densidade de corrente

<i>mA</i>	Miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Número de mol
NI	Nucleação instantânea
NP	Nucleação progressiva
PAni	Polianilina
PB	Azul da Prússia
PCF	Perito Criminal Federal
PDN	Potenciodinâmico
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PPy	Polipirrol
PP-SB	Permanganato de potássio com bicarbonato de sódio
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
PST	Potenciostático
PT	Politiofeno
Pt	Platina
PTT	poli(2,2':5',2''-tertiofeno)
Q_{dep}	Carga de deposição
QDs	<i>Quantum dots</i>
SDS	Dodecilsulfato de Sódio
t	Tempo

TT	2,2':5',2"-tertiofeno
UV	Ultravioleta
V	Volts
v	Velocidade
Γ	Espessura
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	20
2.	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Ciência forense	23
2.1.1	Impressão digital	23
2.1.2	Envelhecimento da Impressão digital	26
2.1.3	Técnicas convencionais de revelação de impressões digitais	27
2.1.4	Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas	29
2.2	Polímeros condutores	37
2.2.1	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)	42
2.2.2	Poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT)	44
2.2.3	Bicamada de polímeros condutores	45
3.	OBJETIVOS	47
3.1	Gerais	47
3.2	Específicos	47
4.	EXPERIMENTAL	48
4.1	Materiais e reagentes	48
4.1.1	Reagentes	48
4.1.2	Instrumentos	48
4.1.3	Substratos metálicos	49
4.2	Preparação e manuseio dos substratos metálicos	50
4.3	Aplicação das impressões digitais latentes sobre as superfícies	50
4.4	Preparação da Bicamada de PEDOT + PTT sobre aço inoxidável	51
4.4.1	Eletrodeposição de PEDOT sobre aço inoxidável (primeira camada)	51
4.4.2	Eletrodeposição de PTT sobre o filme de PEDOT (segunda camada)	53

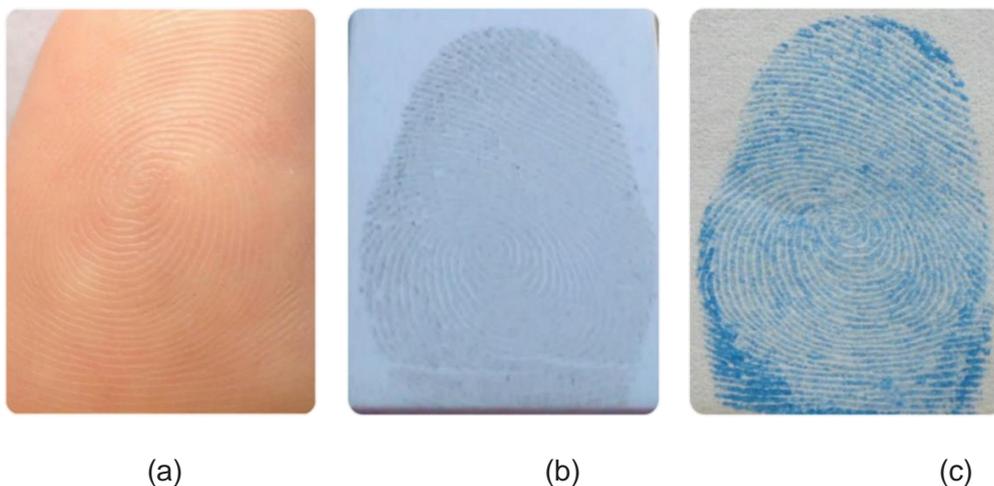
4.5	Eletrodeposição de PEDOT sobre estojo de munição	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	Efeito do envelhecimento das impressões digitais latentes	56
5.2	Preparação da Bicamada de PEDOT / PTT sobre aço inoxidável	57
5.2.1	Eletrodeposição de PEDOT sobre aço inoxidável (primeira camada)	57
5.2.1.1	Efeito do envelhecimento da impressão digital no processo de revelação em aço inoxidável	64
5.2.2	Eletrodeposição de PTT sobre o filme de PEDOT (segunda camada)	66
5.3	Eletrodeposição de PEDOT sobre estojo de munição	70
5.3.1	Efeito do envelhecimento da impressão digital no processo de revelação em estojo de munição	75
5.4	Análise das impressões digitais reveladas com PEDOT	79
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	79
5.4.2	<i>Software Griaule Forensic Fingerprint</i>	79
5.4.3	Sistema de classificação por <i>Bandey</i>	85
5.4.4	Qualidade do PEDOT frente a técnicas tradicionais	87
6.	CONCLUSÕES	90
7.	PERSPECTIVAS	91
	REFERÊNCIAS	92

1. Introdução geral

As impressões digitais são consideradas um dos tipos mais valiosos de evidências físicas coletadas em local de crime. A identificação de uma impressão digital é baseada principalmente em duas propriedades - unicidade e imutabilidade, assim os padrões das cristas encontrados nas impressões digitais são permanentes e podem ser usados para individualizar ou excluir suspeitos em uma investigação (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018). Os desenhos das digitais já eram utilizados como prova de identidade de pessoas na China há 300 a.C., no Japão há 702 d.C., na Inglaterra desde 1860, nos Estados Unidos desde 1902 e no Brasil tal introdução deu-se em 1903 (FIGINI, 2012).

As impressões digitais podem ser depositadas tanto como uma marca visível, modelada (revelada) ou invisível (latente) (Figura 1). Aquelas que são *visíveis* são impregnadas com substâncias corantes, como sangue, tinta ou outras; as *modeladas* são encontradas em superfícies macias como massa de vidraceiro, sabão ou poeira; as *latentes* são impressões provocadas pela transferência de produtos da transpiração corporal ou gorduras presentes na pele humana sobre a superfície de um objeto. Essas são as mais problemáticas, uma vez que é necessário recorrer a métodos de revelação de modo a permitir a sua visualização, depois de revelada a impressão digital pode ser recuperada e identificada (GODDARD, 2013; BRUNI et al., 2012).

Figura 1 - Formas de reprodução da impressão digital: original (a), latente (b) e revelada (c).



Fonte: COSTA (2017).

A escolha de um método específico para revelar impressões digitais está relacionada ao tipo de superfície e ao período em que foram expostas às condições ambientais. Além disso, para melhorar a qualidade da revelação de uma impressão digital, várias técnicas podem ser aplicadas sucessivamente (MORET *et al.*, 2015). O tipo de substrato também tem grande importância, podendo determinar qual técnica será usada; algumas simplesmente não funcionam em certas superfícies que podem ser porosas (papel), semi-porosas (madeira) ou não porosas (vidro, metal) e podem ser ásperas ou lisas, brilhantes ou opacas, multicoloridas ou incolores (BERESFORD, 2013).

Diversos tipos de superfícies metálicas estão presentes em cenas de crime, como a porta de um carro, maçanetas, facas, armas e ferramentas, que são geralmente feitas de aço; os estojos de munição coletados em locais de crime são geralmente feitos de latão ou níquel (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; RAMOS; VIEIRA, 2012). A superfície metálica com menor taxa de sucesso na revelação é o latão, particularmente quando encontrado na forma de cartuchos. Eles geralmente apresentam um problema para a revelação de impressões digitais devido às condições em que estão expostos durante o processo de deflagração. Portanto, uma variedade de processos continua a ser estudada e avaliada para esta aplicação (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; BOND; HEIDEL, 2009; CADD *et al.*, 2015; GIRELLI *et al.*, 2015; GIRELLI *et al.*, 2018; NIZAM; KNAAP; STEWART, 2012).

O envelhecimento das impressões digitais é um grande desafio para a ciência forense por causa da degradação progressiva dos compostos orgânicos sob a influência de vários fatores atmosféricos. Uma vez que uma impressão digital é depositada, sua composição torna-se sujeita a mudanças (ARCHER *et al.* 2005; RISTOVA *et al.*, 2016). Certos tipos de superfície metálica são capazes de reagir eletroquimicamente através de reações redox com os constituintes químicos presentes nos resíduos das impressões digitais (BOND, 2008a; BOND, 2008b). Apesar de existir, atualmente, um esforço significativo em otimizar as técnicas já existentes de revelação, a taxa de sucesso em obter imagens de impressões digitais cuja clareza e aplicação em processos de identificação permanece baixa - no caso de superfícies metálicas, a taxa de recuperação está bem abaixo de 10% (SAPSTEAD; CORDEN; HILLMAN, 2015). Portanto, há uma necessidade na busca de um método

simples e eficiente para revelar impressões digitais latentes com maior contraste, sensibilidade, seletividade e baixa toxicidade (WANG *et al.*, 2017).

Aproveitando os processos eletroquímicos que podem ocorrer em superfícies metálicas, este trabalho propõe uma estratégia para revelação de impressões digitais latentes em aço inoxidável à base de bicamadas de polímeros conjugados (PEDOT/PPT), e também, a revelação de estojos de munição baseadas na eletrodeposição de PEDOT, a fim de apresentar uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo. O presente trabalho está dividido em sete capítulos. O capítulo 2 apresenta uma visão geral sobre química forense: mostrando as principais técnicas de revelação de impressões digitais latentes mais utilizadas atualmente, e novas técnicas que estão surgindo baseadas em trabalhos já publicados. Este capítulo também aborda os polímeros conjugados e suas propriedades. No capítulo 4 é descrita a parte experimental: o polímero estudado, os métodos utilizados para sua polimerização e revelação das impressões digitais. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados. O capítulo 6 resume as principais conclusões e o capítulo 7 discute propostas para trabalhos futuros.

2. Revisão da literatura

2.1 Ciência forense

A ciência forense aplica princípios, técnicas e métodos científicos para a investigação de crimes e auxilia na resolução de questões jurídicas. A maioria dos cientistas forenses analisa as evidências físicas (objetos coletados) em um laboratório de crime. Química Forense é um campo especializado da ciência forense que analisa evidências, como fibras, tintas, explosivos, detritos carbonizados, drogas, vidro, solos, documentos, armas de fogo e também usam seus conhecimentos para toxicologia, impressões digitais, impressões de calçados, impressões de pneus e análises de cabelo. A criminalística engloba uma área mais ampla e inclui a maioria das áreas da ciência forense praticada em um laboratório de crime tradicional, por exemplo, drogas, impressões digitais, DNA, sorologia, armas de fogo e documentos questionados (COLLINS, 2007).

Difícilmente um crime pode ser consumado sem deixar vestígios materiais, que muitas vezes estão presentes de forma não visível a olho nu, e são os chamados vestígios latentes (BRUNI et al., 2012), tendo como principal exemplo, as impressões digitais (impressões dactiloscópicas), as quais são objetos de estudo deste trabalho.

2.1.1 Impressão digital

As impressões digitais são constituídas basicamente de pequenas cristas e vales na pele dos dedos, que permitem facilitar o trabalho das mãos ao pegar objetos. A derme papilar forma projeções na epiderme denominadas papilas dérmicas. Na superfície da pele grossa, essas projeções formam na epiderme as cristas e vales, denominados dermatóglifos. O conjunto destes dermatóglifos forma o desenho palmar, plantar e digital, que são peculiares de cada pessoa. Eles são formados cerca de vinte e oito semanas após a concepção, quando ainda se está na fase fetal (FIGINI, 2012). Portanto, as impressões digitais são poderosas ferramentas que permanecem inalteradas ao longo da vida, desde que não haja cortes profundos ou cicatrizes, e podem ser usadas para identificar indivíduos vivos e até mesmo após a morte (BERESFORD, 2013).

Todas as impressões digitais podem ser categorizadas em um dos quatro tipos de padrões de crista: arco, presilha interna, presilha externa e verticilo (Figura 2) que são conhecidos como características de nível primário (LEE; GAENSSLEN, 2001). Depois que o tipo de padrão é determinado, outras comparações podem ser feitas avaliando certos "pontos" na impressão. Um 'ponto' é uma característica distinguível na impressão causada por quebras e padrões mais detalhados nas cristas, também chamados de minúcias. Estes são conhecidos como características de nível secundário. Existem sete classes de minúcias, como mostra a Figura 3 (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018; CHAMPOD *et al.* 2004).

Figura 2 – Tipos fundamentais das impressões digitais: (a) Arco, (b) Presilha interna, (c) Presilha externa e (d) Verticilo.



Fonte: Adaptado de LEE; GAENSSLEN (2001).

Figura 3 - Minúcias que podem aparecer em uma impressão digital.

	Ponta de linha		Cruzamento		Ponta solta
	Bifurcação		Espora		Ponto ou ilha
	Lago				

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

A composição do suor que é depositado quando a pele faz contato com uma superfície é uma mistura complexa. Três glândulas primárias contribuem para a produção de suor: as glândulas sudoríparas (écrinas e apócrinas) e as glândulas sebáceas. Cada glândula contribui com uma mistura única de compostos químicos (Quadro 1) que são secretados pelos poros (Figura 4). Essas glândulas produzem uma secreção que é constituída principalmente de água, mas contém muitos compostos em quantidades residuais e pode ainda ser constituída por cosméticos, perfumaria e resíduos de alimentos. Todos os constituintes orgânicos das impressões latentes tais como os ácidos graxos essenciais, colesterol, ésteres de colesterol, triglicerídeos e ésteres de cera, possuem durabilidade e resistência à degradação microbiana diferentes (BERESFORD, 2013; BRUNI *et al.*, 2012; LEE; GAENSSLEN, 2001; RISTOVA *et al.*, 2016).

Quadro 1 – Relação entre as glândulas e os compostos excretados pelo suor.

Glândulas	Compostos Inorgânicos	Compostos Orgânicos
Sudoríparas (Écrinas e Apócrinas)	Cloretos	Aminoácidos
	Íons metálicos	Uréia
	Amônia	Ácido láctico
	Sulfatos	Açúcares
	Fosfatos	Creatinina
	Água - 99%	Colina
	Ferro	Ácido Úrico
		Proteínas
Sebáceas	-	Glicerídeos
		Ácidos graxos
		Ésteres de cera
		Esqualeno
		Ésteres de esteróis

Fonte: BERESFORD (2013); BRUNI *et al.* (2012); CADD *et al.* (2015).

Figura 4 - Fotografias dos sulcos da pele com micro-gotas de suor a ser secretada por seus poros.

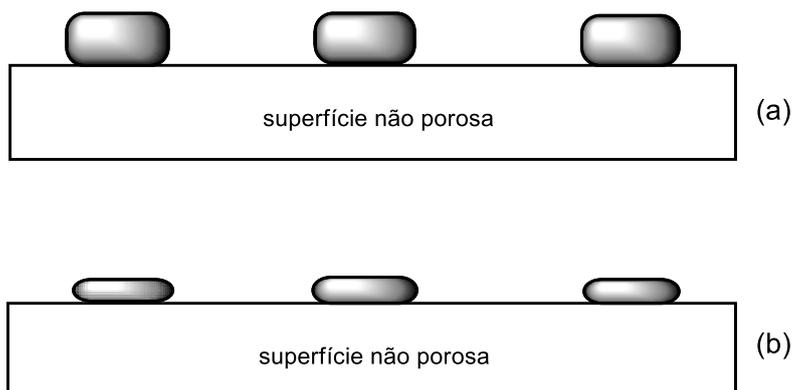


Fonte: BLEAY; CROXTON; PUIT (2018).

2.1.2 Envelhecimento da Impressão digital

A composição da impressão digital muda através da exposição à vários produtos químicos, biológicos e processos físicos. A velocidade e o processo de envelhecimento podem variar significativamente, na perda de compostos por meio de vários processos, incluindo degradação, secagem, evaporação, oxidação, pois eles reagem entre si, com a superfície e com o meio ambiente. A maneira que os componentes da impressão digital se degradam está diretamente relacionada às condições ambientais, tais como temperatura, umidade, fluxo de ar e luz. A quantidade de massa de uma impressão digital diminui com o tempo (Figura 5), com a perda dos componentes voláteis podendo diminuir quase 98% de sua massa original dentro de 72 horas de deposição (CADD *et al.*, 2015; GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012; GIROD; WEYERMANN; RIBAUX, 2012; MARRIOTT, 2013). Estas evidências sugerem que, à medida que as impressões digitais envelhecem, certas técnicas de revelação podem se tornar menos eficazes (ARCHER *et al.* 2005; SEARS *et al.*, 2012). Conforme relatado na literatura por CADD *et al.* (2015), a evaporação da água torna a impressão digital menos receptiva aos reveladores químicos, uma vez que a mistura restante de compostos orgânicos e inorgânicos se acumula dentro de uma camada sebácea, diminuindo a área de superfície disponível para contato com reagentes reveladores, como pó, reagentes para partículas pequenas e outros.

Figura 5 - Envelhecimento de uma impressão digital latente sobre um substrato não poroso (metal): (a) Impressão digital imediatamente após a deposição e (b) Impressão digital semanas após a deposição.



Fonte: Autora (2020) - Adaptado de CHAMPOD *et al.* (2004).

Lee e Gaensslen (2001), mostram os resultados de um estudo do envelhecimento dos resíduos de impressões digitais. Para estes autores, a maioria dos lipídeos insaturados (por exemplo, esqualeno e ácidos graxos, tais como oléico e palmitoléico) tendem a diminuir substancialmente dentro do período de 30 dias, principalmente durante a primeira semana. Ou seja, a degradação de ácidos graxos insaturados de cadeia mais longa, devido a instauração, permite o ataque por meio aeróbio (hidrogenação) e processos de degradação anaeróbia (oxidação) aumentando, assim, a concentração de ácidos graxos saturados de cadeia curta (CADD *et al.*, 2015). Em contraste, os ácidos graxos saturados (por exemplo, os ácidos palmítico e esteárico) e os ésteres de cera permaneceram relativamente inalterados durante o mesmo período. De um modo geral, como a impressão digital da amostra envelhece, compostos na faixa de baixa massa molecular começam a se formar (LEE; GAENSSLEN, 2001). Estes compostos são compatíveis com ácidos graxos saturados de menor massa molecular e essas substâncias não são os principais alvos para os reagentes químicos utilizados nas técnicas convencionais.

2.1.3 Técnicas convencionais de revelação de impressões digitais

Existem métodos físicos (pó regular, pó magnético, vapor de iodo e deposição de metal a vácuo), físico-químicos (cianoacrilato, revelador físico, e deposição

multimetálica) e químicos (ninidrina, nitrato de prata) que permitem a revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de superfícies (CHAMPOD *et al.* 2004; LEE; GAENSSLEN, 2001; RAMOS; VIEIRA, 2012; SODHI; KAUR, 2001; WARGACKI; LEWIS; DADMUN, 2008; ZHANG; GIRAULT, 2009). Essas técnicas interagem diretamente por meios químicos ou físicos, quer com o depósito de suor e seus componentes ou com a superfície do substrato onde a impressão digital se encontra aplicada (BERESFORD *et al.*, 2012).

As técnicas tradicionais como a aplicação de pós (SODHI; KAUR, 2001; YAMASHITA; FRENCH, 2011), vapor de iodo (CHAMPOD *et al.*, 2004), nitrato de prata (CADD *et al.*, 2015), ninidrina (YAMASHITA; FRENCH, 2011), vermelho do Nilo (CADD *et al.*, 2015), cianoacrilato de etila (WARGACKI; LEWIS; DADMUN, 2008) e outras, têm eficácia comprometidas em impressões digitais com mais do que algumas semanas de idade. Isso se deve ao fato de que todas essas técnicas operam pela interação entre o reagente e os componentes da impressão digital (WEYERMANN; ROUX; CHAMPOD, 2011; WEYERMANN; RIBAUX, 2012).

O Quadro 2 mostra o resumo das principais características das técnicas de revelação de impressão digital mais utilizadas na perícia criminal, com base nas referências consultadas.

O interesse no desenvolvimento de novas técnicas de revelação de impressões digitais latentes se dá pelo fato de uma mesma técnica de revelação não funcionar para todos os tipos de superfícies (papel, vidro, plástico, metal, parede, cerâmica, madeira etc.). Os seguintes fatores podem influenciar a escolha da técnica de revelação, bem como o nível de recursos usados em qualquer situação: tipo de resíduo de impressão latente do suspeito, tipo de superfície, textura da superfície, condição da superfície (limpa, suja, pegajosa, gordurosa etc.), condições ambientais durante e após a deposição das impressões latentes, tempo decorrido desde que a evidência foi tocada, consequências de métodos de processamento destrutivos e exames forenses subsequentes (LEE; GAENSSLEN, 2001).

Quadro 2 – Comparação das principais técnicas de revelação de impressões digitais.

Método	Superfície	Vantagens	Desvantagens
Técnica do pó	Não porosa (vidro, plástico e cerâmica)	Uso na cena do crime; Aplicação simples; Mínimo treinamento necessário.	Apenas em impressões digitais recentes; Toxicidade dos componentes; Destrutiva; O examinador deve saber escolher qual o melhor pó.
Vapor de iodo	Porosas e não porosas (papel, vidro, madeira e plástico)	Não ocorre reação química, permitindo a utilização de outras técnicas.	Deve ser fotografado imediatamente após a revelação. O vapor de iodo é tóxico e corrosivo.
Nitrato de prata	Papel e madeira	Oferece ótimo contraste	Deve ser fotografado imediatamente após a revelação.
Cianoacrilato	Não porosa (vidro, metal e plástico)	Pode ser usado em quase todos os tipos de superfície.	Tóxico; Pode ser problemático em superfície molhada; Destrutivo; Na maioria das vezes, requer uma etapa subsequente com corantes.
Ninidrina	Porosas (papel)	Oferece ótimo contraste	Reação lenta

Fonte: CADD *et al.* (2015); CHAMPOD *et al.* (2004); SODHI; KAUR (2001); WARGACKI; LEWIS; DADMUN (2008); YAMASHITA; FRENCH (2011).

2.1.4 Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas

Apesar de existir uma grande variedade de técnicas de revelação de impressões digitais em superfícies metálicas, pesquisas continuam com o objetivo de desenvolver novas metodologias, especialmente no caso de armas e munições, pois estas são estreitamente vinculadas a crimes graves e organizados (BERSELLINI *et al.*, 2001; JASUJA; SINGH; ALMOG, 2011). Objetos metálicos têm relevância forense particularmente os de aço inoxidável que é uma das ligas metálicas mais comumente usadas em cabos e ferramentas (RAMOS; VIEIRA, 2012). Armas de fogo e cartuchos de munição apresentam um problema para a revelação de impressões digitais devido às condições em que estão expostos durante o processo de deflagração. Altas temperaturas, deposição de propelente e outros resíduos reduzem as chances de

recuperar as impressões digitais, sendo as taxas de sucesso operacional muito baixas. Outra questão que torna a revelação de impressões digitais em cartuchos mais difíceis é a sua geometria cilíndrica ou cônica (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; WIGHTMAN *et al.*, 2015).

Assim como no aço inoxidável, o método mais popular usado para tentar revelar impressões digitais latentes em estojos de munição, é a vaporização de cianoacrilato, juntamente com a adição de corantes fluorescentes, como por exemplo *basic yellow 40*, *gun blue* e *Ardrox* (GIRELLI *et al.*, 2015; GIRELLI *et al.*, 2018; GIRELLI; SEGATTO, 2019). A deposição de metais no vácuo (RAMOS; VIEIRA, 2012) e a pulverização em pó (pós não magnéticos e magnéticos) também foram empregados para revelar impressões digitais presentes tanto em aço inoxidável, como em estojos de munição (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018; BLEAY *et al.*, 2019).

Técnicas não convencionais de revelação de impressões digitais em superfícies metálicas estão sendo investigadas e otimizadas por pesquisadores em todo o mundo. Nanopartículas contendo metais usadas como revelador em superfícies metálicas, possuem afinidades com os componentes sebáceos das impressões digitais (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018). Rohatgi, Sodhi e Kapoor (2015) criaram um pó suspenso em água, consistindo principalmente de hidróxido de carbonato de zinco monohidratado obtendo sucesso na revelação das impressões digitais em até 25 dias em alumínio, no entanto, não foi avaliada a aplicabilidade desta técnica para outras superfícies metálicas.

Recentemente, nanopartículas fluorescentes como o *quantum dots* (QDs), estão sendo aplicados como revelador de impressões digitais e está recebendo muita atenção na literatura forense (ALGARRA *et al.*, 2011; DILAG; KOBUS; ELLIS, 2011; GAO *et al.*, 2011). A maioria das pesquisas é dedicada ao (QDs) de telureto de cádmio (CdTe), frequentemente aplicados como pó nas superfícies de interesse. Nosso grupo de pesquisa desenvolveu um composto SATS @ CdTe que foi aplicado com sucesso como método de pulverização de pó para revelação de impressões digitais latentes em diferentes superfícies não porosas, como vidro, aço e plástico, com alto sensibilidade e contraste (COSTA, B. *et al.*, 2020).

Os *carbon dots* (CDs), também são materiais fluorescentes e têm as vantagens de um processo de preparação fácil e excelente biocompatibilidade, com possíveis aplicações no desenvolvimento de impressões digitais latentes (ZHAO; MA; XIAO,

2018). Chen *et al.* (2017) sintetizaram um novo tipo de CDs com forte fluorescência vermelha. Eles podem ser pulverizados em várias superfícies sólidas para revelar impressões digitais latentes sob luz UV. Caracterizações detalhadas revelaram a formação do efeito anel de café durante a evaporação da água e as interações eletrostáticas entre os CDs e os resíduos das impressões digitais, o que impediu a extinção da fluorescência nas bordas da impressão digital.

