



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

MARIANA GOMES TAVARES

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE METÁLICA
A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DO POLIPIRROL DOPADO COM
ALARANJADO DE METILA E ÍNDIGO CARMIM**

Maceió

2023

MARIANA GOMES TAVARES

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE METÁLICA
A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DO POLIPIRROL DOPADO COM
ALARANJADO DE METILA E ÍNDIGO CARMIM**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em cumprimento das exigências para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió

2023

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

T231r Tavares, Mariana Gomes.

Revelação de impressão digital latente em superfície metálica a partir da eletrodeposição do polipirrol dopado com alaranjado de metila e índigo carmim / Mariana Gomes Tavares. – 2023.

56 f. : il color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 52-56.

1. Polímeros condutores. 2. Impressões digitais. 3. Metais - Superfícies. 4. Alaranjado de metila. 5. Índigo carmim. I. Título.

CDU: 66.095.26



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

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



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda **Mariana Gomes Tavares** intitulada: “**REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE EM SUPERFÍCIE METÁLICA A PARTIR DA ELETRODEPOSIÇÃO DO POLIPIRROL DOPADO COM ALARANJADO DE METILA E ÍNDIGO CARMIM**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de julho de 2023, às 13h, por meio de *videoconferência*.

Maceió, 27 de julho de 2023.

Comissão Examinadora:

Dr. JOHNNATAN DUARTE DE FREITAS, IFAL
Examinador Externo

Dr. JÚLIO COSME SANTOS DA SILVA, UFAL
Examinador Interno

Dra. ADRIANA SANTOS RIBEIRO, UFAL
Presidente

Dedico este trabalho a minha família!

Em especial a minha avó Maria Margarida

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo seu amor e cuidado, por ter me sustentado até aqui e renovado as minhas forças a cada dia. Obrigada meu Deus, pela tua infinita bondade em minha vida.

A Minha mãe Givanilda, com seu exemplo de força e otimismo, é uma inspiração para todos ao seu redor. Sem você, nada seria possível.

A minha querida irmã Marcela, que esteve ao meu lado com todo apoio e incentivo. Você foi essencial nessa conquista, obrigada pelo amor e cuidado dedicado não só a mim, mas também a nossa Eloá.

A minha irmã Vitória, pelo apoio e motivação.

Ao amor da minha vida, minha filha Eloá! A pessoinha que mais me motiva a ser minha melhor versão, sempre. Obrigada por existir, por cada abraço que faz meu coração transbordar de amor e por todas as madrugadas que ficou “estudando” com a mamãe, até pegar no sono, me sinto abençoada por ter a oportunidade de ser sua mãe e compartilhar essa jornada ao seu lado. É tudo por você, filha!

A minha Orientadora prof^a Adriana Ribeiro, por todo auxílio, competência e disposição em ajudar.

A Jeane Melo, minha sincera gratidão pela paciência e apoio incansável ao longo desses dois anos. Obrigada pelas inúmeras contribuições valiosas para a elaboração deste trabalho; sem dúvida, sua presença foi fundamental para o fechamento desse ciclo.

A todos os membros do Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses da UFAL – LEPFor UFAL pelo apoio durante a elaboração deste trabalho, o meu sincero agradecimento. Especialmente Eleine Batinga, cujo companheirismo não se limitou apenas à pesquisa, mas também durante as disciplinas.

A Juliana Gaspar, pela paciência e compreensão durante a reta final desse trabalho. Por me permitir alternar entre qualidade da água e impressão digital, em todos os momentos que precisei.

Aos meus estimados colegas de trabalho, com os quais compartilho os meus dias. Sou grata por todo apoio e por serem a fonte de alegria nos momentos em que o desânimo ameaça tomar conta. Quero expressar minha gratidão, em particular à Vivian, Pedro, Rafael, Juliano, Emerson, Alan, Meyrienne, Anderson e Edileuza.

Agradeço a Ana e Izabel pelas vezes em que estiveram de coração aberto para cuidar de Eloá, especialmente nessa reta final, permitindo-me concluir o trabalho.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para o encerramento desse ciclo.

Muito Obrigada!

Àquele que é capaz de fazer infinitamente mais do que tudo o que pedimos ou pensamos, de acordo com o seu poder que atua em nós.

Efésios 3:20

RESUMO

Os peritos criminais buscam através das representações de impressões digitais (palmares e plantares) encontradas em uma cena do crime auxiliar a justiça na elucidação de casos. Este estudo apresenta uma nova abordagem para lidar com o desafio de detectar impressões digitais latentes em superfícies metálicas. A proposta consiste na utilização da técnica de eletrodeposição de polímeros conjugados como metodologia central. O polipirrol dopado com os corantes alaranjado de metila e índigo carmim foi utilizado para revelar impressões digitais em superfície de aço inoxidável. Nesse método, aproveita-se o depósito sebáceo natural das impressões digitais, que atua como uma máscara de isolamento. Isso permite que os processos eletroquímicos de deposição sejam direcionados apenas para as áreas livres de gordura na superfície metálica, ou seja, nas regiões entre as cristas do resíduo das impressões digitais. O polipirrol foi eletrodepositado por oxidação do monômero em solução de corantes/H₂O por meio dos métodos potenciodinâmicos, galvanostático e potenciostático. Os resultados mostram que filmes de polipirrol dopado com AM e IC, que foram revelados via cronoamperometria, mostraram um excelente contraste entre a impressão digital e a placa de aço. No entanto, durante a análise do envelhecimento da impressão digital, observou-se que houve falhas na deposição do polímero em grande parte da impressão digital. O método cronopotenciométrico demonstrou uma eficiência superior. As impressões digitais reveladas não exibiram falhas na deposição do polímero, mesmo após 30 dias de envelhecimento. Esse método foi classificado como eficiente e reprodutível. A qualidade da impressão digital revelada foi avaliada pela escala Uk home office, com 74% e 90% de impressões com grau 3 e 4 (forte e muito forte) pelo método cronoamperometria e cronopotenciometria, respectivamente.

Palavras-chaves: Polímeros condutores, impressões digitais, superfície metálica, alaranjado de metila, índigo carmim.

ABSTRACT

Forensic experts seek through representations of fingerprints (palm and sole) found at a crime scene to help justice in the elucidation of cases. This study presents a new approach to deal with the challenge of detecting latent fingerprints on metallic surfaces. The proposal consists of using the technique of electrodeposition of conjugated polymers as a central methodology. Polypyrrole doped with methyl orange and indigo carmine dyes was used to reveal fingerprints on a stainless steel surface. In this method, the natural sebaceous deposit of fingerprints is used, which acts as an isolation mask. This allows the electrochemical deposition processes to be directed only to the grease-free areas on the metallic surface, that is, in the regions between the ridges of the fingerprint residue. Polypyrrole was electrodeposited by oxidizing the monomer in a dye/H₂O solution using potentiodynamic, galvanostatic and potentiostatic methods. The results show that AM and IC doped polypyrrole films, which were developed via chronoamperometry, showed excellent contrast between the fingerprint and the steel plate. However, during the fingerprint aging analysis, it was observed that there were failures in the polymer deposition in a large part of the fingerprint. The chronopotentiometric method demonstrated superior efficiency. The developed fingerprints did not show flaws in the polymer deposition, even after 30 days of aging. This method was classified as efficient and reproducible. The quality of the developed fingerprint was evaluated using scale uk home office, with 74% and 90% of impressions graded 3 and 4 (strong and very strong) using the chronoamperometry and chronopotentiometry methods, respectively.

Keywords: Conductive polymers, fingerprints, metallic surface, methyl orange, indigo carmine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Impressão digital ampliada.....	15
Figura 2- Sistema de linhas de uma impressão digital.	16
Figura 3- Sistema de identificação de Vucetich.....	17
Figura 4- Revelação de impressão digital latente utilizando a técnica do pó.	19
Figura 5- Revelação da impressão digital pela técnica de vapores de iodo.	20
Figura 6- Impressão digital revelada pela ninidrina.	21
Figura 7- Mecanismo de reação da ninidrina com um aminoácido para a formação da coloração púrpura.	21
Figura 8- Esquema do método eletroquímico utilizado para revelar impressão digital latente a) superfície metálica com a impressão digital; b) processo de polimerização; d e e) deposição do polímero; f) impressão digital revelada.	23
Figura 9- Estrutura química dos principais polímeros conjugados e sua condutividade.	24
Figura 10- Polipirrol e suas aplicações.....	25
Figura 11- Mecanismo envolvido na polimerização eletroquímica.	26
Figura 12- Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor polaron e bipolaron.....	27
Figura 13- Diagrama de energia eletrônico do polipirrol.....	27
Figura 14 - Estrutura do corante Alaranjado de Metila.	29
Figura 15- Estrutura do corante Índigo Carmim.....	30
Figura 16- Esquema simplificado do sistema eletroquímico.....	33
Figura 17- Substrato metálico utilizado nas análises.....	34
Figura 18- Soluções usadas para eletrodeposição.....	35
Figura 19- Comportamento eletroquímico da eletrodeposição do PPy sobre aço inoxidável em solução aquosa de a) AM 0,005 mol/L b) IC 0,005 mol/L, utilizando os métodos PND ($v = 0,2$ v/s) $0,0 \leq E \leq 1,2$ V submetido a 2 ciclos, GST ($i = 0,004$ A) e PST (1,0 V).....	36
Figura 20- Impressões digitais reveladas por eletrodeposição do PPy a) índigo carmim b) alaranjado de metila.	37
Figura 21- Imagem da impressão digital revelada utilizando PPy dopado com corantes orgânicos 1) Alaranjado de metila 2) Índigo Carmim.	39

Figura 22- Representação esquemática da espessura ideal do filme polimérico na revelação eletroquímica.	39
Figura 23- Cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição do polipirrol sobre aço inoxidável: dopado com alaranjado de metila (a), dopado com índigo carmim (b).	40
Figura 24- Impressão digital sobre placa de aço inoxidável a) Impressão digital latente logo após a aplicação no substrato b) Impressão digital latente com 30 dias.	41
Figura 25- Impressões digitais reveladas com PPy e Alaranjado de metila E = 1,0 V AM 170s.	42
Figura 26- Impressões digitais reveladas com PPy e Índigo Carmim E = 1,0 V 300s.	42
Figura 27- Comparação dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição do PPy sobre aço inoxidável: dopado com alaranjado de metila (a), dopado com índigo carmim (b).	43
Figura 28- Imagens das revelações via cronopotenciometria a) Alaranjado de metila b) Índigo carmim.	44
Figura 29- Imagem dos filmes obtidos por cronopotenciometria do PPy dopado com alaranjado de metila; i = 0,0015 A, 0, 7 e 15 dias (60s), 30 dias (80s).	45
Figura 30- Imagem dos filmes obtidos por cronopotenciometria do PPy dopado com índigo carmim; i = 0,005 A, 0, 7 e 15 dias (60s), 30 dias (120s).	45
Figura 31- Cronopotenciograma das deposições do polipirrol dopado com corantes orgânicos a) Alaranjado de metila b) Índigo Carmim.	46
Figura 32- Impressão digital revelada através da eletrodeposição do PPy em LiClO ₄ dopado com a) alaranjado de metila b) índigo carmim.	47
Figura 33- Cronopotenciogramas obtidos durante a revelação da ID utilizando LiClO ₄ e corantes orgânicos a) alaranjado de metila b) índigo carmim.	47
Figura 34- Resumo dos resultados alcançados na revelação da impressão digital latente, do polipirrol dopado com corantes orgânicos e polipirrol em LiClO ₄ + corantes orgânicos.	48
Figura 35- Imagens avaliadas com nota 4 na escala Uk home office.	50

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Interação entre a cadeia de polipirrol e a molécula de alaranjado de metila.....	29
Esquema 2 - Interação entre a molécula de IC e as cadeias de polipirrol.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros eletroquímicos utilizados na deposição potencioestática (PST) do PPy em aço inoxidável variando o dopante.....	35
Tabela 2- Parâmetros eletroquímicos utilizados na deposição galvanostática (GST) do PPy em aço inoxidável variando o dopante.....	36
Tabela 3- Esquema de classificação de impressões digitais pela escala Uk home office.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

ID – Impressão digital

AM – Alaranjado de metila

IC – Índigo carmim

PPy – Polipirrol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Impressões digitais	15
2.1.2 Composição das impressões digitais	17
2.1.3 Técnicas convencionais para a revelação de impressões digitais	18
2.3 Processos eletroquímicos	22
2.4 Polímeros condutores	24
2.4.1 Polipirrol	25
2.4.2 Dopante	28
3 OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo Geral	32
3.2 Objetivo específicos	32
4. METODOLOGIA.....	33
4.1 Sistema Eletroquímico	33
4.2 Substrato metálico	33
4.3 Limpeza dos eletrodos	34
4.4 Aplicação das Impressões Digitais Latentes nas Superfícies Metálicas	34
4.5 Soluções	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Eletrodeposição	36
5.2 Polipirrol dopado com corantes orgânicos	38
5.3 Envelhecimento da impressão digital.....	40
5.4 Cronopotenciometria.....	43
5.5 Eletrodeposição do polipirrol em LiClO ₄ dopado com corantes orgânicos	46
5.6 Escala Uk home office	48
6 CONCLUSÃO.....	51
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	52

1 INTRODUÇÃO

Dentre as diversas evidências deixadas em uma cena do crime as impressões digitais estão entre os principais meios de prova técnica usados na resolução de casos. Os cientistas forenses usam as impressões digitais (ID) como meio de identificação nas investigações criminais há séculos, pois, o padrão de linhas presentes na pele das mãos que foram as impressões digitais varia de indivíduo para indivíduo e podem associar um suspeito, ou até mesmo uma vítima a cena do crime (CARVALHO, 2022; NICOLODI, 2019).

As impressões digitais podem ser visíveis o que acontece quando os dedos estão contaminados com material colorido, gordura ou sangue, ou latentes que é o produto da transpiração corporal e gorduras presente na pele humana. Em uma cena do crime as impressões digitais latentes são as mais encontradas, para que essa impressão se torne visível é necessário utilizar métodos de revelação que permitam a sua visualização (SEAH et al, 2006; GOMES, 2018).

