

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Joana Filipa Ladeira Seabra

**UTILIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM ESTADO
SÓLIDO COMO AUXILIAR NA VISUALIZAÇÃO DE
IMPRESSÕES DIGITAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Forense orientado pelo Professor
Doutor Arménio Coimbra Serra apresentada ao Departamento de Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2023

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Arménio Serra, pelo conhecimento e aprendizagem que me foi proporcionado ao longo deste projeto.

Gostaria também de agradecer ao Carlos Paula, que foi incansável e esteve sempre disponível para me ajudar, tanto no trabalho laboratorial como no trabalho de escrita desenvolvido ao longo deste ano.

Ao Gonçalo, o meu porto de abrigo, pela força que me deste, pelo amor e carinho partilhado, por me levatares sem nunca hesitar. Sem ti este desafio seria praticamente impossível e por isso um obrigado é pouco. Contudo, obrigado.

À minha Família, à minha Mãe, por toda a força que me deram e dão, por me apoiarem e por estarem sempre ao meu lado neste percurso que é a vida, palavras não chegam para expressar o quão o vosso apoio foi e sempre será essencial para mim. Obrigada por tudo.

Resumo

O presente estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia com base em polímeros para a revelação de impressões digitais latentes, utilizando a polimerização no estado sólido.

As impressões digitais, por serem perenes, imutáveis e únicas de indivíduo para indivíduo, são um meio essencial para a individualização do ser Humano quer na vertente criminal quer na vertente civil.

A importância de se acompanhar o desenvolvimento científico-tecnológico e numa tentativa de se diminuir as limitações existentes nas metodologias tradicionais, torna necessário o aparecimento de novas metodologias capazes de revelar impressões digitais. As propriedades que os polímeros apresentam fazem com que estes sejam uma alternativa aos métodos tradicionais.

Neste estudo foram sintetizados diferentes monómeros e o seu precursor. Para se obter o precursor (HDD) dos monómeros utilizou-se o acoplamento oxidativo do álcool propargílico. A caracterização destes foi realizada com recurso à espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão e de carbono (^1H RMN e ^{13}C RMN) e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR).

Foram aplicadas soluções à base de monómeros e polímeros sobre as impressões digitais depositadas numa superfície, e observou-se o efeito da polimerização no estado sólido. Após a aplicação da solução, e uma vez que o solvente se evapora da superfície, os monómeros e/ou polímeros presentes cristalizam na fase sólida, sob ação da luz, levando ao aparecimento de uma cor vermelha-arroxeadada nas cristas papilares, possibilitando assim a sua visualização. A solução que apresentou melhores resultados resultou de uma combinação dos monómeros HDDPU, HDDPCU e HDD-2,4-TDI, com um rácio de 10:1:10, aplicada numa superfície porosa, sendo que foi possível distinguir as cristas papilares dos sulcos nesta amostra.

Palavras-chave: Impressões digitais; Polimerização no estado sólido, Polímeros; 2,4-hexadiino-1,6-diol

Abstract

The aim of the present study was to develop a polymer-based methodology for developing latent fingerprints using solid-state polymerization.

Fingerprints, being perennial, immutable and unique from one individual to another, are an essential means for the individualization of the human being, in both criminal and civil aspects.

The importance of keeping up with the scientific-technological development and to reduce the limitations existing in traditional methodologies, makes it necessary to come up with new methods capable of revealing fingerprints. The properties that polymers have make them an alternative to traditional methods.

In this study, different monomers and their precursor were synthesized. To obtain the precursor (HDD) of the monomers, the oxidative coupling of propargyl alcohol was used. Their characterization was carried out using proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR and ^{13}C NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR).

Solutions based on monomers and polymers were applied to fingerprints deposited on a surface, and the effect of polymerization in the solid state was observed. After the application of the solution, and once the solvent evaporates from the surface, the monomers and/or polymers present crystallize in the solid phase, under the action of light, leading to the appearance of a purplish-red color in the papillary ridges, thus enabling its visualization. The solution that presented the best results resulted from a combination of HDDPU, HDDPCU and HDD-2,4-TDI monomers, with a ratio of 10:1:10, applied on a porous surface, and it was possible to distinguish papillae ridges from furrows on this sample.

Keywords: Fingerprints; Solid state polymerization, Polymers; 2,4-hexadiyne-1,6-diol

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract	vi
Índice.....	viii
Lista de abreviaturas	xi
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas.....	xiv
Índice de Esquemas.....	xiv
Índice de Ilustrações.....	xiv
1 – Introdução	1
1.1 – Lofoscopia.....	1
1.1.1 – Breve História	1
1.2 – Impressões Digitais	3
1.2.1 – Classificação das Impressões Digitais.....	4
1.2.2 – Metodologias de Detecção das Impressões Digitais	8
1.3 – Polímeros.....	11
1.3.1 – Breve Introdução Histórica	11
1.3.2 – Classificação de Polímeros.....	12
1.3.3 – Síntese de Polímeros	15
1.4 – Polímeros na Química Forense	18
2 – Objetivo do Estudo.....	21
3 – Materiais e métodos	23
3.1 – Materiais.....	23
3.2 – Métodos.....	24
3.2.1 – Procedimento Experimental	24
3.2.2 – Recolha das Impressões Digitais.....	25
3.2.3 – Tratamento das Impressões Digitais.....	26

3.2.4 – Caracterização dos materiais	27
4 – Resultados e Discussão	29
4.1 – Síntese e Caracterização.....	29
4.1.1 – Síntese do HDD.....	29
4.1.2 – Síntese do HDDPU.....	34
4.1.3 – Síntese do HDDCPU	36
4.1.4 – Síntese do HDD-2,4-TDI	38
4.1.5 – Síntese do HDD-2,4-TDI com excesso de 2,4-TDI	40
4.2 – Tratamento das Impressões Digitais	42
4.2.1 – Aplicação da solução de HDDPU	42
4.2.2 – Aplicação da solução de HDDCPU.....	43
4.2.3 – Aplicação da solução de HDDPU + HDDCPU.....	44
4.2.4 – Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI	47
4.2.5 – Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDIexc.....	49
4.2.6 – Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI.....	49
Conclusão.....	54
Referências Bibliográficas	56