Processos eletroquímicos também são utilizados para revelar impressões digitais em superfícies metálicas, devido às propriedades de condução elétrica dos metais, inclusive, dos estojos de munição (geralmente feitos de latão). Algumas das técnicas eletroquímicas relatadas na literatura são deposição de sais de paládio (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018), adsorção eletrostática (Xu *et al.*, 2017), eletrólise (BOND; HEIDEL, 2009; NIZAM; KNAAP; STEWART, 2012), uso de eletrólitos aquosos (JASUJA; SINGH; ALMOG, 2011; LIU *et al.*, 2015), *scanning Kelvin probe* (WILLIAMS; MCMURRAY, 2007) e eletrodeposição de filmes de polímeros condutores (BERESFORD; HILLMAN, 2010; BERESFORD *et al.* 2012; BROWN; HILLMAN 2012; SAPSTEAD *et al.*, 2013; SAPSTEAD; CORDEN; HILLMAN, 2015). Devido à grande variedade de tipos diferentes de metais e ligas que podem ser encontrados, não existe um processo eletroquímico único capaz de revelar impressão digital em todas as superfícies. De tal modo, deve ser selecionado o procedimento mais apropriado, assim que o tipo de superfície metálica tiver sido identificado (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018). Dentre os processos eletroquímicos mencionados anteriormente, serão discutidos com maiores detalhes os que envolvem corrosão e eletrodeposição.

Corrosão

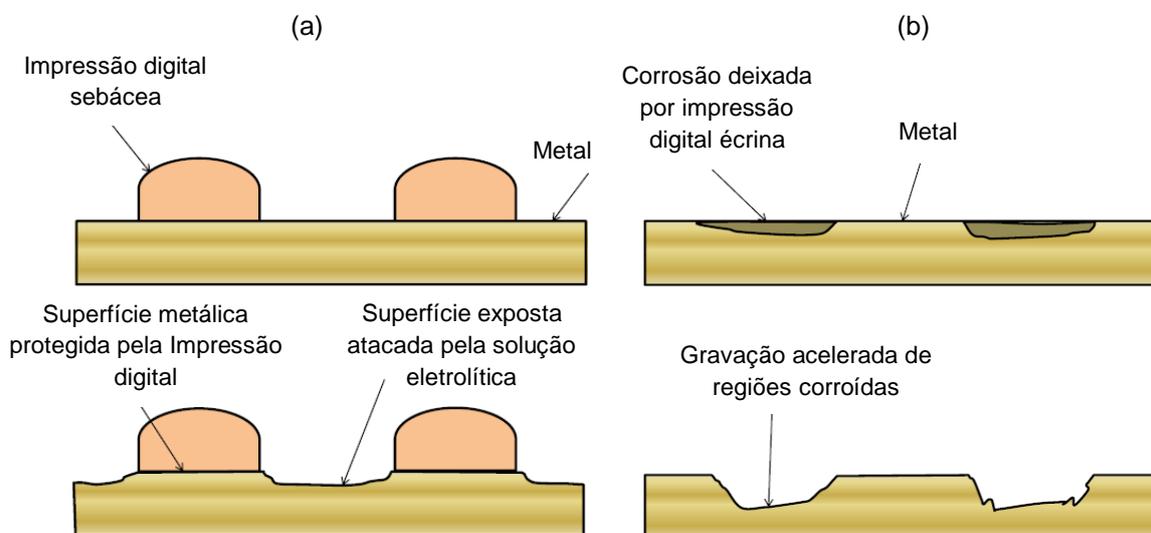
A corrosão é geralmente considerada um processo eletroquímico que ocorre com a oxidação de átomos do metal para formar espécies iônicas com maiores estados de oxidação, bem como a liberação de elétrons (GODDARD, 2013). Algumas ligas de cobre são resistentes à corrosão, como o bronze, enquanto outras são suscetíveis à corrosão, como latão. As ligas de cobre suscetíveis à corrosão são de interesse não apenas científico mas também de interesse forense. Se uma liga de cobre suscetível à corrosão estiver contaminada com suor humano e exposta a fatores

ambientais adequados, o suor pode causar um processo de corrosão e deixar uma marca permanente (GODDARD; HILLMAN; BOND, 2010).

Em 1976, o ácido nítrico começou a ser usado como revelador de impressões digitais em cartuchos de munição. Em 1978, Jones seguiu as sugestões de Belcher e investigou uma série de processos de corrosão e eletrodeposição (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018).

Os processos de gravação da impressão digital, por meio da corrosão, operam por remoção seletiva do material da superfície metálica, com a diferença na taxa de remoção entre as regiões das cristas das impressões e as regiões adjacentes do metal, fornecendo contraste suficiente para visualizar a impressão digital. As impressões podem ser reveladas de duas maneiras. Uma é quando impressões sebáceas estão presentes, os depósitos atuam efetivamente como um filme de proteção, mascarando o metal da solução de ataque ou vapores. Como consequência, o metal ao redor é gravado mais do que o metal que se encontra abaixo das impressões digitais (Figura 6a); a outra é quando a corrosão é iniciada localmente na superfície do metal pela ação de íons cloreto presentes nos resíduos de impressões digitais (Figura 6b) (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018; Bond, 2008c).

Figura 6- Diagrama esquemático mostrando (a) gravação seletiva do metal em regiões não protegidas pela impressão digital sebácea e (b) ataque seletivo da corrosão iniciada pelas cristas da impressão digital écrina.



Fonte: Adaptado de BLEAY; CROXTON; PUIT (2018).

Alguns pesquisadores concentraram-se em técnicas de revelação de impressões digitais que exploram a reação química que pode ocorrer entre a superfície do metal e o depósito de impressões digitais. Bond (2008, 2011) explorou extensivamente as reações redox eletroquímicas que podem ocorrer entre impressões digitais latentes e metal. Mostrou como os depósitos da impressão digital em latão produziram uma corrosão suficiente do metal para permitir que a impressão digital seja visualizada mesmo após tentativas de remover o resíduo do depósito de impressões digitais. Bond avaliou a aplicação de um potencial elétrico (cerca de 2,5 kV) em uma superfície de bronze e a introdução de um pó de carbono condutor que adere preferencialmente às áreas corroídas do metal, permitindo revelar a impressão digital.

Williams e McMurray (2007) demonstraram a revelação de impressões digitais em metais usando um microsonda *scanning Kelvin probe* baseada em uma medição da diferença de potencial que surge entre um fio de ouro e a superfície metálica. A magnitude dessa diferença de potencial é afetada pela corrosão das impressões digitais da superfície do metal. Medindo nesta variação de potencial, foi visualizada uma imagem da impressão digital em estojos de latão. Verificou-se que o processo permanece eficaz mesmo depois de a marca ter sido limpa da superfície. No entanto, esse método é caro e requer aprimoramentos técnicos que não estão disponíveis em laboratórios forenses.

A teoria por trás de todos os processos de revelação por corrosão é que esta é iniciada na superfície por uma impressão digital écrina produzindo uma região que possui diferentes características químicas entre as regiões adjacentes e as cristas. Impressões digitais sebáceas também podem modificar localmente as propriedades elétricas, atuando ativamente como uma fina camada isolante sobre a superfície metálica condutora.

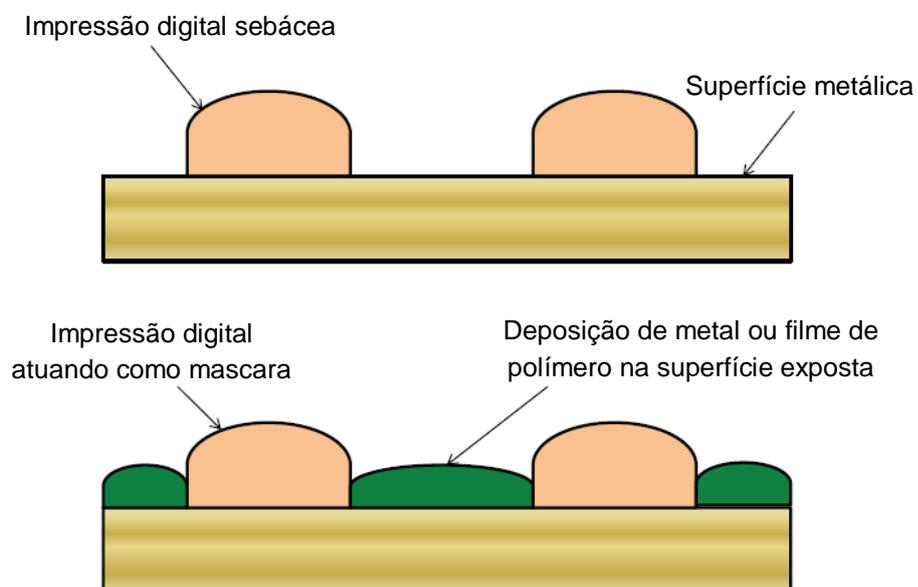
Eletrodeposição

Deposição de nanopartículas de metal e deposição de polímeros condutores são exemplos de revelação de impressões digitais por eletrodeposição. Zhang *et al.* (2016) usaram nanopartículas de prata e cobre e conseguiram revelar impressões

digitais envelhecidas em uma variedade de superfícies metálicas. Sapstead, Corden e Hillman (2015), Beresford e Hillman (2010), e Brown e Hillman (2012) realizaram intenso estudo no desenvolvimento de revelação de impressões digitais em superfícies metálicas pelo processo de eletrodeposição de polímeros condutores sobre a superfície do metal. Estudaram o efeito isolante das impressões digitais em superfícies metálicas usando a oxidação eletroquímica de filmes poliméricos em aço inoxidável, alcançando 60% de sucesso nas revelações em amostras com 7 dias.

Todos os processos (nanopartículas de metal ou polímeros condutores) utilizam o mesmo princípio fundamental em que a impressão digital sebácea depositada em uma superfície metálica pode atuar como isolante de um processo de eletrodeposição, devido à presença de componentes sebáceos, insolúveis em água, atuando efetivamente como uma 'máscara' e protegendo a superfície do metal ao serem expostos a soluções eletrolíticas ou vapores. Como consequência, as soluções (ou vapores) atacam a superfície metálica exposta, porém não ataca a área da superfície sob a impressão digital, fornecendo contraste suficiente para que a impressão digital seja visualizada (Figura 7) (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018).

Figura 7 - Diagrama esquemático mostrando filmes depositados numa superfície de metal, com a impressão digital atuando como uma máscara.



Fonte: Adaptado de BLEAY; CROXTON; PUIT (2018).

Considerando a maioria dos métodos usados para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas, o Quadro 3 apresenta as principais características de cada método, enfatizando os métodos eletroquímicos.

O grupo de eletroquímica da UFAL vem desenvolvendo trabalhos conjuntos na área de polímeros conjugados para serem aplicados na revelação de impressões digitais latentes. Esta proposta é uma nova linha que está sendo desenvolvida dentro dos projetos de pesquisa já existentes no grupo. É uma estratégia para a revelação de impressão digital latente baseada na eletrodeposição de bicamadas com PEDOT e PTT e na corrosão do estojo de munição. O método é baseado em um filme de polímero eletrocromático como um novo procedimento que seria de fácil uso, rápido desenvolvimento, eficaz e com baixo custo.

Quadro 3 - Resumo dos métodos de revelação de impressões digitais em superfícies metálicas.

Técnica		Vantagens	Desvantagens	Referências
Fluorescentes	<i>Gun blue</i>	Método simples	Componente tóxico (He_2SeO_3).	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BLEAY et al., 2018
	<i>Basic yellow 40</i>	Revela em superfícies coloridas; Método simples.	Utilizado após a aplicação do cianoacrilato de etila (tóxico).	GIRELLI et al., 2018 GIRELLI e SEGATTO, 2019
	<i>Ardrox</i>	Revela em superfícies coloridas; Método simples.	Utilizado após a aplicação do cianoacrilato de etila (tóxico).	GIRELLI et al., 2018 GIRELLI e SEGATTO, 2019
	QDs	Método simples	Tóxico	ALGARRA et al., 2011 COSTA, B. et al., 2020 DILAG et al., 2011
	CDs	Método simples	Em fase de experimento em superfícies metálicas.	CHEN et al., 2017 ZHAO et al., 2018
Métodos do Pó		Uso na cena do crime; Aplicação simples; Necessita de pouco treinamento	Apenas em impressões digitais recentes; Toxicidade dos componentes; Destrutiva; O examinador deve saber escolher qual o melhor pó.	CHRISTOFIDIS et al., 2018 SODHI e KAUR, 2011 YAMASHITA e FRENCH, 2011
CA		Pode ser usado em todos os tipos de metais.	Tóxico; Apenas em impressões digitais recentes; Pode ser problemático em superfície molhada; Destrutivo.	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BLEAY et al., 2018 WARGACKI et al., 2008
Nanopartículas de metal ou small particle reagentes		Revela impressões digitais mais antigas; Facilidade de operação; Fornecer maior definição de detalhes em relação aos pós convencionais.	Necessidade de remoção do excesso de nanopartículas da superfície para a impressão ser vista.	CHRISTOFIDIS et al., 2018
Deposição de metal à vácuo		Pode ser aplicado em superfície molhada.	Pessoal treinado; Baixa eficiência	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BLEAY et al., 2018
Eletroquímica	<i>Scanning Kelvin probe</i>	Podem revelar impressões que foram lavadas.	Apenas em superfícies planas; Método caro	CHRISTOFIDIS et al., 2018
	Eletrólitos aquosos (corrosão)	Material simples	Alta tensão -2,5 kV Apenas em latão.	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BOND, 2008
	Deposição de sais de paládio	Método simples	Apenas em latão.	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BLEAY et al., 2018
	Eletrodeposição de nanopartículas de metal	Revela impressões digitais mais antigas;	Reagentes caros (ouro e prata)	CHRISTOFIDIS et al., 2018 BLEAY et al., 2018
	Eletrodeposição de polímeros condutores	Pode ser aplicado em superfície molhada; Variedade de cores; Alguns podem emitir fluorescência; Método barato; Baixo potencial de oxidação ~ 1,0 V; Não é tóxico.	Limitação do tamanho da superfície.	BERESFORD e HILLMAN, 2010 BERESFORD et al. 2012 BROWN e HILLMAN 2012 SAPSTEAD et al., 2013 SAPSTEAD et al., 2015

2.2 Polímeros condutores

Um histórico sobre a tecnologia dos polímeros evidencia que uma das propriedades mais importantes desses materiais sintéticos é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos para altas correntes ou voltagens. Nos últimos anos, a ideia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros, instigou os pesquisadores a desenvolver uma nova área de polímeros orgânicos, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica. Essa classe de polímeros que conduzem corrente elétrica está sendo introduzida em uma ampla gama de produtos que são flexíveis, de baixo custo, finos e leves em comparação com seus análogos tradicionais (ALMEIDA *et al.*, 2013; MALHOTRA, 2002; RINALDI, 2005).

Os polímeros intrinsecamente condutores (PCIs) combinam as propriedades mecânicas dos polímeros com comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos (RIBEIRO; MORTIMER, 2016). São moléculas orgânicas formadas por cadeias carbônicas com ligações duplas (ligações σ e π) conjugadas com ligações simples (ligações σ). Os elétrons π são efetivamente deslocalizados ao longo da cadeia polimérica, levando a um elétron não emparelhado por átomo de carbono permitindo o transporte de carga ao longo da cadeia polimérica e essas características desempenham um papel importante nas propriedades elétricas e ópticas dos polímeros condutores (ELSCHNER *et al.*, 2011; KALONI *et al.*, 2017).

Embora a condutividade desses polímeros seja uma propriedade importante, sua característica mais atraente é a variabilidade dessa condutividade, ou seja, a facilidade com que os materiais podem alterar reversivelmente entre suas formas isolantes e condutoras. Apesar de o metal, como o cobre, ser mais condutor que o polímero conjugado, no entanto, a condutividade do cobre não sofre variações (INZELT, 2018). Os polímeros conjugados apresentam condutividades muito baixas em seu estado neutro desdopado, possuindo valores de condutividade elétrica inferiores a 10^{-12} S cm^{-1} . Para que o polímero se torne condutor elétrico, este tem que ser perturbado, por meio da remoção ou inserção de elétrons para formar um íon polimérico sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade do polímero. Esse processo é conhecido como dopagem (geralmente reversível), que ocorre a partir do processo de oxidação ou redução das cadeias poliméricas (ELSCHNER *et*

al., 2011). Em um polímero conjugado, o processo de dopagem se dá mediante a inserção de ânions oriundos do eletrólito no polímero oxidado, para compensar a carga positiva originada pela oxidação. Ao ser reduzido, o polímero retorna ao seu estado neutro através da expulsão dos ânions (ROTH; CARROLL, 2004). A condutividade dos polímeros conjugados pode ser alterada, de isolantes para condutores, à medida que aumenta o nível de dopagem (NARDES, 2007).

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados principalmente por dois métodos de polimerização: química e eletroquímica. A polimerização química é utilizada principalmente para a preparação de grandes quantidades de polímeros condutores. A polimerização eletroquímica é utilizada, preferencialmente, se o produto polimérico for empregado na fabricação de um filme de polímero em eletrodos, sensores etc. Isto porque o controle de potencial é uma das pré-condições para a produção de filmes de boa qualidade (INZELT *et al.*, 2000; BALCERZAK, 2011).

Em comparação com a polimerização química, existem vantagens da eletropolimerização como método de síntese, na medida em que requer pequenas quantidades de monômeros e permite a investigação do processo de crescimento *in situ* do polímero e pode ser empregado para depositar em objetos de formato irregular. Além de ser um método rápido, fácil e limpo para obter filmes altamente condutores e ainda se pode obter uma análise adicional por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (ANNIBALDI; ROONEY; BRESLIN, 2012; INZELT, 2018; RIBEIRO; MORTIMER, 2016; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007). As técnicas eletroquímicas têm sido amplamente utilizadas, principalmente, por meio de três métodos: potenciodinâmico PDN (varredura de potencial através da voltametria cíclica), galvanostático GST (corrente constante) e potenciostático PST (através da cronoamperometria com potencial constante).

O método PDN baseia-se na técnica de voltametria cíclica que consiste em uma varredura de potencial com uma velocidade constante e ao atingir o potencial final, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao seu valor inicial (BRET; BRET, 1993). A voltametria cíclica fornece informações básicas sobre o potencial de oxidação dos monômeros, o crescimento do filme, o comportamento redox do polímero, e a concentração superficial (carga consumida pelo polímero). Conclusões também podem ser extraídas dos voltamogramas cíclicos em relação à taxa de transferência de carga, processos de transporte, e as interações que ocorrem dentro

dos segmentos de polímero, e entre os íons e as moléculas de solvente (INZELT, 2008). O método de deposição GST baseia-se na técnica de cronopotenciometria que consiste em aplicar uma densidade de corrente e medir o potencial (BRET; BRET, 1993). No método de deposição PST (cronoamperometria), o polímero conjugado é formado quando o monômero é submetido a um potencial constante pré-definido entre o contra-eletródo e o eletródo de trabalho, em que a corrente é monitorada em função do tempo. Esse método é escolhido quando se quer estudar a cinética da polimerização e, especialmente, os primeiros passos da polimerização (MALHOTRA, 2002).

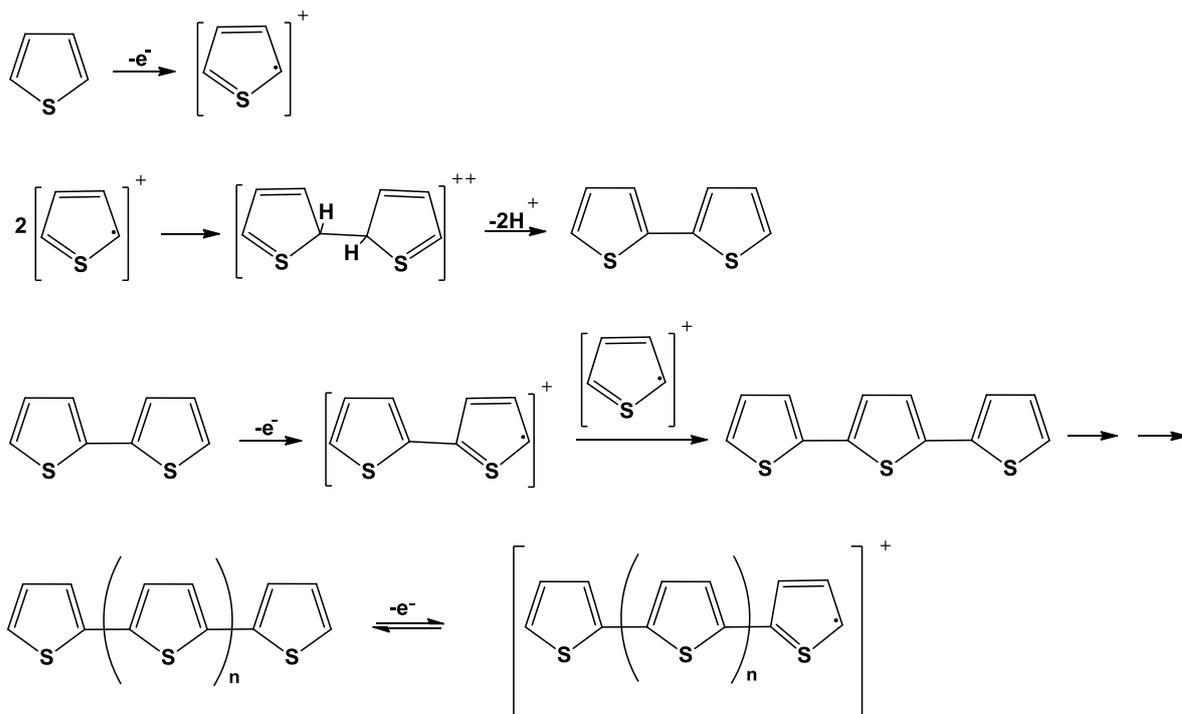
No processo de eletropolimerização, o monômero é submetido à oxidação que resulta em três etapas sucessivas: nucleação, correspondente à formação dos primeiros centros ativos; crescimento do polímero no eletródo; e difusão de espécies eletroativas dentro do filme fino do polímero depositado sobre o eletródo de trabalho (INZELT *et al.*, 2000; HEINZE; FRONTANA-URIBE; LUDWIGS, 2010).

Uma série de fatores pode influenciar as propriedades morfológicas e eletroquímicas de filmes de polímeros conjugados, incluindo o método de polimerização, a taxa e tempo de deposição, a superfície na qual o polímero será depositada, a natureza do solvente e as concentrações do monômero e eletrólito (RONCALI, 1992; ZHENG *et al.*, 2012). A escolha do solvente e do eletrólito é de particular importância na eletroquímica uma vez que ambos devem ser estáveis no potencial necessário à oxidação do monômero e fornecer um meio ionicamente condutor (TEZCAN, 2010).

Os polímeros heterocíclicos, tais como polipirrol e politiofeno estão entre os polímeros conjugados mais intensamente estudados, devido a sua boa estabilidade e suas propriedades eletrocromáticas (KARAOSMANOGLU; TRAVAS-SEJDICA; KILMARTINA, 2014). O mecanismo atualmente aceito para a eletrodeposição de PCIs por oxidação eletroquímica de tiofeno e seus derivados (EDOT, por exemplo) é apresentado na Figura 8. A polimerização é iniciada pela oxidação de suas unidades monoméricas para produzir cátions radicais. Uma vez que a reação de transferência de elétrons é muito mais rápida do que a difusão dos monômeros, uma concentração elevada de cátions radicais é mantida próxima à superfície do eletródo. A etapa seguinte, consiste no acoplamento de dois cátions radicais para produzir um dímero.

Devido ao potencial aplicado, o dímero é oxidado mais facilmente do que o monômero. A eletropolimerização procede então por meio de sucessivas etapas eletroquímicas e químicas até que os oligômeros formam núcleos em crescimento na superfície do eletrodo (AEIYACH; BAZZAOUÏ; LACAZE, 1997; HEINZE *et al.*, 2007; RONCALI, 1992).

Figura 8 - Mecanismo de eletropolimerização do tiofeno.

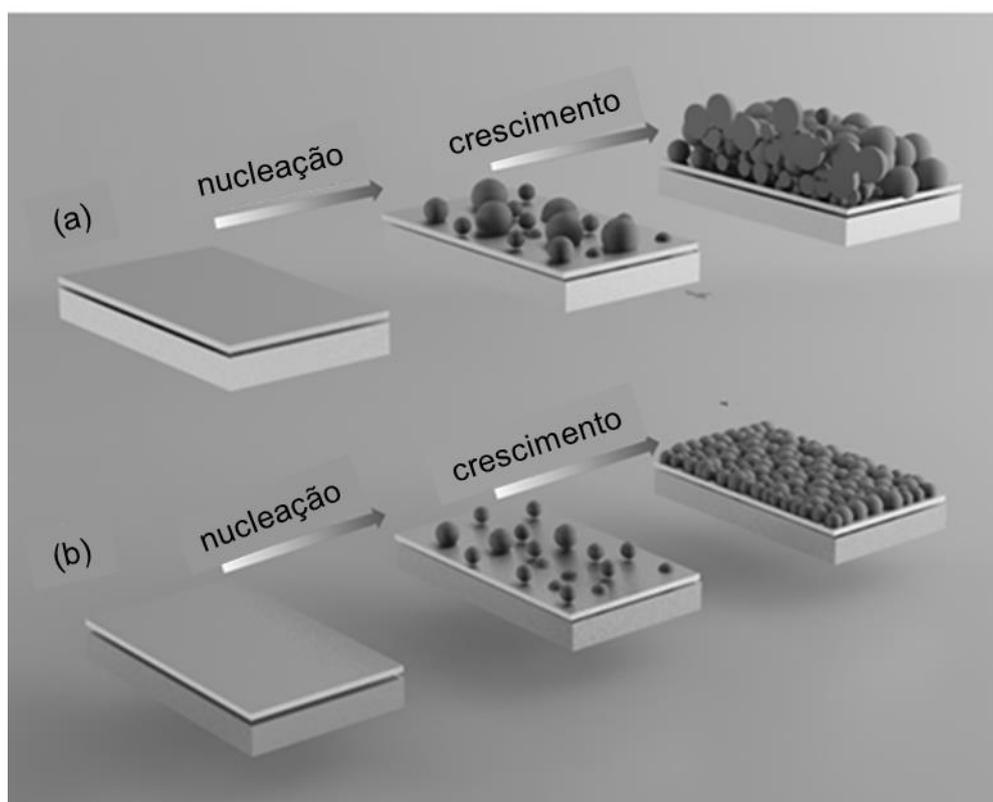


Fonte: Autora (2020) - Adaptado de RONCALI (1992).