Existem diversos métodos de revelação a escolha da técnica vai depender do local que a impressão digital foi deixada. Cabe ao perito escolher a melhor técnica uma vez que a escolha errada pode destruir a impressão digital e conseqüentemente impossibilitar a revelação com outras técnicas. As técnicas mais utilizadas atualmente incluem a aplicação de pós coloridos, uso de ninidrina e cianocrilato de etila. Porém esses métodos deixam a desejar em superfícies metálicas e em impressões digitais envelhecidas, pois os mesmos reagem com os componentes da impressão que se degradam com o passar o tempo (DAMASCENO, 2018; BALSAN, 2019).

Vários pesquisadores buscam desenvolver novos métodos eficientes para revelar impressões digitais em superfície metálica. O professor Dr Hillman, propôs uma metodologia que utiliza a eletrodeposição de polímeros conjugados para revelar impressões digitais latentes em superfície metálica (BERESFORD e HILLMAN 2010). Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo revelar impressões digitais em superfície metálica utilizando o polímero conjugado polipirrol, e avaliar a eficiência do método mediante ao envelhecimento da impressão digital.

2 REVISÃO DA LITERATURA

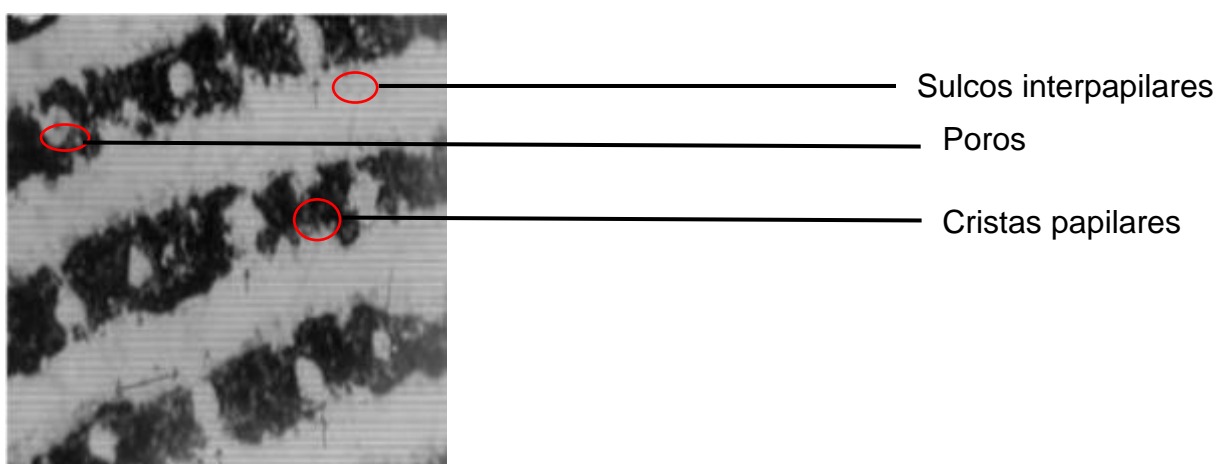
2.1 Impressões digitais

Os arquivos criminais colaboram para a resolução de diversos crimes, os peritos criminais ou papiloscopistas buscam através das representações de impressões digitais (palmares e plantares) encontradas em uma cena do crime auxiliar a justiça na elucidação de casos. Isso por que, o padrão de linhas de fricção presentes na pele das mãos e dos pés é único em cada indivíduo, podendo ser considerado uma evidencia física presente em uma cena do crime (NICOLODE et al, 2019, SILVA, 2019).

Os princípios que fazem a revelação de impressões digitais tão importantes são a perenidade, variabilidade e imutabilidade, os desenhos surgem no sexto mês de vida intrauterina e permanecem os mesmos depois de queimaduras e cortes não profundos até a decomposição do corpo, além do que até hoje nunca foram encontradas duas pessoas com desenhos idênticos (OLIVEIRA, 2016).

A impressão digital é composta de linhas negras que correspondem as cristas papilares, linhas brancas que representam os sulcos interpapilares e pelos poros que são pontos brancos observados sobre as linhas negras, conforme a Figura 1 (PINHEIRO, 2002).

Figura 1-Impressão digital ampliada.

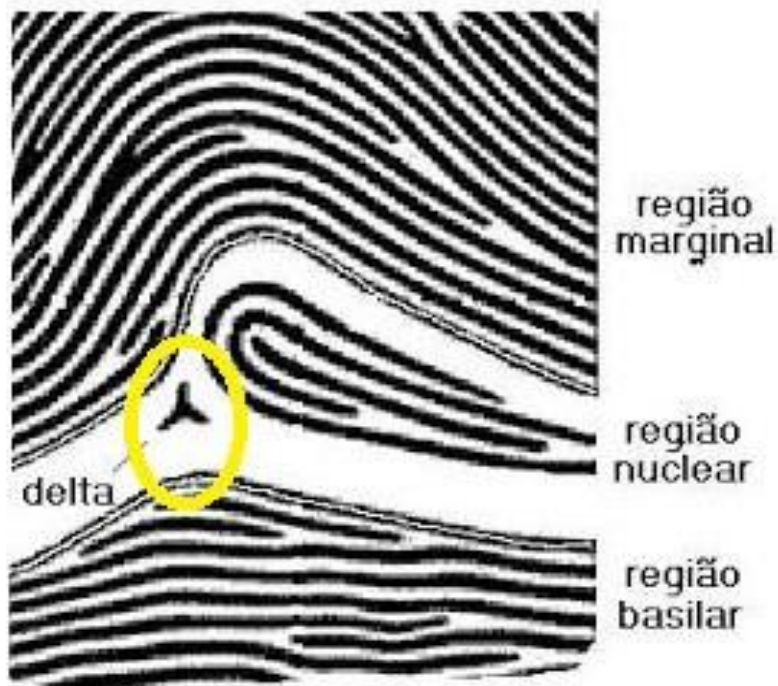


Fonte: Adaptado de GOMES, 2018.

Possui também três sistemas de linhas sendo eles o sistema nuclear (centro do datilograma), sistema marginal (acima do núcleo) e sistema basilar (abaixo do núcleo) esses três sistemas juntos formam o delta que são pequenos ângulos

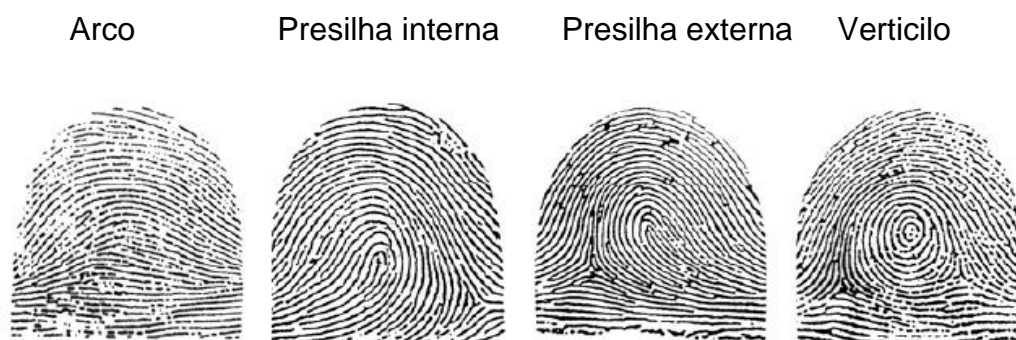
formados pelas cristas papilares (Figura 2). A partir do delta Vucetich formulou o seu sistema de identificação, sistema esse que é adotado no Brasil. (GOMES 2018; MOREIRA 2011).

Figura 2-Sistema de linhas de uma impressão digital.



Fonte: Adaptado de GOMES, 2018.

O sistema de Vucetich é baseado na presença ou ausência do delta, e está dividido em quatro tipos fundamentais, são eles: arco, presilha interna, presilha externa e verticilo, que são caracterizadas através da ausência do delta, pela presença do delta a direita do observador, a presença do delta a esquerda do observador, e por dois deltas uma esquerda e o outro a direita do observador respectivamente (Figura 2) (SILVA, 2019).

Figura 3- Sistema de identificação de Vucetich.

Fonte: COSTA, 2020.

2.1.2 Composição das impressões digitais

A impressão digital resulta de uma transferência de materiais das cristas papilares dos dedos para a superfície durante um contato, é composta principalmente por secreções das glândulas da pele, as glândulas sudoríparas écrinas e as sebáceas, e ainda outros contaminantes podem estar presentes nos dedos como resíduos de alimentos, cosméticos e células da pele (KHARE e SINGLA, 2022).

As glândulas sudoríparas écrinas são encontradas nas regiões palmo plantares e axilas. O componente écrino da impressão digital é composto majoritariamente por água (98% a 99%), materiais orgânicos como aminoácidos, proteínas, ureia, lactato, glicose, ácido úrico, e creatina, além dos materiais inorgânicos, como cloreto, brometo, fosfato, iodeto, magnésio, mercúrio, zinco, cobre, cobalto, molibdênio e manganês podem ser encontrados nessas glândulas (CADD et al, 2015).

Já as glândulas sebáceas são encontradas em todas as partes do corpo com exceção das mãos e pés. O sebo é constituído por restos celulares e compostos orgânicos e os principais constituintes do sebo são o esqualeno, ésteres de cera, triglicerídeos, fosfolipídios, ácidos graxos livres, colesterol e ésteres de colesterol. Como as mãos e os pés estão livres das glândulas sebáceas, o sebo somente é transferido para a ponta dos dedos após o contato com outras partes do corpo, principalmente no rosto onde a secreção é mais abundante (GIROD, RAMOTOWSKI e WEYERMANN, 2012).

Porém, na prática, um cientista forense não coletará a impressão digital no dia que ela foi depositada, sendo assim alterações químicas, físicas e biológicas afetarão

o resíduo da impressão digital deixado nas superfícies durante o crime, portanto ocorre a modificação da sua composição inicial, a perda de compostos ocorre por meio de degradação, evaporação, oxidação e secagem. A forma que os componentes se degradam está relacionada ao substrato que a impressão está armazenada e as condições ambientais (temperatura, luz, umidade, fluxos de ar e chuva) (WEYERMANN e RIBAUX, 2012; GIROD, RAMOTOWSKI e WEYERMANN, 2012).

De acordo com CADD et al. 2015, os componentes voláteis de uma impressão digital evaporam do resíduo, tornando-a cada vez mais viscosa o que causa uma grande mudança inicial na sua espessura. À medida que os compostos voláteis são perdidos com o tempo, a massa de uma impressão digital diminui, podendo perder cerca de 98% de seu peso original em 72 horas após a deposição. Sendo assim, o envelhecimento das impressões digitais pode interferir na eficiência de algumas técnicas de revelação

2.1.3 Técnicas convencionais para a revelação de impressões digitais

As impressões digitais podem ser visíveis ou latentes, as visíveis são formadas quando os dedos estão contaminados por substâncias tais como sangue, tinta, gordura ou sujeira que deixa algum contraste naturalmente, já as impressões digitais latentes consistem em secreções naturais da pele humana, não são vistas a olho nu e necessitam de tratamento para se tornarem visíveis (BALSAN et al, 2019, COSTA, 2017).

No decorrer do tempo, diversos pesquisadores ° exploraram uma variedade de métodos para melhorar a revelação de impressões digitais latentes, para auxiliar na eficiência das investigações criminais e identificação pessoal. O conhecimento das secreções humanas e do local onde a impressão digital estar armazenada, são de extrema importância para a escolha da técnica de revelação, uma vez que a escolha errada pode destruir a impressão digital e tornar inviável a revelação através de outras técnicas (CHAMPOD et al, 2004, WANG et al, 2017).

Técnica do pó: A técnica de pulverização do pó (Figura 4), é uma das mais antigas e mais aplicada para a revelação de impressão digital em substratos não porosos, é baseada na aderência mecânica do pó de impressão digital a umidade e aos componentes oleosos das cristas da pele. Os pós comerciais utilizados para

revelação, são compostos por um material aglutinante (conhecido como transportador) para maximizar a adesão e um corante para desenvolver um contraste. Um dos pós reveladores mais comuns, conhecido por sua versatilidade e eficácia, é o fabricado à base de negro de fumo. Quando misturado com um transportador/aglutinador, esse pó funciona em uma ampla variedade de superfícies e causa pouca pintura do substrato, outras partículas que servem como um bom pó de impressão digital incluem talco, caulim (minério composto de silicatos hidratados de alumínio), alumínio, flocos de metal e dolomita (minério composto de carbonato de cálcio e magnésio), entre outros. Em relação aos aglutinantes incluem pó de ferro, lipocórdio, amido de milho, resina e goma arábica (CARVALHO et al, 2021).

As vantagens são, um baixo custo e a simplicidade de aplicação, por outro lado à medida que a impressão digital envelhece os seus componentes evaporam, assim impressões digitais envelhecidas são difíceis de revelar utilizando a técnica do pó, uma vez que o principal composto responsável pela aderência do pó é a água, que com o passar do tempo estará presente em menor quantidade. A cor do pó deve contrastar com a superfície que está sendo polvilhada (SODHI e KAUR, 2001).

Figura 4- Revelação de impressão digital latente utilizando a técnica do pó.



Fonte: GOMES, 2018.

Vapores de Iodo: Ao serem aquecidos, os cristais de iodo produzem um vapor violeta por sublimação, que são absorvidos pelos compostos gordurosos da impressão digital (carga sebácea) dando uma coloração marrom-amarelada as marcas latentes, como ilustra a Figura 5. Esse método é adequado para visualizar marcas em superfícies

claras, e pode ser aplicada em uma gama de superfícies porosas e não porosas como, plástico, papel, vidro, madeira e entre outros. A desvantagem é que as impressões digitais reveladas devem ser fotografadas imediatamente, pois desaparecem via sublimação com o tempo (ZHENG et al, 2017).