Lista de abreviaturas

¹³C RMN – Espetroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13

¹H RMN – Espetroscopia de ressonância magnética nuclear de próton 1-H

2,4-TDI – 2,4-Diisocianato de tolueno

AFIS – Automatic Fingerprint Identification System

ATR-FTIR – Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

DFO – Diazaflurenona

DMF – Dimetilformamida

DMF-d7 – Dimetilformamida-D7

DMSO-d6 – Dimetilsulfóxido-D6

HDD – 2,4-hexadiino-1,6-diol

HDD-2,4-TDI – 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-2,4-TDI

HDDCPU – 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano

HDDPU – 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano

SSP – Polimerização em estado sólido

THF – Tetraidrofurano

THF-d8 – Tetraidrofurano-D8

VMD – Deposição de metais a vácuo

Índice de Figuras

Figura 1 – Capa do livro "Finger Prints" com autoria de Francis Galton	2
Figura 2 - Cristas papilares, sulcos, poros e os pontos característicos (acidentes) de uma impressão digital	4
Figura 3 - Representação dos diferentes sistemas de cristas e da figura do delta num dactilograma	5
Figura 4 - Representação da classificação do "Sistema de Olóriz". A) Arco; B) Dextrodelta; C) Sinistrodelta e D) Verticilo	6
Figura 5 - Estrutura química da Ninidrina	9
Figura 6 - Estrutura química da Diazaflurenona	10
Figura 7 - Alinhamento ideal na rede cristalina dos monómeros, com distância e orientação favorável.	17
Figura 8 - 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano	18
Figura 9 - 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano	18
Figura 10 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD sintetizado, em DMSO-d ₆	31
Figura 11 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD comercial, em DMSO-d ₆	31
Figura 12 - Espectro ^{13}C RMN correspondente ao HDD sintetizado, em DMSO-d ₆	32
Figura 13 - Espectro ^{13}C RMN correspondente ao HDD comercial, em DMSO-d ₆	33
Figura 14 - Espectro ATR-FTIR do HDD sintetizado	34
Figura 15 - Espectro ATR-FTIR do HDD comercial	34
Figura 16 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDDPU, em THF-d ₈	35
Figura 17 - Espectro ATR-FTIR do HDDPU	36
Figura 18 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDDCPU, em THF-d ₈	37
Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do HDDCPU	38
Figura 20 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD-2,4-TDI, em DMF-d ₇	39
Figura 21 - Espectro ATR-FTIR do HDD-2,4-TDI	40
Figura 22 - Espectro ATR-FTIR dos diferentes tempos de reação do HDD-2,4-TDI	41
Figura 23 - Aplicação de uma solução de HDDPU em papel de alumínio	43
Figura 24 - Aplicação de uma solução de HDDCPU em papel de alumínio	44
Figura 25 - Aplicação da solução HDDPU + HDDCPU com diferentes concentrações: (A) em 5 mL de solvente; (B) em 4 mL de solvente; (C) em 3 mL de solvente; (D) em 2 mL de solvente; (E) em 1 mL de solvente	46
Figura 26 - Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI no momento inicial (A) e após desenvolvimento (B)	48
Figura 27 - Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI _{exc}	49

Figura 28 - Resultados obtidos para a otimização da solução contendo os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI, com volumes diferentes de solvente: (A) em 1 mL de solvente; (B) em 2 mL de solvente; (C) em 3 mL de solvente; (D) em 4 mL de solvente; (E) em 5 mL de solvente	50
Figura 29 - Aplicação de uma solução contendo os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI	51
Figura 30 - Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI em suporte de papel fotografado com diferentes iluminações: (A) Candeeiro de luz branca e (B) Candeeiro de luz amarela	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Estruturas químicas dos compostos sintetizados _____	24
Tabela 2 - Ensaios realizados para otimização da solução contendo os monómeros HDDPU e HDDCPU _____	45
Tabela 3 - Solventes e resultados obtidos para teste de solubilidade do HDD-2,4-TDI _____	47
Tabela 4 - Descrição dos ensaios realizados para otimização da solução de HDD-2,4-TDI ____	47
Tabela 5 - Ensaios realizados para otimização da solução contendo os monómeros HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI _____	50

Índice de Esquemas

Esquema 1 - Esquema do acoplamento oxidativo do álcool propargílico para obter HDD ____	29
Esquema 2 - Mecanismo geral da reação de Glaser-Hay _____	30
Esquema 3 - Estrutura química do HDDPU _____	34
Esquema 4 - Estrutura química do HDDCPU _____	36
Esquema 5 - Estrutura química do HDD-2,4-TDI _____	38

Índice de Ilustrações

Ilustração 1 - Representação de um polímero linear (A), um polímero ramificado (B) e um polímero reticulado (C) _____	13
Ilustração 2 - Representação de um copolímero aleatório _____	14
Ilustração 3 - Representação de um copolímero alternado _____	14
Ilustração 4 - Representação de um copolímero de bloco _____	14
Ilustração 5 - Representação de um copolímero de inserção _____	14

1 – Introdução

1.1 – Lofoscopia

A Lofoscopia é uma metodologia de identificação humana que estuda os desenhos dermopapilares que se encontram nas extremidades digitais (Dactiloscopia), palma das mãos (Quiroscopia) e planta dos pés (Pelmatoscopia). (Oliveira, 2012) O termo Lofoscopia tem origem na língua grega, em que “*lofos*” significa crista e “*skopia*” significa exame, e assenta em 3 princípios, o princípio da perenidade: os desenhos dermopapilares não se alteram desde a sua formação durante a gestação até á sua decomposição após a morte; o princípio da imutabilidade: os desenhos dermopapilares não sofrem qualquer alteração na sua morfologia ao longo de toda a vida de um individuo; e o princípio da diversidade: os desenhos dermopapilares são únicos e individuais tanto de pessoa para pessoa, mas também entre si. (Costa Gomes, 2018; Nogueira, 2017)

1.1.1 – Breve História

A procura de mecanismos que permitam verificar a identidade de uma determinada pessoa, distinguindo-a de outras e procedendo à sua identificação, sempre foi uma preocupação existente na sociedade por variadas vertentes, em particular na vertente criminal. Nestes termos, a identidade é caracterizada como o conjunto de características que individualizam uma pessoa ou uma coisa e a identificação refere-se ao processo de se estabelecer uma identidade. (Almeida Assis, 2020)

Com a evolução da sociedade e do conhecimento científico e tecnológico, é possível notar que os processos de identificação foram também evoluindo, sendo que se destacam a pintura, o ferrete e a mutilação como sendo os primeiros processos de identificação a serem usados. (Ferreira Matos, 2013) Mais tarde o uso da fotografia e o uso do sistema antropométrico de Bertillon, o qual se baseava em dez medidas diferentes de partes do corpo, foram introduzidos como processos de identificação, sendo o último o primeiro processo científico de identificação, e que só deixou de ser utilizado com a implementação do processo de identificação por impressões digitais. (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Nogueira, 2017)

A primeira descrição científica, ainda que rudimentar, dos desenhos dermopapilares e dos seus componentes como as cristas e os pontos, foi feita pelo anatomista Marcello Malpighi em 1664. (Ferreira Matos, 2013) Em 1858, William Hershel, descobre que as impressões digitais não se repetem entre indivíduos nem entre dedos do próprio indivíduo, relatando assim que cada impressão digital é única (Princípio da Diversidade). (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Duarte De Oliveira, 2016; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017; Oliveira, 2012; Sampaio Branco Lebre, 2013)

Num estudo feito pelo médico britânico Henry Faulds, em 1880, este sugeriu que fosse feita a recolha de dactilogramas (registo das cristas epidérmicas digitais) para fins identificativos, sendo o primeiro a promover a importância da dactiloscopia na investigação criminal na Europa. (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Duarte De Oliveira, 2016; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017; Oliveira, 2012; Sampaio Branco Lebre, 2013)

No ano de 1892, foi publicado uma obra com o título de “Finger Prints” com autoria de Francis Galton, onde foi apresentado os pontos característicos de uma impressão digital, os quais ficaram conhecidos como “Pontos de Galton”. Neste mesmo ano, Juan Vucetich, motivou a primeira identificação dactiloscópica de um vestígio impresso em sangue deixado num local de crime na Argentina, sendo este crime considerado o primeiro caso a ser resolvido com base em vestígios de impressões digitais. (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Duarte De Oliveira, 2016; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017; Oliveira, 2012; Sampaio Branco Lebre, 2013) Na Figura 1, está ilustrado a capa do livro publicado por Francis Galton.

