

Síntese e Caracterização de Material Híbrido Luminescente à Base de Sílica para Revelação de Impressões Digitais Latentes

Ana C. B. Freitas & Cristiano M. Barrado

As impressões digitais são os vestígios mais frágeis encontrados em locais de crime e requerem um aprimoramento da visibilidade. Com isso, a revelação de impressões digitais latentes requer materiais que possibilitem um salto na qualidade, fornecendo alta eficiência e contraste. Desta forma, este trabalho reporta a síntese de um híbrido orgânico-inorgânico com propriedades luminescentes intensas capazes de revelar impressões latentes que assegurem a qualidade necessária para posterior identificação através dos pontos característicos. Os resultados demonstram que devido à alta emissão fotoluminescente do material sintetizado, foi possível obter a visualização de cristas bem definidas, levando a identificação técnica de vários pontos característicos.

Palavras Chave: *impressões digitais latentes; luminescência; materiais híbridos.*

The fingerprints are the most fragile vestiges found at crime scenes and require a visibility improvement. Thus, latent fingerprint development requires materials that enable a leap in quality, providing high efficiency and contrast. Furthermore, this work reports the synthesis of an organic-inorganic hybrid with intense luminescent properties capable of enhanced latent impressions that ensure the necessary quality for further identification through the minutiae. The results demonstrate that due to the high photoluminescent emission of the synthesized material it was possible to obtain well defined ridges visualization, leading to the technical identification of several minutiae.

Keywords: *latent fingerprints; luminescence; hybrid materials.*

Introdução

A impressão digital atua como uma ferramenta poderosa para identificar pessoas, porque os padrões de cada impressão são compostos de sulcos (depressões entre as cristas), cristas papilares (relevos dérmicos) e poros que fornecem informações únicas e imutáveis do doador^{1, 2}. As impressões digitais se enquadram em três categorias, como impressões plásticas, visíveis e latentes. Impressões plásticas resultam do contato do dedo com substâncias semissólidas como argila, cera, manteiga, etc. Visível são aquelas que não requerem aprimoramentos adicionais para serem visualizadas, enquanto impressões digitais latentes são invisíveis e requer o uso de alguma técnica para visualização e identificação³.

Dentre as técnicas usuais para revelação, existem algumas superfícies em que nenhum dos métodos é adequado, pois essas superfícies não favorecem a revelação por apresentarem baixa aderência e também pela cor e/ou o reflexo do fundo, comprometendo a visibilidade e consequentemente a identificação papiloscópica^{4, 5}.

Atualmente, a abordagem usual para a detecção de impressões digitais latente são os pós reveladores. O princípio baseia-se em razão da aderência mecânica entre as partículas do pó e os diversos compostos presentes na impressão digital latente⁵. Existem três diferentes tipos de pós reveladores, são eles: regular, metálico e luminescente. O pó de impressão digital regular consiste em um material polimérico resinoso e um corante, mas é difícil desenvolver uma impressão digital latente em uma superfície porosa. O método de revelação utilizando pó metálico está associado ao problema de alta toxicidade, porque alguns destes usam substâncias químicas que são tóxicas ou que apresentam alguma espécie de risco à saúde do profissional da área. Para superar essas desvantagens, materiais luminescentes atóxicos são altamente desejáveis como uma solução de visualização de impressão digital latente^{1, 3, 5}.

Materiais luminescentes são considerados substâncias que emitem luz quando excitadas por algum tipo de energia externa. A luz emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas também podem

ser observadas em outras regiões espectrais como do ultravioleta e do infravermelho.⁶

Neste contexto, os materiais híbridos luminescentes vêm sendo objeto de estudo nas comunidades científicas, devido suas características e propriedades únicas. De acordo com Kickelbick, o termo híbrido é definido por materiais formados pela combinação em escala molecular de dois componentes, geralmente, um desses compostos é inorgânico e outro de natureza orgânica. Vários materiais podem ser incluídos nesta classe devido à amplitude das definições dadas, que se estende desde materiais amorfos preparados por meio do método sol-gel até polímeros de coordenação com alto nível de organização e cristalinidade.⁷