Figura 5- Revelação da impressão digital pela técnica de vapores de iodo.



Fonte: SEBASTIANY et al, 2013

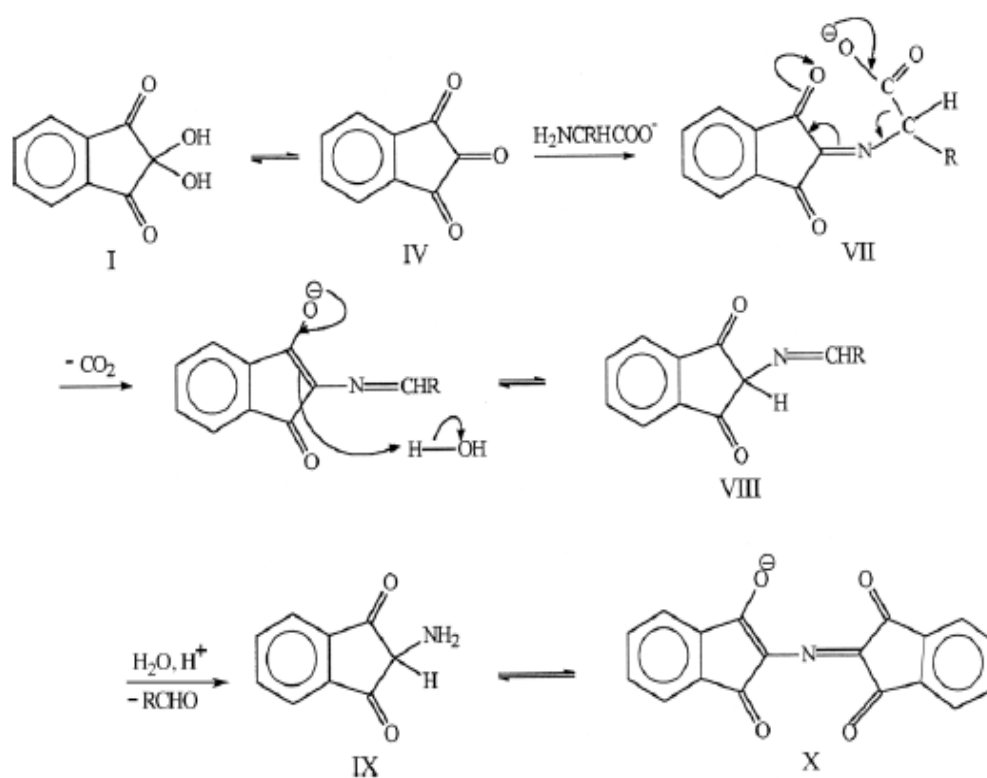
Ninidrina: Em 1910, Ruhemann descreveu pela primeira vez o método em que a ninidrina reage com os aminoácidos presentes nos resíduos das impressões digitais (Figura 7). Esse processo gera uma coloração púrpura, conhecida como púrpura de Ruhemann, como ilustrado na Figura 6. O método é frequentemente utilizado para revelar impressões digitais em superfícies porosas, como papéis e madeira não tratada. Após a revelação das impressões digitais pela ninidrina, é possível submetê-las a outras técnicas de identificação e análise. (FRIESEN, 2015; AZMAN, 2020; ALVES, 2013).

Figura 6- Impressão digital revelada pela ninidrina.



Fonte: Adaptado de AZMAN, 2020.

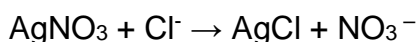
Figura 7- Mecanismo de reação da ninidrina com um aminoácido para a formação da coloração púrpura.



Fonte: FRIEDMAN, 2004.

A ninidrina (2,2-di-hidroxi-1,3-indanodiona), de tonalidade amarelo-pálida, provoca uma reação com o grupo α -amino presente no aminoácido. Isso resulta na formação do aldeído e de um complexo com uma coloração avermelhada a violeta-púrpura intensa. Essa coloração é utilizada como indicação da existência de grupos amino primários em uma digital latente (ALVES, 2013).

Nitrato de prata: O nitrato de prata reage com os cloretos presentes nas secreções da pele formando o cloreto de prata, conforme a reação abaixo.



A técnica é indicada para superfícies porosas, plásticos e madeira sem verniz. A impressão digital deve ser fotografada imediatamente, pois a reação acaba preenchendo as regiões vazias entre as cristas papilares, resultando na formação de um borrão, além disso esse método não é indicado para impressões digitais envelhecidas, uma vez que os cloretos permanecem por pouco tempo nas impressões (SEBASTIANY et al, 2013).

As técnicas apresentadas anteriormente apresentam limitações em digitais envelhecidas, pois todas reagem com os componentes das impressões digitais que se degradam com o tempo. Devido a degradação dos componentes a impressão digital se torna menos receptível a reveladores químicos, pois os compostos orgânicos e inorgânicos restantes se acumulam dentro de uma camada de cera, diminuindo a área da superfície disponível para o contato com o reagente. Além disso estudos demonstram que essas técnicas também apresentam limitações em superfícies metálicas, tendo em vista essas limitações dos métodos tradicionais, estudos relacionados a revelação de impressão digital em superfície metálica são de grande importância. (BALSAN et al 2019; GOMES, 2018; CADD et al, 2015).

2.3 Processos eletroquímicos

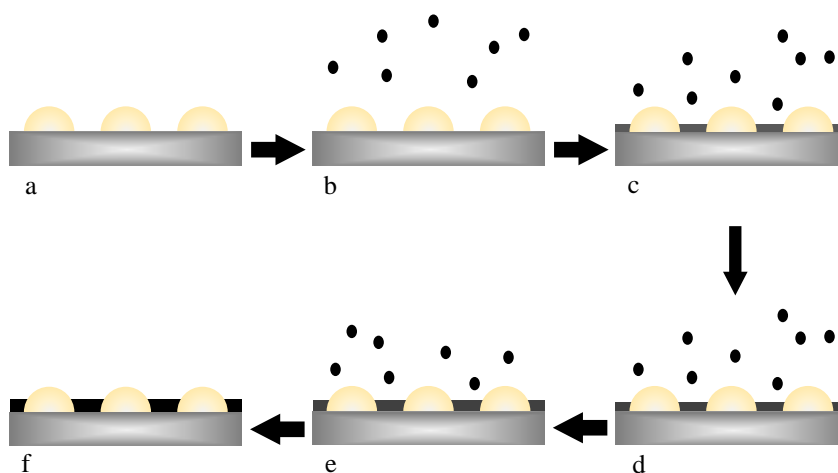
Objetos metálicos têm uma grande importância forense em especial o aço inoxidável, pois é uma das ligas metálicas mais utilizadas em cabos, ferramentas e armas. As técnicas comuns de aprimoramento em superfície metálica incluem pulverização, deposição de metal a vácuo fumigação com cianocrilato, entre outras.

Embora exista uma grande variedade de técnicas de revelação em superfície metálica, pesquisas buscam desenvolver novos métodos (RAMOS e VIEIRA 2012; BOND 2008).

Processos eletroquímicos são utilizados para revelar impressões digitais em superfícies metálicas, devido as propriedades de condução elétrica dos metais. Bersellini e colaboradores (2001) através da polimerização eletroquímica do polipirrol, revelou impressões digitais latentes em superfícies de ouro, prata e platina. Após o desenvolvimento inicial, esse método passou por aperfeiçoamentos conduzidos pelo grupo de pesquisa de materiais e interfaces, sob a coordenação do Professor Dr. Robert Hillman, da Universidade Leicester. Nesse aprimoramento, foram utilizados outros polímeros conjugados (como o poli 3,4 etilenodioxitiofeno, polipirrol e polianilina) por meio da técnica de polimerização eletroquímica. A técnica se baseia na característica isolante do resíduo sebáceo da impressão digital, atuando como uma máscara, onde o reagente usado é depositado na superfície, ou seja, entre as cristas da impressão digital, gerando uma imagem em negativo revelando-a (Figura 8). A vantagem deste método, é que a interação se dar com a superfície metálica na qual a impressão digital está aplicada, ao contrário das técnicas convencionais (HILLMAN et al, 2011; ASSIS, COSTA E RIBEIRO 2020).

Figura 8- Esquema do método eletroquímico utilizado para revelar impressão digital latente

a) superfície metálica com a impressão digital; b) processo de polimerização; d e e) deposição do polímero; f) impressão digital revelada.



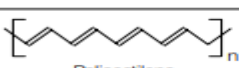
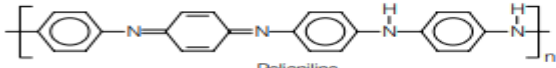
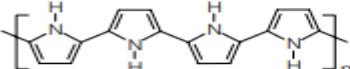
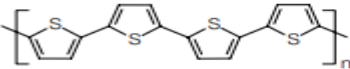
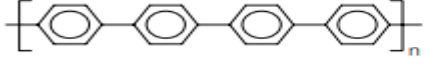
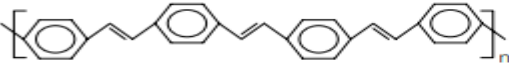
Fonte: Adaptado de BROWN, 2012.

2.4 Polímeros condutores

Os polímeros condutores são uma classe de materiais orgânicos com propriedades elétricas e ópticas únicas semelhantes à dos metais e semicondutores inorgânicos. Em relação a sua estrutura, apresentam alternância de ligações simples e duplas o que permite a livre movimentação de elétrons – π ao longo da cadeia, porém para que se torne um condutor elétrico é necessário que haja uma perturbação por meio da remoção ou adição de elétrons, esse processo faz com que esses materiais passem da forma isolante a condutora através de processos de oxirredução, conhecido como dopagem. Estes materiais também podem incorporar heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio (NEZAKATI et al, 2018; MELO 2022).

As propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos polímeros condutores podem ser amplamente ajustadas através da dopagem, o que permitem a sua aplicação em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), biossensores, células solares orgânicas lasers em estado sólido e sensores. Oferece as seguintes vantagens: baixo custo, resistência a corrosão, fácil síntese, boas propriedades mecânicas e ópticas, alta flexibilidade na preparação, condutividade ajustável e disponibilidade comercial (KALONI et al, 2017; PANG et al, 2020). Na Figura 9 estão representadas as estruturas de alguns polímeros conjugados.

Figura 9- Estrutura química dos principais polímeros conjugados e sua condutividade.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Adaptado de FAEZ, 2000.

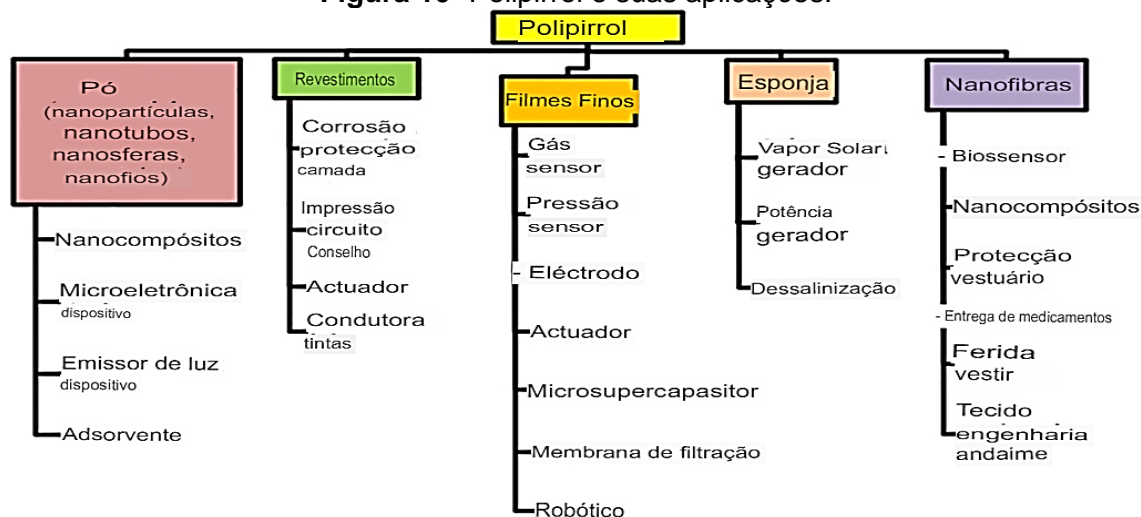
Os polímeros podem ser preparados através de métodos químicos e eletroquímicos de polimerização. A polimerização química é usada quando se deseja obter o polímero na forma de pó e em grande quantidade, enquanto os polímeros sintetizados via polimerização eletroquímica são obtidos em condições controladas a partir de pequenas quantidades de monômeros, formando filmes poliméricos uniformes. A eletropolimerização tem algumas vantagens em comparação com a polimerização química, como rapidez e facilidade de se obter filmes altamente condutores, além da possibilidade de se obter uma análise adicional por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (INZELT, 2017 e COSTA, 2020).

Dentre os polímeros condutores, o polipirrol é um dos mais utilizados em diversas áreas devido a sua fácil síntese, condutividade elétrica única e estabilidade ambiental (CAMPOS, 2014).

2.4.1 Polipirrol

O polipirrol (PPy) é conhecido desde 1968 quando Dall'Olio et al, ao eletrolisar uma solução de pirrol em ácido sulfúrico, obtiveram um pó preto aderido à superfície do eletrodo. É um polímero condutor heterocíclico positivamente carregado, contém nitrogênio na sua forma oxidada, é eletroativo em eletrólitos orgânicos e soluções aquosas. Além de tudo é conhecido pela sua biocompatibilidade, e utilização em uma ampla gama de aplicações a Figura 10 mostra algumas aplicações do PPy (CAMPOS, 2014; WANG, 2014).

Figura 10- Polipirrol e suas aplicações.