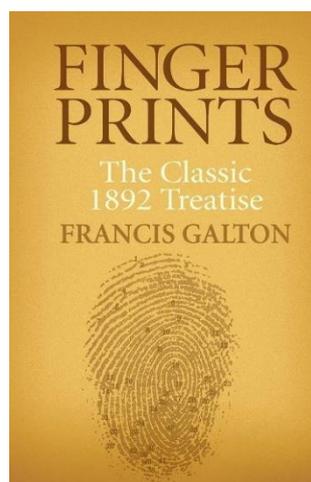


Figura 1 – Capa do livro "Finger Prints" com autoria de Francis Galton

Em Portugal, a Dactiloscopia torna-se oficial em 1904, e foi neste mesmo ano que foi identificado um cadáver desconhecido com recurso ao uso das impressões digitais, sendo este o primeiro caso de identificação desta natureza na Europa, pelo médico e investigador Rodolfo Xavier da Silva e pelo dactiloscopista Leonel da Silva. Só mais tarde, em 1911, é que foi realizada a primeira identificação de um criminoso pelas impressões digitais deixadas por este no local do crime, onde a identificação foi realizada pelos mesmos investigadores. (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Duarte De Oliveira, 2016; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017; Oliveira, 2012; Sampaio Branco Lebre, 2013)

No mesmo período temporal, em 1910, Olóriz de Aguilera criou um sistema de classificação e arquivo das impressões digitais, baseado no sistema de Vucetich. Este novo sistema foi introduzido em Portugal em 1957 na Polícia Judiciária, no qual era realizado um registo fotográfico do arguido, bem como as características próprias do mesmo, como por exemplo cicatrizes e/ou tatuagens, e a resenha dactiloscopia e quiroscópica (dedos e palmas das mãos, respetivamente). Este sistema de identificação foi o único a ser utilizado pela Polícia Judiciária até 1990, ano em que foi adotado também o sistema automatizado de identificação lofoscópica, designado de AFIS - Automatic Fingerprint Identification System. (Almeida Assis, 2020; Costa Gomes, 2018; Duarte De Oliveira, 2016; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017; Oliveira, 2012; Sampaio Branco Lebre, 2013)

O sistema AFIS, é uma metodologia de identificação biométrica que utiliza tecnologia de imagem digital para obter, armazenar e analisar dados de impressões digitais, com o intuito de existir um reconhecimento e verificação automática das impressões digitais. (Moses, 2011; Nogueira, 2017)

1.2 – Impressões Digitais

As impressões digitais na sua constituição apresentam cristas papilares, sulcos, poros e os pontos característicos (acidentes), como é possível observar na Figura 2. As cristas papilares têm espessuras e direções variáveis, e na qual a espessura tende a aumentar com o crescimento do individuo, são representadas pelas linhas pretas. As linhas brancas representam os sulcos e estes acompanham as cristas papilares. Os pontos brancos que se podem observar nas cristas papilares são os poros. A descontinuidade que se observa nas

cristas papilares formam acidentes, e não sendo estes um traço contínuo, são denominados por pontos característicos. (Almeida Assis, 2020; Da Silva Vilar, 2015; Ferreira Matos, 2013; Nogueira, 2017)



Figura 2 - Cristas papilares, sulcos, poros e os pontos característicos (acidentes) de uma impressão digital

Na análise dactiloscópica, são considerados três níveis de identificação, desde as características mais gerais de uma impressão digital até às mais específicas, de modo a se conseguir fazer a distinção entre elas. No primeiro nível de detalhe são analisados os padrões gerais dos desenhos dermopapilares. Neste nível é determinada a classificação das impressões digitais, e este pode ser usado para a exclusão de um indivíduo, mas não para a sua identificação. No segundo nível de detalhe é analisado o percurso específico das cristas papilares. Este percurso vai individualizar a impressão digital através dos pontos característicos. Por fim, no terceiro nível de detalhe vão ser observadas as formas intrínsecas das cristas papilares e a posição relativa dos poros. (Almeida Assis, 2020; Ferreira Matos, 2013; Nogueira, 2017)

1.2.1 – Classificação das Impressões Digitais

1.2.1.1 – Tipos de Impressões Digitais

Uma forma geral de se categorizar as impressões digitais num contexto criminal, consiste em dividi-las em impressões moldadas, impressas ou latentes. As impressões moldadas resultam da marcação do desenho dermopapilar em matérias maleáveis, como por exemplo a cera ou cremes e pomadas, criando assim uma imagem tridimensional da impressão. As impressões impressas acontecem quando ocorre uma transferência através da marcação na superfície com um produto, como por exemplo tintas ou sangue. No caso

das impressões latentes estas são invisíveis ou muito pouco visíveis à luz direta e resultam da transferência dos resíduos de substâncias segregadas pelas glândulas sudoríparas e pelas glândulas sebáceas presentes na pele quando esta entra em contacto com a superfície. (Almeida Assis, 2020; Da Silva Vilar, 2015; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017)

1.2.1.2 – Sistema de Cristas e Formação de Deltas

Na dactiloscopia as cristas papilares, podem ser categorizadas em diferentes sistemas de acordo com a direção e formas que estas apresentam. Estes sistemas, denominados de sistemas de cristas, podem ser: basilar, onde a crista se vai encontrar na base do desenho dermopapilar; nuclear ou central, onde a localização da crista se vai encontrar no centro do desenho dermopapilar, podendo este não existir; e marginal, onde a crista fica localizada na margem do desenho dermopapilar. Na medida em que todos os dactilogramas apresentam o sistema basilar e o sistema marginal, mas podem não apresentar o sistema nuclear ou central. Esta característica proveniente do sistema de cristas vai influenciar a classificação dos tipos de impressões digitais. (Almeida Assis, 2020; Da Silva Vilar, 2015; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017)

Outra característica com importância para a classificação das impressões digitais é a figura do delta. A designação deste advém do facto da confluência das cristas papilares se assemelharem á letra delta do alfabeto grego. Deste modo, é possível classificar dactilogramas relativamente á presença, ausência, localização e quantidade de deltas presentes nestes registos. (Ansari et al., 2022; Prabakaran & Pillay, 2021) Na Figura 3 estão representados os sistemas de cristas e a figura do delta.