Os íons de terras raras, por sua vez, são capazes de formar complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes heterocíclicos, que exibem excelentes propriedades luminescentes atribuídas ao “efeito de antena”. Este termo denota a absorção da radiação ultravioleta pelos ligantes, a transferência de energia do estado excitado do ligante para o íon lantanídeo e a emissão da radiação na região visível característica de cada íon.⁸ Os íons lantanídeos isolados possuem pequena absorvidade molar (ϵ), por este motivo, são coordenados a ligantes orgânicos que, por possuírem maiores valores de ϵ , atuam como sensibilizadores (também chamados de “antenas”), aumentando assim a eficiência da luminescência.⁹

Visando ao aprimoramento constante do serviço prestado pelas perícias, o presente estudo teve como propósito investigar a propriedade luminescente do material híbrido orgânico-inorgânico sintetizado, bem como avaliar sua capacidade de revelar impressões digitais latentes.

Metodologia

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HÍBRIDO $\text{Eu}^{3+}/\text{Bipy}/\text{SiO}_2$ (EBS)

Neste trabalho, o sistema híbrido EBS foi sintetizado pelo método de sol-gel. O método baseia-se na produção de materiais sólidos a partir de reações de hidrólise e condensação, o qual envolve a conversão de pequenas

moléculas (precursores) em uma solução coloidal (sol) e, posterior, em uma rede tridimensional (gel).¹⁰

Para a síntese do EBS, o ligante bipyridina (bipy) juntamente ao $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em metanol, seguindo a relação estequiométrica de 4:1 mmol respectivamente, com temperatura reacional variando entre 30 e 45°C sob agitação constante. Após a dissolução total destas espécies, adicionou-se o tetraetoxisilano (TEOS) à solução. A solução obtida foi mantida em repouso, à temperatura ambiente, para completa evaporação do solvente. Após 10 dias, foi obtido o sólido. Este sólido foi macerado com um almofariz de ágata com auxílio de um pistilo até a obtenção de um pó fino e armazenado à temperatura ambiente.

O material foi caracterizado espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, por meio da técnica de pastilha utilizando como solvente o KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} .

As medidas de emissão fotoluminescente (FL) foram realizadas, utilizando-se o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As fotomicrografias foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca Jeol, modelo JSM-6610, equipado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS).

PRODUÇÃO E REVELAÇÃO DAS IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Foram utilizadas 3 superfícies distintas para deposição das impressões digitais, sendo elas vidro, metal e uma placa de fibra de madeira de média densidade (MDF). As amostras foram produzidas por um único indivíduo, sendo

que este estava exercendo atividades habituais, não tendo realizado nenhum tipo de tratamento prévio das mãos para a produção das impressões. A produção das amostras se deu após a concordância do indivíduo e foi formalizada através da assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, conforme aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal de Goiás sob o número de parecer 1.474.057 (CAAE 52994316.0.0000.5083)

O indivíduo foi instruído a utilizar o polegar da mão direita para as análises, tendo sido solicitado a ele que tocasse as superfícies com uma pressão leve e constante por 5 segundos. As impressões latentes foram reveladas logo após a deposição. As impressões digitais latentes foram visualizadas sob a lâmpada UV com comprimento de onda de 254 nm e as imagens foram obtidas utilizando uma câmera Canon EOS 60D com uma lente EF-S 60mm f/2.8 Macro USM.

Resultados e Discussão

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como ferramenta com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da rede de sílica e do ligante. Os espectros experimentais do híbrido EBS, ligante Bipy e TEOS são demonstrados respectivamente na Figura 1.

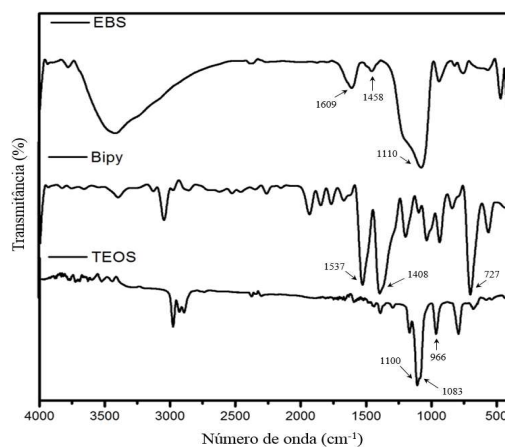


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho do material híbrido EBS, ligante Bipy e TEOS.