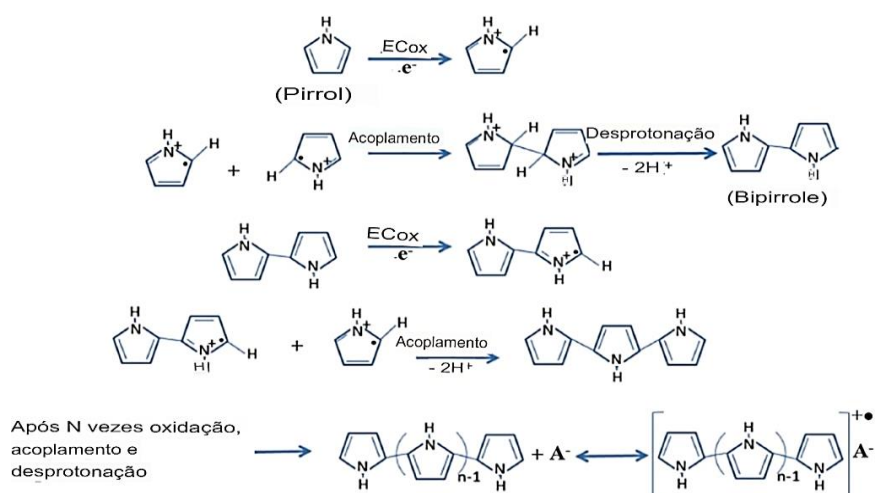
Fonte: Adaptado de PANG, 2020.

A polimerização oxidativa do polipirrol pode ser realizada quimicamente, eletroquimicamente ou por meio de ondas ultrassônica, porém os métodos de sínteses mais utilizados para o polipirrol são a polimerização química e eletroquímica, a oxidação química produz polipirrol na forma de pó, enquanto a síntese eletroquímica forma filmes depositados no eletrodo de trabalho (NOGUEIRA, 2010).

A polimerização eletroquímica apresenta algumas vantagens sobre o método de polimerização química como, condutividade única, pois o polipirrol cresce e se liga a superfície do eletrodo, a espessura do filme pode ser controlada ajustando os parâmetros de entrada (potencial elétrico, densidade de corrente e solvente) e as propriedades do PPy (condutividade e estrutura) podem ser controladas na preparação (HUANG et al, 2016).

Na síntese eletroquímica, a oxidação do monômero de pirrol gera cátions radicais, que reagem com outros monômeros até a formação de oligômeros e, conseqüentemente, o polímero PPy. O mecanismo de eletropolimerização do polipirrol ainda não é completamente compreendido, a Figura 11 mostra o mecanismo mais utilizado. Inicialmente, um monômero de pirrol é oxidado formando um cátion radical, logo depois, dois cátions radicais são acoplados para formar a indicação de diidrómero, que após a desprotonação se torna bipirrol, o bipirrol é oxidado devido ao seu baixo potencial de oxidação e forma o cátion radical bipirrol, que é acoplado principalmente com o radical monômero pirrol e após a desprotonação forma o tripirrol. Esse processo de oxidação, acoplamento e desprotonação ocorre continuamente e resulta no crescimento da cadeia polipirrol (PANG, 2020; CHOUDHARY, 2020).

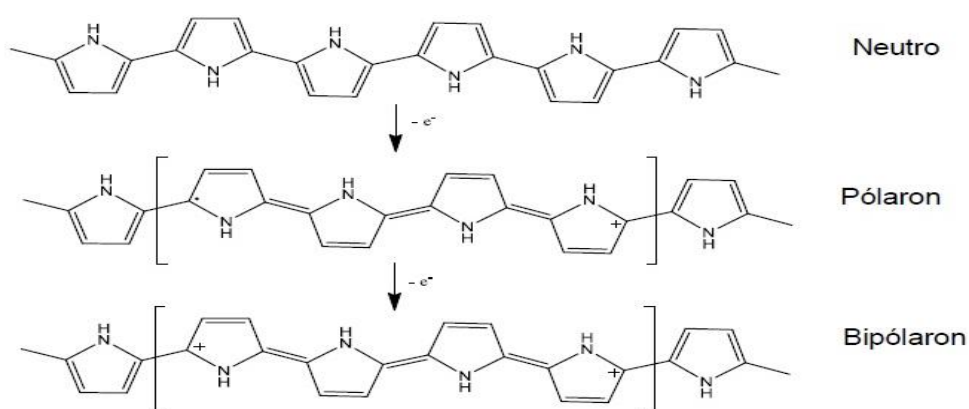
Figura 11- Mecanismo envolvido na polimerização eletroquímica.



Fonte: Adaptado de PANG, 2020.

O modelo teórico que explica a condutividade dos polímeros conjugados é o modelo de bandas. Os elétrons são extraídos do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da banda de valência (oxidação) ou transferidos para o orbital mais baixo (LUMO) na banda de condução (redução). Esse processo de oxirredução cria portadores de cargas na forma de polarons e bipolarons, conforme mostra a Figura 12.

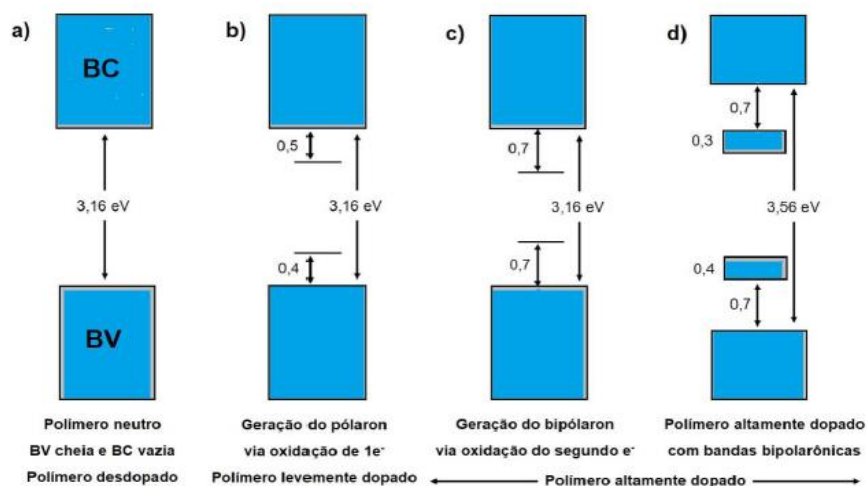
Figura 12- Polipirrol na forma neutra não condutora e no estado condutor polaron e bipolaron.



Fonte: Adaptado de Gomes, 2018.

O PPy apresenta quatro estruturas de eletrônicas distintas com níveis de dopagem diferentes Figura 13.

Figura 13- Diagrama de energia eletrônico do polipirrol.



Fonte: Adaptado de GOMES, 2018.

No estado não dopado, o polipirrol é um isolante com um band gap de aproximadamente 3,16 eV (Figura 13a). Após a oxidação, um elétron é removido da cadeia neutra do PPy, causando uma deformação local da estrutura benzenoide para uma quinoide e formando um pólaron. Dois níveis eletrônicos são localizados dentro do band gap, enquanto o elétron desemparelhado ocupa o estado de ligação (Figura 13b).

Em seguida (Figura 13c), ocorre uma oxidação adicional, removendo um segundo elétron e resultando em espécies dicatiônicas no mesmo sítio de relaxação estrutural formado durante a geração do pólaron. O diagrama energético resultante apresenta dois níveis de transição energética no gap sem spin, formando um bipólaron duplamente carregado.

Em altas concentrações de dopante, ocorre a formação de duas bandas bipolares mais largas no gap, devido à sobreposição entre os estados energéticos bipolares, isso acarreta no aumento da condutividade, promovida por essas bandas desprovidas de elétrons desemparelhados. A formação de estruturas de pólaron e bipólaron diminui o gap de energia, tornando o PPy um material com características de semicondutor. (GOMES, 2018; KIM et al, 2017; MAHUN et al, 2020).

2.4.2 Dopante

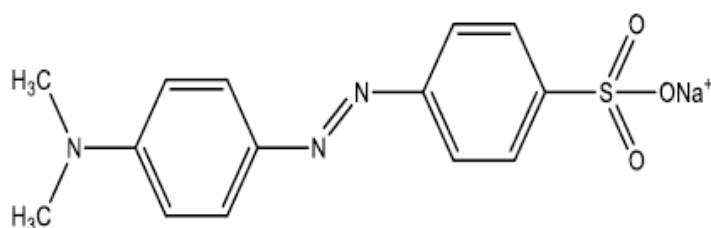
O dopante (eletrólito) é adicionado ao polímero para melhorar sua condutividade elétrica e o seu desempenho capacitivo, deve apresentar as seguintes características: alto grau de ionização, alta solubilidade, e ser estável quimicamente e eletroquimicamente no solvente utilizado. Vários dopantes são usados para aprimorar a condutividade elétrica e desempenho capacitivo do PPy são eles, perclorato de lítio (LiClO_4), dodecil bezeno sulfonato de sódio (DBSNa), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ácido itacônico (IA), ácido fulmárico, além disso tensoativos como dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), dodecil sulfato de sódio (SDS) e corantes orgânicos (MEDEIROS et al, 2012; LI et al, 2013; GOMES, 2018).

A introdução de corantes orgânicos na mistura de reação, tem sido frequentemente observada por afetar significativamente a condutividade dos polímeros condutores. Uma das características comuns que os polímeros condutores e corantes orgânicos compartilham é a presença de ligações duplas conjugadas em

sua estrutura molecular, com isso é possível a interação via ligação iônica, atrações π - π e ligações de hidrogênio (MINISY et al, 2020).

A literatura relata vários trabalhos que utilizam corantes orgânicos como dopante da matriz polimérica, com o intuito de melhorar o gap de energia e melhorar as propriedades eletrocromicas do material. Kopecky et al. (2017) utilizaram o corante alaranjado de metila (AM) (Figura 14) para aumentar a condutividade e área superficial específica de nanotubos de PPy, e a condutividade máxima foi alcançada nas maiores concentrações de MO proporcionando a criação do estado nanotubular puro de PPy.

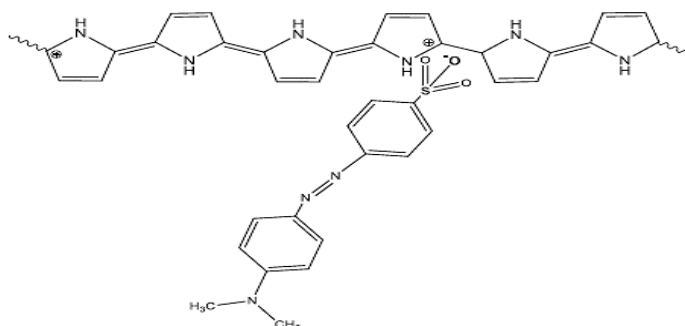
Figura 14 - Estrutura do corante Alaranjado de Metila.



Fonte: Adaptado de DAMASCENO, 2018.

O corante AM é utilizado como indicador de pH, possui um grupo azo (R-N=N-R) em sua estrutura e apresenta uma carga negativa no grupo sulfonato, o grupo aniônico é introduzido na matriz polimérica. Uma proposta de interação entre a cadeia do polipirrol com o alaranjado de metila (Esquema 1).

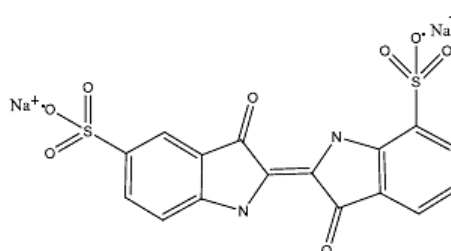
Esquema 1– Interação entre a cadeia de polipirrol e a molécula de alaranjado de metila.



Fonte: Adaptado de GOMES, 2018.

Griep (2018), caracterizou filmes de nanocompósitos de polipirrol dopado com índigo carmim (IC) (Figura 15) e dodecilsulfato combinados com partículas de ouro para aplicação como biossensores eletroquímicos de pesticidas. Irin et al. (2012) utilizaram filmes de polipirrol dopado com IC, para satisfazer a nova demanda do mercado de baterias de polímeros a base de lítio, que são adequadas para monitores.

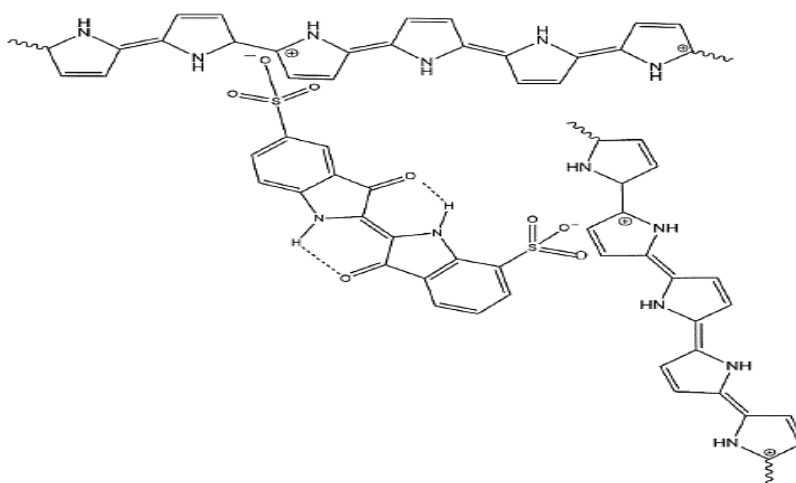
Figura 15- Estrutura do corante índigo Carmim.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2016.

A molécula de índigo carmim apresenta dois grupos sulfônicos em suas extremidades, o que lhe confere maior solubilidade em água em comparação com o corante AM. Observou-se por meio de análises de difração de raios-X que, quando o índigo carmim atua como dopante da matriz polimérica, ela se liga simultaneamente a duas cadeias, conforme ilustrado no Esquema 2 (DAMASCENO, 2018; GOMES,2018).

Esquema 2- Interação entre a molécula de IC e as cadeias de polipirrol.



Fonte: Adaptado de GOMES, 2018.