Quanto ao mecanismo, a nucleação pode ser instantânea (NI) ou progressiva (NP) e o crescimento pode ser bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). O número de núcleos aumenta com o tempo e em seguida, atinge-se um estado estacionário, é o caso de NP. Por outro lado, se a taxa de nucleação é rápida, o número máximo de núcleos é formado logo após o tempo de indução; este é o caso da NI. Existem duas formas alternativas descritas para o caso da deposição do metal: nucleação e crescimento tridimensional (3D) ou nucleação camada por camada bidimensional e crescimento (2D) (Figura 9). O núcleo aparentemente tridimensional (3D) possui, frequentemente, forma hemisférica ou cônica e as taxas de crescimento são comparáveis nas direções paralelas e perpendicular à superfície do eletrodo. No caso

do crescimento 2D, os núcleos, muitas vezes assumidos como discos circulares, crescem mais rapidamente na direção paralela dentro de uma monocamada do que na direção perpendicular até que eles se encontram e se sobrepõem (HILLMAN; MALLIN, 1987; RANDRIAMAHAZAKA; NOËL; CHEVROT, 1999; ZHENG *et al.*, 2012). A maioria dos estudos de polímeros condutores eletrodepositados indicam que a primeira camada formada é por nucleação 2D e com crescimento 3D favorecido em tempos de polimerização mais longos (ZHENG *et al.*, 2012, ROMERO *et al.*, 2012).

Figura 9 - Representação esquemática dos processos de nucleação e crescimento para a) 3D e b) 2D.



Fonte: Autora (2020) – Adaptado de ZHENG *et al.* (2012).

Filmes menos rugosos são geralmente produzidos por polimerização PDN (voltametria cíclica) onde os ciclos anódicos e catódicos alternados geram uma maior densidade de nucleação favorecendo um processo de deposição camada por camada que produz filmes mais compactos (crescimento 2D). De outra forma, densidades de correntes mais altas ou potenciais de eletrodo mais altos aplicados ao sistema,

durante a eletrodeposição GST ou PST, tendem a produzir filmes mais porosos devido ao crescimento de polímero na superfície do eletrodo (crescimento 3D), uma vez que a rugosidade do filme polimérico é amplamente determinada pela nucleação, mecanismos de crescimento e deposição do polímero (ZHENG *et al.*, 2012).

Os filmes de politiofenos e seus derivados, obtidos eletroquimicamente, apresentam propriedades eletroquímicas e valores de condutividade diferentes, dependendo do tipo e concentração do eletrólito de suporte empregado. As mudanças nas propriedades desses materiais são o resultado das modificações dos estados eletrônicos (KALONI *et al.*, 2017). A maioria dos filmes de politiofeno são electrocrômicos. Na forma reduzida, os filmes finos são observados com coloração laranja / vermelho. Após a oxidação, os filmes ficam azuis / roxos e às vezes de cor verde (CUTLER, 2000).

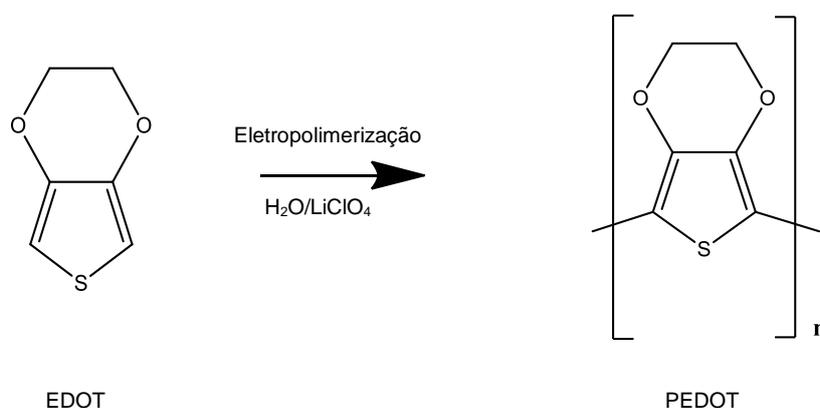
Os materiais à base de tiofeno fornecem uma série de características que os tornaram populares para aplicações tecnológicas. Além da estabilidade, incluem possibilidade no ajuste de cor e boa mobilidade de carga. Como tal, materiais à base de tiofeno ainda são de interesse significativo em novas aplicações como biomarcadores fluorescentes (RASMUSSEN; EVENSON; MCCAUSLAND, 2015), eletrodos ativos em vários dispositivos eletrônicos incluindo capacitores, dispositivos electrocrômicos e células fotoeletroquímicas (ALVES *et al.*, 2010; KALONI *et al.*, 2017). O primeiro dispositivo emissor de luz à base de polímero condutor foi relatado em 1990 com o poli(p-fenileno) (PPV) (AL-KUTUBI *et al.*, 2016). Desde então, muitos outros dispositivos foram desenvolvidos, fornecendo uma plataforma útil para o desenvolvimento de fluorescência altamente sensível em sensores para biomoléculas como proteínas, DNA, carboidratos e enzimas (WANG *et al.*, 2013). Dentre os derivados de politiofeno, estão o poli(3,4-etilendioxítiofeno) (PEDOT) e o poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT).

2.2.1 Poli(3,4-etilendioxítiofeno) (PEDOT)

Com a intenção de obter tiofenos substituídos, ao final da década de 80, pesquisadores da *Bayer* desenvolveram um derivado de politiofeno, o poli(3,4-etilendioxítiofeno) (PEDOT) (Figura 10). O PEDOT logo adquiriu uma posição

destacada entre os polímeros semicondutores devido às suas excelentes propriedades como a elevada condutividade, alta estabilidade frente à oxidação atmosférica no estado condutor, explicando a grande capacidade desse material para armazenar carga (ou seja, energia elétrica) sendo considerada como o polímero condutor mais estável atualmente disponível, além da sua facilidade de oxidação (CHANG; HER; HONG, 2005; ELSCHNER *et al.*, 2011; OCAMPO *et al.* 2006; RONCALI; BLANCHARD; FRÈRE, 2005). Embora, o EDOT tenha uma solubilidade relativamente baixa em água ($2,1 \text{ mg cm}^{-3}$ a 20°C), ainda assim, pode ser eletropolimerizado em soluções aquosas sem a ajuda de surfactantes. A água é uma boa opção de solvente, uma vez que o meio aquoso se destaca por razões ambientais e econômicas (ARADILLA *et al.* 2011; ELSCHNER *et al.*, 2011; GROENENDAAL *et al.*, 2003; NASYBULIN *et al.* 2012; PIGANI *et al.*, 2004).

Figura 10 – Reação de polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).



Fonte: Autora (2020).

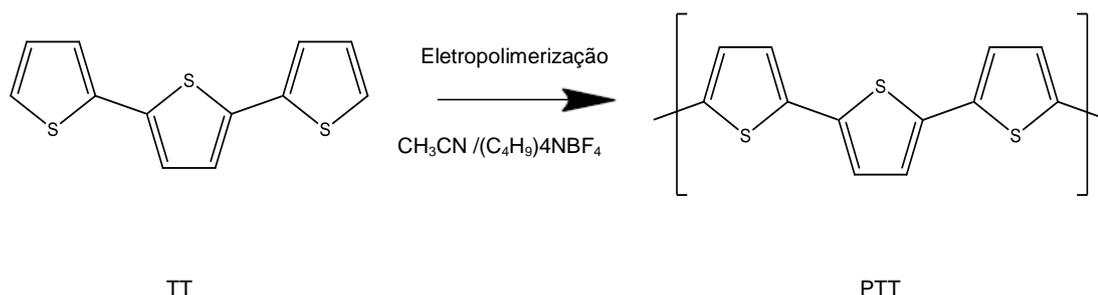
Essas características do PEDOT permitem ampla aplicação em uma variedade de dispositivos, como sistemas de armazenamento de energia (Yu *et al.*, 2014), sensores (BENOUDJIT *et al.*, 2018; WANG *et al.* 2015; ZHANG *et al.*, 2015), nanobiosensores (PARK; LEE; KWON, 2016), células solares (WANG; CHEN; JENG, 2014) e geradores termoelétricos (SEKI; TAKAHASHI; TAKASHIRI, 2019; WEI *et al.*, 2015).

A escolha do uso do PEDOT neste trabalho se dá pelo interesse das suas propriedades, como a alta estabilidade frente à oxidação atmosférica no estado condutor. Isso significa que a impressão digital revelada pode ficar guardada por um longo tempo caso necessite de uma posterior contra-prova; sua facilidade de oxidação permite a utilização de baixos potenciais para que ocorra a polimerização, ou seja, não necessita de equipamentos sofisticados para revelar com PEDOT podendo ser realizada com pilhas alcalinas como fonte de potencial e também, a possibilidade de trabalhar em meio aquoso, uma vez que o meio aquoso se destaca por razões ambientais e econômicas.

2.2.2 Poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT)

O TT possui três unidades de tiofeno ligadas entre si e fornece uma base para a síntese do polímero poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT) (Figura 11). As ligações α - β ou β - β são difíceis de observar com o (PTT) durante a polimerização, devido aos efeitos estéricos, tornando a polimerização do TT vantajosa em relação ao tiofeno, pois o TT é um monômero que não apresenta impedimento estérico no processo de formação de cadeias poliméricas (ATES; EREN, 2014). As ligações α - α aumentam a estabilidade na reatividade do cátion radical de TT, significando que é necessário um potencial anódico inferior para iniciar a eletropolimerização, reduzindo a probabilidade de sobre-oxidação do polímero e resultando em uma cadeia polimérica mais ordenada com estrutura bem definida (TSEKOURAS; TOO; WALLACE, 2007). Isso explica porque há menos reações de acoplamento necessárias para produzir um comprimento de cadeia mais longo no polímero resultante (CUTLER, 2000). Juntos, esses fatores produzem uma estrutura polimérica que permite maior mobilidade de carga. Além disso, o PTT é conhecido por suas propriedades eletrocromáticas e fluorescentes (TSEKOURAS; TOO; WALLACE, 2005).

Figura 11 - Reação de polimerização do 2,2':5',2''-tertiofeno (TT) em poli(2,2':5',2''-tertiofeno) (PTT).



Fonte: Autora (2020).

O PTT é capaz de exibir fluorescência intrínseca e comportamento eletrofluorocrômico, uma vez que a fluorescência pode ser modulada em processos redox. Isso se deve às suas estruturas eletrônicas deslocalizadas π - π^* tornando rápida a transferência de excitação ao longo de toda a cadeia polimérica para receptores de energia/elétrons, podendo amplificar as respostas ópticas por meio de fluorescência (CORRENTE *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2013). Sabe-se que o PTT é bom emissor de luz (TAKAMIZU; NOMURA, 2012) apresentando forte fluorescência sob luz UV. Devido às suas propriedades condutoras, o PTT é aplicado para uso em dispositivos eletrônicos moleculares e capacitores (ATES; EREN, 2014).

2.2.3 Bicamada de polímeros conjugados

Os filmes de polímeros condutores podem ser aplicados, por eletropolimerização, diretamente na superfície do metal. A eletropolimerização tem a vantagem de ser um processo de uma etapa e altamente controlável. Desta forma, a formação de bicamada de diferentes polímeros condutores pode exibir as propriedades combinadas de cada polímero (PANAHI; DANAEI, 2010). Ou seja, se um polímero condutor for usado como substrato para o revestimento com outro, essa abordagem proporciona bom contato interfacial entre os dois polímeros, porque as cadeias do segundo polímero crescem sobre as cadeias do primeiro (STEJSKAL *et al.*, 2017).

Bicamadas de filmes de polímeros condutores foram preparadas pela polimerização eletroquímica de polianilinas (Pani) em filmes eletropolimerizados de PPy e permitiu uma melhor proteção contra a corrosão do cobre (PAN *et al.*, 2016) e em aço (XU *et al.*, 2015). O processo inverso, a deposição de PPy em fio de aço revestido com Pani (Zhao *et al.*, 2013) também foram relatados.

Panah e Danaee (2010) investigaram as propriedades protetoras da bicamada polipirrol / polianilina depositada sobre aço carbono pelo método potencioestático. A capacitância elétrica e resistência dos filmes foram monitorados com o tempo de imersão em uma solução corrosiva para investigar a permeabilidade dos filmes à água. A bicamada polipirrol / polianilina tem uma permeabilidade relativamente baixa e bom comportamento catalítico em passivação do aço carbono em períodos mais longos. Os resultados mostram que a bicamada possui melhor comportamento anticorrosivo comparado aos homopolímeros (polipirrol e polianilina).

Bicamadas de polímeros conjugados também podem ser usadas para revelar impressões digitais latentes. Apesar da efetividade da deposição da camada de filme polimérico eletrocromico sobre a superfície condutora, há situações em que a impressão digital é muito tênue ou ainda em que o contraste entre o polímero eletrodepositado e a superfície não é suficiente para permitir a identificação. Uma forma de permitir a visualização da impressão digital nesses casos é a adição de uma ou mais camadas (poliméricas ou não) de compostos que apresentem fluorescência quando excitados por luz ultravioleta (COSTA *et al.*, 2020a).

3. Objetivos

3.1 Gerais

Revelar impressões digitais latentes sobre superfícies metálicas a partir da eletrodeposição de polímeros condutores derivados de polítiofenos.

3.2 Específicos

- ❖ Eletrodepositar bicamada de poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) com poli(2,2':5',2''-terítiofeno) (PTT) em aço inoxidável.

- ❖ Estudar a eficácia do PEDOT e PTT como revelador de impressão digital envelhecida.

- ❖ Eletrodepositar PEDOT em estojo de munição.

- ❖ Avaliar a qualidade das impressões digitais reveladas.

4. Experimental

4.1 Materiais e reagentes

4.1.1 Reagentes

Foram utilizados os monômeros 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e 2,2':5',2''-tertiofeno (TT) (ambos obtidos comercialmente pela *Aldrich*). Para facilitar a solubilização dos monômeros EDOT foi utilizado o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) (*Aldrich*). Como eletrólito suporte foi utilizado o ácido sulfúrico (H₂SO₄) P.A. 96,0%, perclorato de lítio anidro (LiClO₄) P.A. (*Vetec*) e tetrafluorborato de tetrabutílamônio, (C₄H₉)₄NBF₄, (*Aldrich*).

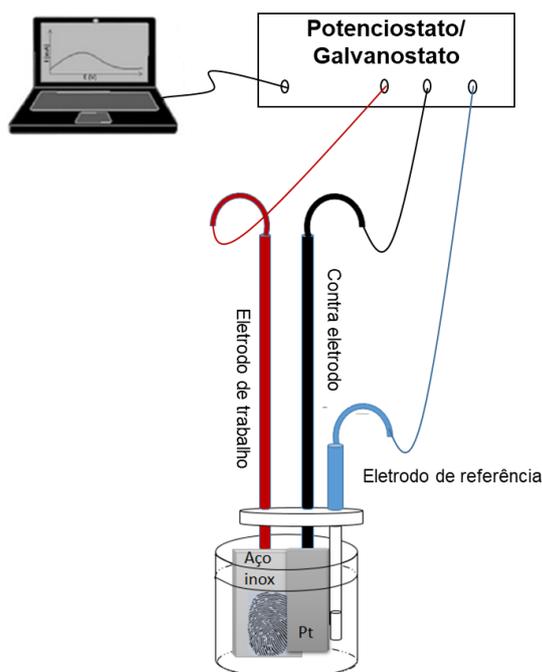
4.1.2 Instrumentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT30. A configuração do sistema (Figura 12) utilizado para a deposição do PEDOT consiste em uma célula eletroquímica com um único compartimento de três eletrodos, uma placa de Pt foi utilizada como contra-eletrodo, como eletrodo de referência foi utilizado o Ag / AgCl (KCl saturado) da Metrohm e foram utilizados como eletrodos de trabalho placas de aço inoxidável e estojos de munição. O sistema eletroquímico utilizado para a deposição do PTT contém o eletrodo de referência Ag / Ag + não aquoso (0,1 mol L⁻¹ em CH₃CN) (+ 0,298 V vs. eletrodo de hidrogênio; *Analion*) e uma folha de Pt como contra eletrodo.

A configuração do eletrodo de trabalho foi concebida de modo que a amostra da impressão digital ficasse à vista do observador, permitindo que a camada do polímero seja monitorada visualmente.

As imagens das impressões digitais latentes reveladas com PEDOT foram posteriormente analisadas pelo *software Griaule Forensic Fingerprint v.1.1* por meio da colaboração científica com o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal Brasileira, com o objetivo de avaliar a qualidade do processo de revelação e identificar as minúcias papiloscópicas e outras características, possibilitando a realização de exames de confronto.

Figura 12 – Esquema simplificado do sistema eletroquímico.



Fonte: Autora, adaptado de COSTA, C. (2017).

Foi realizado um estudo de microscopia eletrônica de varredura (SEM / EDX) (*INCAx-act, Oxford-instruments* ®) em amostras do lote de estojos de munição utilizados nesse estudo para identificar a composição da liga metálica e obter detalhes sobre os efeitos da eletrodeposição de PEDOT.

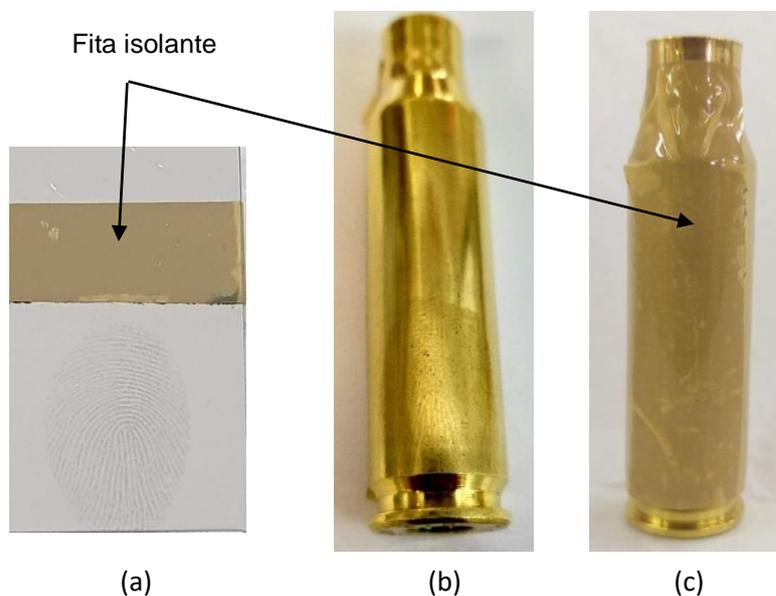
4.1.3 Substratos metálicos

Dois substratos metálicos foram utilizados como eletrodos de trabalho: placas de aço inoxidável e estojos de munição. As placas de aço inoxidável (3,5 cm x 2,0 cm x 0,08 cm; *Metaloffcuts co*, UK), possuem área eletroquimicamente ativa de 4,00 cm², das quais uma face foi isolada com uma fita da *Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M®)*. Os Estorjo de munição (latão) (calibre .762 fabricados pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC), lote L-57, série 0005195548) foram separados como amostras de controle com áreas eletroquimicamente ativas = 3,63 e 6,14 cm², das quais uma face foi isolada com uma fita da *Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M®)*. Todos os estojos foram cedidos pelo Setor Técnico-Científico da Polícia Federal de Alagoas.

4.2 Preparação e manuseio dos substratos metálicos

Os substratos metálicos (eletrodos de aço inoxidável e estojos de munição) foram lavados com água destilada e mergulhados em álcool isopropílico, durante 20 minutos, para a remoção de qualquer sujeira ou impureza, deixando-se secar a temperatura ambiente. Depois de secas, as placas tiveram um lado polido, com um feltro, para um acabamento espelhado. Após a secagem, uma face do eletrodo foi isolada com uma fita adesiva, para delimitar a área eletroquimicamente ativa, evitando que o polímero deposite no lado oposto do eletrodo (Figura 13).

Figura 13 – Fotografias dos substratos metálicos: (a) aço inoxidável contendo impressão digital latente e área delimitada por uma fita isolante, (b) estojo de munição contendo impressão digital latente e (c) estojo de munição com área delimitada por uma fita isolante.



Fonte: Autora (2020).

4.3 Aplicação das impressões digitais latentes sobre as superfícies metálicas

Os doadores das impressões digitais lavaram as mãos com água e sabão para remoção dos contaminantes. Para produzir uma impressão sebácea, os doadores friccionaram os dedos nas áreas ao redor da testa, nariz e atrás das orelhas por serem regiões com alta concentração de secreções glandulares, e suas impressões digitais

foram geradas pelo contato do dedo nas placas de aço inoxidável e estojos de munição. Para produzir uma impressão com suor écrino, os doadores foram expostos a uma temperatura ambiente de aproximadamente 35 C° durante 20 minutos e em seguida friccionaram os dedos nas áreas ao redor da testa, nariz e atrás das orelhas. A Figura 13a-b mostra a impressão digital latente sebácea na placa de aço inoxidável e estajo de munição, onde se percebe a existência das cristas, no entanto, o contraste é insuficiente para realizar uma análise conduzindo a uma inequívoca identificação.

Neste processo foi utilizado o mínimo de pressão para evitar distorções e proporcionar um teste mais realista. Foram colhidas as impressões digitais de três doadores diferentes totalizando 82 impressões digitais. O protocolo para a aplicação das impressões digitais latentes nos substratos metálicos, usado neste trabalho, foi seguido de trabalhos anteriores (BERESFORD; HILLMAN, 2010; BERESFORD *et al.* 2012; BROWN; HILLMAN 2012; SAPSTEAD *et al.*, 2013; SAPSTEAD; CORDEN; HILLMAN, 2015) e de trabalhos publicados pelo grupo (COSTA *et al.*, 2020a; COSTA *et al.*, 2020b).

Todo o procedimento descrito anteriormente foi utilizado para a coleta da impressão digital écrina e sebácea. Para a coleta da impressão digital écrina,

4.4 Preparação da Bicamada de PEDOT + PTT sobre aço inoxidável

4.4.1 Eletrodeposição de PEDOT sobre aço inoxidável (primeira camada)

A polimerização do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) foi realizada em diferentes condições como mostra a Tabela 1. Os parâmetros eletroquímicos iniciais, como eletrólitos e potenciais de deposição, foram baseados nos resultados publicados por Brown e Hillman (2012). Para garantir a solubilidade dos monômeros, as soluções foram mantidas em banho ultrassônico por 30 minutos antes do uso.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos utilizados para a eletrodeposição potenciostática (PST) do PEDOT em aço inoxidável com diferentes eletrólitos.

Solução	EDOT (mol L⁻¹)	SDS (mol L⁻¹)	H₂SO₄ (mol L⁻¹)	LiClO₄ (mol L⁻¹)	E (V)	t (s)
I	0,01	0,01	0,1	-	0,9	60-220
II	0,01	0,01	-	0,1	0,9	80-220
III	0,01	-	-	0,1	0,9	80-220

Fonte: Autora, adaptado de COSTA, C. (2017).

Para a síntese e deposição do polímero, foram preparadas soluções aquosas do monômero EDOT em dois eletrólitos diferentes (H₂SO₄ e LiClO₄), contendo também o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) para facilitar a solubilização do EDOT. Os filmes de PEDOT foram depositados sobre o aço inoxidável por cronoamperometria. O potencial aplicado durante todo o trabalho de deposição foi de 0,90 V. Os filmes foram eletrodepositados em diferentes tempos, variando entre 60 a 220 s, produzindo assim, filmes com diferentes cargas de deposição.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros, em diferentes métodos eletroquímicos, para a eletrodeposição do PEDOT referente a solução III da Tabela 1.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos utilizados para a eletrodeposição do PEDOT em aço inoxidável em três métodos diferentes para a solução III da Tabela 1.

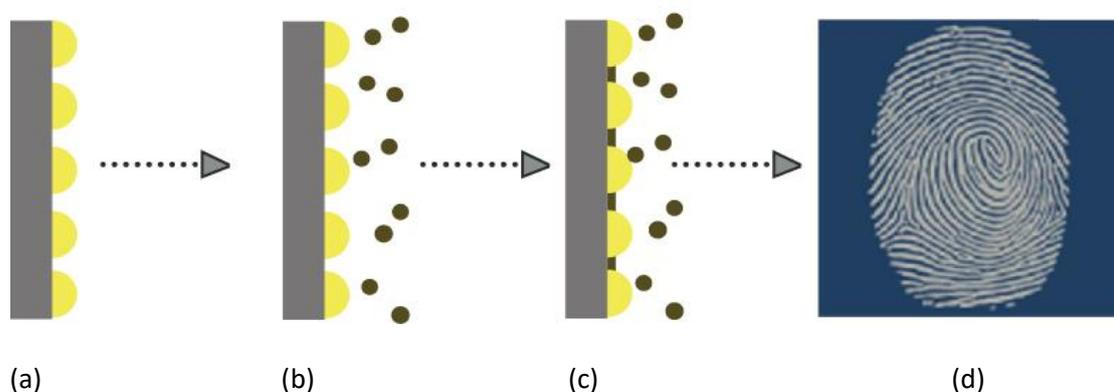
Método	EDOT (mol L⁻¹)	LiClO₄ (mol L⁻¹)	E (V)	t (s)	j (mA cm⁻²)	v (mV s⁻¹)
PDN	0,01	0,1	0,0 a 0,95	-	-	20
PST	0,01	0,1	0,9	180	-	-
GST	0,01	0,1	-	180	2	-

Fonte: Autora, 2020.