A análise do espectro vibracional na região do infravermelho para as partículas de sílica apresenta bandas características aos modos vibracionais relacionados às ligações presentes na sílica. Os principais modos de vibração observados foram em torno de 1100 e 1083 cm^{-1} relativo ao estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si e Si–O. O pico de absorção próximo a 966 cm^{-1} é característico do estiramento da espécie Si–OH.^{11,12}

A banda com média intensidade em torno de 1100 cm^{-1} presente no espectro do híbrido EBS, evidencia a formação de uma rede inorgânica com o grupo siloxano, característico da ligação Si–O–Si.

Para o ligante livre Bipy são observadas na região de 1537-1408 cm^{-1} duas bandas de média intensidade, relativas aos estiramentos das ligações C–N, C–C, respectivamente. A banda em aproximadamente 727 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação angular fora do plano C–H.¹³⁻¹⁵ No material híbrido, observa-se que a frequência de vibração dos grupos C–N e C–C é deslocada de 1537 cm^{-1} para 1609 cm^{-1} e de 1408 cm^{-1} para 1458 cm^{-1} , esse comportamento é atribuído à coordenação do ligante ao centro metálico.

O espectro de emissão do híbrido contendo o íon Eu^{3+} (Figura 2) apresenta bandas oriundas das transições intraconfiguracionais, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (581 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (653 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (701 nm), sendo a de maior intensidade, a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, com forte emissão na região do vermelho no espectro eletromagnético. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ tem uma intensidade considerável e apresenta apenas um pico, que é consistente com um único sítio a ser ocupado pelo íon Eu^{3+} .¹⁶

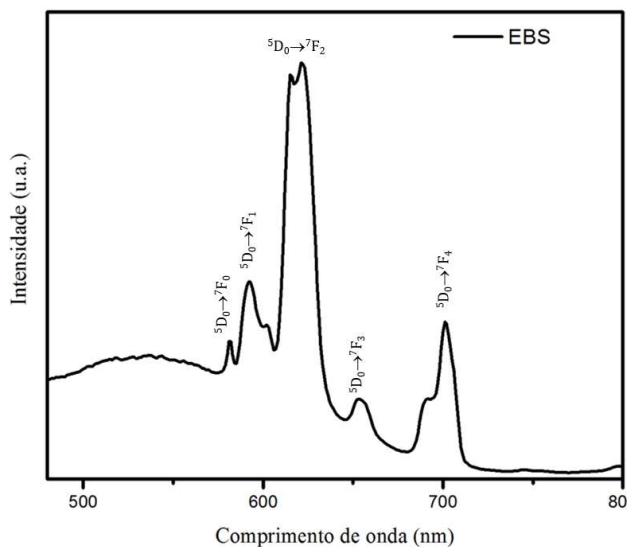


Figura 2. Espectros de emissão do material híbrido EBS.

A Figura 3 apresenta uma sequência de imagens contendo uma impressão digital revelada com o material EBS e fotografada com o uso de câmera manual, além de ampliação obtida através de um microscópio óptico.

Pelos resultados obtidos, é possível perceber cristas bem visíveis, e contraste nítido entre sulcos e cristas, demonstrando que o material funcionou de modo efetivo para revelar impressões latentes, aderindo somente onde se têm componentes de secreções das impressões latentes.

A figura 4 apresenta as imagens obtidas pelo MEV para avaliar a morfologia e o gráfico de EDS a fim de verificar a composição elementar da amostra.

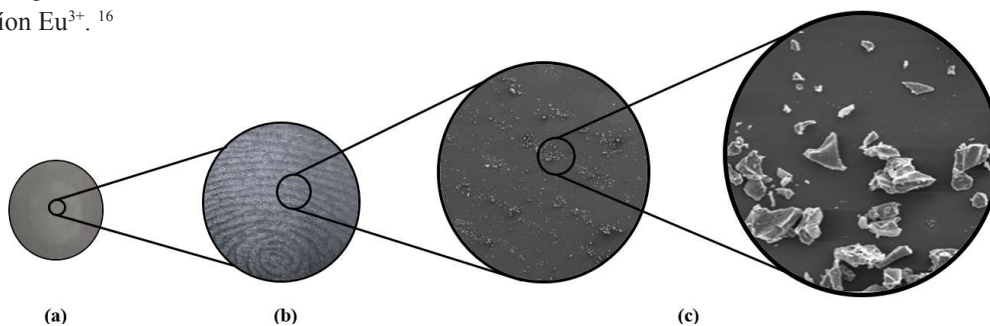


Figura 3. Imagem de impressão digital latente revelada com o material híbrido EBS sobre superfície metálica: (a) fotografia digital, (b) aumento de 10x no estereomicroscópio e (c) micrografias obtidas por MEV.