No processo de polimerização do pirrol (Py) para a formação do polipirrol (PPy), seja por meio de reações químicas ou eletroquímicas, surgem cargas positivas em sua estrutura, conhecidas como polarons e bipolarons. Essas cargas devem ser neutralizadas para garantir o princípio da eletroneutralidade. Esse equilíbrio de carga é alcançado por meio da presença de contra-íons (ânions), os contra-íons orgânicos são usados para essa finalidade. Os corantes (AM e IC) apresentam cargas negativas em sua estrutura devido a presença do grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$). Essa natureza negativa, permite a incorporação do AM e IC na matriz polimérica através de interações eletrostáticas (PRUNA, LAVERDE e MATAIX, 2020).

O Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses da UFAL (Lepfor-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. Dentre os trabalhos, GOMES (2018) e DAMASCENO (2018), utilizaram corantes orgânicos como dopante do polipirrol, para revelar impressões digitais latentes em superfícies metálicas e obtiveram sucesso. No presente trabalho foram analisadas as respostas dos filmes de polipirrol dopado com os corantes alaranjado de metila e índigo carmim, na revelação de impressão digital em superfície metálica, dessa vez, levando em conta o envelhecimento da impressão digital.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Revelar impressões digitais latentes em superfície metálica, através da eletrodeposição de polímeros conjugados utilizando a técnica eletroquímica de cronoamperometria/cronopotenciometria.

3.2 Objetivo específicos

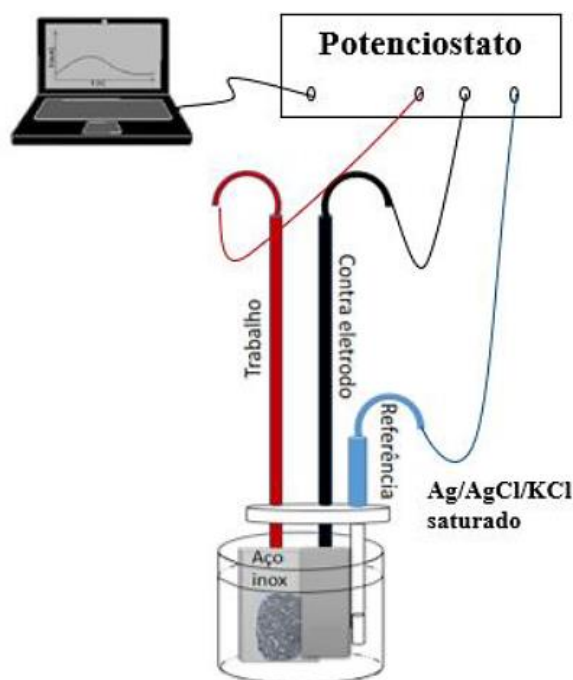
- Eletrodepositar polipirrol em aço inoxidável;
- Avaliar a eficiência dos corantes orgânicos (alaranjado de metila e índigo carmim) como dopante;
- Avaliar a eficiência do processo mediante a impressão digital envelhecida em diferentes períodos (7, 15 e 30 dias).
- Avaliar a qualidade das impressões digitais reveladas classificando-as através da escala Uk home office.

4. METODOLOGIA

4.1 Sistema Eletroquímico

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm-Autolab. A montagem experimental empregada para a deposição do PPy é ilustrada na Figura 16, e consiste de uma célula eletroquímica com um único compartimento e três eletrodos. Um contra-eletrodo de placa de aço foi empregado, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl (KCl saturado) da Metrohm e placas de aço inoxidável foram utilizadas como eletrodo de trabalho.

Figura 16- Esquema simplificado do sistema eletroquímico.



Fonte: Adaptado de COSTA, 2017.

4.2 Substrato metálico

O substrato metálico (Figura 17) utilizado como eletrodo de trabalho composto por placa de aço inoxidável (3,5 x 2,0 x 0,08 cm Metalo), possui uma área eletroquimicamente ativa de 4,0 cm², para delimitar essa área uma face da placa foi isolada com uma fita da Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M®).

Figura 17- Substrato metálico utilizado nas análises.



Fonte: Adaptado de MELO, 2021.

4.3 Limpeza dos eletrodos

As placas de aço (eletrodo de trabalho) foram limpas com um tecido de feltro e álcool isopropílico, com auxílio de hastes flexíveis, para assim remover as impurezas e deixadas secar em temperatura ambiente. O eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (saturado) e o contra eletrodo, foram lavados com água destilada.

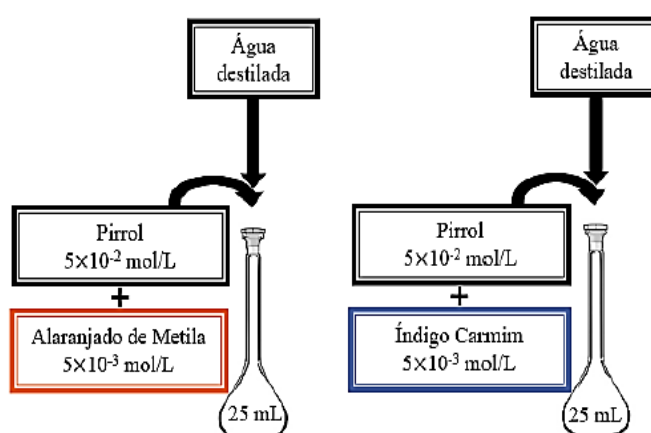
4.4 Aplicação das Impressões Digitais Latentes nas Superfícies Metálicas

O procedimento para aplicação das impressões digitais latentes em substratos metálicos, empregado neste estudo, foi baseado em trabalhos anteriores do grupo. Os doadores das impressões digitais lavaram as mãos com água e sabão para eliminar as sujeiras e contaminantes, e deixou secar. Em seguida esfregou-se os dedos na testa e nariz, para incorporar o material sebáceo, então os dedos foram pressionados na placa de aço inoxidável de forma leve, para evitar distorções no formato das cristas da impressão digital. Logo depois, foram armazenadas em um recipiente fechado, durante o período de 7, 15 e 30 dias, para evitar sujeira ou poeira do ambiente, foram utilizadas impressões digitais de 2 doadores.

4.5 Soluções

Para a síntese e deposição do polímero foram preparadas 2 soluções de 25mL, contendo pirrol a $0,05 \text{ molL}^{-1}$, corante a $0,005 \text{ molL}^{-1}$ e água destilada Figura 18. As concentrações iniciais, do pirrol e dos corantes foram baseadas em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, publicados por Damasceno e Gomes (2018).

Figura 18- Soluções usadas para eletrodeposição.



Fonte: Adaptado de DAMASCENO, 2018.

4.6 Eletrodeposição do polipirrol em superfície metálica

A polimerização do polipirrol foi realizada em diferentes condições como ilustra a Tabela 1 e 2.

Tabela 1- Parâmetros eletroquímicos utilizados na deposição potencioestática (PST) do PPy em aço inoxidável variando o dopante.

Solução	Alaranjado			Potencial (V)	Tempo (s)
	Pirrol (mol L^{-1})	de metila	Índigo Carmim		
I	0,05	0,005	-	0,9 - 1,0	160 - 190
II	0,05	-	0,005	0,95 - 1,0	270 - 300

Fonte: Autora, 2023

Tabela 2- Parâmetros eletroquímicos utilizados na deposição galvanostática (GST) do PPy em aço inoxidável variando o dopante.

Solução	Pirrol (mol L ⁻¹)	Alaranjado de metila	Índigo Carmim	Corrente (A)	Tempo (s)
I	0,05	0,005	-	0,0012 – 0,005	30 - 60
II	0,05	-	0,005	0,003 – 0,005	60 - 120

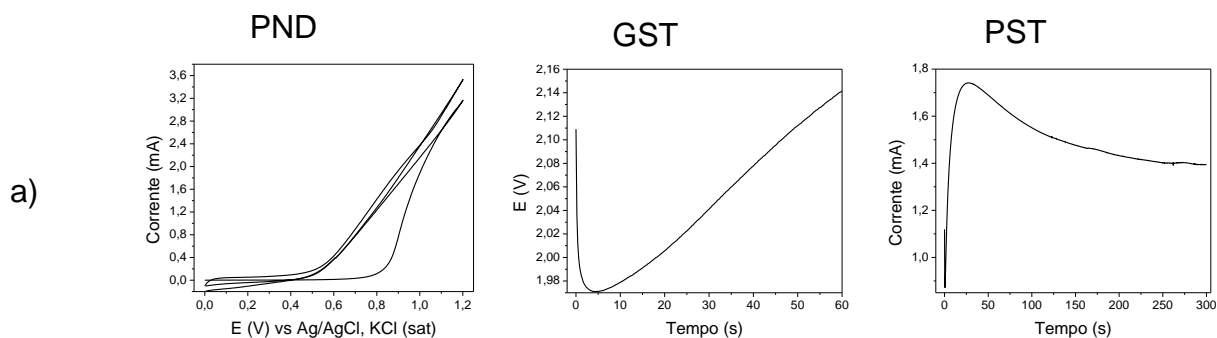
Fonte: Autora, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

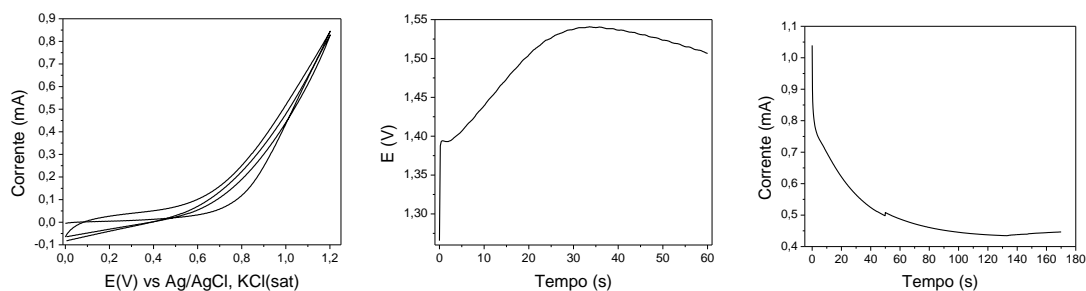
5.1 Eletrodeposição

As deposições dos filmes de PPy + índigo carmim e PPy + alaranjado de metila, foram analisadas através dos métodos potenciodinâmico (PND), galvanostático (GST) e potenciostático (PST), a fim de observar alguns pontos importantes como: o contraste entre a impressão digital e a superfície de aço inoxidável, tempo de deposição e potencial elétrico. As respostas eletroquímicas registradas durante a eletrodeposição do PPy, através dos três métodos é visto na Figura 19. É possível observar a nucleação do polímero dada pela presença do loop de nucleação no estágio inicial, seguido do crescimento do filme polimérico na superfície.

Figura 19- Comportamento eletroquímico da eletrodeposição do PPy sobre aço inoxidável em solução aquosa de a) AM 0,005 mol/L b) IC 0,005 mol/L, utilizando os métodos PND ($v = 0,2$ v/s) $0,0 \leq E \leq 1,2$ V submetido a 2 ciclos, GST ($i = 0,004$ A) e PST (1,0 V).



b)



Fonte: Autora, 2023.

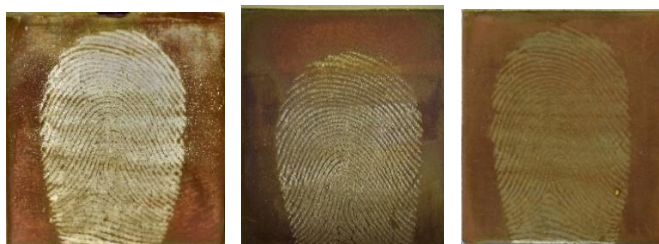
A Figura 20 mostra as imagens representativas das ID reveladas por eletrodeposição PND, GST e PST de PPy + corantes em placas de aço. É possível observar que a imagem é composta por regiões mais claras que correspondem aos resíduos sebáceos da própria impressão digital, e por regiões mais escuras que são atribuídas ao filme polimérico eletrodepositado na superfície metálica entre as cristas da impressão digital.

Devido as altas densidades de corrente ou potencial do eletrodo aplicadas no sistema, os métodos GST e PST tendem a produzir superfícies mais rugosas porque o polímero cresce rapidamente na superfície do eletrodo (crescimento tridimensional), filmes mais lisos, são geralmente produzidos por eletrodeposição PND, que produz depósitos mais compactos na superfície (crescimento bidimensional). (COSTA et al, 2020).

Figura 20- Impressões digitais reveladas por eletrodeposição do PPy a) índigo carmim b) alaranjado de metila.



b)



Fonte: Autora, 2023.

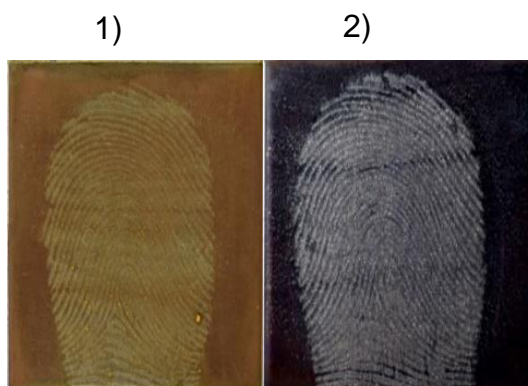
O método PND monitora a formação do filme durante a eletrodeposição, por outro lado torna difícil uma descrição quantitativa dos mecanismos de deposição envolvidos no processo e a espessura necessária para cobrir os vales entre as cristas da impressão digital. Essas desvantagens podem ser evitadas com métodos eletroquímicos de eletropolimerização que utilizam uma corrente (GST) ou um potencial (PST) constante, pois além de monitorar a formação do filme durante a eletrodeposição, as condições de contorno (E , j e tempo) já estão bem definidas (COSTA, 2020; MONNIN et al, 2012). Por esse fator, embora o método PND tenha alcançado bons resultados, as deposições neste trabalho foram realizadas pelos processos GST E PST, por conta da nitidez, sensibilidade do método, potencial e densidade de corrente controláveis para oxidação do monômero e o tempo.