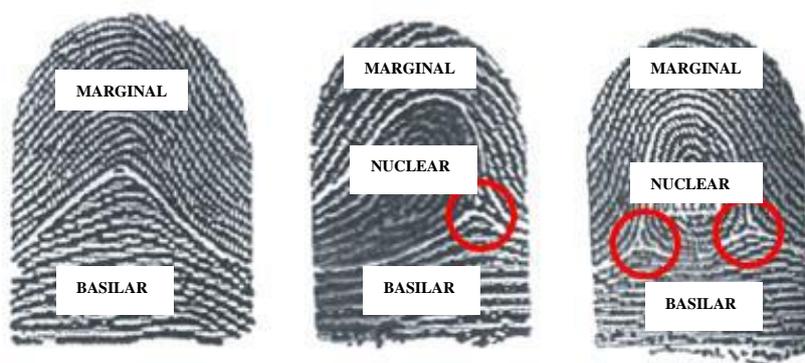


Figura 3 - Representação dos diferentes sistemas de cristas e da figura do delta num dactilograma

1.2.1.3 – Sistema de Olóriz

Como referido anteriormente, em Portugal o método de classificação das impressões digitais usado é o “Sistema de Olóriz”. Este sistema tem por referência as figuras do delta relativamente às características já apresentadas no ponto anterior, presença, ausência, localização e quantidade. (Almeida Assis, 2020; Da Silva Vilar, 2015; Nogueira, 2017)

Assim, quando num dactilograma somente estão presentes o sistema basilar e marginal e não se verifica a presença de nenhum delta, este é classificado de Adéltico ou Arco (Figura 4A). Quando estão presentes os três sistemas de cristas – basilar, nuclear e marginal – e apenas se verifica a presença de um delta a classificação usada é Monodéltico, sendo que esta classificação ainda é subdividida em duas de acordo com o lado onde se encontra o delta. Caso este se encontre do lado direito a designação é de Dextrodelta e a designação usada para quando se encontra do lado esquerdo é de Sinistrodelta (Figura 4B e 4C, respetivamente). Por fim, quando é possível observar-se a presença de dois ou mais delta, sempre na presença dos três sistemas de cristas – basilar, nuclear e marginal – a classificação usada é de Polidéltico ou Verticilo (Figura 4D). (Almeida Assis, 2020; Da Silva Vilar, 2015; Lucas Cristal, 2009; Nogueira, 2017) Na Figura 4, é possível observar as diferentes classificações do “Sistema de Olóriz”.



Figura 4 - Representação da classificação do "Sistema de Olóriz". A) Arco; B) Dextrodelta; C) Sinistrodelta e D) Verticilo

1.2.1.4 – Pontos Característicos

Tal como já foi mencionado, para se proceder á individualização de uma impressão digital é preciso analisar os pontos característicos que se observam nestas. Em Portugal, são considerados catorze pontos característicos, no entanto para uma impressão digital ser considerada como uma confirmação e identificação positiva na comparação de duas amostras, só é necessário que se estabeleça a existência de pelo menos doze pontos

característicos comuns, sem qualquer divergência. (Ansari et al., 2022; Da Silva Vilar, 2015)

Os catorze pontos característicos considerados são:

- Abrupta, o qual se observa quando uma crista papilar termina de forma abrupta, não voltando a aparecer;
- Bifurcação, o qual se observa quando uma crista papilar se divide em duas;
- Convergência, o qual se observa quando duas cristas papilares se unem numa só;
- Interrupção, o qual se observa quando uma crista papilar termina, mas aparece novamente na mesma direção;
- Pínel, o qual se observa quando existe uma ramificação da crista papilar em três cristas;
- Olhal, o qual se observa quando existe uma bifurcação de uma crista papilar, e sem interrupções estas convergem;
- Secante, o qual se observa quando duas cristas papilares convergem e de imediato bifurcam;
- Transversal, o qual se observa quando uma crista papilar se desvia do trajeto que tinha para outra crista papilar, a qual segue paralelamente, tomando o trajeto da outra;
- Desviante, o qual se observa quando uma crista papilar termina e outra começa ligeiramente desviada;
- Empalme, o qual se observa quando uma crista papilar mais pequena se une a outras duas cristas paralelas;
- Ponto, o qual se observa quando existe um fragmento de uma crista papilar isolado;
- Fragmento, o qual se observa quando existe um fragmento de uma crista papilar isolado, o qual é diferenciado do “Ponto” por ter mais comprimento do que largura;
- Volta, o qual se observa quando uma crista papilar chega a determinado ponto e regressa ao ponto de partida;
- Ramo, o qual se observa quando uma crista papilar pequena nasce de outra seguindo o seu trajeto paralelamente. Este difere da “Bifurcação” pois existe a formação de um pequeno semicírculo enquanto a bifurcação forma um angulo agudo.

1.2.2 – Metodologias de Detecção das Impressões Digitais

Conforme mencionado, para se poder proceder á visualização e posterior análise de impressões digitais latentes é preciso que estas sejam submetidas a metodologias de deteção, as quais se baseiam em processos físico-químicos.

Um dos pontos a se ter em consideração quando se aplica uma metodologia de deteção é o tipo de superfície onde as impressões digitais ficaram depositadas, sendo que estas podem ser classificadas em três tipos: superfícies não porosas (como é exemplo o vidro, plásticos e metais), superfícies porosas (papel e placas de gesso são exemplos) e superfícies semi-porosas (como é o caso da madeira). (Almeida Assis, 2020)

No caso das superfícies não porosas, as impressões digitais podem ser reveladas com recurso a:

- Pós de revelação, os quais se baseiam num processo físico, onde o pó de revelação adere às substâncias transferidas da pele para a superfície da impressão digital latente. Esta técnica apresenta vantagens, tais como a simplicidade de uso e o baixo custo, no entanto também tem desvantagens, como por exemplo a pouca sensibilidade. Por norma, esta técnica não é aconselhável caso se suspeite que as impressões latentes que se pretendam revelar não sejam recentes, uma vez que com o tempo a impressão digital latente seca e perde a sua viscosidade, não possibilitando a aderência do pó de revelação a esta. (Gaspar, 2013)
- Reagente de partículas pequenas, ou suspensão de pó, é uma técnica de pulverização húmida onde a amostra é tratada com a suspensão de pó por imersão ou vaporização, e posteriormente lavada com água para retirar o excesso de reagente. Esta técnica é útil para o tratamento de impressões latentes que estejam presentes em superfícies húmidas, uma vez que os componentes sebáceos presentes nestas são insolúveis em água. (Lennard, 2019)
- Fumigação por cianoacrilato, esta técnica baseia-se em processos químicos onde existe a deposição de éster cianoacrilato polimerizado nas impressões digitais latentes. Os vapores que são produzidos interagem com os componentes écrinos presentes nos vestígios de impressões digitais, que ao polimerizarem, formam um produto branco, possibilitando assim a visualização das impressões latentes. (Peixoto & Ramos, 2010)