A proposta do trabalho parte do princípio que o depósito de impressão digital age como um isolante elétrico, impedindo a deposição do polímero na superfície do metal diretamente abaixo da impressão digital, como ilustra o esquema da Figura 14.

As revelações das impressões digitais latentes foram realizadas em 4 períodos diferentes entre a deposição da impressão digital e o processo de revelação: 1 dia, 7 dias, 15 dias e 30 dias. Esses intervalos de tempo podem ser considerados aceitáveis quando comparados com casos reais (GIRELLI *et al.*, 2015; IFRG, 2014). Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente do laboratório ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figura 14 - Representação esquemática da eletrodeposição de polímero conjugado em superfície metálica contendo impressão digital latente. Vista lateral: (a) da superfície do metal com o depósito da impressão digital (gordura), (b) monômeros próximos à superfície do metal, (c) deposição de polímero e (d) vista aérea da impressão digital revelada.



Fonte: Autora (2020) - Adaptado de BROWN; HILLMAN (2012).

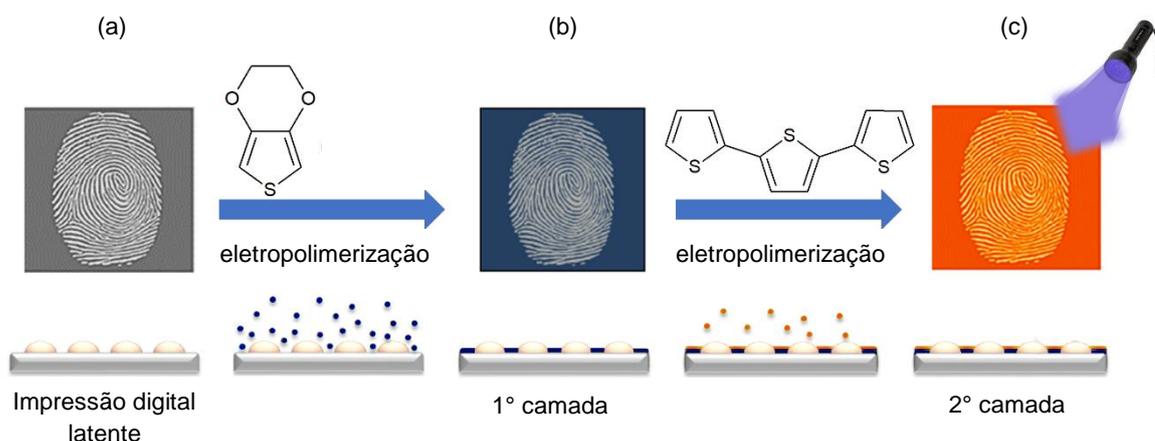
4.4.2 Eletrodeposição de PTT sobre o filme de PEDOT (segunda camada)

Foi utilizado $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ TT em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ como eletrólito para a formação da camada fluorescente do filme PTT depositada sobre a camada de PEDOT. O esquema (Figura 15) mostra resumidamente as etapas dos processos de deposição das duas camadas de polímero.

Os filmes de PTT foram depositados sobre a primeira camada de PEDOT através de cronoamperometria em potencial $E = 0,8 \text{ V}$, variando-se o tempo de

deposição entre 2 e 5 s. Em seguida, os filmes de PTT formados foram mantidos em $E = 0,0 \text{ V}$ por 45 s.

Figura 15 - Representação esquemática da revelação de impressões digitais latentes por eletrodeposição de bicamada de polímeros: (a) superfície de aço inoxidável contendo uma impressão digital latente antes da revelação, (b) 1ª camada: regiões entre cristais cobertas com filme de PEDOT e (c) 2ª camada: filme PTT fluorescente eletrodepositado sobre a 1ª camada.



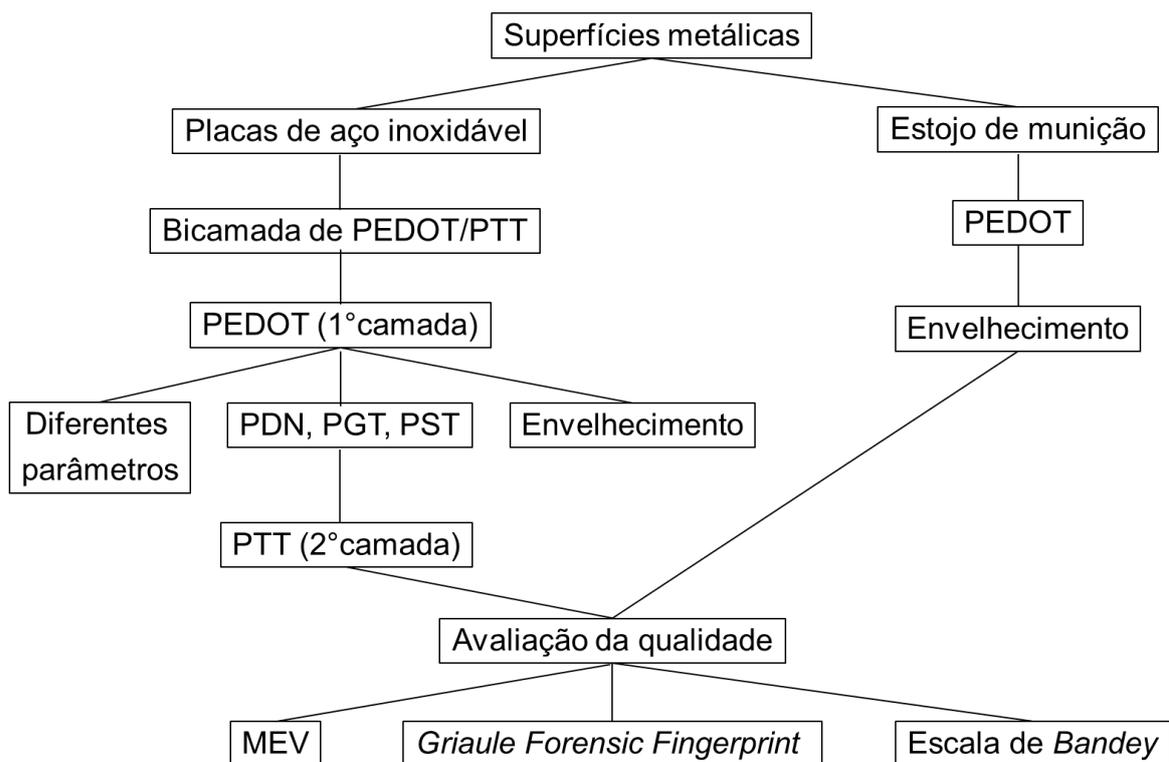
Fonte: Autora, adaptado a partir de COSTA, C. *et al.* (2020a).

4.5 Eletrodeposição de PEDOT sobre estojos de munição

Os filmes de PEDOT foram depositados, potenciostaticamente, aplicando diferentes potenciais entre ($0,75 \leq E \leq 0,90 \text{ V}$) vs. Ag / AgCl e variando o tempo de experimento ($100 \leq t \leq 250 \text{ s}$) em estojos de munição contendo impressão digital. Foi utilizada solução aquosa de EDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Para garantir a solubilidade do monômero, as soluções foram mantidas em banho ultrassônico por 30 minutos antes do uso.

As revelações das impressões digitais latentes foram executadas em 4 períodos diferentes entre a deposição da impressão digital e o processo de revelação: 1 dia, 7 dias, 15 dias e 30 dias. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente de laboratório ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figura 16 – Fluxograma com todas as etapas experimentais deste trabalho.



Fonte: Autora (2020).

5. Resultados e discussões

5.1 Efeito do envelhecimento das impressões digitais latentes

Nesta seção considera-se o efeito do envelhecimento da impressão digital, sobre o aço inoxidável, exposta ao ambiente de laboratório por até 30 dias para verificar se há alguma diferença visível nos resíduos da digital. A Figura 17 mostra a impressão digital logo após a sua aplicação no metal e seu envelhecimento em até 30 dias. Pelas imagens, percebe-se que a impressão digital, logo após o contato com a superfície metálica, mostra melhores detalhes da crista comparada com a que foi exposta às condições ambientais durante um certo período de tempo. Deste modo, pode-se considerar que o processo de envelhecimento envolve a secagem dos componentes da impressão digital que resulta na evaporação dos componentes mais voláteis e assim, provoca estreitamento e perda de continuidade ao longo das cristas. Esse efeito será melhor visualizado na próxima seção com o PEDOT revestindo o metal.

Figura 17 - Fotografias do substrato de aço inoxidável com impressão digital latente armazenado em condições ambientes (aproximadamente 23 °C): (a) impressão digital latente logo após ser aplicada no metal e (b) impressão digital latente com 30 dias.



Fonte: Autora (2020).

5.2 Preparação da Bicamada de PEDOT / PTT sobre aço inoxidável

5.2.1 Eletrodeposição de PEDOT sobre aço inoxidável (primeira camada)

Inicialmente, as deposições dos filmes de PEDOT foram investigadas em eletrólitos de H_2SO_4 e LiClO_4 , variando também a presença e ausência do surfactante SDS a fim de verificar qual filme de PEDOT obtém um maior contraste entre o polímero e a impressão digital. O papel do surfactante SDS foi solubilizar o monômero EDOT no meio aquoso, eliminando assim, a necessidade de solventes orgânicos. Como o EDOT possui uma solubilidade em água muito baixa, o SDS ajudou na solubilização, porém ainda permaneceu monômeros insolúveis na solução mesmo após ser submetido ao banho ultrassônico.

A Figura 18 compara os resultados da influência do SDS no contraste das impressões digitais e a superfície metálica depositadas de acordo com as diferentes soluções, todas com duração de 180s de eletrodeposição. Na Figura 18(a-b), pode-se observar que o comportamento (contraste) do PEDOT em meio de LiClO_4 foi bem próximo ao meio de H_2SO_4 . Pode-se atribuir este fato à presença de SDS na solução. Por este ser um surfactante, possui molécula anfifílica que se associa espontaneamente em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração. A gordura da impressão digital foi solubilizada pelo SDS presente na solução, comprometendo a qualidade do contraste.

Pode-se observar na Figura 18c, que as regiões escuras (azul) correspondem ao PEDOT depositado sobre o metal e regiões mais claras correspondem ao depósito da impressão digital (gordura). A impressão digital foi revelada de forma mais nítida, com contraste bem definido e não havendo interação entre polímero e gordura, onde a deposição do polímero ocorre apenas sobre o metal deixando a gordura livre, já que esta, comporta-se como isolante.

Figura 18 – Imagens das impressões digitais reveladas durante a eletrodeposição dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável com potencial constante de $E = 0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 180 s: (a) solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / SDS $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, (b) em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / SDS $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem SDS.

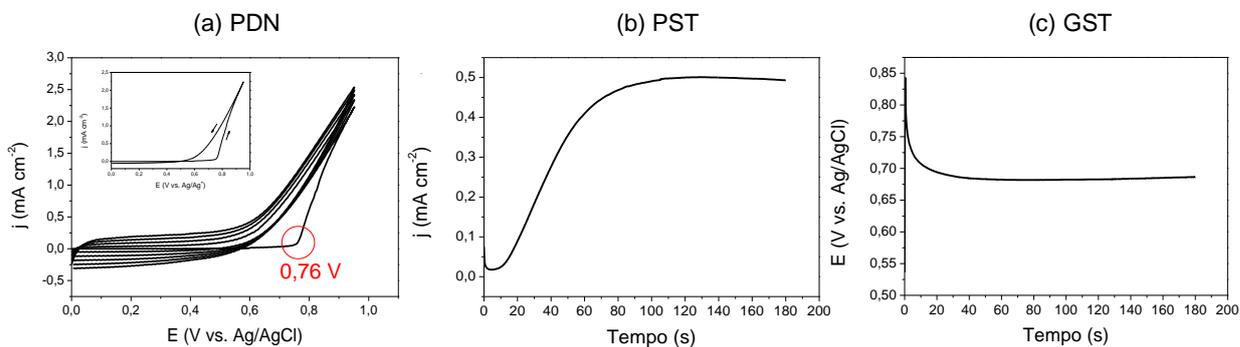


Fonte: Autora, adaptado de COSTA, C. (2017).

Os resultados obtidos das revelações de impressões digitais por meio de PEDOT solubilizado com SDS, não ajudaram a contribuir na melhoria do contraste da impressão digital e a superfície. Observa-se, portanto, que a eletrodeposição do PEDOT em meio de LiClO_4 sem a presença do surfactante SDS pode ser o ponto de partida para o estudo da eletrodeposição da bicamada de PEDOT/PTT em aço inoxidável e até mesmo do PEDOT em outras superfícies metálicas.

As deposições dos filmes de PEDOT em solução aquosa de LiClO_4 foram investigadas pelos métodos potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático dando ênfase especial a algumas observações importantes, tais como: contraste entre a impressão digital e a superfície metálica, potencial elétrico, o tempo de deposição e carga. As primeiras análises foram realizadas com os filmes depositados sobre aço inoxidável sem a impressão digital, a fim de estudar o comportamento redox do PEDOT (Figura 19).

Figura 19 – Comportamento eletroquímico da deposição do PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os métodos: **potenciodinâmico** ($v = 20,0 \text{ mV s}^{-1}$) com intervalo de potencial entre $0,0 \leq E \leq 0,95 \text{ V}$ submetido a 5 ciclos, **potenciostático** ($E = 0,9 \text{ V}$) e **galvanostático** ($i = 2 \text{ mA}$).



Fonte: Autora (2020).

Nos experimentos de eletrodeposição do PEDOT pelo método **potenciodinâmico (PND)** (Figura 19a), o comportamento redox do EDOT foi investigado via voltametria cíclica (VC) e mostrou que a oxidação dos monômeros (EDOT) começa em $0,76 \text{ V}$. O aumento da corrente a partir do potencial de $0,76 \text{ V}$ corresponde ao processo de polimerização, visto que, como ilustrado no mecanismo de polimerização da Figura 8, há formação do cátion radical que prontamente acopla com outro cátion radical formando um dímero. Como o potencial do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, há formação de trímero e assim sucessivamente neste mesmo potencial, sendo assim, a corrente é cataliticamente aumentada. Em potenciais de $0,95 \text{ V}$ aproxima-se da oxidação máxima dos monômeros com a subsequente formação do polímero sobre a superfície do aço inoxidável. No segundo ciclo, e também nos subsequentes (perfazendo 5 ciclos), o potencial de oxidação é menor em virtude de já haver um filme eletroativo de polímero.

Os cronoamperogramas obtidos durante a deposição **potenciostática (PST)** (Figura 19b) através da cronoamperometria, aplicando um potencial fixo de $0,9 \text{ V}$ durante 180 s , fornecem indícios do valor de densidade de corrente a ser aplicado nos experimentos de deposição galvanostática. O valor limite alcançado pela corrente é de aproximadamente $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, portanto a densidade de corrente a ser utilizada nos experimentos de deposição galvanostática (GST) deverá ser igual ou inferior a

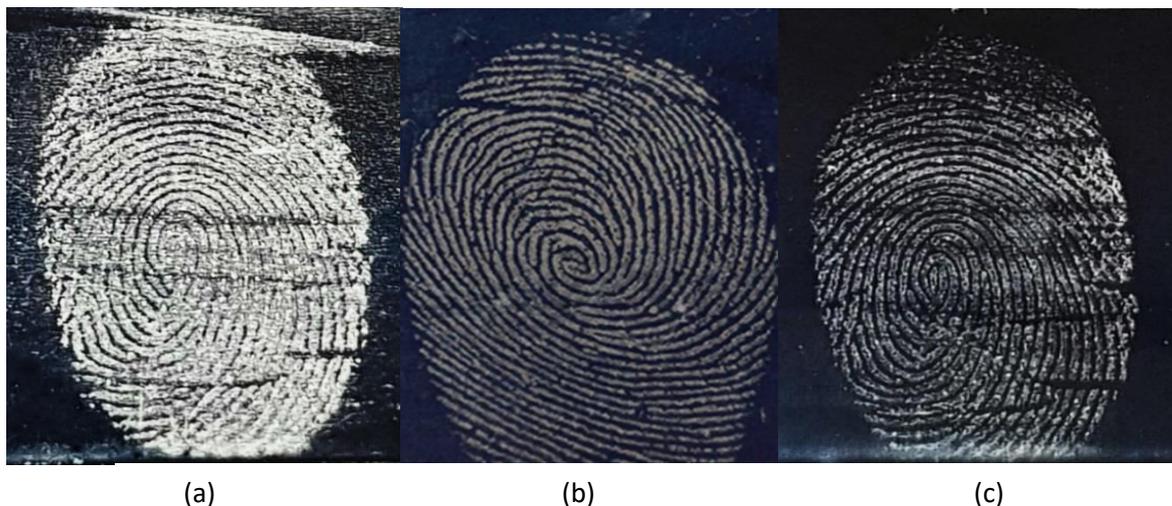
este valor (Figura 19c). Acima disto, corre o risco de causar sobreoxidação do filme. Os cronoamperogramas também informam os valores das densidades de carga de deposição (Q_{dep}), na faixa de $0,285 \text{ C cm}^{-2}$, que foram obtidos com os filmes de PEDOT. Quanto à nucleação, a formação inicial de uma camada 2D ocorre devido à forte interação entre a superfície metálica e o monômero, e o crescimento de cadeias poliméricas que ocorre através da ligação α - α . Esses fatores podem melhorar a formação de filmes ultrafinos e ordenados. No caso de PEDOT, a camada 2D atua como um precursor (nucleação) para a formação de fase 3D (crescimento) (RANDRIAMAHAZAKA; NOE"IL; CHEVROT, 1999).

No método de deposição **galvanostática (GST)** (Figura 19c), os filmes de PEDOT foram obtidos com aplicação de densidade de corrente de 2 mA, resultando em densidades de carga de deposição (Q_{dep}) na faixa de $0,09 \text{ C cm}^{-2}$. Estes valores de carga são suficientes para obter filmes finos, sem que as cristas das impressões digitais sejam revestidas, resultando em um contraste com boa definição.

As imagens das impressões digitais latentes reveladas pela eletrodeposição de PEDOT usando os métodos PDN, PST e GST e suas respectivas cargas de deposição (Q_{dep}) são mostrados na Figura 20. É possível observar que as regiões mais claras correspondem à própria impressão digital (material sebáceo), enquanto que as regiões mais escuras são devidas à presença do filme de polímero eletrodepositado na superfície metálica entre as cristas das impressões digitais.

A cinética de crescimento de filmes de polímeros conjugados eletrodepositados pelo método PDN é mais lenta, então os depósitos entre as cristas (nos vales) das impressões digitais são mais compactos. Assim, a carga de deposição (Q_{dep}) necessária para cobrir os vales e revelar a impressão digital latente é maior que os outros métodos de desenvolvimento baseados em eletrodeposição PST e GST. Além disso, o método PDN, dificulta uma descrição quantitativa do mecanismo de deposição envolvido no processo e no controle da carga de deposição, ou seja, da espessura do filme necessário para cobrir os vales entre as cristas da impressão digital. Tais desvantagens são evitadas em métodos eletroquímicos que aplicam potencial (PST) ou corrente constante (GST) para eletropolimerização, porque as condições como potencial, densidade de corrente e tempo são pré-definidos, além da formação do filme ser monitorada durante a eletrodeposição.

Figura 20 – Imagens dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e suas respectivas cargas de deposição pelos métodos: (a) PDN $Q_{\text{dep}} = 0,184 \text{ C cm}^{-2}$, (b) PST $Q_{\text{dep}} = 0,09 \text{ C cm}^{-2}$ e (c) GST $Q_{\text{dep}} = 0,08 \text{ C cm}^{-2}$.



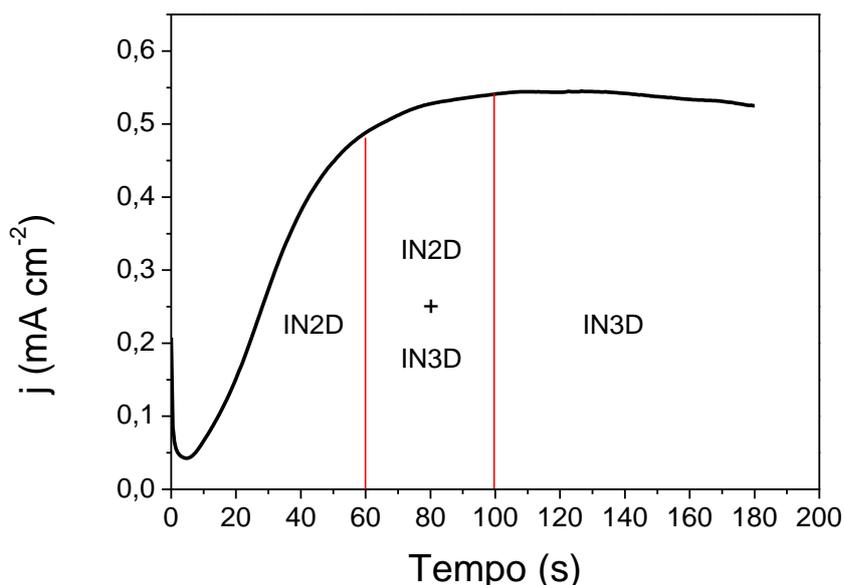
Fonte: Autora, adaptado a partir de COSTA, C. et al. (2020a).

Diante disso, embora os processos PDN e GST tenham proporcionado bons resultados, daqui por diante, todas as deposições são por processos PST, por fornecer uma revelação com maior nitidez, ser um método sensível, rápido e a simplicidade de poder aplicar um potencial controlável para a oxidação dos monômeros com a utilização de fontes de alimentação ou pilhas alcalinas, além de poder definir o tempo de experimento. Uma vez que quanto mais simples for o processo, mais facilmente será utilizado nos laboratórios forenses ou até mesmo no local do crime.

O cronoamperograma da Figura 21 mostra o comportamento do filme de PEDOT em termos de corrente e Q_{dep} e três contribuições podem ser consideradas correspondentes a nucleação. Nos primeiros 60 s, o processo de nucleação começa a ocorrer principalmente por IN2D. Durante esse processo, as Q_{dep} envolvidas estão próximas de $0,035 \text{ C cm}^{-2}$. Porém, a contribuição do IN2D diminui porque os núcleos 2D começam a se unir. Posteriormente entre $60 < t < 100 \text{ s}$, podem estar acontecendo processos IN2D e IN3D, simultaneamente, com monômeros ainda sendo oxidados e oligômeros sendo formados até formar o platô, a partir de 100 s. O platô é responsável por 57 % da carga depositada (considerando os valores das Q_{dep} envolvidas) com predomínio de IN3D devido à formação de camadas de PEDOT sobre a superfície. É

razoável pensar que oligômeros longos são depositados nessas circunstâncias em concordância com resultados anteriores relatados por outros autores (SCHREBLER *et al.*, 1997).

Figura 21 – Cronoamperograma do filme de PEDOT sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ durante 180 s. Detalhe: $t < 60 \text{ s}$ predomínio da nucleação IN2D, entre $60 < t < 100 \text{ s}$ processos IN2D e IN3D e $t > 100 \text{ s}$ predomínio de nucleação instantânea em IN3D.



Fonte: Autora (2020).

O processo de eletrodeposição foi otimizado levando em consideração a quantidade de polímero depositado que pode ser estimada de acordo com a carga de deposição (Q/C) em função da corrente (I/mA) e do tempo (t/s), se a corrente varia com o tempo, a carga total transportada é a integral da corrente a partir do tempo (Equação 1) (BARD; FAULKNER, 2001; ZOSKI, 2007).

$$Q = \int_0^t I \cdot t \quad (1)$$

Uma vez que Q é conhecido, a Equação 1 pode ser usada para determinar o número de moles de EDOT no depósito de polímero por unidade de área. A quantidade ($\Gamma / \text{mol cm}^{-2}$) de monômeros depositados depende da transferência de

massa para o eletrodo e vários efeitos de superfície, além das variáveis cinéticas usuais.

$$\text{Quantidade de EDOT por área } \Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (2)$$

Onde, $n = 0,33$ é o número estequiométrico de elétrons consumidos na reação (é o nível máximo de dopagem durante a oxidação do EDOT), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e A (cm^2) é a área eletroquimicamente ativa do eletrodo (SAPSTEAD; CORDEN; HILLMAN, 2015; BARD; FAULKNER, 2001; BROWN, HILLMAN, 2012; ZOSKI, 2007; LOTA; KHOMENKO; FRACKOWIAK, 2004).