5.2 Polipirrol dopado com corantes orgânicos

A imagens das revelações das impressões digitais latentes através da eletrodeposição do polipirrol dopado com o AM e IC são ilustrados na Figura 21. A solução de trabalho usada foi (Py 0,05 mol/ L e corante 0,005 mol/ L), nas seguintes condições experimentais ($E = 1,0 \text{ V}$ $t = 170\text{s}$) para o AM, e ($E = 0,95 \text{ V}$ $t = 300\text{s}$) para o IC.

É possível observar que ocorreu a formação de um filme com a tonalidade do seu respectivo corante, o laranja devido ao AM e o azul ao IC, a carga de deposição necessária para a o preenchimento do filme na superfície de aço foi de 0,085C e 0,650C, respectivamente. É possível determinar alguns pontos, como a região nuclear, presença de poros, cristas e sulcos interpapilares presentes nas digitais reveladas.

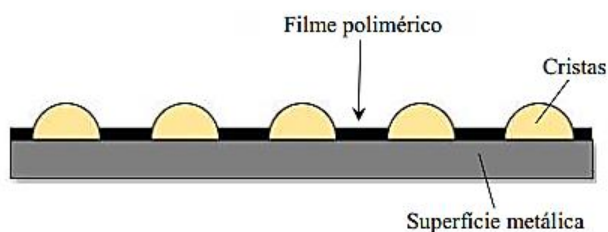
Figura 21- Imagem da impressão digital revelada utilizando PPy dopado com corantes orgânicos 1) Alaranjado de metila 2) Índigo Carmim.



Fonte: Autora, 2022

Para um bom desempenho do processo, é necessário que a espessura do filme polimérico não seja muito fina a ponto de não se obter um contraste entre as cristas da ID, nem muito espessa encobrendo as cristas. O ideal é que o filme polimérico preencha a superfície metálica gerando um contraste com a ID, possibilitando o uso da imagem para fins forenses conforme a Figura 22.

Figura 22- Representação esquemática da espessura ideal do filme polimérico na revelação eletroquímica.



Fonte: Adaptado de ASSIS, 2021.

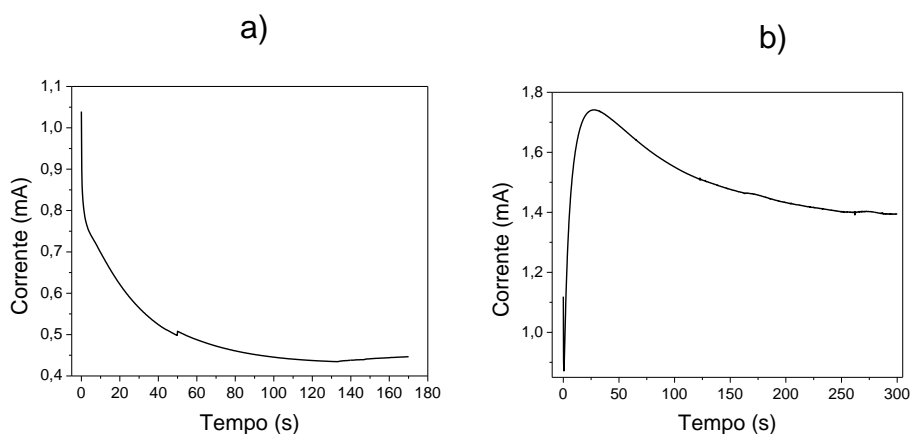
O mecanismo de eletrodeposição do PPy, é dividido em três estágios sendo eles: o período de incubação, seguido da nucleação que pode ser instantânea ou progressiva, e dois tipos de crescimento o bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Os cronoamperogramas registrados durante a eletrodeposição do PPy com alaranjado de metila e índigo carmim são mostrados na Figura 23.

Durante a deposição do polímero com alaranjado de metila (Figura 23a) observa-se um decaimento da corrente inicial, que é conhecido como período de

indução, nesse momento ocorre a oxidação do monômero na interface do eletrodo, a densidade do oligômero aumenta e ocorre a precipitação dando início ao processo de formação e crescimento do polímero.

No cronoamperograma do PPy dopado com IC (Figura 23b) é possível observar que o filme apresentou um comportamento semelhante, no primeiro estágio o decaimento da corrente inicial (indução), seguido por um aumento expressivo da corrente até um valor máximo onde ocorre a nucleação instantânea e início do crescimento do polímero, segundo estágio. E por último, o terceiro estágio onde a taxa de aumento de corrente diminui, o que caracteriza a região do crescimento 3D do polímero.

Figura 23- Cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição do polipirrol sobre aço inoxidável: dopado com alaranjado de metila (a), dopado com índigo carmim (b).



Fonte: Autora, 2022.

5.3 Envelhecimento da impressão digital

O efeito do envelhecimento da impressão digital foi estudado, esse processo envolve a secagem dos seus componentes, resultado da evaporação dos componentes mais voláteis, diminuição e perda de continuidade ao longo das cristas. À medida que a água é perdida a mistura restante de compostos orgânicos e inorgânicos se acumula em uma matriz cerosa, a área superficial disponível para contato com reagentes diminui e a superfície que a ID está fica mais exposta (ASSIS, 2021; COSTA, 2020). A Figura 24 ilustra uma impressão digital sobre uma superfície

de aço inoxidável, exposta a um ambiente de laboratório, por um período de 30 dias. Os detalhes das cristas logo após o contato são mais visíveis, comparada a que ficou exposta as condições ambientais no decorrer do tempo.

Figura 24- Impressão digital sobre placa de aço inoxidável a) Impressão digital latente logo após a aplicação no substrato b) Impressão digital latente com 30 dias.

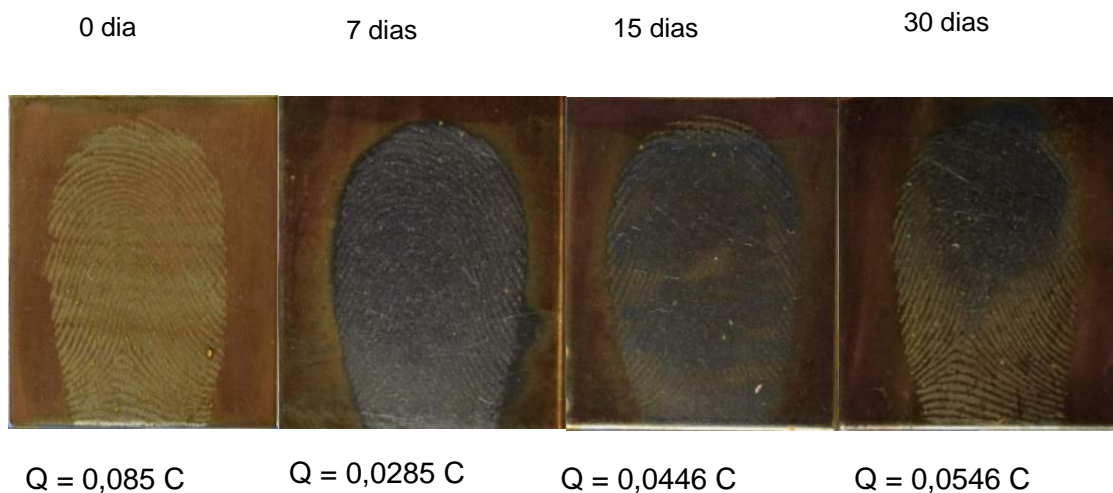


Fonte: Adaptado de COSTA, 2020.

As Figuras 25 e 26 mostram o efeito do envelhecimento da impressão digital na revelação pelo PPy com AM (25) e PPy com IC (26). O contraste entre a impressão digital e a superfície metálica foi bastante nítido no primeiro dia, nas revelações com os dois corantes. A partir do sétimo dia é possível observar que houve uma falha na nucleação e crescimento do polímero entre as cristas. A ausência da nucleação em algumas partes da ID impediu o crescimento do filme polimérico no substrato metálico e, conseqüentemente, a revelação completa da ID. O espalhamento dos componentes da impressão digital na superfície metálica pode ter contribuído para esse resultado.

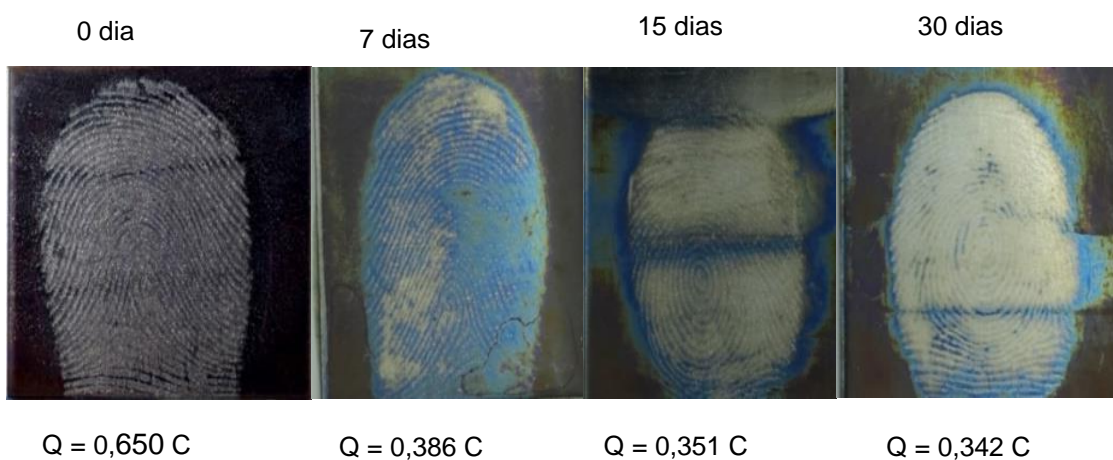
Assis (2022), encontrou resultados semelhantes após a eletrodeposição de PPy, pelo método PST. Também foram constatadas falhas na nucleação e crescimento do polímero, que levaram a formação de halos nos desenhos das cristas. Filmes com superfícies mais heterogêneas e propriedades inferiores, foram obtidos nos experimentos os quais foram aplicados potenciais mais altos ($E \geq 0,85$ V). Sendo assim, o método PST aliado ao efeito isolante do resíduo graxo da ID, pode ter contribuído para o fenômeno.

Figura 25- Impressões digitais reveladas com PPy e Alaranjado de metila E = 1,0 V AM 170s.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 26- Impressões digitais reveladas com PPy e Índigo Carmim E = 1,0 V 300s.

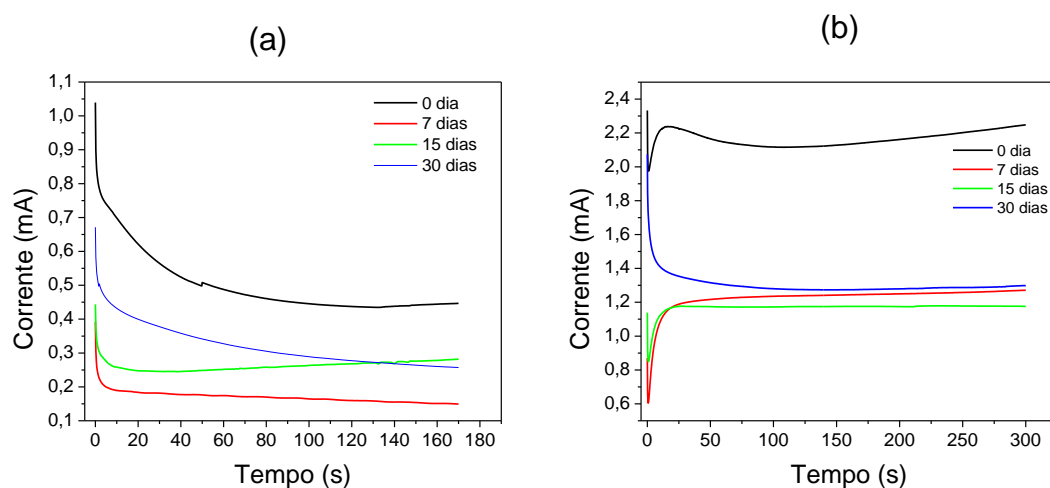


Fonte: Autora, 2022.

Os cronoamperogramas registrados durante a eletrodeposição do PPy com alaranjado de metila e índigo carmim em impressões digitais envelhecidas, são ilustrados na Figura 27. É possível observar que conforme a impressão digital é envelhecida, menor é a densidade de corrente influenciada pela degradação da composição da impressão digital. A diminuição da densidade de corrente, pode estar associada ao espalhamento dos componentes da impressão digital no substrato

metálico, esse espalhamento diminui a área da superfície que ocorrerá o processo eletroquímico (COSTA, 2020).

Figura 27- Comparação dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição do PPy sobre aço inoxidável: dopado com alaranjado de metila (a), dopado com índigo carmim (b).



Fonte: Autora, 2022.

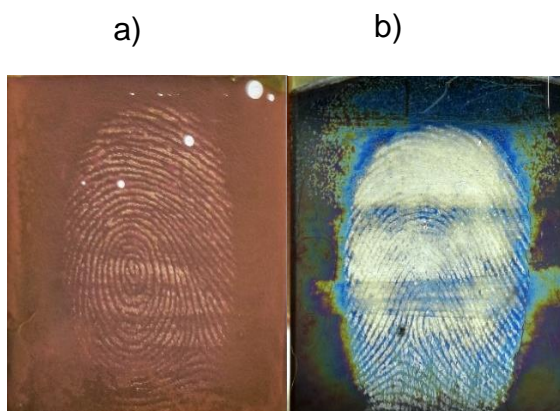
Apesar do método PST permitir uma descrição quantitativa mais fácil do processo e ser comumente mais usada para investigar os mecanismos de nucleação e crescimento macroscópico do filme polimérico. No presente estudo, 90 impressões digitais foram reveladas pelo método e 40% delas apresentaram irregularidades na nucleação e crescimento do filme polimérico. Além disso os bons resultados obtidos no caso de impressões digitais recentes, não apresentaram reprodutibilidade. Sendo assim, por não ter sido alcançado resultados satisfatórios novos experimentos foram realizados utilizando a técnica GST.