- Deposição de metais a vácuo (VMD), é uma técnica que consiste na evaporação e posterior deposição de ouro e zinco, em vácuo. Primeiramente o ouro é evaporado, com recurso a um evaporador térmico num sistema de vácuo, e condensado nas superfícies, para de seguida o vapor de zinco gerado ser depositado, tornado assim possível a visualização da impressão latente. (Davis et al., 2016; Jones et al., 2001; Yu et al., 2011)

No caso das superfícies porosas, as impressões digitais podem ser reveladas com recurso a:

- Ninidrina, a qual reage com o grupo α -amina dos aminoácidos, produzidos pelas glândulas écrinas. Esta reação produz um produto de cor roxo-escuro o que possibilita assim a visualização das impressões digitais. Uma vantagem do uso da Ninidrina, é que a composição dos aminoácidos ao longo dos anos parece permanecer constante, o que possibilita a revelação de impressões latentes muito antigas, geralmente com boa qualidade. (Peixoto & Ramos, 2010) A estrutura química da Ninidrina está representada na Figura 5.

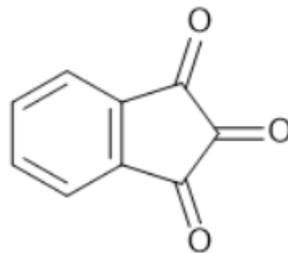


Figura 5 - Estrutura química da Ninidrina

- Diazaflurenona (DFO), é um análogo da Ninidrina, mas com uma capacidade maior de revelação. Este reagente é utilizado sem a necessidade de tratamentos secundários, sendo capaz de desenvolver impressões latentes as quais mostram uma forte luminescência á temperatura ambiente. A revelação utilizando DFO pode ser acelerada através da aplicação de calor controlado. (Lennard, 2005) A estrutura química do DFO está representada na Figura 6.

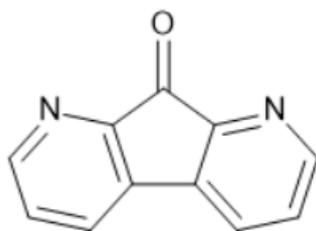


Figura 6 - Estrutura química da Diazafluorenona

- Revelador físico, é uma técnica que se baseia na aplicação de uma solução aquosa que contem iões de prata, um sistema redox ferroso/férrico, uma solução tampão e um surfactante catiónico. Quando este é aplicado sobre uma superfície, a prata deposita-se lentamente, possibilitando assim a visualização de impressões latentes, em tons de cinza-escuro. Uma vantagem do uso desta técnica é sensibilidade a componentes não solúveis em água, sendo uma das poucas técnicas que possibilitam a revelação de impressões latentes em superfícies molhadas ou que estiveram molhadas. (Almeida Assis, 2020)
- Deposição multimetal, é uma técnica que consiste em duas etapas. A primeira etapa requer a imersão do objeto que contem a impressão digital numa solução de ouro coloidal, onde as partículas deste vão aderir aos aminoácidos. Nesta etapa dificilmente se vai poder visualizar impressões que sejam fracas, no entanto, impressões que sejam fortes poderão apresentar uma cor rosa salmão pálida. Na segunda etapa as impressões detetadas vão ser reforçadas com o uso de um revelador físico. A prata presente no revelador físico vai precipitar no ouro coloidal, o qual vai originar uma cor cinza-escura nas impressões. Esta etapa aumenta bastante a capacidade de visualização das impressões digitais. Uma vantagem do uso desta técnica é a sensibilidade que esta possui, permitindo a revelação de impressões digitais mais antigas. (Peixoto & Ramos, 2010)

No caso das superfícies semi-porosas, as impressões digitais podem ser reveladas com recurso a técnicas usadas para superfícies não-porosas, por possuírem características que são inteiramente porosas ou inteiramente não porosas. Algumas técnicas que se adequam para estas superfícies são os pós de revelação, a fumigação por cianoacrilato e deposição de metais a vácuo, as quais foram descritas anteriormente. (Almeida Assis, 2020)

1.3 – Polímeros

O termo polímero tem origem no grego onde “*poli*” significa muitos e “*mero*” significa partes, e são macromoléculas constituídas através da repetição de pequenas unidades químicas dentro da molécula. As pequenas unidades químicas são referidas como monómeros, os quais podem ser definidos como qualquer molécula que, ao se combinarem com moléculas iguais ou do mesmo tipo, podem formar um polímero. Ao processo de síntese de polímeros dá-se o nome de polimerização. (Christian, 2011; Rudin & Choi, 2013; Shrivastava, 2018)

1.3.1 – Breve Introdução Histórica

Os polímeros têm uma função importante na vida quotidiana, e são usados desde objetos do dia a dia até nas mais variadas peças de tecnologia. O uso de polímeros pode ser datado até à antiguidade, onde os polímeros naturais eram utilizados de forma empírica. (Sperling, 2006) Ao longo da história no desenvolvimento dos polímeros é possível registar algumas descobertas que ajudaram no desenvolvimento desta área.

Em 1839, Charles Goodyear descobre o processo de vulcanização, o qual envolve a adição de enxofre à borracha com o intuito de a tornar esta mais dura e resistente, viabilizando a sua utilização na produção de pneus (Fried, 2014). John Wesley Hyatt, em 1868, descobre a celuloide, a qual foi obtida pela mistura de nitrato de celulose com cânfora. (Ebewele, 2000)

Só mais tarde, em 1910, é que o Homem conseguiu produzir o primeiro polímero sintético por Leo Hendrik Baekeland que obteve a baquelite através de uma reação entre o fenol e formaldeído. (Sperling, 2006)

Durante as décadas de 1930 e 1940, existiram avanços consideráveis no desenvolvimento dos polímeros com diferentes descobertas, como é o caso do desenvolvimento do Nylon por Wallace Carothers e do Teflon por Roy Plunkett, ambos investigadores na Du Pont. (Fried, 2014). Durante este período, e devido à necessidade de novos materiais provocado pela Segunda Guerra Mundial, o polietileno foi desenvolvido pela Imperial Chemical Industries, o qual é um dos plásticos mais importantes atualmente. (Ebewele, 2000)

Mais tarde nas décadas de 1960 e 1970, foram desenvolvidos novos polímeros capazes de competir com os materiais tradicionalmente usados nas indústrias aeroespacial e automóvel, tais como o policarbonato e o kevlar. (Fried, 2014)

Atualmente, materiais derivados de polímeros estão presentes em quase todas as indústrias existindo um contínuo desenvolvimento de novos polímeros, mas também a modificação das propriedades dos existentes para diferentes finalidades. (Ebewele, 2000; Fried, 2014)