Usando os dados da eletrodeposição de PEDOT em aço inoxidável, tem-se abaixo um exemplo dos cálculos realizados para estimar a quantidade de material depositado em uma amostra. A área de um dos cronoamperogramas fornece o valor da $Q_{\text{dep}} = 0,319 \text{ C}$ da amostra (Equação 1). Para esta amostra específica, a área do aço inoxidável exposto à solução durante a deposição é de $4,00 \text{ cm}^2$. Substituindo a carga e a área coberta pelo polímero na Equação 2 tem-se o número de mols de EDOT por área depositado no aço inoxidável

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} = \frac{0,319 \text{ C}}{0,33 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 4,0 \text{ cm}^2} = 2,5 \mu\text{mol cm}^{-2} \quad (3)$$

O valor de $2,5 \mu\text{mol cm}^{-2}$ da quantidade de monômero depositado é uma estimativa devido à presença dos componentes da impressão digital que impedem a formação de polímero sobre a superfície. Como resultado desses cálculos, a quantidade de PEDOT (mols de EDOT) depositado nas amostras estudadas está na faixa de $1,2 \leq \Gamma \leq 4,1 \mu\text{mol cm}^{-2}$. Os valores estão apresentados na Tabela 3 que define o valor mínimo e máximo da quantidade de PEDOT que pode ser depositado. Isto significa que um valor inferior a $1,2 \mu\text{mol cm}^{-2}$ forma uma camada insuficiente de polímero e pode prejudicar a formação de contraste entre o polímero e a impressão digital, necessário para sua revelação. Caso o filme polimérico ultrapasse a $4,1 \mu\text{mol cm}^{-2}$, poderá ocorrer uma cobertura total da superfície e da impressão digital. A deposição do PEDOT foi responsável por mais de 75 % de sucesso nas revelações em amostras com até 30 dias de idade variando entre $1,2 \leq \Gamma \leq 4,1 \mu\text{mol cm}^{-2}$.

Tabela 3 – Relação entre os valores de carga de deposição (Q_{dep}) e quantidade de matéria por área (Γ) de PEDOT eletrodepositados sobre aço inoxidável em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ durante 180 s.

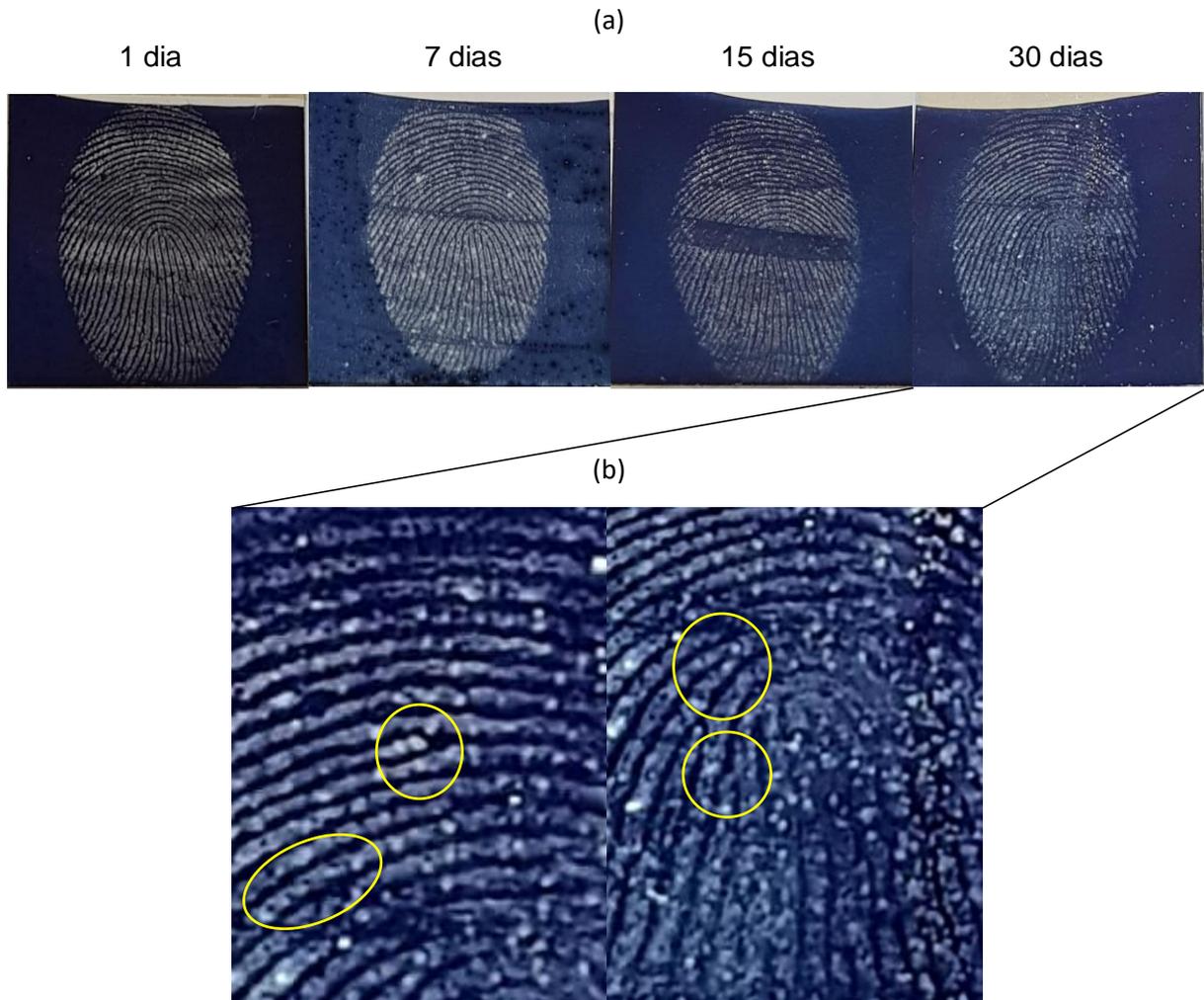
Q_{dep} (C)	Γ ($\mu\text{mol cm}^{-2}$)	Q_{dep} (C)	Γ ($\mu\text{mol cm}^{-2}$)
0,145	1,1	0,331	2,6
0,165	1,3	0,326	2,6
0,162	1,3	0,346	2,7
0,167	1,3	0,362	2,8
0,176	1,4	0,361	2,8
0,197	1,5	0,383	3
0,224	1,8	0,400	3,1
0,259	2	0,414	3,2
0,279	2,2	0,424	3,3
0,294	2,3	0,457	3,6
0,300	2,4	0,482	3,8
0,319	2,5	0,524	4,1

Fonte: Autora (2020).

5.2.1.1 Efeito do envelhecimento da impressão digital no processo de revelação em aço inoxidável

A Figura 22a, mostra o efeito do envelhecimento da impressão digital na revelação pelo PEDOT. O contraste entre a impressão digital e a superfície metálica é bastante nítido nos primeiros dias de revelação (até 15 dias) e começa a ter uma pequena perda dos detalhes das cristas em impressões digitais envelhecidas em 30 dias. No entanto, mesmo perdendo a nitidez, foram recuperadas áreas suficientes para detectar impressões digitais e ainda foi possível localizar minúcias papiloscópicas (Figura 22b), indicando que processos envolvendo a eletrodeposição de PEDOT são tratamentos eficazes mesmo em revelações com impressões digitais de 30 dias.

Figura 22 - Impressões digitais reveladas com PEDOT: (a) após 0, 7, 15 e 30 dias e (b) região ampliada mostrando bifurcação, poros e pontas de linha na revelação com 30 dias.



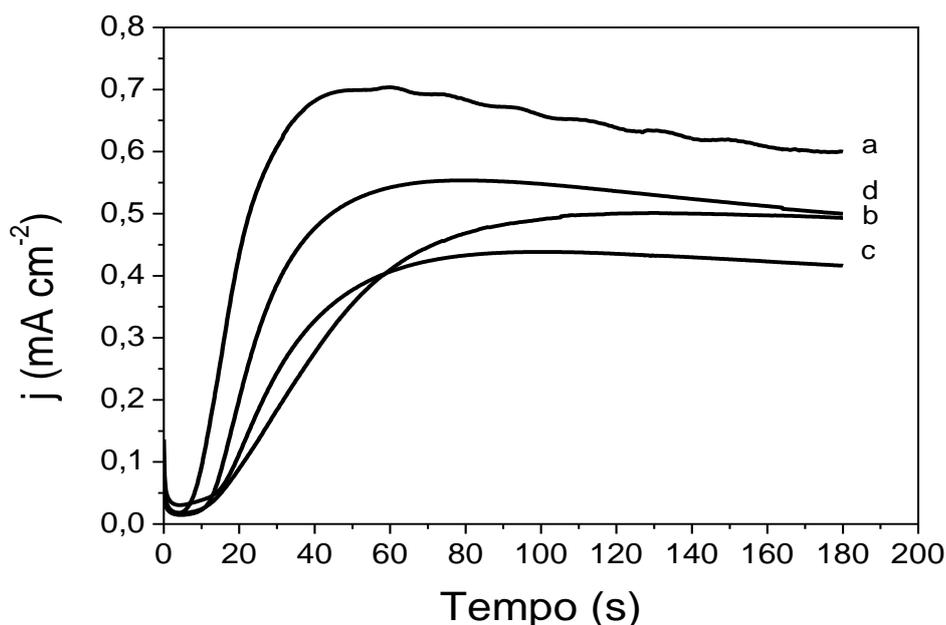
Fonte: Autora (2020).

Esse resultado mostra que a quantidade de material sebáceo presente influencia diretamente na deposição do PEDOT, uma vez que a gordura está agindo como uma barreira inibidora (BERESFORD *et al.*, 2012; BROWN; HILLMAN, 2010; SAPSTEAD *et al.*, 2013; BERSELLINI *et al.*, 2001).

Os cronoamperogramas da Figura 23 mostram o comportamento da eletrodeposição de PEDOT em aço inoxidável à medida que a impressão digital é envelhecida. Desta forma, quanto mais antiga é a impressão, menor é a densidade de corrente influenciada pela degradação da composição da digital. A diminuição da densidade de corrente em até 15 dias pode estar relacionada com o espalhamento dos componentes da impressão na superfície metálica lisa, esse espalhamento diminui a área da superfície metálica que sofrerá o processo eletroquímico. Na

impressão digital revelada após 30 dias, os componentes já se degradaram e ocuparam uma menor área, assim, uma maior área de superfície metálica foi recoberta por PEDOT.

Figura 23 - Cronoamperogramas dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ eletrodepositados após: (a) 1 dia $Q_{\text{dep}} = 0,106 \text{ C cm}^{-2}$, (b) 7 dias $Q_{\text{dep}} = 0,070 \text{ C cm}^{-2}$, (c) 15 dias $Q_{\text{dep}} = 0,065 \text{ C cm}^{-2}$ e (d) 30 dias $Q_{\text{dep}} = 0,083 \text{ C cm}^{-2}$.



Fonte: Autora (2020).

5.2.2 Eletrodeposição de PTT sobre o filme de PEDOT (segunda camada)

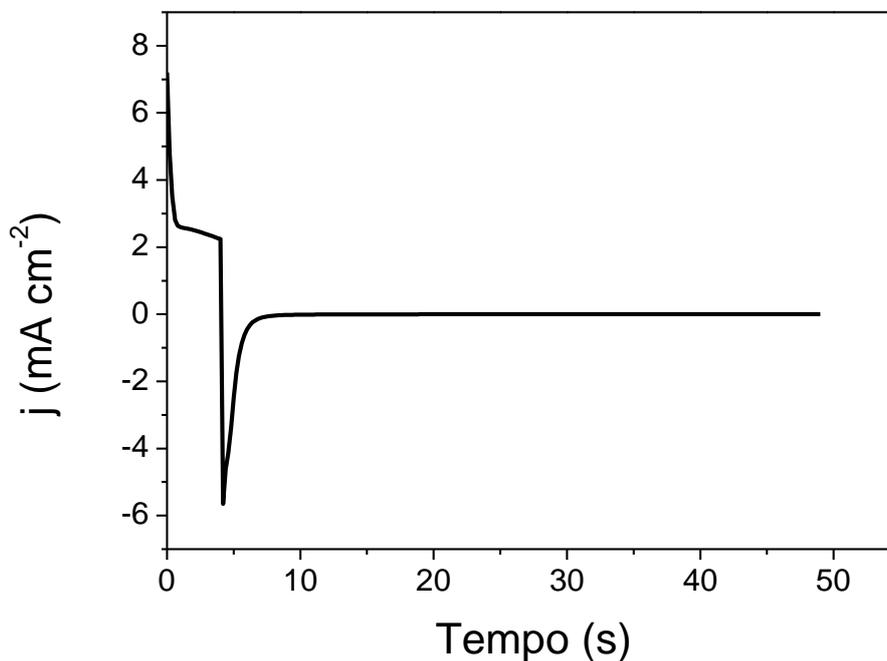
Apesar da efetividade da eletrodeposição da camada de PEDOT sobre a superfície condutora, existem superfícies que são multicoloridas ou escuras, assim como, o filme de PEDOT que possui coloração azul escura. Diante disso, a revelação da impressão digital fica comprometida. Uma boa alternativa é preparar uma camada de polímero conjugado fluorescente, adicionalmente à camada de PEDOT, com o intuito de possibilitar uma otimização do contraste visual entre a superfície metálica e

a impressão digital, principalmente nos casos em que a superfície metálica apresenta coloração similar à do filme de PEDOT.

Por outro lado, os polímeros eletroluminescentes apresentam um problema muito comum que é a baixa solubilidade em água, decorrente do tipo de estrutura química, o que cria dificuldades para preparação dos filmes finos poliméricos e de espessura uniforme. Assim, de modo geral, o meio aquoso costuma ter efeito negativo sobre a intensidade da emissão de luz (fluorescência) do material, ocorrendo uma diminuição da intensidade ou mesmo extinção (*quenching*) da fluorescência. Portanto, para que o processo seja eficiente, a deposição eletroquímica do PEDOT foi realizada em meio aquoso para evitar a dissolução dos depósitos sebáceos da impressão digital. Deste modo, buscando alternativas para obter a fluorescência no sistema de revelação, a deposição eletroquímica do PTT foi realizada em meio orgânico.

Os filmes de PTT eletropolimerizados pelo método PST são obtidos no estado oxidado (0,8 V vs. Ag / AgCl) e eles não são fluorescentes. A Figura 24 apresenta o cronoamperograma obtido durante a deposição da segunda camada de PTT e a sua posterior redução para potencial $E = 0,0$ V. A extinção da fluorescência pelo processo de oxidação é possivelmente causada pelo efeito de transferência de energia e repulsão eletrostática da oxidação eletroquímica do polímero (AL-KUTUBI *et al.*, 2016; CORRENTE *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2020a; SUN *et al.*, 2016). Uma vez que, no estado oxidado, a formação de polarons e bipolarons na cadeia conjugada do polímero promoveu decaimento não radiativo, em vez de uma transição radiativa para o relaxamento de energia do fóton excitado como ocorreu no estado reduzido (KAWABATA; GOTO, 2012).

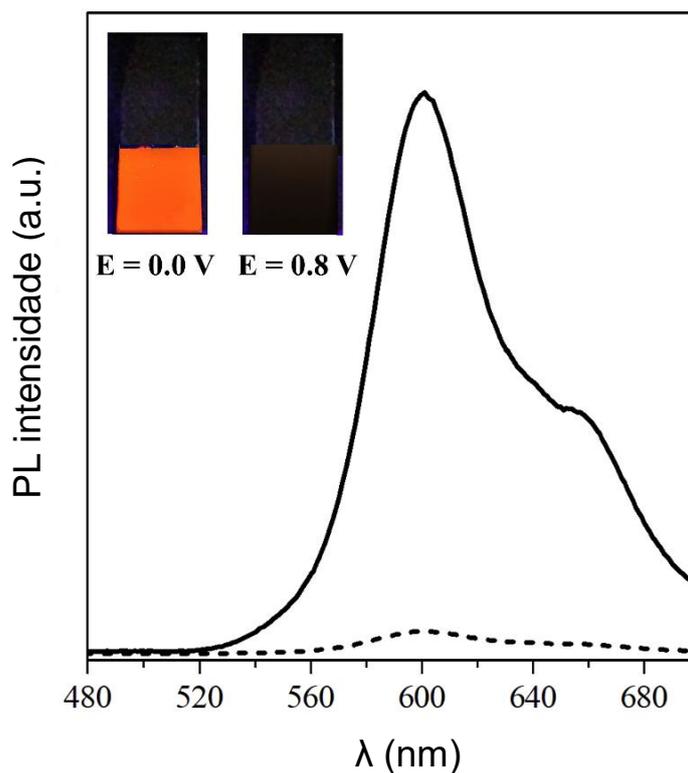
Figura 24 - Cronoamperograma registrado na deposição da segunda camada de PTT em solução de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de tertiofeno em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ sobre a primeira camada de PEDOT. No detalhe, a deposição do PTT com tempo de deposição de 4 s ($Q_{\text{dep}} = 110 \text{ mC cm}^{-2}$) em potencial de $0,8 \text{ V}$ e reduzido em $0,0 \text{ V}$ durante 45 s.



Fonte: Autora (2020).

No entanto, a fluorescência laranja do filme PTT pode ser modulada por processo eletroquímico de oxirredução. Essa fluorescência é rapidamente extinta com a aplicação de potenciais anódicos ($0,8 \text{ V}$) e, ao aplicar o potencial reverso ($0,0 \text{ V}$), a fluorescência é recuperada. Por esse motivo, o filme PTT deve ser mantido em estado neutro (desdopado) para garantir a visualização das impressões digitais sob luz UV. O espectro de emissão de fotoluminescência do filme de polímero no estado neutro e oxidado é representado na Figura 25, mostrando uma banda de emissão a $\sim 600 \text{ nm}$ e um ombro a 656 nm , que pode ser associado à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do anel aromático.

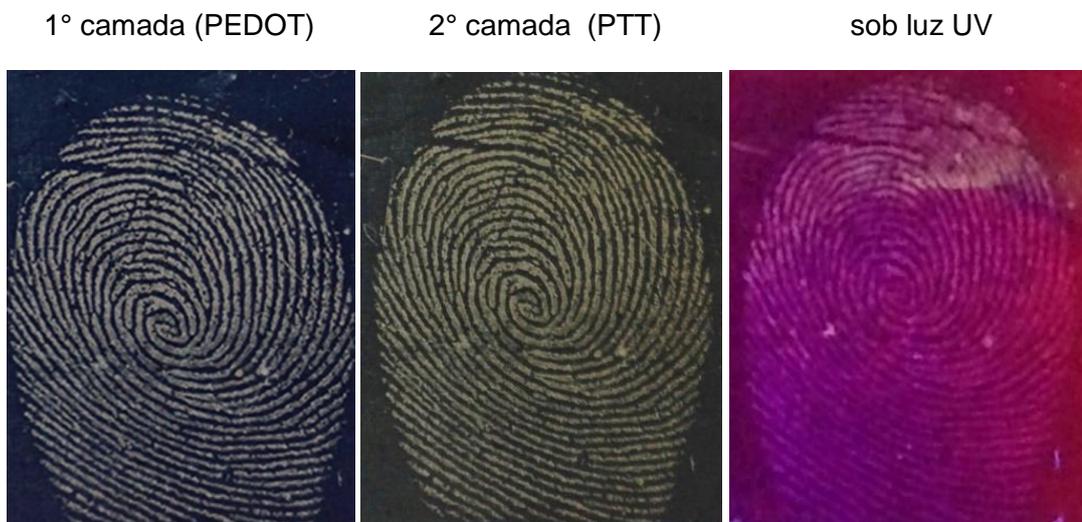
Figura 25 - Espectros de emissão do filme PTT eletrodepositado em ITO / vidro nos estados (—) neutro e (---) oxidado. Detalhe: imagens do filme em 0,00 V e 0,80 V vs. Ag / Ag + sob luz UV.



Fonte: SILVA (2016). Adaptado a partir de COSTA, C. et al. (2020a).

A Figura 26 mostra as imagens da impressão digital após revelação a partir da deposição da primeira camada de PEDOT e da segunda camada com PTT sob luz visível e sob luz ultravioleta, respectivamente. As regiões amareladas, em contraste com o filme azul de PEDOT significa que o filme de PTT também foi eletrodepositado diretamente na superfície metálica, uma vez que os resíduos das impressões digitais foram parcialmente removidos pelo solvente orgânico.

Figura 26 – Imagem da impressão digital latentes revelada a partir da eletropolimerização da camada PEDOT seguida da eletropolimerização de PTT e sistemas de bicamada visualizados sob luz UV.



Fonte: Autora, adaptado a partir de COSTA, C. et al. (2020a).

É importante ressaltar que a fluorescência é melhor visualizada com a superfície intumescida pelo solvente orgânico (CH_3CN), uma vez que, após a secagem do solvente a intensidade de fluorescência diminui, mas pode ser reativada pela imersão do filme em CH_3CN por cerca de 1 minuto.

5.3 Eletrodeposição de PEDOT sobre estojo de munição

O estojo de munição é feito de latão e para comprovação, foi realizado uma caracterização por EDX da superfície com o objetivo de identificar a composição da liga metálica e os processos eletroquímicos envolvidos. O resultado da análise de EDX comprova que a superfície do estojo de munição analisado se trata de latão (74,44 % de cobre e 25,56 % de zinco) na qual o cobre está presente em maior quantidade, o que influenciou nas características dos processos de eletropolimerização do PEDOT.

O potencial aplicado e o tempo usado para eletrodeposição, pode influenciar a espessura dos filmes de PEDOT. Assim, os filmes foram depositados aplicando

diferentes potenciais entre ($0,75 \leq E \leq 0,90$ V) e variando o tempo de experimento ($100 \leq t \leq 250$ s) como apresentados na Tabela 4.

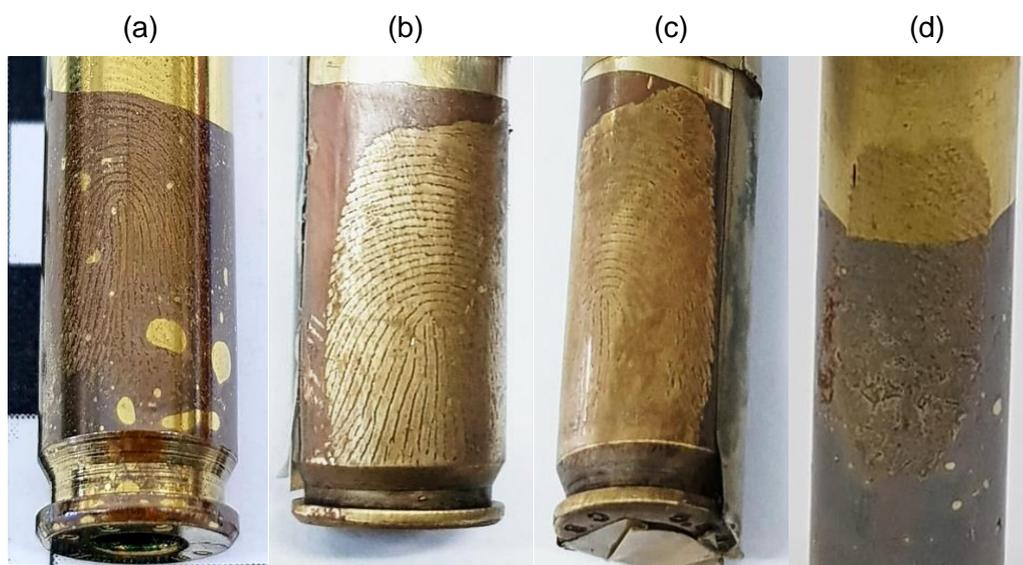
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos da eletrodeposição do PEDOT em estojo de munição.

	E (V)	Tempo (s)	Carga (C cm⁻²)
(a)	0,9	100	1,53
(b)	0,9	180	4,41
(c)	0,8	180	3,27
(d)	0,75	250	3,52

Fonte: Autora (2020).

Os potenciais e tempos de deposição foram adaptados das eletropolimerizações do PEDOT em aço inoxidável realizadas com sucesso na seção anterior. As imagens das impressões digitais latentes reveladas de acordo com a Tabela 4, estão representadas na Figura 27. Houve a formação de um filme de polímero uniforme, aderente, insolúvel e de cor castanho na superfície do estojo de munição na Figura 27a-b ficando evidente que a imagem tenha sido significativamente melhorada de acordo com as condições impostas. A imagem da digital na Figura 27c não ficou bem definida com a diminuição do potencial. Na Figura 27d o PEDOT foi depositado com potencial inferior aos demais, porém com um tempo de experimento maior, provocando o crescimento do polímero até sobrepor as cristas da impressão digital, obtendo insucesso na formação do desenho da digital. A espessura do filme de polímero, diretamente correlacionada com o tempo de deposição, deve ser sempre menor que a espessura do resíduo da impressão digital para evitar cobrir inteiramente os vales entre cristas de impressão digital dificultando sua visualização.

Figura 27 - Imagens das impressões digitais latentes reveladas eletroquimicamente com PEDOT sobre estojo de munição em solução de 0,1 M LiClO_4 cujos parâmetros de potencial, tempo e carga depositada se encontram na Tabela 4.



Fonte: Autora (2020).