5.4 Cronopotenciometria

Utilizando a mesma solução de trabalho (Py $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e corante $0,005 \text{ mol L}^{-1}$), a eletrodeposição via cronopotenciometria foi realizada. Diferentes correntes foram aplicadas ($0,001$ a $0,005 \text{ A}$) para AM e ($i = 0,003$ e $0,005 \text{ A}$) para IC. Foi constatado que para o alaranjado de metila os experimentos que utilizaram $i = 0,005 \text{ A}$, produziram filmes de PPy muito espessos (Figura 28a) resultando no encobrimento das cristas em boa parte da impressão digital. Para o índigo carmim os filmes de PPy

produzidos nas condições de $i = 0,003$ A, não foram suficientes para se obter um contraste entre as cristas da impressão digital (Figura 28b), além disso o polímero não depositou de maneira uniforme na maior parte da ID. Essas duas situações tornaram a revelação da ID mal sucedida nas condições citadas.

Figura 28- Imagens das revelações via cronopotenciometria a) Alaranjado de metila b) Índigo carmim.



Fonte: Autora, 2023.

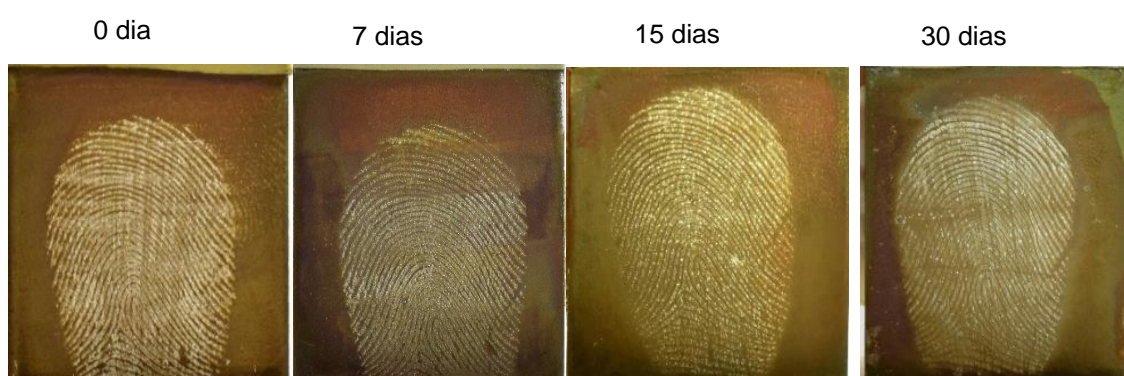
Os melhores resultados foram alcançados com os valores de $i < 0,005$ A para alaranjado de metila e $i > 0,003$ para índigo carmim, o tempo reacional variou de 60 a 120s. A polimerização em corrente constante, se mostrou mais eficiente para controlar a espessura do filme depositado na superfície de aço. Foram reveladas 30 ID, obtendo-se resultados satisfatórios em todas elas. As Figuras 29 (AM) e 30 (IC), mostram as imagens da ID reveladas. É possível observar, que o crescimento do polímero na superfície metálica aconteceu de maneira uniforme, em toda área disponível para reação, entre as cristas da ID.

O tempo reacional, apesar de curto foi ideal para depositar o filme polimérico entre as cristas e gerar o contraste necessário para revelação sem que houvesse sobreposição na impressão digital. Esse resultado foi observado para os dois corantes, é possível determinar a região nuclear, presença de poros sudoríparos, sulcos interpapilares e cristas papilares.

Em relação ao envelhecimento da ID, nota-se que até 15 dias o contraste entre a ID e a superfície metálica é mais nítido, após esse período é possível observar uma perda nos detalhes das cristas, que está relacionada a decomposição do resíduo da

impressão digital. Ainda assim, áreas suficientes para detecção de impressões digitais foram recuperadas, apontando que a eletrodeposição do PPy via o método GST, é reprodutível.

Figura 29- Imagem dos filmes obtidos por cronopotenciometria do PPy dopado com alaranjado de metila; $i = 0,0015$ A, 0, 7 e 15 dias (60s), 30 dias (80s).



Fonte: Autora, 2022.

Figura 30- Imagem dos filmes obtidos por cronopotenciometria do PPy dopado com índigo carmim; $i = 0,005$ A, 0, 7 e 15 dias (60s), 30 dias (120s).

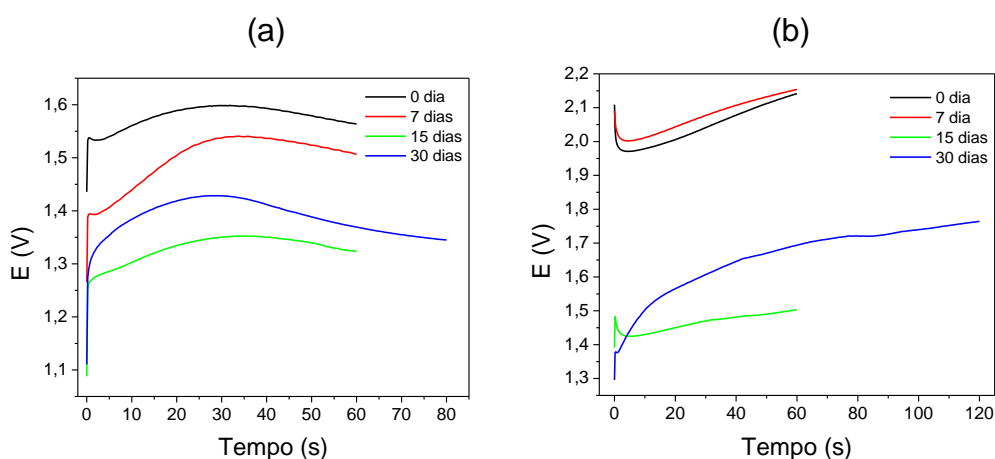


Fonte: Autora, 2022.

Os cronopotenciogramas registrados durante a eletrodeposição do PPy com corantes orgânicos é ilustrado na Figura 31a (AM) 31b (IC), para cada corante as curvas apresentam comportamentos semelhantes, mesmo diante das variações relacionadas a composição da impressão digital ao decorrer do tempo.

Em ambos os gráficos, os potenciais diminuem conforme o envelhecimento da ID, esse comportamento também foi observado nas deposições pelo método PST. É possível observar um aumento no valor do potencial referente a oxidação do monômero de pirrol e formação dos cátions radicais, em seguida o potencial estabiliza e alcança o potencial necessário para o crescimento da cadeia polimérica. Sendo assim, a similaridade entre as curvas mostra que a metodologia de revelação utilizando o método GST, é eficiente.

Figura 31- Cronopotenciograma das deposições do polipirrol dopado com corantes orgânicos a) Alaranjado de metila b) Índigo Carmim.



Fonte: Autora, 2022.

5.5 Eletrodeposição do polipirrol em LiClO_4 dopado com corantes orgânicos

Foram realizados experimentos utilizando o eletrólito suporte LiClO_4 , uma vez que ele já foi utilizado em trabalhos anteriores do grupo, relacionado ao tema. Como o intuito do trabalho, é realizar as deposições utilizando apenas os corantes como dopante da matriz polimérica, esse estudo foi necessário para fazer as comparações dos resultados com e sem eletrólito. As deposições foram realizadas utilizando uma solução contendo (Py $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corantes $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ($t = 90\text{s}$). A Figura 32a (AM) 32b (IC), mostra as deposições obtidas nessas condições. As impressões digitais foram reveladas com uma boa nitidez, é possível observar a presença de poros sudoríparos, sulcos e interpapilares e cristas papilares. Os

resultados, foram semelhantes aos obtidos nos experimentos sem a presença do eletrólito.

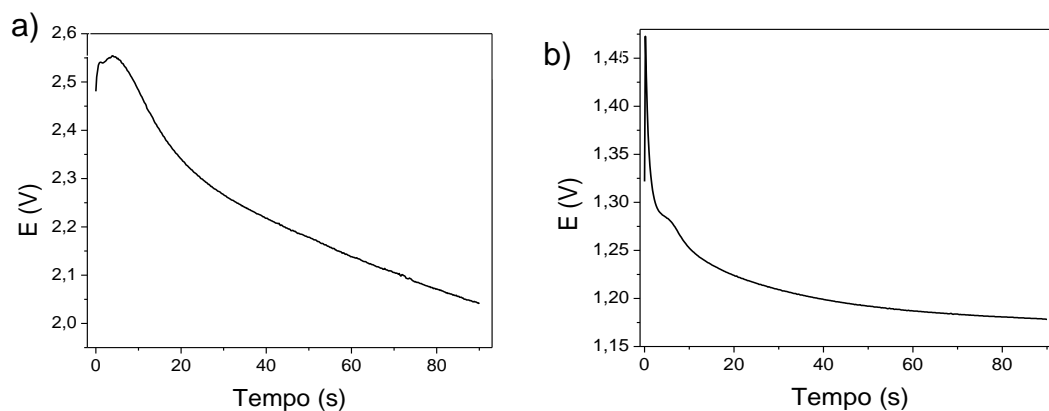
Figura 32- Impressão digital revelada através da eletrodeposição do PPy em LiClO₄ dopado com a) alaranjado de metila b) índigo carmim.



Fonte: Autora, 2023.

Ao realizar a deposição do PPy em LiClO₄ dopado com corantes orgânicos, foi observado o mecanismo de eletrodeposição em 3D. É possível observar um aumento de potencial nos primeiros segundos que indica a nucleação do polímero na superfície metálica, seguido de uma diminuição de potencial o que caracteriza uma região com crescimento tridimensional do polímero (Figura 33). Esse comportamento foi observado nos dois corantes AM e IC.

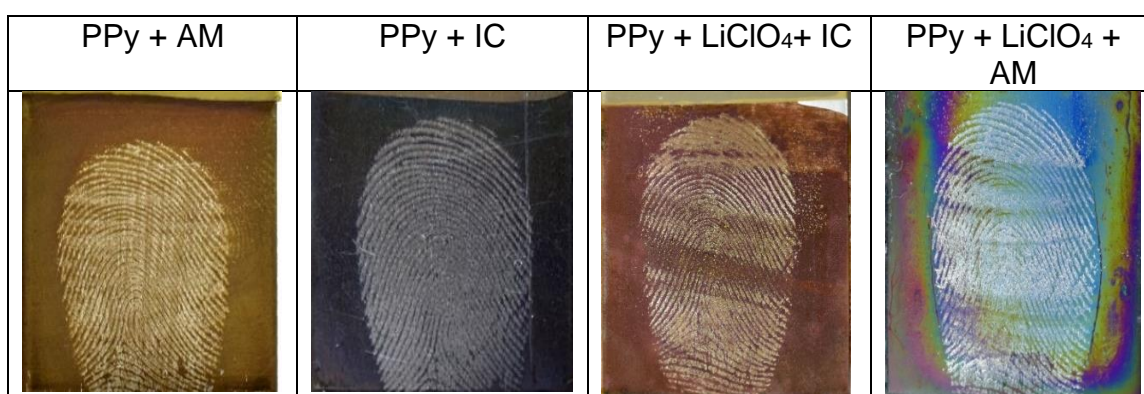
Figura 33- Cronopotenciogramas obtidos durante a revelação da ID utilizando LiClO₄ e corantes orgânicos a) alaranjado de metila b) índigo carmim.



Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 34, pode-se observar que os resultados foram muito positivos nas duas condições experimentais (com eletrólito/sem eletrólito). Os filmes revelados exibiram um contraste significativo entre a ID e a superfície metálica, permitindo a visualização clara, a olho nu, de elementos importantes da ID, como a região nuclear, poros, sulcos e cristas papilares. Além disso, é relevante mencionar o fato que esse método de eletrodeposição pode ocorrer utilizando apenas o dopante, o que o torna vantajoso. Ainda mais, a utilização de corantes como dopantes apresenta baixo custo, o que reforça a simplicidade e eficiência dessa metodologia. Dessa forma, a técnica se mostra uma abordagem simples, eficiente e econômica, o que a torna favorável para a aplicação na área de química forense.

Figura 34- Resumo dos resultados alcançados na revelação da impressão digital latente, do polipirrol dopado com corantes orgânicos e polipirrol em LiClO₄ + corantes orgânicos.



Fonte: Autora, 2023.

5.6 Escala Uk home office

As impressões digitais reveladas foram avaliadas de acordo com o sistema de classificação Uk home office. O sistema emprega uma escala de 0 a 4 com base no grau de visualização da crista. Através desta análise, é possível avaliar a presença de fluxos de linhas contínuas, permitindo a determinação do tipo fundamental da impressão digital com base na sequência dos padrões das linhas. Os fatores que podem afetar o grau atribuído a uma impressão digital, variam desde a quantidade de suor presente no dedo durante a transferência, até os diversos componentes contidos no próprio suor, além da qualidade da superfície na qual a revelação é feita (COSTA, 2020). A estrutura da escala consiste em uma tabela de classificação com 5 níveis de notas, conforme apresentado na Tabela 3.

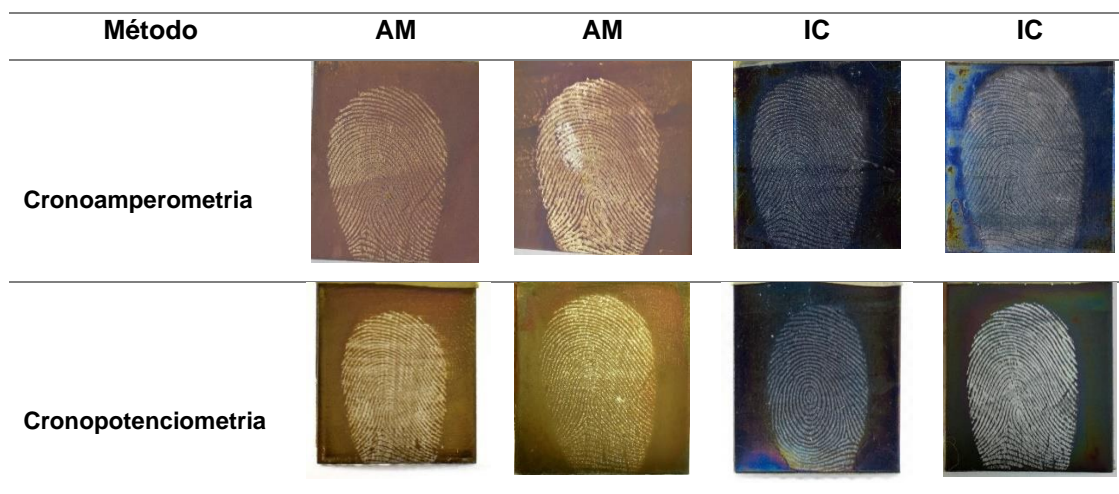
Tabela 3- Esquema de classificação de impressões digitais pela escala Uk home office.