1.3.2 – Classificação de Polímeros

1.3.2.1 – Polímeros Naturais e Polímeros Sintéticos

Os polímeros podem ser classificados de variadas formas, sendo que numa dessas classificações se pode diferenciar os diferentes tipos de polímeros com base na sua origem. Os polímeros podem ser naturais, e tal como o nome indica, ocorrem de forma natural tanto em animais como em plantas, como é exemplo os ácidos nucleicos e o amido, e podem ser polímeros sintéticos os quais são obtidos pelo Homem e sintetizados através de reações químicas, onde o polietileno e o poliéster são exemplos. (Christian, 2011) Os polímeros sintéticos podem ainda ser divididos em três categorias: elastómeros, termoplásticos e termoendurecíveis. Os elastómeros possuem um elevado grau de elasticidade, sendo que quando uma tensão é aplicada nestes, deformam-se com facilidade. Estes são constituídos por cadeias longas, as quais estão enroladas e torcidas entre elas. (Fried, 2014) Os polímeros termoplásticos e os polímeros termoendurecíveis diferem na capacidade de, após repetidos ciclos de aquecimento e arrefecimento, conseguirem manter ou não as suas propriedades fundamentais. (Fried, 2014) Os termoplásticos possuem a capacidade de suportar vários ciclos de aquecimento e arrefecimento mantendo a forma imposta. No caso dos termoendurecíveis estes assumem uma forma definitiva quando sujeitos a um ciclo de aquecimento e arrefecimento, existindo decomposição das suas propriedades caso sejam sujeitos a um novo ciclo. Esta diferença entre eles acontece devido ao facto de os termoplásticos serem constituídos por cadeias lineares ou ligeiramente ramificadas e os termoendurecíveis serem constituídos por cadeias reticuladas. (Rudin & Choi, 2013)

1.3.2.2 – Polímeros Lineares, Polímeros Ramificados e Polímeros Reticulados

Outra forma de se poder classificar os polímeros é de acordo com a sua estrutura molecular. Estes podem ser lineares, ramificados ou reticulados. Num polímero linear a unidade que se repete ao longo do polímero apenas está conectada com outras duas outras unidades de repetição. Os polímeros ramificados são aqueles em que a unidade de repetição não está apenas ligada à cadeia principal, tendo cadeias laterais que se ramificaram. Por fim, os polímeros reticulados são polímeros ramificados interligados entre si. (Rudin & Choi, 2013) Os diferentes polímeros estão representados na Ilustração 1.

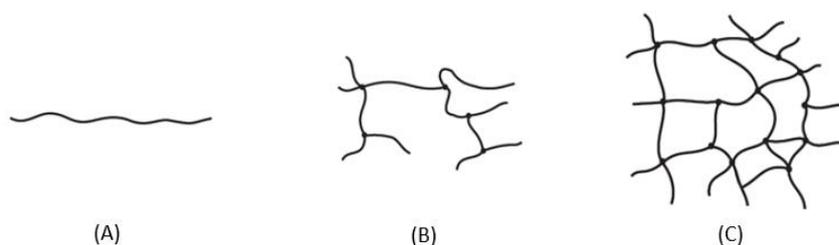


Ilustração 1 - Representação de um polímero linear (A), um polímero ramificado (B) e um polímero reticulado (C)

1.3.2.3 – Homopolímeros e Copolímeros

A composição dos polímeros também pode ser usada para distinguir os diferentes tipos. Quando estes são obtidos através de monómeros iguais, ou seja, a mesma unidade de repetição, são designados por homopolímeros, como é o caso do polietileno e do polipropileno. No caso de se obter um polímero com mais do que um tipo de unidade de repetição, este vai ser um copolímero. (Ebewele, 2000)

Existem quatro tipos fundamentais de copolímeros, e utilizando as letras A e B para representar as diferentes unidades de repetição, estes podem ser representados da seguinte forma: (Chanda, 2013; Ebewele, 2000; Rudin & Choi, 2013)

- Copolímeros aleatórios, onde as unidades de repetição estão localizadas de forma aleatória no polímero (Ilustração 2);



Ilustração 2 - Representação de um copolímero aleatório

- Copolímeros alternados, onde existe uma ordem alternada entre as unidades de repetição no polímero (Ilustração 3);



Ilustração 3 - Representação de um copolímero alternado

- Copolímeros de bloco, onde existe uma sequência em bloco das unidades de repetição no polímero (Ilustração 4);



Ilustração 4 - Representação de um copolímero de bloco

- Copolímeros de inserção, onde existe a inserção de um bloco de unidades de repetição, como ramificações, numa cadeia constituída pela outra unidade de repetição (Ilustração 5).

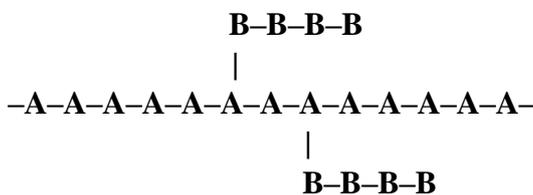


Ilustração 5 - Representação de um copolímero de inserção

1.3.2.3 – Polímeros Cristalinos e Polímeros Amorfo

O arranjo molecular dos monómeros na cadeia de um polímero podem originar zonas em que ocorre cristalização após este ser arrefecido ou concentrado. Assim os polímeros geralmente não são 100% cristalinos.

Um polímero cristalino possui um arranjo altamente ordenado das suas cadeias poliméricas caracterizadas por uma ordem tridimensional. Um fator que influencia a cristalinidade de um polímero é a proximidade das cadeias poliméricas, visto que quanto mais próximas estas estão umas das outras maior são as forças intermoleculares entre elas. Um polímero cristalino apresenta diversas características, tais como, uma maior

densidade, maior rigidez, menor dureza e pontos de ebulição mais elevados entre outros. (Chanda, 2013)

Contrário a um polímero cristalino, num polímero amorfo as cadeias poliméricas são ordenadas de forma aleatória e emaranhadas entre si. Esta desordenação molecular resulta em forças intermoleculares bastante menores, o que resulta em características como uma maior dureza, maior flexibilidade e pontos de ebulição mais baixos. (Chanda, 2013)

Como nenhum polímero é 100% cristalino, existem segmentos de cadeias poliméricas que são alinhados de forma a tornar essa zona cristalina seguidas de zonas amorfas. As zonas cristalinas, entre as zonas amorfas de um polímero, são denominadas por cristalites. Polímeros que possuem estas características podem ser considerados polímeros semi-cristalinos. (Ebewele, 2000)

1.3.3 – Síntese de Polímeros

Tal como referido, a polimerização é o processo que se usa para se sintetizar polímeros através de reações químicas. Num processo de polimerização, de uma forma geral, os monómeros ligam-se sucessivamente sob a ação de temperatura ou pressão e na presença ou ausência de um catalisador.