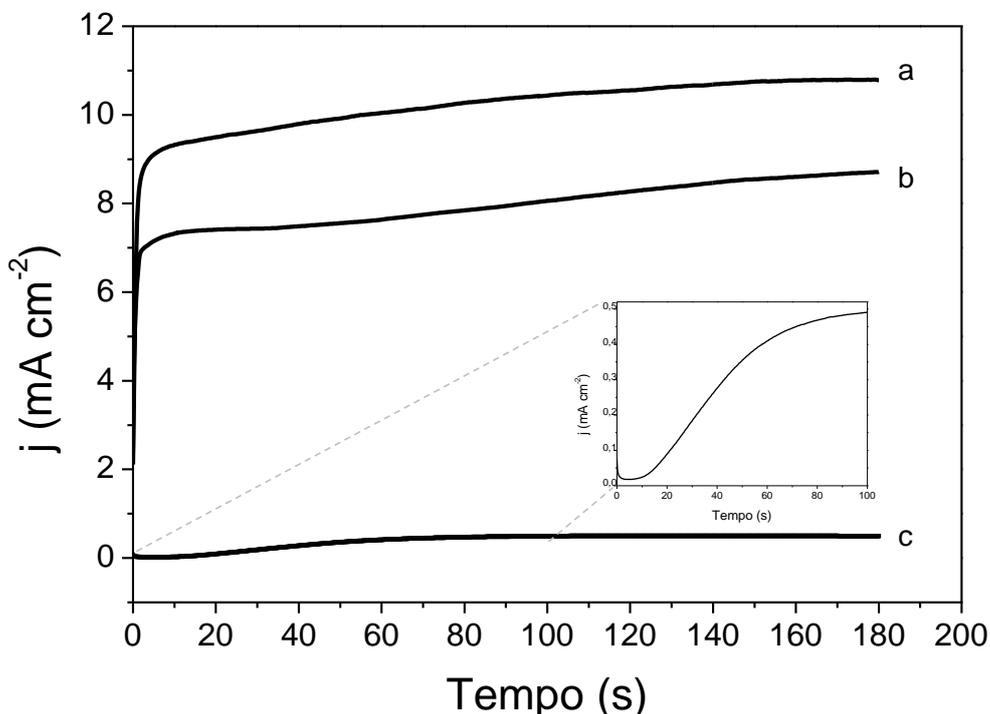
As melhores condições experimentais foram alcançadas em 0,9 V e 180 s com base nas imagens apresentadas na Figura 27. Considerando a maioria dos métodos eletroquímicos usados para revelação de impressões digitais latentes, o tempo relativamente rápido necessário para revelar por meio de eletrodeposição de PEDOT (180 s) é uma grande vantagem, uma vez que outras técnicas de revelação necessitam de mais tempo para obter o desenho da impressão digital latente como as baseadas em eletroquímica (1 h - 5 dias), ou mesmo cianoacrilato fumegante (30 min - 3 h). O pouco tempo e o baixo potencial aplicado para eletropolimerização de 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT) torna esta estratégia adequada e segura para uso em laboratórios forenses.

Os valores das cargas no processo de revelação com PEDOT no estojo de munição (Tabela 4) são 10 vezes maiores que os valores das cargas em aço inoxidável apresentados na Tabela 3. Isto ocorre pelo fato de toda a carga calculada ser apenas referente ao polímero se o eletrodo de trabalho for inerte, como é o caso do aço inoxidável. No entanto, quando é utilizado o estojo de munição (latão) que é

oxidado durante o processo de oxidação eletroquímica dos monômeros, o latão sofre dissolução da liga de Cu e Zn. Assim, não se pode afirmar que toda carga calculada seja do filme polimérico, na verdade será da sinergia dos dois processos eletroquímicos. Diante disso, para investigar a carga de deposição do polímero, alguns estojos foram submetidos às mesmas condições da eletrodeposição do PEDOT, porém, sem o monômero para verificar a quantidade de carga provocada pela corrosão. A diferença entre as cargas obtidas na eletrodeposição do PEDOT em torno de $3,10 \text{ C cm}^{-2}$ e as cargas obtidas na ausência do monômero por volta de $1,43 \text{ C cm}^{-2}$ será o valor médio da carga de polímero depositado no estojo ($\sim 1,67 \text{ C cm}^{-2}$).

O controle eletroquímico da deposição dos filmes de PEDOT corresponde à oxidação dos monômeros após processos químicos, de nucleação e deposição do polímero, no entanto, quando se trata de metais oxidáveis, dificulta em parte esse controle. Os cronoamperogramas da Figura 28 mostram o comportamento da eletrodeposição em metal oxidável (estojo de munição) e em metal não oxidável (aço inoxidável) em ambos os casos, com potencial controlado em $0,9 \text{ V}$ durante 180 s , porém, obtiveram variação na densidade de corrente. Comparando o comportamento da eletrodeposição nos dois metais distintos, observa-se que a densidade de corrente estabiliza entre $0,07 \leq j \leq 0,83 \text{ mA cm}^{-2}$ em aço inoxidável (Figura 28c), porém, o valor da densidade de corrente no estojo de munição sem a presença do EDOT na solução (Figura 28b) é bem mais alto variando entre $2,40 \leq j \leq 8,73 \text{ mA cm}^{-2}$, indicando a ocorrência da dissolução do latão. Entretanto, a densidade de corrente gerada com a presença do polímero ($2,13 \leq j \leq 10,78 \text{ mA cm}^{-2}$) é superior (Figura 28a). Isso ocorre devido à aplicação de um potencial constante de $0,9 \text{ V}$ por cronoamperometria. Esse potencial é bem superior ao potencial de oxidação do latão e bem próximo ao potencial de oxidação do EDOT, desta forma, assim que se inicia o processo eletroquímico, imediatamente começa a dissolução da superfície do latão até que a superfície seja passivada juntamente com a eletrodeposição do PEDOT.

Figura 28 – Cronoamperogramas em solução aquosa, $E = 0,9 \text{ V}$: (a) LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e EDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em estojo de munição (latão), (b) LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em estojo de munição (latão), (c) LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e EDOT $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em aço inoxidável com detalhe do loop de nucleação.

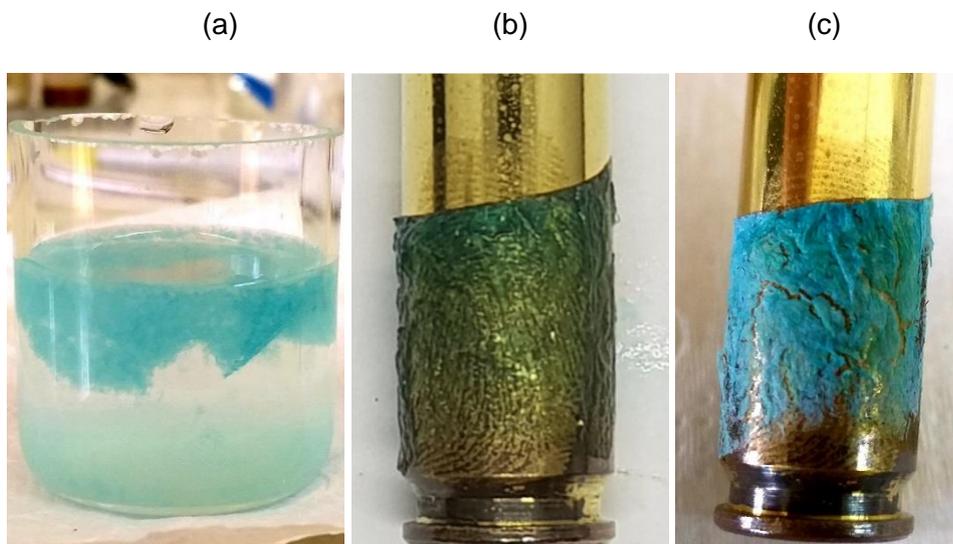


Fonte: Autora (2020).

Além disso, durante o processo de eletropolimerização, a solução contendo o monômero (EDOT) e eletrólito (LiClO_4) tornaram-se cada vez mais turva pela precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (composto gelatinoso de cor azul) como pode ser visto na Figura 29. Embora este seja um processo complexo, a formação de hidróxido de cobre não impediu que ocorresse o processo de eletrodeposição do filme de PEDOT no estojo de munição. Resultados semelhantes foram relatados por Beresford (2013) para a eletrodeposição de polianilina em superfícies de latão.

De acordo com Landolt (2007) e alguns trabalhos de Bond (2008a; 2008b; 2009) relacionados à corrosão de latão, a presença de íons agressivos (como perclorato) presentes na solução, podem aumentar a corrosão do latão onde se encontra a impressão digital dependendo do potencial aplicado.

Figura 29 – Dissolução do cobre e redeposição na superfície metálica: (a) solução contendo o monômero (EDOT) e o eletrólito (LiClO_4) com $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitado (composto gelatinoso azul), (b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ depositado no estojo de munição ainda encharcado de solução eletrolítica e (c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ressecado.



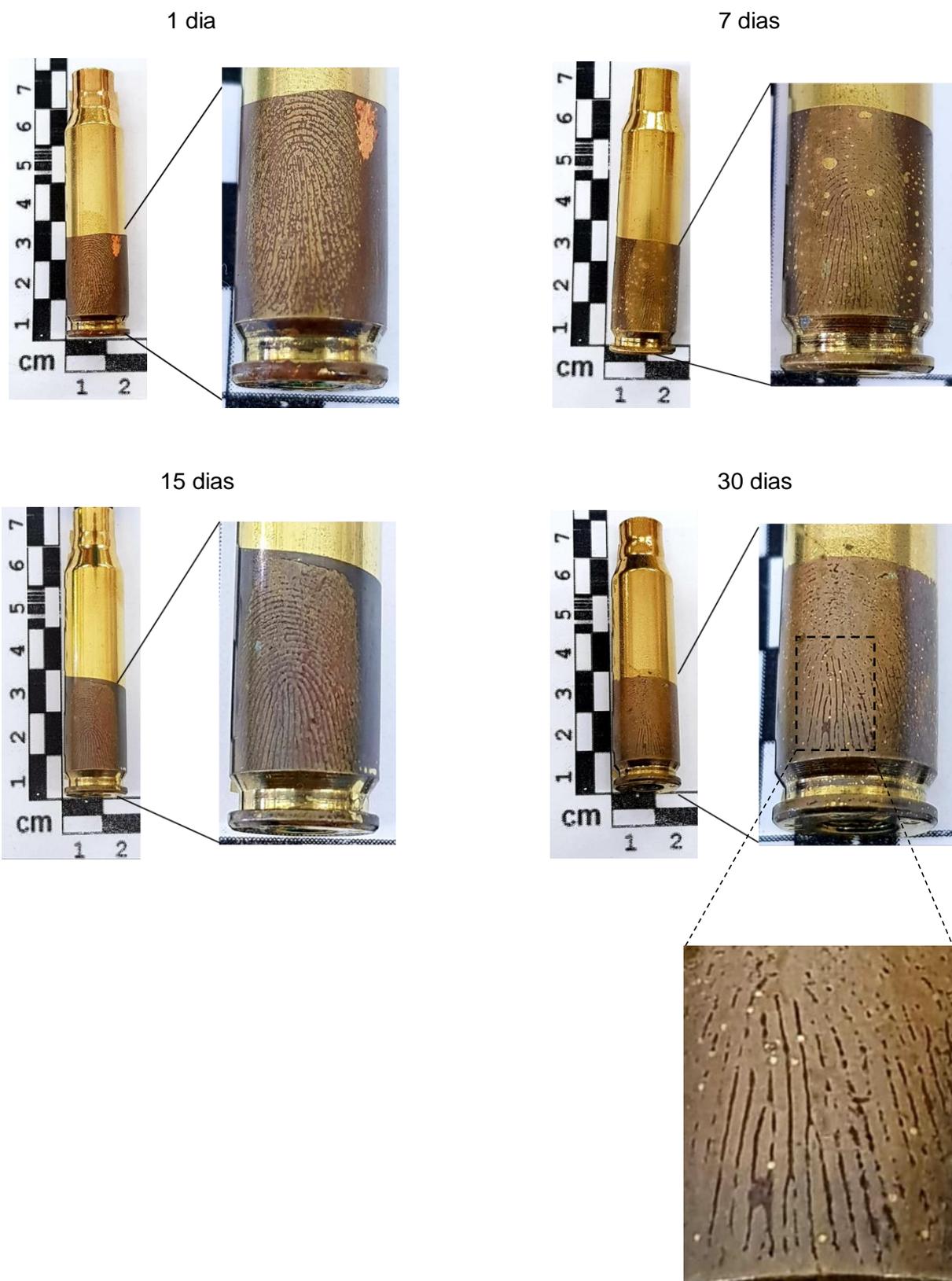
Fonte: Autora (2020).

Os processos envolvendo, simultaneamente, corrosão da superfície de estojo de munição (latão) e eletrodeposição de PEDOT, serão discutidos com maiores detalhes em trabalhos futuros.

5.3.1 Efeito do envelhecimento da impressão digital no processo de revelação em estojo de munição

O envelhecimento da impressão digital em estojos de munição foi analisado em impressões digitais cuja composição foi produzida predominantemente por glândulas sudoríparas (Figura 30) e écrinas (Figura 31). Na Figura 30 o contraste entre a impressão digital e a superfície metálica é bastante nítido nos primeiros dias de revelação (1 -15 dias) e começa a ter uma pequena perda dos detalhes das cristas em impressões digitais envelhecidas em 30 dias, semelhante ao resultado no aço inoxidável. Na imagem ampliada de uma região da impressão digital revelada após 30 dias, é possível localizar as minúcias papiloscópicas.

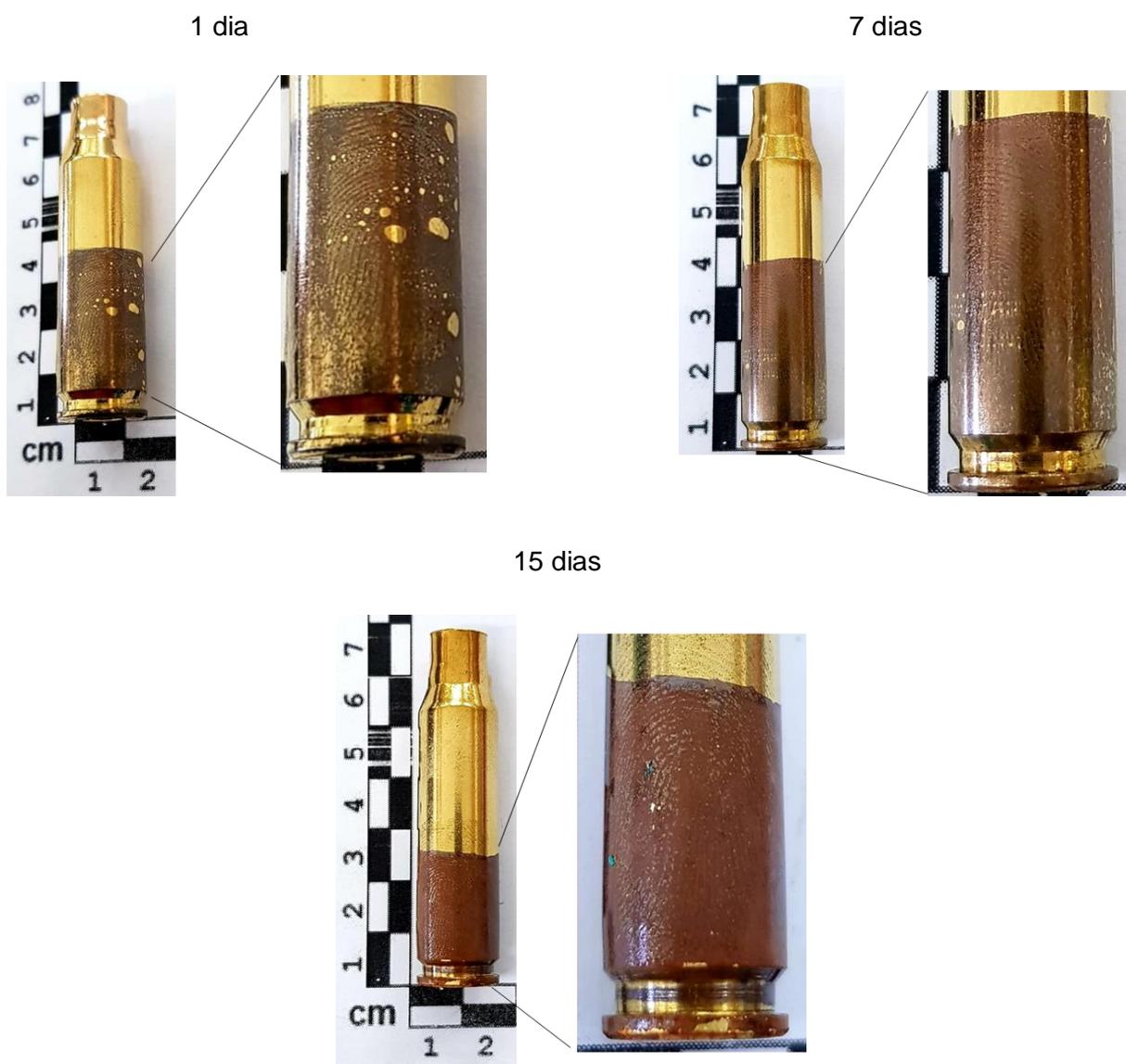
Figura 30 - Impressões digitais sebáceas reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7, 15 e 30 dias (detalhe: área de uma secção ampliada onde é possível visualizar o núcleo e algumas pontas de linha).



Fonte: Autora (2020).

Para impressões digitais cujos componentes predominantes foram liberados pelas glândulas écrinas (Figura 31), observou-se a formação de uma camada de óxido de cobre (cor castanho) devido à presença de Cu^{2+} dissolvido na solução. Em virtude dos processos de corrosão / dissolução associados à presença de suor écrino no latão, as cristas da impressão digital revelada após 15 dias do contato do dedo com a superfície, não pode ser visto claramente, uma vez que uma camada de óxido de cobre parece ter sido depositada simultaneamente com o filme PEDOT.

Figura 31 - Impressões digitais écrinas reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7 e 15 dias.

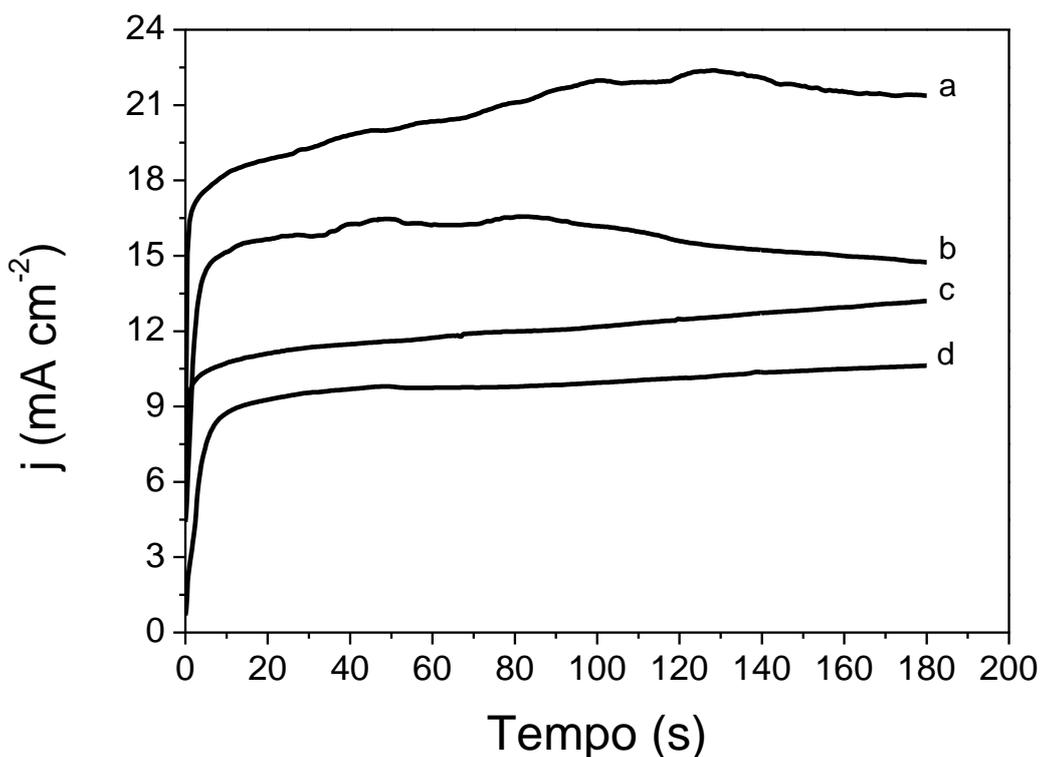


Fonte: Autora (2020).

Esses componentes das glândulas écrinas são conhecidos por produzirem corrosão galvânica do latão devido à alta concentração de íons cloreto, presentes na secreção de suor, enquanto os depósitos ricos em sebo tendem a agir como camadas isolantes, protegendo a superfície do latão contra a oxidação. Nesse caso, pode ser assumido que os íons de cloreto presentes nos resíduos da impressão digital, tendem a romper a barreira da película passivadora formada e ativar a superfície de latão através da formação de cloretos metálicos complexos, aumentando a área eletroativa na interface de metal / impressão digital.

Os cronoamperogramas da Figura 32 mostram o comportamento da eletrodeposição de PEDOT em estojo de munição à medida que a impressão digital é envelhecida. A diminuição da densidade de corrente, em revelações de impressões mais antigas, pode estar sendo influenciada tanto pela degradação da sua composição, como também, pela oxidação do latão com a formação de óxido de cobre e zinco passivando o metal que fica protegido de uma intensa corrosão.

Figura 32 - Cronoamperogramas dos filmes de PEDOT sobre estojo de munição em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,9 \text{ V}$ eletrodepositados após: (a) 1 dia $Q = 3,73 \text{ C cm}^{-2}$, (b) 7 dias $Q = 2,80 \text{ C cm}^{-2}$, (c) 15 dias $Q = 2,17 \text{ C cm}^{-2}$ e (d) 30 dias $Q = 1,76 \text{ C cm}^{-2}$.



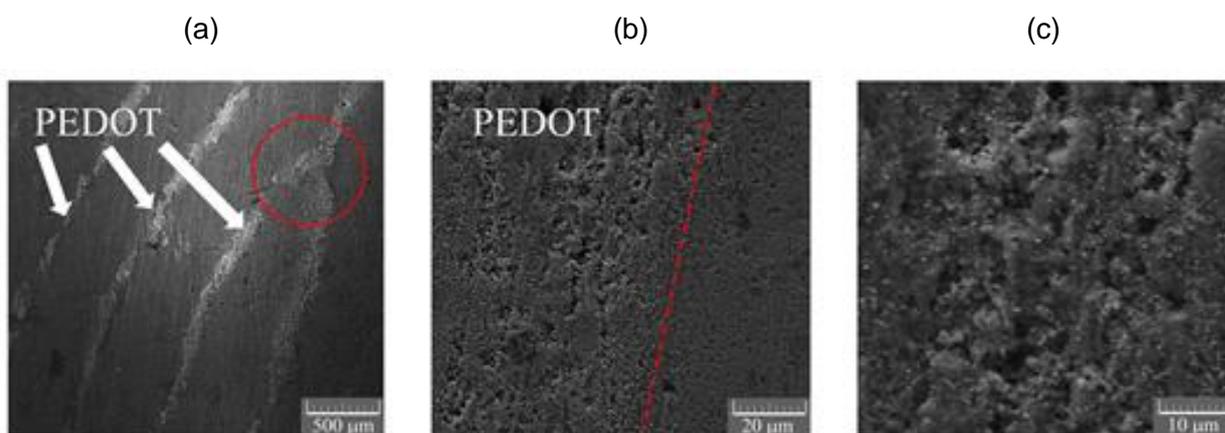
Fonte: Autora (2020).

5.4 Análise das impressões digitais reveladas com PEDOT

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para caracterizar as superfícies dos depósitos obtidos com a revelação da impressão digital com PEDOT em relação a suas propriedades, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da análise na Figura 33a (115 x de ampliação), é possível observar uma característica de segundo nível (bifurcação) que pode ser utilizado para fins de identificação. Na imagem com maior ampliação (Figura 33b), consegue-se visualizar a interface entre o detalhe da crista da impressão digital e o PEDOT depositado entre as cristas, uma vez que a impressão digital depositada e PEDOT são morfologicamente distintos. Por conseguinte, a Figura 33c mostra uma pequena secção de detalhe contendo predominantemente PEDOT, a qual apresenta uma morfologia áspera e esponjosa.

Figura 33 – Imagens de MEV da superfície do estojo de munição contendo impressão digital revelada com PEDOT: (a) aumento de 115x, (b) aumento de 2300 x e (c) aumento de 6090 x.



Fonte: Autora, adaptado a partir de COSTA, C. et al. (2020b).

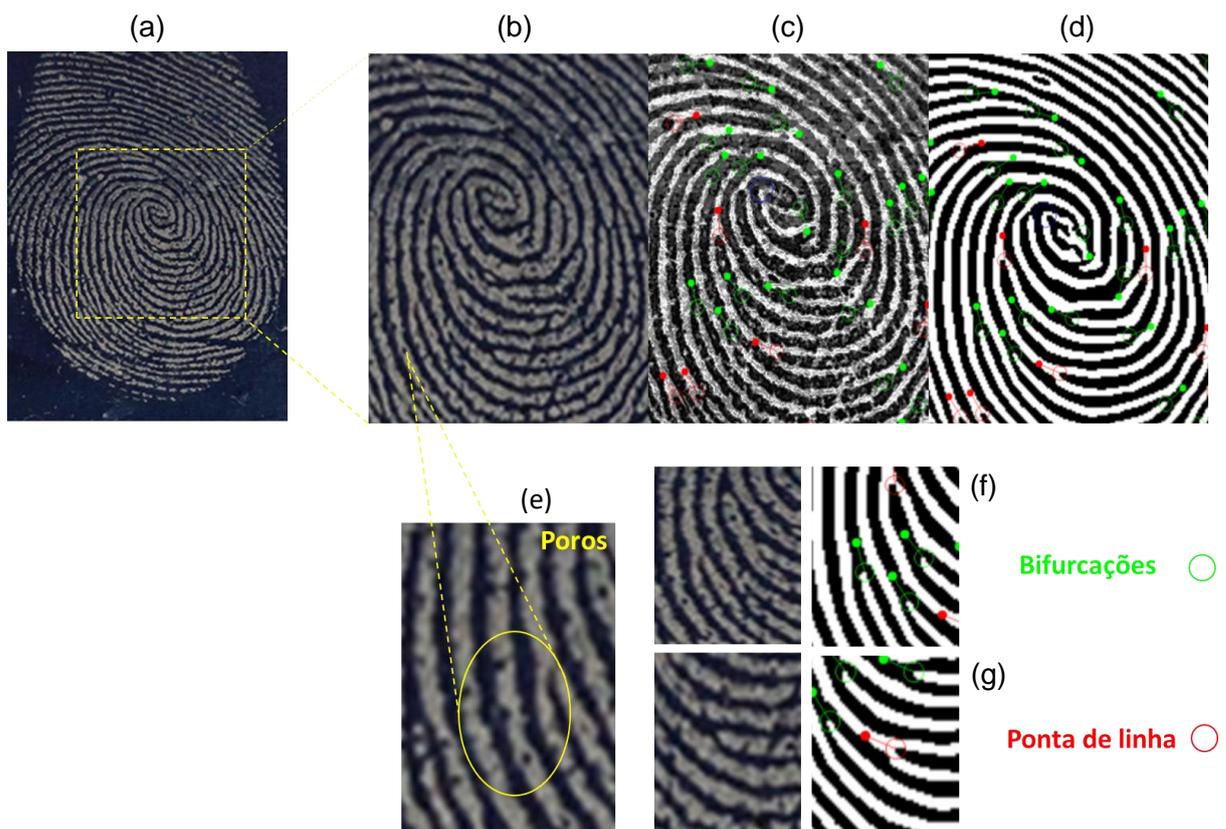
5.4.2 Software Griaule Forensic Fingerprint

Inicialmente, a qualidade dos filmes de PEDOT foram avaliadas visualmente pelo contraste de cores na superfície do metal e pela uniformidade de definição das cristas digitais. O software *Griaule Forensic Fingerprint* atualmente utilizado pela perícia é uma outra forma de avaliar a qualidade da revelação da impressão digital.