Nota	Nível de detalhes
0	Não há revelação
1	Revelação fraca: há sinais de contato, mas sem detalhes das cristas. Revelação limitada: observa-se até 1/3 dos detalhes das cristas, mas não podem ser usadas para fins de identificação.
2	Revelação forte: observa-se entre 1/3 e 2/3 dos detalhes das cristas, com impressão digital identificável
3	Revelação muito forte: detalhes completos das cristas, com impressão digital identificável.
4	identificável.

Fonte: Adaptado de BANDEY, 2004.

Foram reveladas 120 impressões digitais em aço inoxidável, sendo 90 via cronoamperometria e 30 via cronopotenciometria. Logo após a revelação fotográfica foi atribuída uma nota para cada imagem. Das 90 impressões digitais analisadas através da técnica de cronoamperometria, 68 (74%) obtiveram as notas 3 e 4 na escala de Bandey, demonstrando revelações fortes, muito fortes, marcas identificáveis e mais de 1/3 das cristas evidentes, um resultado bom. Por outro lado, 10 (11%) das imagens reveladas receberam notas 0 e 1, indicando que não foram reveladas ou apresentaram uma revelação com características insuficientes para uma análise forense adequada, além disso o resultado não foi reproduzível.

Das impressões digitais identificadas por meio do método galvanostático, 27 (90%) receberam avaliações com notas 3 e 4, percentual superior ao alcançado pelo método potenciostático. Além disso, é relevante destacar que nenhum dos experimentos apresentou resultados com notas 0 ou 1. Nas duas abordagens experimentais, a cronamperometria e a cronopotenciometria, observou-se a formação de filmes insolúveis de Polipirrol (PPy) na solução, os quais se desenvolveram sobre o substrato metálico. Esses resultados demonstram a eficácia da técnica proposta. Na Figura 36, pode ser visto as impressões digitais analisadas que receberam nota 4.

Figura 35- Imagens avaliadas com nota 4 na escala Uk home office.

Fonte: Autora, 2022.

Comparando os dois métodos os resultados apontaram que o método de deposição galvanostático se mostrou mais eficiente. Essa eficiência se estendeu até mesmo nas impressões digitais envelhecidas em 30 dias. Além de 90% das imagens receberem notas 3 e 4 na escala de Uk home office não foram constatadas falhas no processo de nucleação nas ID reveladas em aço inoxidável através desse método, pois as condições galvanostáticas tendem a resultar em filmes mais condutores e com estrutura mais homogênea (ASSIS, 2022).

6 CONCLUSÃO

Os resultados da pesquisa demonstraram a viabilidade de revelar impressões digitais presentes em superfícies metálicas por meio da aplicação de eletrodeposição de polímeros condutores, especificamente o polipirrol. Através das imagens obtidas, tornou-se possível identificar claramente elementos cruciais de uma impressão digital, como a região nuclear, sulcos interpapilares, cristas papilares e poros sudoríparos.

Dos métodos eletroquímicos empregados, a cronopotenciometria provou ser altamente eficiente na revelação de impressões digitais em substratos metálicos, inclusive para impressões digitais envelhecidas por 30 dias.

A aplicação dos corantes orgânicos alaranjado de metila e índigo carmim não somente tornou o processo mais acessível, mas também possibilitou um contraste superior entre a impressão digital revelada e a superfície metálica.

A eficácia do processo ficou evidente ao avaliar a qualidade dos filmes utilizando o sistema de classificação Bandey. Os resultados mostraram que a quantidade de impressões digitais reveladas com grau 4 foi significativamente superior às aquelas com graus inferiores, demonstrando claramente a efetividade do método.

A perspectivas futuras envolverá uma análise e avaliação mais minuciosa do procedimento. Isso incluirá a realização de análises utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a aplicação do método para revelar impressões digitais em cartuchos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ALVES, M.G. Biotecnologia aplicada a segurança pública: estudo e adequação do método da ninidrina para revelação de impressões digitais em superfícies porosas. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado Multidisciplinar) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2013.

ASSIS, A. M. L.; COSTA, C. V.; RIBEIRO, A. S. Eletroquímica Forense aplicada na revelação de impressões digitais latentes. **Revista Brasileira de Ciências Policiais**, v. 11, n. 3, p. 49–67, 2020.

ASSIS, A.M.L. Avaliação Sobre Dupla Prova Forense a Partir da Análise Genética de Impressões Digitais Reveladas Pela Eletrodeposição de Polipirrol, 2021. Dissertação 154 p. (Mestrado em Química) – **Universidade Federal de Alagoas**, Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

AZMAN, A.M. Fast, Easy, Reproducible Method for Planting Fingerprints for Ninhydrin, Iodine Development. **Journal of Chemical Education**, v. 97, n. 2, p. 571-573, 2020.

BALSAN, J. D. *et al.* Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressão digital latente com chalconas. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 845-850, 2019.

BANDEY, H. L. Fingerprint Development and Imaging Newsletter: Special Edition. HOSDB Investigation, Enforcement and Protection Sector, v. 54/04, p. 1–12, 2004.

BERSELLINI, C. *et al.* Development of Latent Fingerprints on Metallic Surfaces Using Electropolymerization Processes. *Journal of Forensic Sciences*, v. 46, n. 4, p. 15060J, 2001.

BOND, J. W.; PHIL, D. Visualization of latent corrosion by fingerprint of metal surfaces. *Journal of Forensic Sciences*, v. 53, n.4, p. 812-822, 2008.

CADD, S. *et al.* Fingerprint composition and aging: A literature review. *Science & Justice*, v. 55, n.4, p. 219-238, 2015.

CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M.C. Synthesis of polypyrrole with anionic surfactants targeting applications such as microwave absorber. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 351- 359, 2014.

CHOUDHARY, R. B.; PURTY, B.; ANSARI, B. **Journal of Energy Storage**, v. 29, 2020.

CARVALHO, J. P. S. Estudo do envelhecimento da composição química de resíduos de impressão digital latente por espectroscopia Raman, 2022. 79 p. Dissertação (Mestrado em Física) - **Universidade de Brasília**. Instituto de Física. Programas de Pós-Graduação em Física. Brasília, 2022.

CARVALHO, D. S. et al. O Pó Revelador e o seu Processo de Adesão aos Resquícios Presentes nas Impressões Papilares Latentes. **Revista Brasileira de Ciências Policiais**, v. 12, n. 4, p. 323-358, abril, 2021.

COSTA, C.V. Inovação em Biometria Forense: Polímeros Condutores na Revelação de Impressões Digitais Latentes, 2020. 101 p. 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.

COSTA, C.V. et al. Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Shyntetic Metals**, v. 262. Abril, 2020.

CHAMPOD, C. et al. **Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions**. 1. ed. USA: CRCPress LLC, 2004.

FRIEDMAN, M. **Applications of the Ninhydrin Reaction for Analysis of Amino, Acids, Peptides, and Proteins to Agricultural and Biomedical Sciences, Journal of Agricultural and food chemistry**. 2004. ACS Publications.

FRIENSEN, J. B. Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints. **Journal Chemical Education**, v. 92, n.3, p. 497 – 504, 2015.

DAMASCENO, N. O. Preparação de polímeros condutores dopados com corantes orgânicos para aplicação na revelação de impressões digitais latentes, 2018. 41 p. TCC (Graduação em Química) – **Universidade Federal de Alagoas**. Instituto de Química e Biotecnologia.

GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of Fingermark Residue: A Qualitative and Quantitative Review. **Ciência Forense Internacional**, v. 223, n. 1-3, p. 10-24, 2012.

GONZALES, M. Estimativa Temporal de Impressões Digitais Latentes: Desenvolvimento de Métodos Espectroscópicos com Aplicação Quimiométrica e de Imageamento Químico por Espectrometria de Massas para a Rotina Forense, 2022. 197 p. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Faculdade de Farmácia. Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, 2022.

GOMES, W. M. G. S. **Revelação de impressão digital latente em superfície metálica a partir da eletrodeposição de polímeros conjugados**. 2018, 116 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

GRIEP, J. B. Síntese e Caracterização de Filmes de Nanocompósitos de Polipirrole Nanopartículas de Ouro na Aplicação em Biossensores de Pesticidas Metil Paration, 2018. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Instituto de Química. Pós-graduação em Química, 2018.

HILLMAN, A.R.; BERESFORD, A. L.; BROWN, R. M.; BOND, J. W. Comparative Study of Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints with Existing Development Techniques. **National Library of Medicine**, v. 57, n.1, p. 93 – 102, 2012.

HUANG, Y. et al. Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. **Nano Energy**, v. 22, p. 422 – 438, 2016.

IRIN, S. et al. Indigo carmine (IC) doped polypyrrole (PPY) as a free-standing polymer electrode for lithium secondary battery application. **Iônico de Estado Sólido**, v. 215, p. 29 – 35, 2012.

INZELT, G. Conducting Polymers: Past, Present, Future. **J. Electrochem. Sci. Eng**, v. 8, n.1, p. 3-37, 2017.

KALONI, T. P. et al. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 24, p. 10248 – 10283, 2017.

KHARE, V.; SINGLA, A. A review of advances in chemical examination of latent fingerprint residue composition. **Revista Egípcia de Ciências Forense**, v. 12, n. 6, 2022.

KIM, Y.; LE, T. H.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.

KOPECKÝ, D. et al. Optimization routes for high electrical conductivity of polypyrrole nanotubes prepared in presence of methyl Orange. **Synthetic Metals**, v. 230, p. 89 – 96, 2016.

LI, M.; LI, W.; LIU, J.; YAO, J. Preparation and characterization of PPy doped with different anionic surfactants. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 11, p.2465 – 2469, 2013.

MAHUN, A. et al. Effect of structural features of polypyrrole (PPy) on electrical conductivity reflected on ¹³C ssNMR parameters. **Synthetic Metals**, v. 259, p.116250, 2020.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62 – 77, 2012.

MELO, J. C. S. Estudo da Corrosão em Superfícies Metálicas Eletrodepositadas com Polímeros Condutores para Revelação de Impressões Digitais Latentes. Dissertação, 184 p. (Mestrado em Química) – **Universidade Federal de Alagoas**, Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

MINISY, I. M. et al. Methyl red dye in the tuning of polypyrrole conductivity. **Polymer**, v. 207, p. 1228554.

MONNIN, A. F. et al. Electrodeposition and characterisation of polythiophene films on gold substrates. **Synthetic Metals**, v. 162, p. 1-9, fev.2012.

MOREIRA, C.G. **Dactiloscopia: Impressão Digital**. Disponível em: <<https://nova-criminologia.jusbrasil.com.br/noticias/2543988/dactiloscopia-impressao-digital-parte-1-de-2>>. Acesso em 20 agosto. 2022.

NEZAKATI, T. et al. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications, **Chemical Reviews**, v. 118, n. 14, p. 6766 – 6843, 2018.
NICOLODI, C. et al. Aplicação de Condimentos na revelação de impressões digitais latentes: um experimento no ensino de química. **Química Nova**. v. 42, n. 8, p. 962-970, ago. 2019.

OLIVEIRA, G. D. Química Forense: Um estudo da Impressão Digital, 2016. 65 p. TCC (Graduação em Química) - **Universidade Federal Fluminense**. Instituto de Química, Graduação em Química, 2016.

PANG, A. L.; ARSAD, A.; AHMADIPOUR. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review, **Polymers advanced Technologies**, v. 32, n. 4, p. 1428 – 1454, 2021.

PINHEIRO, E. C; Manual Técnico de Datiloscopia IIFP Instituto Félix Pacheco, 2002.
RAMOS, A.S., VIEIRA, M.T. An efficient strategy to detect latent fingerprints on metallic surfaces, **Forensic Science International** 217 (2012) 196–203.

RIBAUX, O.; WEYERMANN, C. Situating forensic traces in time, **Justiça Científica**, v. 52, n. 2, p. 68 – 75, 2012.

PRUNA, A.I.; ROSAS-LAVERDE, N.M.; MATAIX, D.B. Effect of Deposition Parameters on Electrochemical Properties of Polypyrrole-Graphene Oxide Films. **Materials (Basel)**, v. 13 p. 624. Janeiro, 2020,

SEAH, L. K.; WANG, P.; MURUKESHAN, V. M.; CHAO, Z. X. Application of fluorescence lifetime imaging (FLIM) in latent finger mark detection, **Forensic Science International**, v. 160, n. 2-3, p. 109 – 114, 2006.

SEBASTIANY, Ana Paula et al. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educ. quím**, v. 24, n. 1, p. 49-56, 2013.

SILVA, U. S. ARQUIVO CRIMINAL E O SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO VUCETICH REPRESENTAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO POR IMPRESSÃO, **RACIn**, v. 6, n. 2, p. 35 – 52, 2018.

SODHI, G. S.; KAUR, J. Powder method for detecting latent fingerprints: a review. **Forensic Sci Int**, 120(3):172-6, 2001.

Wang M, Li M, Yu A, Zhu Y, Yang M, Mao C. Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences. **Adv Funct Mater**, 27(14), 2017.

ZHENG, X.; LI, K.; XU, J.; LIN, Z. The effectiveness and practicality of using simultaneous superglue & iodine fuming method for fingerprint development on 'low yield' leather surfaces: A feasibility study, **Forensic Science International**, v. 281, p. 152 – 160, 2017.