Para que um processo de polimerização ocorra é necessário que os monómeros que estão envolvidos possuam as funcionalidades necessárias. Neste caso a funcionalidade pode ser descrita como o número de centros ativos disponíveis para se efetuar a ligação com outras moléculas nas condições específicas da reação de polimerização. (Chanda, 2013)

Durante a polimerização, podem existir distintas reações químicas entre as unidades de repetição e as moléculas adjacentes, o que cria diferentes mecanismos de polimerização, sendo que em termos gerais podem-se considerar dois mecanismos: polimerização por adição e polimerização por condensação. (Reichert & Moritz, 1989; Rudin & Choi, 2013; Shrivastava, 2018)

Na polimerização por adição, são adicionados monómeros sucessivamente a um centro ativo, o qual é responsável pela iniciação da polimerização, para se formar um polímero. Este mecanismo de polimerização pode ser dividido em três fases: a iniciação, onde existe a formação de centros ativos (os quais são radicais) provenientes de moléculas estáveis

na mistura; a propagação, a qual consiste na formação de um radical de maiores dimensões, devido ao ataque do centro ativo, formado anteriormente, a uma molécula do monómero; e por fim a terminação, onde se termina o crescimento do polímero através da destruição do centro ativo. (Reichert & Moritz, 1989; Rudin & Choi, 2013; Shrivastava, 2018)

No caso da polimerização por condensação, é um mecanismo que envolve as reações passo-a-passo que ocorrem entre os grupos funcionais das moléculas reagentes que estão presentes na mistura, com a possibilidade de libertação de moléculas menores, como por exemplo água. (Reichert & Moritz, 1989; Rudin & Choi, 2013; Shrivastava, 2018)

1.3.3.1 – Polimerização em Estado Sólido

A polimerização em estado sólido (SSP), é um processo específico de polimerização, em que as reações entre os monómeros acontecem no estado sólido. São de vários tipos as reações químicas envolvidas, como por exemplo reações de condensação e reações de adição. Aplica-se o termo de SSP para todas as polimerizações que ocorrem no estado sólido, incluindo monómeros no estado cristalino e no estado vítreo, misturas ou complexos de monómeros com outros componentes. (Baysal, 1989; Papaspyrides & Vouyiouka, 2009; Patel et al., 1978; Srinivasan et al., 1998; Vouyiouka et al., 2005)

Um processo específico da SSP é a polimerização topoquímica, que consiste num método onde a polimerização acontece devido ao alinhamento no estado cristalino dos monómeros, através da ação de calor, luz ou pressão. Para que uma reação topoquímica possa acontecer os monómeros devem estar numa orientação favorável (orientação plana ou perto de planar) na rede cristalina, com uma distância ótima entre 3,5 - 4,2 Å. (De Grazia et al., 2012; Hema et al., 2021) Na Figura 7 é possível observar-se o alinhamento ideal na rede cristalina dos monómeros, com distancia e orientação favorável.

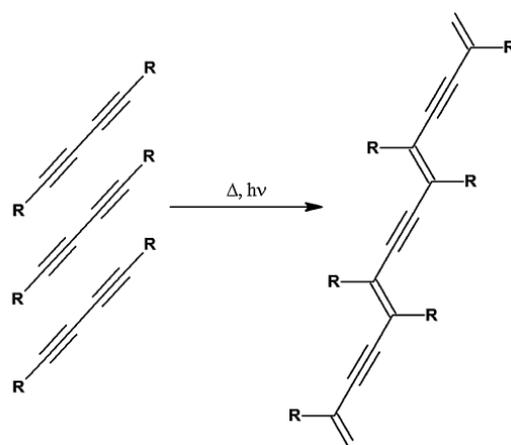


Figura 7 - Alinhamento ideal na rede cristalina dos monómeros, com distância e orientação favorável.

Este método de polimerização produz algumas vantagens tais como, o acesso a polímeros cristalinos, a possibilidade de se controlar o peso molecular do polímero através da regulação do tamanho dos cristais do monómero, entre outras. (Hema et al., 2021)

Na literatura, existem alguns estudos onde o foco principal é a polimerização topoquímica com diferentes aplicações, tais como, o uso da polimerização topoquímica para a produção de um polímero para a recolha de água presente na atmosfera. (Mohanrao et al., 2020)

Lu e Zhu observaram os efeitos da polimerização topoquímica em materiais à base de difenildiacetilenos, com o intuito de aplicar este na área da fotocatalise. Wang *et al.*, realizaram um estudo onde obtiveram polímeros bidimensionais através da polimerização topoquímica, onde estes podem ser aplicados desde as áreas das membranas até à ótica. (Lu & Zhu, 2018; Wang et al., 2015)

São várias as reações que conduzem à polimerização topoquímica, sendo uma delas a polimerização de diacetilenos, processo que foi proposto por (Wegner, 1969). Em 1969, Wegner reportou a polimerização no estado sólido de diversos diacetilenos, com principal destaque para os derivados de 2,4-hexadiino-1,6-diol. Neste estudo, os diacetilenos monoméricos cristalinos foram convertidos nos seus polímeros correspondentes, através da ação de calor ou radiação de alta energia, sendo que os polímeros obtidos variam entre a cor amarelo, rosa, diferentes tons de vermelho, roxo e azul. (Wegner, 1969)

Mais tarde, em 1979, Miller e Patel estudaram os efeitos de uma solução contendo os monómeros 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano e 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano, representados nas Figuras 8 e 9 respetivamente, no desenvolvimento

de impressões das palmas das mãos em superfícies não porosas. Neste estudo, Miller e Patel, observaram que a solução destes 2 monómeros polimeriza, quando termicamente tratada ou exposta a radiação UV, e ao mesmo tempo, era capaz de desenvolver as impressões digitais obtendo-se um contraste entre as cristas papilares que permaneciam brancas e os sulcos que formavam uma cor vermelha-arroxeadada. (Miller & Patel, 1979)



Figura 8 - 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano

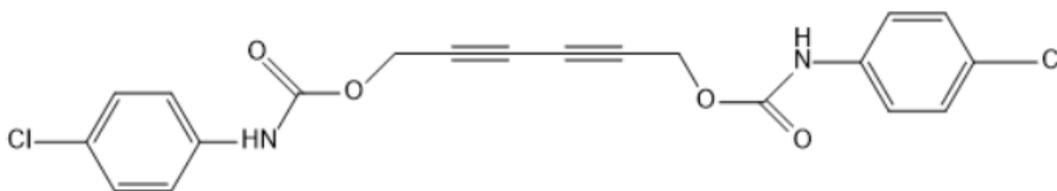


Figura 9 - 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano

Só anos mais tarde é que as observações feitas por Miller e Patel tiveram continuidade, quando em 2012, De Grazia *et al.* investigaram as potenciais vantagens e limitações de polímeros e/ou co-polímeros de diacetilenos para o desenvolvimento de impressões digitais. Este estudo foi realizado otimizando o uso da polimerização no estado sólido em superfícies porosas e não porosas, observando os fatores que influenciavam o desenvolvimento das impressões digitais nas diferentes superfícies. (De Grazia et al., 2012)

1.4 – Polímeros na Química Forense

Tal como se constatou, os polímeros estão presentes no dia a dia do ser Humano, mas também num número distinto de áreas. Uma dessas áreas é a Química Forense onde existe uma necessidade grande de metodologias que auxiliem na resolução dos problemas em causa. Com este facto em mente, metodologias que se baseiam em materiais poliméricos podem facilitar na investigação tornando-a mais rápida, precisa e sensível.