Foram analisadas as impressões digitais reveladas em aço inoxidável e estojo de munição.

Em aço inoxidável foram obtidas imagens de alta resolução (Figura 34) através da análise pelo *software* forense e como a eletrodeposição do PEDOT na superfície metálica gera uma imagem negativa da impressão digital, a primeira etapa na edição da imagem pelo *software* foi a inversão das cores (Figura 34 c-d). Em seguida, através do tratamento e análise da imagem, foi possível verificar o padrão do desenho formado pelas cristas, os tipos fundamentais (arcos, presilhas, verticilos) e reconhecer os pontos singulares (terminação, bifurcação, delta, núcleo e ponta de linha) (Figura 34 e-g).

Figura 34 – Imagem da impressão digital latente revelada após 7 dias: (a) com PEDOT apresentando como nível primário Verticilo, (b) imagem ampliada, (c-d) imagens analisadas pelo *software* Griaule® e imagens ampliadas destacando alguns detalhes de nível secundário: (e) poros, (f) bifurcação em verde e (g) ponta de linha em vermelho.



Fonte: Autora (2020).

Os pontos singulares são as características mais importantes de uma impressão digital no processo de identificação biométrica e sua detecção é um conceito essencial de reconhecimento e classificação de impressões digitais. (BLEAY; CROXTON; PUIT, 2018; CHAMPOD *et al.*, 2004). Quantificar as minúcias não é a única forma de aferir a qualidade e eficiência do processo de revelação. Deve-se levar em consideração, também, a qualidade do desenho e a definição das cristas formando um conjunto de informações necessárias aos exames periciais de confronto.

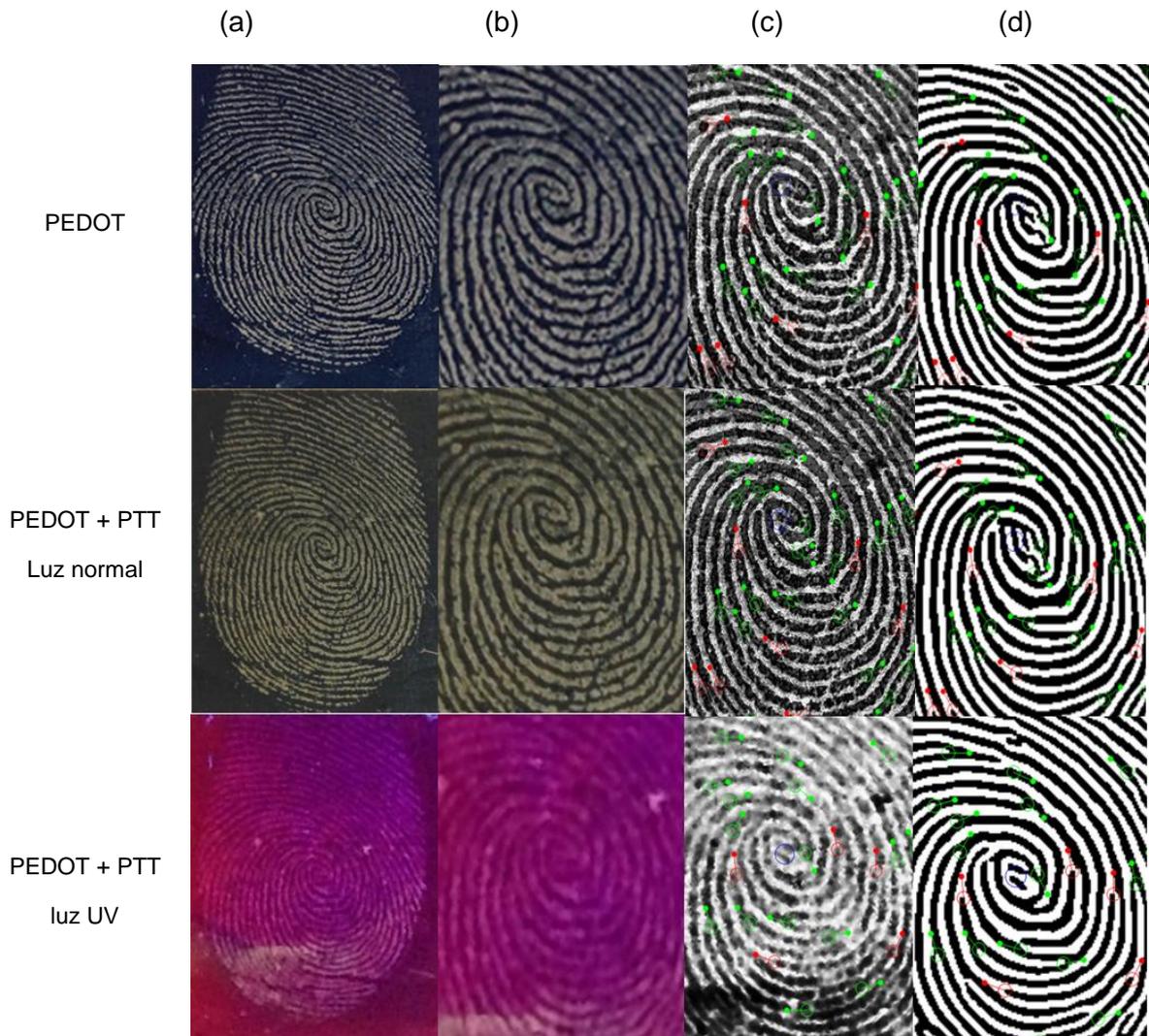
Embora de qualidade inferior às revelações avaliadas à luz visível, os filmes da bicamada (PEDOT+PTT) em aço inoxidável (Figura 35) iluminados à luz UV também geraram imagens de boa qualidade e interpretáveis com software forense. Esse fato é atribuído ao fundo claro da superfície metálica, que diminui o contraste de cores entre o laranja/vermelho do PTT e o prateado da superfície metálica. Este resultado, reforça a finalidade da revelação da impressão digital por meio da bicamada, em superfícies escuras. A Tabela 5 apresenta a quantidade de minúcias encontradas em cada revelação.

Tabela 5 – Valores médios das quantidades de minúcias encontradas nas revelações de impressões digitais em aço inoxidável após 7 dias.

Polímero	Bifurcação	Ponta de linha
PEDOT	16	25
PEDOT + PTT Luz normal	16	25
PEDOT + PTT Luz UV	12	21

Fonte: Autora (2020).

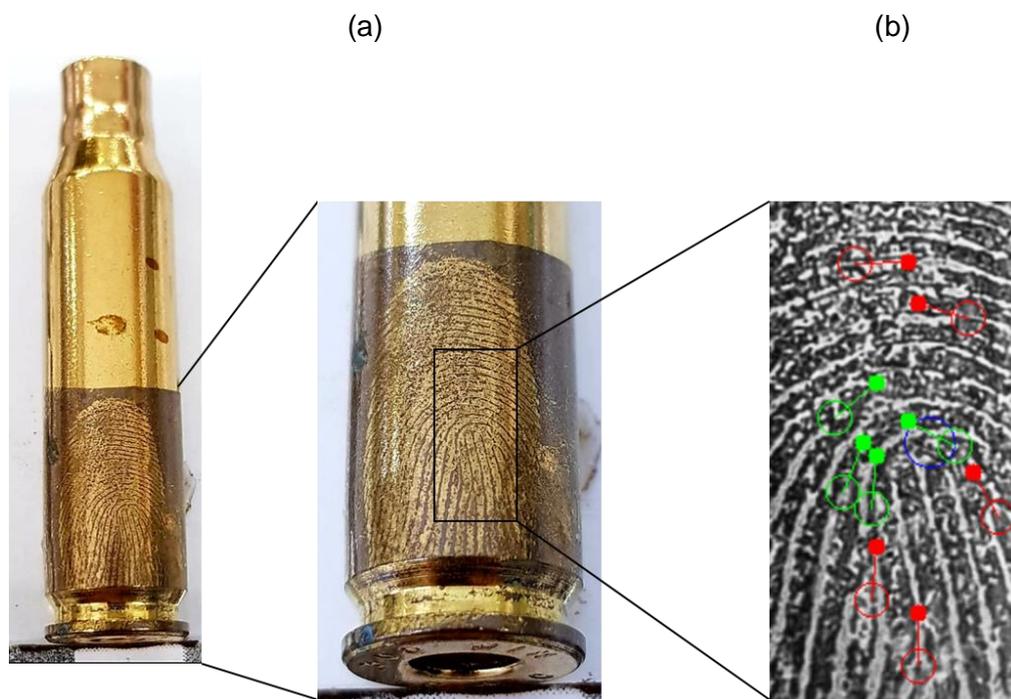
Figura 35 – Imagens das impressões digitais reveladas após 7 dias: (a) com polímeros conjugados, (b) imagem ampliada, (c-d) imagens analisadas pelo *software Griaule*®.



Fonte: Autora (2020).

Em estojo de munição, também foram obtidas imagens de alta resolução através da análise pelo *software* forense. A Figura 36a mostra uma imagem representativa do estojo de munição com impressão digital revelada com PEDOT e na Figura 36b, os detalhes das minúcias como bifurcação, ponta de linha e núcleo, bem definidos por meio da análise no *software* forense.

Figura 36 – Imagens da impressão digital: (a) revelada com PEDOT sobre estojo de munição, (b) imagens analisadas pelo software *Griaule Forensic Fingerprint*® destacando alguns detalhes de nível secundário como bifurcação em verde, ponta de linha em vermelho e núcleo em azul.



Fonte: Autora (2020).

O efeito do envelhecimento da impressão digital também foi apresentado pelo *Griaule Forensic Fingerprint*® na Figura 37. À medida que a impressão digital envelhece, diminui a quantidade de minúcias. Impressões reveladas 1 dia após serem tocadas nas superfícies dos estojos de munição apresentaram 13 minúcias (incluindo o núcleo), enquanto as impressões digitais reveladas após 30 dias apresentaram apenas 8 minúcias, que apesar de ter diminuído a qualidade, ainda assim, são passíveis de confronto (Tabela 6).

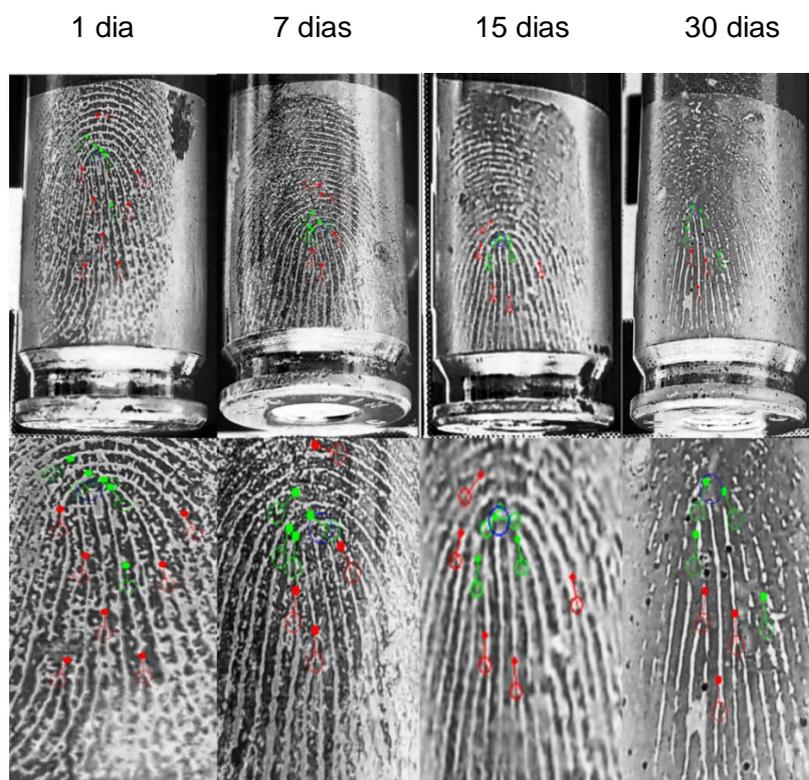
Para todas as amostras de estojos de munição analisadas pelo software *Griaule*®, foi encontrado um intervalo de 7 a 17 pontos com média de 10 pontos (Figura 38). Tornando esse método adequado para ser usado como revelador de impressão digital em até 30 dias após a ocorrência do crime.

Tabela 6 – Valores médios das quantidades de minúcias encontradas nas impressões digitais reveladas entre 1 e 30 dias em estojo de munição.

Polímero	Bifurcação	Ponta de linha
1 dia	5	7
7 dias	4	4
15 dias	4	5
30 dias	4	3

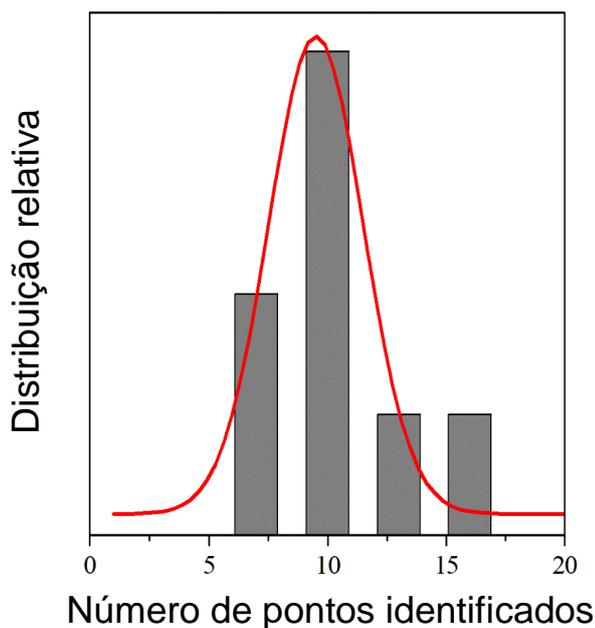
Fonte: Autora (2020).

Figura 37 - Análises pelo software *Griaule Forensic Fingerprint*® das impressões digitais reveladas com PEDOT em estojo de munição após 1, 7, 15 e 30 dias, com suas respectivas imagens ampliadas.



Fonte: Autora (2020).

Figura 38 - Distribuição gaussiana do número de pontos encontrados pelo *software Griaule*® nas análises de 55 amostras de impressões digitais reveladas com PEDOT em estojos de munição.



Fonte: Autora (2020).

5.4.3 Sistema de classificação por *Bandey*

Após a obtenção das minúcias pelo *Griaule*, cada uma das impressões digitais reveladas foi classificada de acordo com o sistema de classificação *Bandey* (SEARS *et al.*, 2012). Este sistema emprega uma escala de 5 pontos (0 = menor a 4 = maior) com base no grau de visualização da crista (Tabela 7). Essa análise avalia a existência de fluxos de linhas contínuas podendo determinar o tipo fundamental da impressão digital devido à sequência dos padrões das linhas. Muitos fatores podem afetar o grau atribuído a uma impressão digital, desde a quantidade de suor presente no dedo no momento da transferência, até os diferentes componentes contidos no próprio suor, bem como a qualidade da superfície na qual a revelação deve ocorrer.

Tabela 7 - Resumo do sistema de classificação de impressões digitais de *Bandey*.

Classificação	Descrição
0	Nenhum detalhe presente (sem revelação)
1	Menos de 1/3 dos detalhes das cristas
2	1/3 da impressão digital é constituída por cristas contínuas
3	2/3 da impressão digital é constituída por cristas contínuas
4	Revelação completa com todas as cristas contínuas

Fonte: SEARS et al. (2012).

Todas as impressões digitais reveladas em aço inoxidável e estojo de munição totalizando 82 amostras, estão classificadas na escala de *Bandey* em termos de porcentagem na Tabela 8. Levando em consideração a qualidade do desenho e a definição das cristas formando um conjunto de informações necessárias aos exames periciais de confronto e diante de todo o conjunto avaliado, a quantidade de impressões digitais com grau 4 é significativamente maior que as impressões digitais com graus menores.

O filme da Figura 39 (PEDOT em aço inoxidável) se enquadra no grau 4. Na revelação por bicamada (Figura 40) os filmes iluminados pela luz normal obtiveram grau 4 na classificação de *Bandey* e os filmes revelados por meio da bicamada sob luz UV enquadram-se no grau 3.

Uma observação importante dos resultados em estojo de munição é que 14 % das impressões com PEDOT tiveram grau 4 (muito forte) e 57 % grau 3 (forte). Esses valores são muito positivos, principalmente para os estojos de munição, devido a sua dificuldade em ser revelado com as técnicas tradicionais. Comparando com os métodos eletroquímicos relatado por Bond et al., 2008 em que apenas 11% das amostras investigadas tinham grau 3 ou 4, mostra que o processo de eletropolimerização do PEDOT oferece o contraste necessário para identificar os padrões das cristas e pontos singulares das impressões digitais.

Tabela 8 – Avaliação na escala de *Bandey* em termos de porcentagem do lote de 82 impressões digitais reveladas em aço inoxidável e estojo de munição.

Polímero	Superfície	Bandey	Quantidade (%)
PEDOT	Aço ioxidável	2	4
		3	9
		4	87
PEDOT + PTT Luz normal	Aço ioxidável	2	4
		3	9
		4	87
PEDOT + PTT Luz UV	Aço ioxidável	2	4
		3	84
		4	12
PEDOT	Estojo de munição	2	29
		3	57
		4	14

Fonte: Autora (2020).

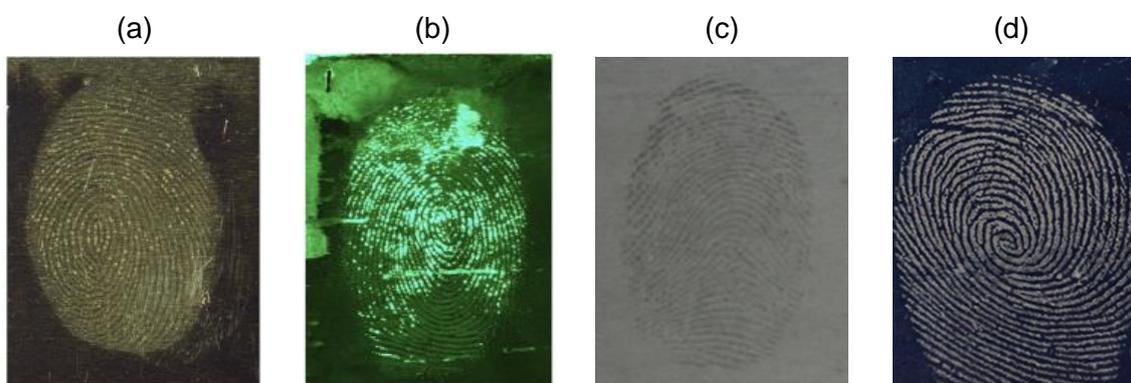
5.4.4 Qualidade do PEDOT frente a técnicas tradicionais

Bleay *et al.* (2019) relatou um estudo comparativo da eficácia das técnicas tradicionais como, deposição de metal a vácuo, vaporização de cianoacrilato de etila com a adição do corante *Basic yellow 40* e o pó preto em aço inoxidável. Dos processos investigados nesta comparação, ele observou que a eficácia do cianoacrilato diminui mais rapidamente com impressões digitais mais antigas que outros processos; muitas das marcas desenvolvidas usando cianoacrilato, seguidas da aplicação do BY40 não eram visíveis a olho nu e a deposição de metal à vácuo parece ser mais prejudicialmente afetada ao ser lavada com acetona. Girelli *et al.* (2018) também realizou estudos comparativos entre as técnicas tradicionalmente utilizadas em estojos de munição. Foi observado que os métodos usando azul da Prússia (PB) e permanganato de potássio com

bicarbonato de sódio (PP-SB) não produziram resultados satisfatórios nas condições consideradas. *Ardrox* provou ser uma excelente alternativa para o BY40 na sequência de CA e *gun blue* (GB). Com base nos testes realizados, a sequência CA + GB + corante fluorescente (BY40 ou *Ardrox*) é a melhor opção para revelar impressão digital latente em estojos de munição.

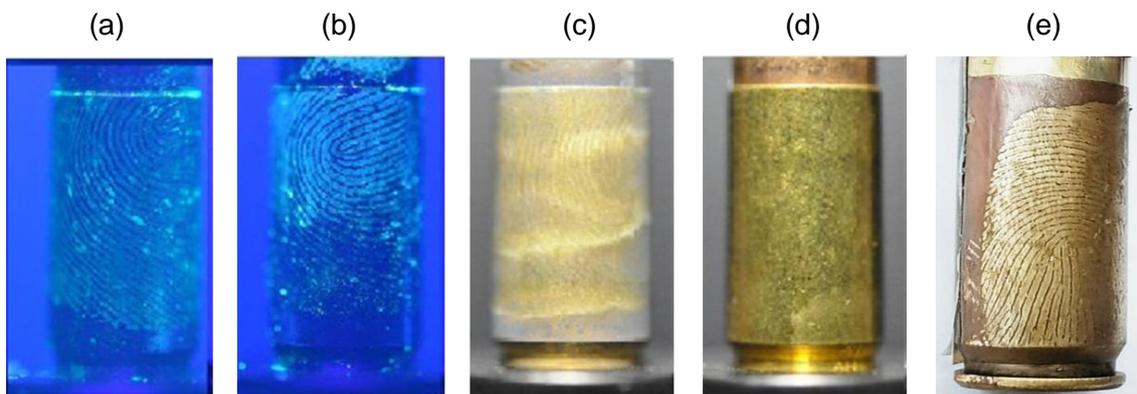
Diante dos resultados apresentados por esses autores, as Figuras 39 e 40 trazem exemplos dessas revelações juntamente com a técnica proposta neste trabalho (eletrodeposição de PEDOT), na qual o PEDOT possui capacidade de revelar impressões digitais de alta qualidade superando as outras técnicas já comumente utilizadas.

Figura 39 – Impressões digitais reveladas em aço inoxidável: (a) deposição de metal à vácuo, (b) CA + BY40, (c) pó preto e (d) eletrodeposição de PEDOT.



Fonte: BLEAY; CROXTON; PUIT (2018); BLEAY *et al.* (2019); Autora (2020).

Figura 40 – Impressões digitais reveladas em estojo de munição: (a) CA + GB + BY40, (b) CA + GB + *Ardrox*, (c) PB, (d) PP-SB e (e) PEDOT.



Fonte: GIRELLI *et al.* (2018); Autora (2020).

Dentre as principais vantagens do uso de PEDOT como revelador de impressões digitais, destacam-se: a alta definição da imagem da impressão digital; a facilidade no tratamento com materiais comercialmente disponíveis, não existindo barreiras substanciais à exploração associada à infraestrutura de um típico laboratório Forense de revelação e interpretação de impressões digitais; pouco tempo gasto para que a revelação ocorra (apenas 3 min), diferente do método convencional (cianoacrilato) que necessita de horas ou até mesmo a aplicação de técnicas complementares para obter melhores resultados (CHRISTOFIDIS; MORRISSEY; BIRKETT, 2018; LEE; GAENSSLEN *et al.*, 2001); o PEDOT é um reagente de baixa toxicidade (GREEN *et al.*, 2008; MANTIONE *et al.*, 2016; ROZLOSNIK, 2009) contrapondo aos reagentes tradicionalmente utilizados como reveladores que são altamente tóxicos como o cianoacrilato de etila, vapor de iodo, a maioria dos pós magnéticos, nitrato de prata (LEE; GAENSSLEN *et al.*, 2001; CHAMPOD *et al.*, 2004); a eletrodeposição permite a utilização de meio aquoso podendo revelar impressões digitais em superfícies molhadas; o PEDOT é conhecido por ter estabilidade excepcional em condições ambientes, além disso, a estabilidade do revestimento eletrocromico pode ampliar a longevidade da evidência, e de fato verificou-se aqui que a amostra ficou armazenada sob as condições ambiente por 36 meses sem perder as características inicialmente observadas logo após a revelação; a imagem da impressão digital gerada pelo PEDOT é suficiente para os procedimentos de identificação humana, não requerendo nenhum procedimento adicional para interpretação dos resultados.