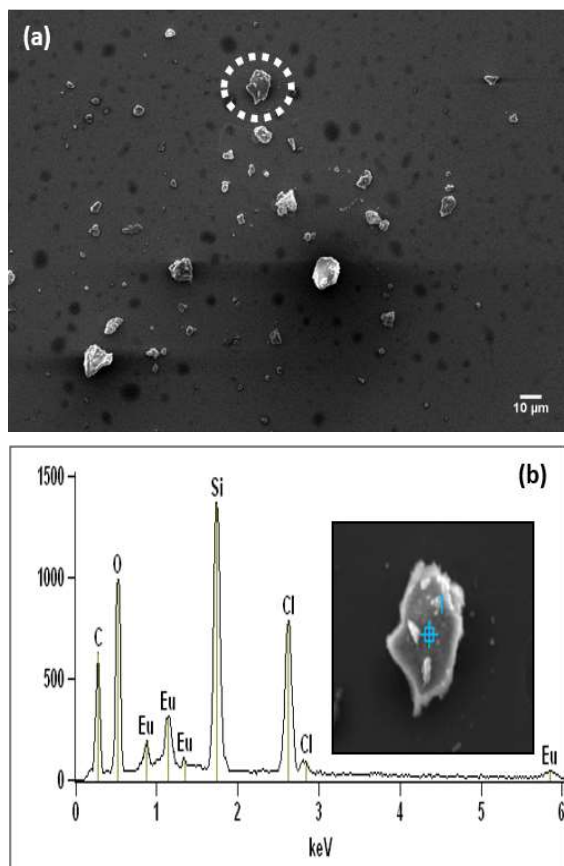


Figura 4. Micrografia obtidas por MEV do material híbrido EBS sua respectiva análise por EDS.

Pela micrografia, observam-se partículas com pouca formação de aglomerados e tamanhos irregulares entre 2, 5 e 10 μm. A análise química feita via Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi realizada focalizando na área demarcada da imagem, a qual mostra maior intensidade do pico referente ao átomo de silício, o qual é parte majoritária da composição precursora utilizada na síntese, bem como picos referentes ao elemento európio e cloro. É importante salientar que o pico correspondente ao elemento carbono, refere-se à fita suporte utilizada nos ensaios.

As impressões digitais latentes produzidas foram reveladas logo após sua deposição e se encontram dispostas na figura 5.

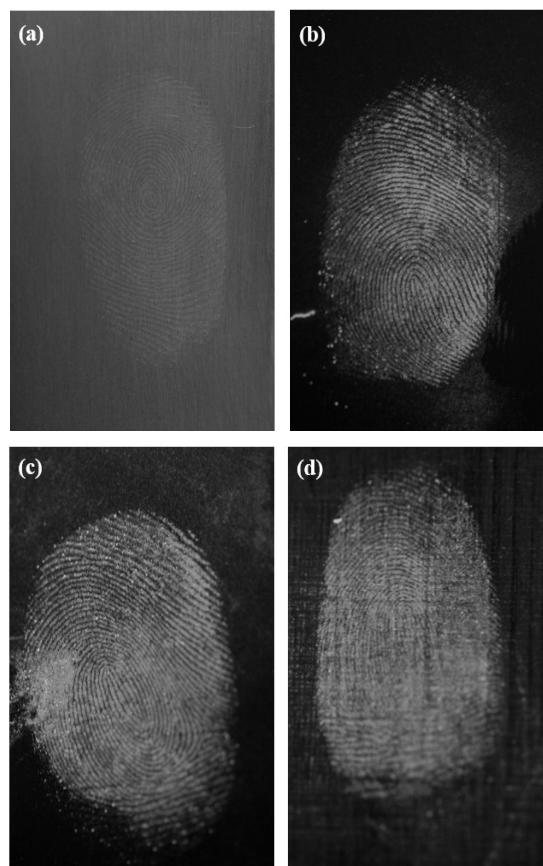


Figura 5. Fotografias das impressões latentes reveladas com o híbrido EBS, (a) na ausência de luz UV, sob luz UV de 254 nm nas superfícies: (b) metal, (c) vidro e (d) MDF.