As limitações desse método estão no fato de revelar apenas objetos pequenos, ficando limitado somente ao que pode ser transportado ao laboratório forense. Porém, o grupo de pesquisa está visando o emprego da técnica em objetos de tamanhos variados. Outra limitação se refere à qualidade da revelação com PEDOT que ainda não foi confirmada em casos reais.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, procurou-se demonstrar a capacidade do método de revelar impressões digitais submetidas à eletrodeposição de filmes de PEDOT e PTT sobre aço inoxidável e PEDOT em estojo de munição. O controle adequado da taxa de deposição através do potencial e do tempo permitiu que o depósito do polímero entre as cristas das impressões digitais fosse alcançado até se obter um contraste ideal por meio da cronoamperometria. Também foi demonstrado que a eletrodeposição de PEDOT é um tratamento eficaz, mesmo em revelações de impressões digitais com 30 dias.

Bicamadas fluorescentes de PEDOT/PTT foram preparadas para possibilitar uma otimização do contraste visual entre uma superfície metálica escura ou multicolorida e a impressão digital. O PTT como material fluorescente tem muitas vantagens sobre outros fluoróforos moleculares pequenos, como síntese com custo relativamente baixo, baixa toxicidade e forte emissão.

A qualidade dos filmes foi avaliada por meio de duas ferramentas utilizadas pelas perícias em todo mundo: um *software* forense e o sistema de classificação *Bandey* em que a quantidade de impressões digitais reveladas com grau 4 foi significativamente maior que as impressões digitais com graus menores.

Nesse contexto, essa estratégia permite a visualização de imagens com alta definição, incluindo a identificação dos pontos singulares da impressão digital em quantidade e qualidade suficientes para que sejam submetidas a exames periciais de confronto papiloscópico, podendo-se estabelecer uma conexão entre diferentes cenas de crime ou a identificação de um criminoso.

7. PERSPECTIVAS

Este trabalho envolve investigações iniciais e experimentos controlados de um novo método de revelação de impressão digital em estojos de munição. O próximo passo será uma investigação e avaliação mais detalhada do método com a otimização de parâmetros relevantes em cenários mais realistas, como cartucho deflagrado e análise por MEV/EDX das superfícies dos estojos a fim de comprovar a presença dos produtos da corrosão.

Apesar de não ter sido amplamente explorado no trabalho atual, há interesse em detalhes adicionais para fins de identificação. Será importante que os filmes sejam depositados em diferentes condições ambientais, tentando assemelhar as possíveis condições das digitais deixadas em locais de crimes (diferentes temperaturas, impurezas, lavados etc) sendo estas situações objetivo de estudos futuros.

REFERÊNCIAS

- AEIYACH, S.; BAZZAOU, E. A.; LACAZE, P-C. Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 434, p. 153-162, 1997.
- ALGARRA, M.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; MORENO-TOST, R.; CAMPOS, B.B.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. CdS nanocomposites assembled in porous phosphate heterostructures for fingerprint detection. **Optical Materials** 33 (2011) 893–898.
- AL-KUTUBI, H.; ZAFARINI, H.R.; RASSALI, L.; MATHWIG, K. Electrofluorochromic systems: molecules and materials exhibiting redox-switchable fluorescence, **European Polymer Journal** 83 (2016) 478-498.
- ALMEIDA, A.K.A.; DIAS, J.M.M.; SILVA, A.J.C.; NAVARRO, M.; JUNIOR, S.A.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A.S. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic Metals**. V. 171, p. 45 – 50, 2013.
- ALVES, M. R. A.; CALADO, H. D. R.; MATENCIO, T.; DONNICI, C. L. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**. V. 33, N. 10, p. 2165-2175, 2010.
- ANNIBALDI, V.; ROONEY, A.D.; BRESLIN, C.B. Corrosion protection of copper using polypyrrole electrosynthesised from a salicylate solution. **Corrosion Science** 59 (2012) 179–185.
- ARADILLA, D.; AZAMBUJA, D.; ESTRANY, F.; IRIBARREN, J. I.; FERREIRAE, C. A.; ALEMÁN, C. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on self-assembled alkanethiol monolayers for corrosion protection, **Polymer Chemistry** 2 (2011) 2548–2556.
- ARCHER, N. E.; CHARLES, Y.; ELLIOTT, J. A.; JICKELLS, S. Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. **Forensic Science International**. V. 154, p. 224–239, 2005.
- ATES, M.; EREN, N. Electrochemical copolymerization of carbazole and 2,2':5'-2' terthiophene: characterization and micro-capacitor application. **Iranian Polymer Journal**. V. 23, n. 8, p. 581–589, 2014.
- BALCERZAK, E. S. **Electropolymerization**. Croatia: Copyright © 2011 InTech, 2011.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods : fundamentals and applications**. Ed. John Wiley & Sons, ed. 2, New York, 2001.
- BENOUDJIT, A.; BADER, M. M.; SALIM, W.W. A. W. Study of electropolymerized PEDOT:PSS transducers for application as electrochemical sensors in aqueous media, **Sensing and Bio-Sensing Research** 17 (2018) 18–24.

BERESFORD, A.L.; BROWN, R.M., HILLMAN, A.R.; BOND, J.W. Comparative Study of Electrochromic enhancement of latent fingerprints with existing development Techniques, **Journal of Forensic Sciences** 57 (2012) 93-102.

BERESFORD, A. L. **The electrochromic enhancement of latent fingerprints on metal surfaces**. 2013. 235 fl. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemistry, University of Leicester, Leicester, 2013.

BERESFORD, A. L. e HILLMAN, A. R. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces. **Analytical Chemistry**. V. 82, n. 2, 2010.

BERSELLINI, C.; GAROFANO, L.; GIANNETTO, M.; LUSARDI, F.; MORI, G. Development of latent fingerprints on metallic surfaces using electropolymerization processes. **Journal of Forensic Sciences**. V. 46 (4), p. 871–877, 2001.

BLEAY, S. M.; CROXTON, R. S.; PUIT, M. **Fingerprint Development Techniques - Theory and Application**. Ed. John Wiley & Sons Ltd, UK, 2018.

BLEAY, S.M.; KELLY, P.F.; KING, R.S.P.; THORNGATED, S.G. A comparative evaluation of the disulfur dinitride process for the visualisation of fingermarks on metal surfaces. **Science & Justice** 59 (6) (2019) 606-621.

BOND, J. W. On the electrical characteristics of latent finger mark corrosion of brass, **Journal of Physics D: Applied Physics** 41 (2008a) 125502.

BOND, J. W. The Thermodynamics of Latent Fingerprint Corrosion of Metal Elements and Alloys. **Journal of Forensic Sciences**. 53 (6) (2008b) 1344-1352.

BOND J. W. Visualization of latent fingerprint corrosion of metallic surfaces. **Journal of Forensic Sciences** 53 (4) (2008c) 812–22.

BOND, J. W., HEIDEL, B.A.C. Visualization of latent fingerprint corrosion on a discharged brass shell casing, **Journal of Forensic Sciences** 54 (4) (2009) 892-894.

BOND, J. W. Visualization of Latent Fingerprint Corrosion of Brass, **Journal of Forensic Sciences** 54 (5) (2009) 1034- 1041.

BOND, J. W. Effect that the Relative Abundance of Copper Oxide and Zinc Oxide Corrosion has on the Visualization of Fingerprints Formed from Fingerprint Sweat Corrosion of Brass. **Journal of Forensic Sciences** (56) (2011) 999-1002.

BRET, C. M. A.; BRET, A. M. O. **ELECTROCHEMISTRY, Principles, Methods and Applications**. Ed. OXFORD UNIVERSITY PRESS, Portugal, 1994.

BROWN, R. M. e HILLMAN, A. R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 14, p. 8653–866, 2012.

BRUNI, A. T. et al. **Fundamentos de Química Forense: uma análise praticada da química que soluciona crimes**. Campinas, SP: Millennium Editora, 2012.

CADD, S.; ISLAM, M.; MANSON, P.; BLEAY, S. Fingerprint composition and aging: a literature review, **Science and Justice** 55 (2015) 219-238.

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

CHANG, C. C., HER, L. J.; HONG, J. L. Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery. **Electrochimica Acta**. V. 50, p. 4461–4468, 2005.

CHEN, J.; WEI, J.; ZHANG, P.; NIU, X-Q.; ZHAO, W.; ZHU, Z-Y.; DING, H.; XIONG, H-M. Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process. **ACS Applied Materials & Interfaces** (9) (2017) 18429–18433.

CHRISTOFIDIS, G.; MORRISSEY, J.; BIRKETT, J. W. Detection of Fingermarks - Applicability to Metallic Surfaces: A Literature Review, **Journal Forensic Science**, (2018) 1-12.

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

CORRENTE, G.A.; FABIANO, E.; DEDA, M.L.; MANNI, F.; GIGLI, G.; CHIDICHIMO, G.; CAPODILUPO, A.L.; BENEDEUCI, A. High performance electrofluorochromic switching devices using a novel arylamine fluorene redox-active fluorophore, **ACS Applied Materials & Interfaces** 11 (2019) 12202-12208.

COSTA, B. M. F.; FREITAS, D. V.; SOUSA, F. L. N.; SILVA, K. D.; DIAS, J. M. M.; ASSIS, A. M. L.; JESUS, A. C.; RIBEIRO, A. S.; NAVARRO, M. SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications. **Dyes and Pigments**, 180 (2020) 108483.

COSTA, C. V. Eletrodeposição de copolímeros baseados em polímeros conjugados para visualização de impressões digitais latentes. 2017. 74 fl. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

COSTA, C. V.; GAMA, L. I. L. M.; DAMASCENO, N. O.; ASSIS, A. M. L.; SOARES, W. M. G.; SILVA, R. C.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, 262 (2020a) 116347.

COSTA, C. V.; ASSIS, A. M. L.; FREITAS, J. D.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, 1 (2020b) 1–8.

CUTLER, C. A. **Electrochemical and Photoelectrochemical studies of functionalized polythiophenes**. 2000. 294 fl. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemistry, University of Wollongong, 2000.

DILAG, J.; KOBUS, H. J.; ELLIS, A. V. Nanotechnology as a New Tool for Fingerprint Detection: A Review. **Current Nanoscience**, (7) (2011) 153-159.

ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. **PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.

FIGINI, A. R. L. **Datilosopia e revelação de impressões digitais**. Campinas: Millennium Editora Ltda, 2012.

GAO, F.; HAN, J.; ZHANG, J.; LI, Q.; SUN, X.; ZHENG, J.; BAO, L.; LI, X.; LIU, Z. The synthesis of newly modified CdTe quantum dots and their application for improvement of latent fingerprint detection. **Nanotechnology** 22 (2011) doi:10.1088/0957-4484/22/7/075705.

GIRELLI, C.M.A.; LOBO, B.J.M.; CUNHA, A.G.; FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G. Comparison of practical techniques to develop latent fingerprints on fired and unfired cartridge cases, **Forensic Science International** 250 (2015) 17-26.

GIRELLI, C.M.A.; VIEIRA, M.A.; SINGH, K.; CUNHA, A.G.; FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G. Recovery of latent fingerprints from brass cartridge cases: Evaluation of developers, analysis of surfaces and internal ballistic effects, **Forensic Science International** 290 (2018) 258-278.

GIRELLI, C.M.A.; SEGATTO, B.R. Identification of a suspect in a murder case through recovery of fingerprints from a fired cartridge case, **Journal of Forensic Sciences** 64 (5) (2019) 1520-1522.

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

GIROD, A.; WEYERMANN, C. Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS, **Forensic Science International** 238 (2014) 68–82.

GODDARD, A. J.; HILLMAN, A. R.; BOND, J. W. High Resolution Imaging of Latent Fingerprints by Localized Corrosion on Brass Surfaces. **Forensic Science International** 55 (1) (2010) 58-65.

GODDARD, A. J. **Nanoscale observations of fingerprints on brass substrates**. 2013. 247 fl. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemistry, University of eicester, Leicester, 2013.

GREEN, R. A.; LOVELL, N. H.; WALLACE, G. G.; POOLE-WARREN, L. A. Conducting polymers for neural interfaces: Challenges in developing an effective long-term implant. **Biomaterials** 29 (2008) 3393–3399.

GROENENDAAL, L. B.; ZOTTI, G.; AUBERT, P-H.; WAYBRIGHT, S. M.; REYNOLDS, J. R. Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. **Advanced Materials**. V. 15, n. 11, 2003.

HEINZE, J.; RASCHE, A.; PAGELS, M.; GESCHKE, B. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. **Journal Physics and Chemistry**, 111 (2007) 989-997.

HEINZE, J.; FRONTANA-URIBE, B. A.; LUDWIGS, S. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts. **Chemical Reviews**. V. 110, n. 8, 2010.

HILLMAN, A.R.; MALLEEN, E. Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 220 (1987) 351-367.

IFRG, International Fingerprint Research Group. International Fingerprint Research Group guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques. IFRG Research Guidelines. **Journal of Forensic Identification** 64 (2) (2014) 174-200.

INZELT, G.; PINERI, M.; SCHULTZE, J.W.; VOROTYNTSEV, M.A. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**. V. 45, p. 2403–2421, 2000.

INZELT, G. **Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

INZELT, G. Conducting polymers: past, present, future. **Journal Electrochemistry Science Engineering** 8(1) (2018) 3-37.

JASUJA, O.P.; SINGH, G.; ALMOG, J. Development of latent fingerprints by aqueous electrolytes. **Forensic Science International**. V. 207, p. 215–222, 2011.

KALONI, T. P.; GIESBRECHT, P. K.; SCHRECKENBACH, G.; FREUND, M. S. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. **Chemistry of Materials**. 29 (2017) 10248–10283.

KAWABATA, K.; GOTO, H. Dynamically Controllable Emission of Polymer Nanofibers: Electrofluorescence Chromism and Polarized Emission of Polycarbazole Derivatives. **Chemistry European Journal**. 18 (2012) 15065 – 15072.

LEE, H.C.; GAENSSLEN, R. E. **Advances in Fingerprint Technology**. CRC Press, Boca Raton, 2nd Ed., 2001.

LIU, S.; PFLUG, M.; HOFSTETTER, R.; TAYLOR, M. The effect of pH on electrolyte detection of fingerprints on cartridge cases and subsequent microscopic examination, **Journal of Forensic Sciences** 60 (1) (2015) 186-192.

LOTA, K.; KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbono nanotubes composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 65 (2004) 295–301.

MALHOTRA, B. D. **Handbook of Polymers in Electronics**. Rapra Technology Limited, Reino Unido, 2002.

MANTIONE, D.; AGUA, I. DEL; SCHAAFSMA, W.; DIEZ-GARCIA, J.; CASTRO, B.; SARDON, H.; MECERREYES, D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): GlycosAminoGlycan Aqueous Dispersions: Toward Electrically Conductive Bioactive Materials for Neural Interfaces, **Macromolecular Bioscience** 16 (8) (2016) 1227-38.

MARRIOTT, C. M. **Evaluation of Sequences for the Detection of Latent Fingermarks on Porous Substrates**. 102 fl. Thesis (Bachelor of Applied Science (Honours) - National Centre for Forensic Studies (NCFS), University of Canberra, 2013.

MORET, S.; SPINDLER, X.; LENNARD, C.; ROUX, C. Microscopic examination of fingerprint residues: Opportunities for fundamental studies, **Forensic Science International** (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.05.027>.

NARDES, A. M. **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films**. 2007. 161 fls. Tese (Doutorado em Física aplicada) - Universidade de Tecnologia de Eindhoven, Holanda, 2007.

NASYBULIN, E.; WEI, S.; KYMISSIS, I.; LEVON, K. Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution, **Electrochimica Acta** 78 (2012) 638– 643.

NIZAM, F.; KNAAP, W.; STEWART, J.D. Development of fingerprints using electrolysis: a technical report into the development on fingerprints on fired brass cartridge cases, **Journal of Forensic Identification** 62 (2) (2012) 129-142.

OCAMPO, C.; OLIVER, R.; ARMELIN, E.; ALEMA´N, C.; ESTRANY, F. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Steel Electrodes: Properties and Characterization. **Journal of Polymer Research** (2006) 13: 193–200.

PAN, T.J.; ZUO, X.W.; WANG, T.; HU, J.; CHEN, Z.D.; REN, Y.J. Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in próton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources** 302 (2016) 180-188.

PANAH, N. B.; DANAEE, I. Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline bilayer via electrochemical techniques. **Progress in Organic Coatings** 68 (2010) 214–218.

PARK, C. S.; LEE, C.; KWON, O. S. Conducting Polymer Based Nanobiosensors. **Polymers** 249 (8) (2016) doi:10.3390/polym8070249.

PIGANI, L.; HERAS, A.; COLINA, A.; SEEBER, R.; LOPEZ-PALACIOS, J. Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions. **Electrochemistry Communications** 6 (2004) 1192–1198.

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

RAMOS, A.S., VIEIRA, M.T. An efficient strategy to detect latent fingerprints on metallic surfaces, **Forensic Science International** 217 (2012) 196–203.

RASMUSSEN, S. C.; EVENSON, S. J.; MCCAUSLAND, C. B. Fluorescent thiophene-based materials and their outlook for emissive applications. **Chem. Commun.** This journal is © The Royal Society of Chemistry, 2015.

RIBEIRO, A.S.; DA SILVA, A.U.; RIBEIRO, L.M.O.; DA SILVA JR., J.G.; NAVARRO, M.; TONHOLO, J. Electrochemical and morphological characterization of poly[(R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)-α-phenylglycinate] films deposited on ITO electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 580 (2005) 313–319.

RIBEIRO, A. S.; MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. **Electrochemistry**. The Royal Society of Chemistry, V. 13, p. 21–49, 2016.

RINALDI, A. W. **Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos**. 2005. 177 fls. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

RISTOVA, M. M. et al. Refreshing the Aged Latent Fingerprints with Ionizing Radiation Prior to the Cyanoacrylate Fuming Procedure: A Preliminary Study. **Journal of Forensic Sciences**. V. 61, n. 3, 2016.

ROHATGI, R.; SODHI, G.S.; KAPOOR, A.K. Small particle reagent based on crystal violet dye for developing latent fingerprints on non-porous wet surfaces. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2014.08.005>.

ROMERO, M.; DEL VALLE, M. A.; DEL RÍO, R.; DÍAZ, F. R.; ARMIJO, F. Polymers Nucleation and Growth Mechanism: Solubility, a Determining Factor. **International Journal of Electrochemical Science** 7 (2012) 10132 – 10141.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**. V. 92, n. 4, 1992.

RONCALI, J.; BLANCHARD, P.; FRÈRE, P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems, **Journal of Materials Chemistry** 15 (2005) 1589–1610.

ROTH, S e CARROLL, D. **One-Dimensional Metals**. ed. 2. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.

ROZLOSNIK, N. New directions in medical biosensors employing poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) derivative-based electrodes, **Analytical and Bionalytical Chemistry** 395 (2009) 637–645.

SAPSTEAD, R.M.; RYDER, K.S.; FULLARTON, C.; SKODA, M.; DALGLIESH, R.M.; WATKINS, E.B.; BEEBEE, C.; BARKER, R.; GLIDLED, A.; HILLMAN, A.R. Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. **The Royal Society of Chemistry**. V. 164, p. 391–410, 2013.

_____. R.M.; CORDEN, N.; HILLMAN, A. R. Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel. **Electrochimica Acta**. V. 162, p. 119–128, 2015.

SCHREBLER, R.; GREZ P.; CURY, P.; VEAS, C.; MERINO, M.; GÓMEZ, H.; CÓRDOVA, R.; DEL VALLE, M.A. Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene) Part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in Dichloromethane. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 430 (1997) 77-90.

SEARS, V.G., BLEAY, S.M., BANDEY, H.L. & BOWMAN, V.J. "A Methodology for Fingerprint Research". **Science and Justice**. 52 (3) (2012) 145-160.

SEKI, Y.; TAKAHASHI, M.; TAKASHIRI, M. Effects of different electrolytes and film thicknesses on structural and thermoelectric properties of electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. **RSC Advances** (9) (2019) 15957–15965.

SODHI, G. S.; KAUR, J. Powder method for detecting latent fingerprint: a review, **Forensic Science International** 120 (2001) 172-176.

SKOTHEIM, A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

STEJSKAL, J. BOBER, P.; TRCHOVÁ, M.; NUZHNYI, D.; BOVTUN, V.; SAVINOV, M.; PETZELT, J.; PROKEŠ, J. Interfaced conducting polymers. **Synthetic Metals** 224 (2017) 109–115.

SUN, N.; MENG, S.; ZHOU, Z.; YAO, J.; DU, Y.; WANG, D.; ZHAO, X.; ZHOU, H.; CHEN, C. High-contrast electrochromic and electrofluorescent dual-switching materials based on 2-diphenylamine-(9,9-diphenylfluorene)-functionalized semi-aromatic polymers, **RSC Advances** 6 (2016) 66288-66296

TAKAMIZU, K.; NOMURA, K. Synthesis of oligo(thiophene)-coated star-shaped ROMP polymers: unique emission properties by the precise integration of functionality, **Journal of the American Chemical Society** 134 (2012) 7892-7895.

TEZCAN, C. **Electrochemical copolymerization of edot and n-phenylsulfonyl pyrrole: morphologic, spectroscopic, electrochemical characterizations**. 2010. 92 fls. Dissertação (Mestrado) - İstanbul Technical University, İstanbul, 2010.

TSEKOURAS, G.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Effect of growth conditions on the photovoltaic efficiency of poly(terthiophene) based photoelectrochemical cells. **Electrochimica Acta**. 50 (2005) 3224–3230.

TSEKOURAS, G.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Photovoltaic properties of poly(terthiophene) doped with light-harvesting dyes and photocurrent generation mechanism. **Synthetic Metals**. V. 157, p. 441–447, 2007.

WANG, L.; ZHANG, G.; PEI, M.; HU, L.; LI, E.; LI, H. A Novel Water-Soluble Polythiophene Derivatives Based Fluorescence “Turn-On” Method for Protein Determination. **Journal Applied Polymer Science** (2013) DOI: 10.1002/APP.39166.

WANG, H-J.; CHEN, C-P.; JENG, R-J. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review. **Materials** (7) (2014) 2411-2439.

WANG, Z.; YAO, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; DING, W.; LIU, Z.; XU, J.; WEN, Y. Highly Water-Stable PEDOT:PSS Composite Electrode Decorated with Polyvinylpyrrolidone and Carbon Nanotubes for Sensitive Detection of Eugenol. **International Journal of Electrochemical Science** 10 (2015) 6997 – 7012.

WANG et al. Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences. **Advanced Functional Materials**. V. 27, n. 1, 2017.

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, **Journal Forensic Science** 53 (5) (2008) 1138-1144.

WEI, Q.; MUKAIDA, M.; KIRIHARA, K.; NAITOH, Y.; ISHIDA, T. Recent Progress on PEDOT-Based Thermoelectric Materials. **Materials** (8) (2015) 732-750.

WEYERMANN, C.; ROUX, C.; CHAMPOD, C. Initial Results on the Composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GCMS Analysis. **Journal of Forensic Sciences**. V. 56, n. 1, p. 102-108, 2011.

WEYERMANN, C.; RIBAUUX, O. Situating forensic traces in time, **Science and Justice** 52 (2012) 68–75.

WIGHTMAN, G.; EMERY, F.; AUSTIN, C.; ANDERSSON, I.; HARCUS, L.; ARJU, G.; STEVEN, C. The interaction of fingermark deposits on metal surfaces and potential ways for visualization, **Forensic Science International** 249 (2015) 241–254.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, N. Latent fingermark visualisation using a scanning Kelvin probe, **Forensic Science International** 167 (2007) 102-109.

XU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, D.; TANG, Y.; CANG, H. Electrosynthesis of PANi/PPy coatings doped by phosphotungstate on mild steel and their corrosion resistances. **Progress in Organic Coatings** 88 (2015) 84–91.

XU, J.; ZHANG, Z.; ZHENG, X.; BOND, J.W. A modified electrostatic adsorption apparatus for latent fingerprint development on unfired cartridge cases, **Journal of Forensic Sciences** 62 (3) (2017) 776-781.

YAMASHITA B.; FRENCH M. **The fingerprint sourcebook**. U.S. Department of Justice. Office of Justice Programs National Institute of Justice. Washington, 2011.

YU, Z.; LI, C.; ABBITT, D.; THOMAS, J. Flexible, sandwich-like Ag-nanowire/PEDOT:PSSnanopillar/MnO₂ high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A** (2) (2014) 10923–10929.

ZHANG, M.; GIRAULT, H. H. SECM for imaging and detection of latent fingerprints, **The Royal Society of Chemistry**. 134 (2009) 25–30.

ZHANG, H.; XU, J.; WEN, Y.; WANG, Z.; ZHANG, J.; DING, W. Conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) film electrode with superior long-term electrode stability in water and synergistically enhanced electrocatalytic ability for application in electrochemical sensors. **Synthetic Metals** 204 (2015) 39–47.

ZHANG, Y.; ZHANG, M.; WEI, Q.; GAO, Y.; GUO, L.; ZHANG, X. Latent Fingermarks Enhancement in Deep Eutectic Solvent by Co-electrodepositing Silver and Copper Particles on Metallic Substrates. **Electrochimica Acta** (2016)
<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2016.05.200>.

ZHAO, S.; WU, M.; ZHAO, F.; ZENG, B. Electrochemical preparation of polyaniline–polypyrrole solid-phase microextraction coating and its application in the GC determination of several esters. **Talanta** 117(2013)146–151.

ZHAO, D.; MA, H.; XIAO, X. The Recognition of Sweat Latent Fingerprints with Green-Emitting Carbon Dots. **Nanomaterials** (612) (8) (2018)
doi:10.3390/nano8080612.

ZHENG, W.; RAZAL, J.M.; SPINKS, G.M.; TRUONG, V.-T.; WHITTEN, P.G.; WALLACE, G.G. The role of unbound oligomers in the nucleation and growth of electrodeposited polypyrrole and method for preparing high strength, high conductivity films, **Langmuir** 28 (2012) 10891-10897.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, UK, 2007.