Os resultados obtidos demonstraram que o híbrido se mostrou bastante eficiente na revelação de impressões latentes, uma vez que os conjuntos de gotículas adsorveram o pó, e sob excitação com luz UV, é possível a visualização de um contraste nítido entre o fundo e as cristas das impressões, além da intensa coloração vermelha emitida pelo íon Eu^{3+} .

Contudo, fica evidente que em virtude das diferentes superfícies houve uma redução dessa nitidez, havendo alguns fragmentos onde as cristas são pouco visíveis, como é percebido na superfície de MDF, que apresenta irregularidades e ranhuras em sua superfície que faz com que

ocorra uma deposição irregular das secreções contidas nas impressões latentes, resultando em uma baixa visibilidade, apesar disso, ainda foi possível verificar certo contraste entre cristas e sulcos presentes na impressão. Todavia, não se pode descartar a possibilidade de que o tempo necessário para que as glândulas sudoríparas e sebáceas reponham a secreção perdida a cada toque não tenha sido suficiente, uma vez que o estudo visou simular o toque comumente realizado quando exercemos atividades diárias.

Após a revelação das impressões latentes com o material híbrido, o próximo passo consiste na realização de um criterioso exame dessas, denominado confronto, e consiste na comparação das impressões reveladas com os padrões existentes. As amostras então reveladas com o híbrido nas diferentes superfícies, foram submetidas ao confronto datiloscópico que consiste na análise tanto da qualidade da impressão quanto na suficiência de pontos característicos^{5, 17}, como pode ser observado na Figura 6.

Para que uma impressão digital seja aceitável para identificação, não é necessário que ela represente um todo, apenas o fragmento que for reproduzido deve apresentar um número suficiente de pontos característicos (minúcias). Anteriormente, considerava-se o número mínimo de 12 ou mais pontos característicos, no entanto, a doutrina forense

tem aceitado que não existe um limiar rígido entre o que é considerado suficiente e o que é considerado insuficiente para identificar ou excluir.¹⁷ Desta forma, entende-se que cabe ao perito determinar, com base em análises quantitativa e qualitativa, se a impressão analisada apresenta informações suficientes para se chegar à individualização.⁵

Com isso, constata-se, pelas imagens, que foi possível identificar nitidamente mais de 12 pontos característicos em cada impressão, desta forma as impressões analisadas apresentam as informações necessárias para identificação forense.

Conclusões

Os resultados demonstram que a metodologia utilizada na obtenção do material híbrido mostrou-se eficaz, visto que podem-se obter imagens nítidas das impressões reveladas, evidenciando a alta capacidade de adesão do material em diferentes superfícies.

Neste intuito, o material sintetizado apresentou elevada intensidade de emissão fotoluminescente, permitindo a sua observação a olho nu. Esses resultados corroboram que o uso de materiais luminescentes na revelação de impressões latentes pode resultar em imagens bem definidas e com um alto contraste, baixa interferência de fundo, além de

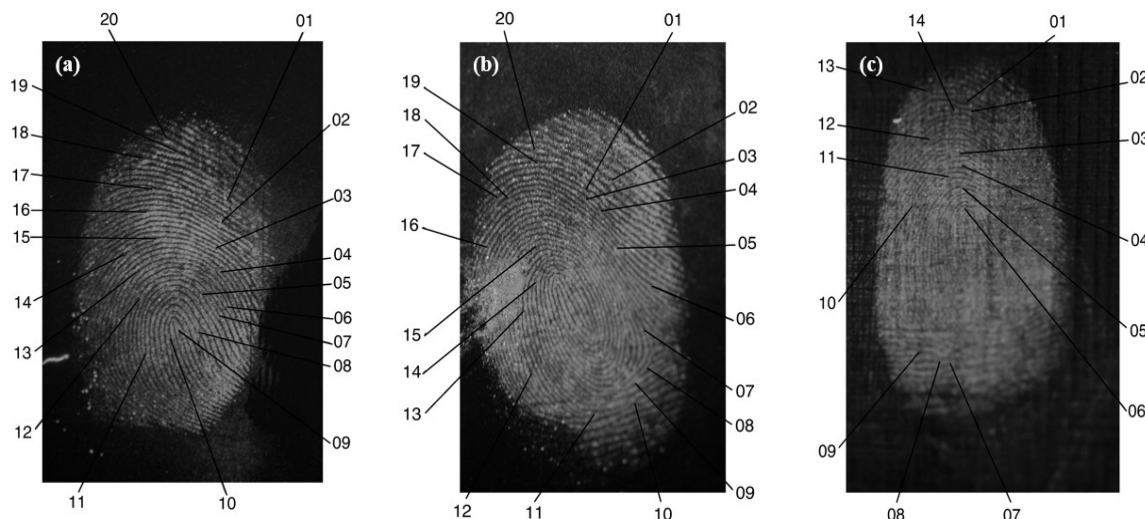


Figura 6. Descrição dos pontos característicos após revelação com o híbrido EBS nas superfícies: (a) Metal e (b) Vidro e (c) MDF

apresentar qualidade suficiente para identificação de pontos característicos para fins de individualização humana.

Desta forma, os materiais contendo íons terras raras demonstram ser candidatos promissores para possíveis aplicações em ciências forenses.

Referências

1. Park, J. Y.; Park, S. J.; Kwak, M.; Yang, H. K.; *Journal of Luminescence*, **2018**, *201*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.012>.
2. Sodhi, G. S.; Kaur, J.; *Forensic Science International*, **2001**, *120*, 172. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00465-5](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00465-5).
3. Wang, M.; Li, M.; Yu, A.; Wu, J.; Mao, C.; *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*, 28110. [10.1021/acsami.5b09320](https://doi.org/10.1021/acsami.5b09320).
4. Popa, G.; Potorac, R.; Preda, N.; *Rom. J. Leg. Med.*, **2010**, *18*, 149.
5. Tocchetto, D.; FIGINI, A. R. L., *Datilosopia e revelação de impressões digitais*, Campinas, SP: Millennium Editora. **2012**.
6. Blasse, G.; Grabmaier, B., *Luminescent materials*: Springer-Verlag Berlin. **1994**.
7. Kikelbick, G., *Introduction to Hybrid Materials in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; Kikelbick, G.; Ed. Wiley: Weinheim, **2007**, cap. 1
8. Bucella, S.; Riello, P.; Scremin, B. F.; Calvelli, P.; Polloni, R.; Speghini, A.; Bettinelli, M.; Benedetti, A.; *Optical Materials*, **2004**, *27*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.05.001>.
9. Handl, H. L.; Gillies, R. J.; *Life Sciences*, **2005**, *77*, 361. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2005.01.009>.
10. Muresan, L. M., *Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants in Intelligent Coatings for Corrosion Control*; Tiwari, A.; Rawlins, J.; Hihara, L. H.; eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, **2015**, cap. 17
11. Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Motozuka, S.; Xu, Z.; Minami, F.; Tanaka, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *363*, 456. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.066>.
12. Li, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Li, H.; Wang, X.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **2019**, *382*, 111917. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111917>.
13. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*: Wiley Online Library. **1986**.
14. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., *Introdução à espectroscopia*: Cengage Learning. **2010**.
15. Ramirez-Rave, S.; Rodríguez, A. A. R.; Oros-Ruiz, S.; García-Mendoza, C.; Vengoechea, F. A.; Gómez, R.; *Catalysis Today*, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.023>.
16. Chen, X.-F.; Zhu, X.-H.; Xu, Y.-H.; Raj, S. S. S.; Öztürk, S.; Fun, H.-K.; Ma, J.; You, X.-Z.; *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2919.
17. Ray, E.; Dechant, P.; *J. Forensic Identif.*, **2013**, *63*, 675.

Ana C. B. Freitas & Cristiano M. Barrado

¹ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas - PPGCET, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP: 75704-020, Catalão – GO.

² Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química - UEAQ, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP: 75704-020, Catalão – GO.

*E-mail: carolinaboacina@gmail.com