A título de exemplo, um estudo feito por Figueiredo *et al.* que teve como objetivo quantificar drogas presentes no plasma humano, desenvolveram uma metodologia para a extração e quantificação de benzodiazepinas utilizando polímeros impressos molecularmente, os quais são uma abordagem para a produção seletiva de centros ativos em polímeros sintéticos reticulados. (Figueiredo et al., 2011)

Tendo em conta a complexidade da análise forense quer pelo tipo de analitos que precisam de ser devidamente detetados quer pelas concentrações que estes podem apresentar, é necessário um desenvolvimento constante nas metodologias usadas. O facto de os polímeros apresentarem uma diversidade de características desde a estabilidade destes até às propriedades térmicas, torna o uso destes materiais adequados para serem utilizados nas Ciências Forenses. (Díez-Pascual, 2023)

2 – Objetivo do Estudo

Como foi mencionado em tópicos anteriores, as impressões digitais latentes são invisíveis ou muito pouco visíveis a olho nu, e a sua visualização é imprescindível na resolução de problemas de ordem criminal.

A procura de novas metodologias para a revelação de impressões latentes é uma necessidade visto que os métodos usados atualmente podem apresentar limitações em certas superfícies onde se encontrem as impressões. Outro ponto que leva à necessidade de novas metodologias é o avanço na tecnologia, o qual abre oportunidades para se poder desenvolver métodos mais eficazes.

Pretende-se com este trabalho sintetizar monómeros derivados de diacetilenos, com diferentes tipos de isocianatos com o intuito de se criar um polímero capaz de reagir com as substâncias segregadas pela pele.

Sendo assim o objetivo principal deste trabalho é usar a polimerização no estado sólido com o propósito de se melhorar a qualidade de visualização de impressões digitais latentes.

3 – Materiais e métodos

3.1 – Materiais

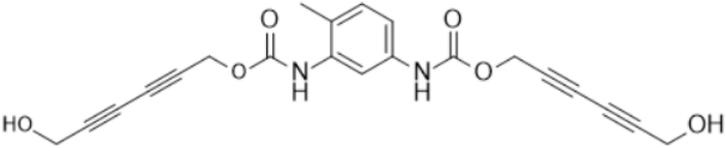
Cloreto de amónio (NH_4Cl , $M_w=53.49\text{g/mol}$) foi adquirido à Merck. Cloreto de cobre (I) (CuCl , $M_w=99.00\text{g/mol}$, 97%), Álcool propargílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, $M_w=56.06\text{g/mol}$, 99%), 2,4-hexadiino-1,6-diol (HDD, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $M_w=110.11\text{g/mol}$, $\geq 98.0\%$), Fenil isocianato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, $M_w=119.12\text{g/mol}$, $\geq 98\%$), 4-Clorofenil isocianato ($\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}$, $M_w=153.57\text{g/mol}$, 98%), Octanoato de estanho ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$, $M_w=405.12\text{g/mol}$, 92.5-100.0%) foram adquiridos à Sigma-Aldrich. Acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99.88%), Sódio sulfato anidro puro (Na_2SO_4 , $M_w=142.04\text{g/mol}$) e Hexano (C_6H_{14} , $M_w=86.18\text{g/mol}$, 98%) foram adquiridos à José Manuel Gomes dos Santos, LDA. Tetraidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M_w=72.11\text{g/mol}$) e Dimetilformamida (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, $M_w=73.09\text{g/mol}$) foram adquiridos à Fisher Scientific. 2,4-Diisocianato de tolueno (2,4-TDI, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, $M_w=174.16\text{g/mol}$) e Trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, $M_w=101.19\text{g/mol}$, >99%) foram adquiridos à TCI. O Dimetilsulfóxido-D6 (DMSO-d6), Dimetilformamida-D7 (DMF-d7) e o Tetraidrofurano-D8 (THF-d8) foram adquiridos à Eurisotop. O Oxigénio gasoso comprimido (O_2) foi adquirido à Nippon Gases.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Procedimento Experimental

As estruturas químicas dos compostos sintetizados neste trabalho estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Estruturas químicas dos compostos sintetizados

Composto	Estrutura Química
2,4-hexadiino-1,6-diol	
2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano	
2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano	
2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-2,4-TDI	

3.2.1.1 – Síntese de 2,4-hexadiino-1,6-diol (HDD)

Num balão de 250 mL adicionou-se 20 g de cloreto de amônio e 12.5 g de cloreto de cobre (I) a 100 mL de água destilada. O frasco de reação foi borbulhado com oxigênio a que se seguiu a adição de 5.815 mL (101 mmol) de álcool propargílico. A reação ocorreu durante 4 horas e 30 minutos a 50°C. Após o tempo de reação, esta foi arrefecida à temperatura ambiente e vertida em 50 mL de água destilada.

O produto da reação foi filtrado, extraído com acetato de etilo, seco com sulfato de sódio anidro, e o produto HDD isolado foi obtido pela evaporação do acetato de etilo num evaporador rotativo. Obteve-se um produto sólido com uma coloração amarela, que foi caracterizado por ^1H RMN, ^{13}C RMN e ATR-FTIR.

3.2.1.2 – Síntese de 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-feniluretano (HDDPU)/ 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-4-clorofeniluretano (HDDCPU) / 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-2,4-TDI (HDD-2,4-TDI)

Num balão de 50 mL dissolveu-se 0.5 g de HDD (0.45 mmol) em 15 mL de THF seco, e adicionou-se lentamente 1.35 g (11 mmol) de isocianato de fenilo ou 1.74 (11 mmol) g de isocianato de 4-clorofenilo ou 0.95 g (5 mmol) de 2,4-TDI. De seguida adicionou-se 50 µL de trietilamina e 20 µL de octanoato de estanho, deixando a reação a ocorrer a 50°C por 3 horas. Após a reação, o produto foi recuperado após precipitação e lavagem com hexano.

Nas diferentes sínteses, o produto sólido com uma coloração branco-sujo obtido foi caracterizado por ¹H RMN e ATR-FTIR.

3.2.1.3 – Síntese de 2,4-hexadiino-1,6-diol-bis-2,4-TDI (HDD-2,4-TDI) com excesso de 2,4-TDI

Num balão de 50 mL dissolveu-se 0.5 g de HDD (0.45 mmol) em 15 mL de THF seco, e adicionou-se lentamente 1.58 g (9 mmol) de 2,4-TDI. De seguida adicionou-se 50 µL de trietilamina e 20 µL de octanoato de estanho, deixando a reação a ocorrer a 50°C por 3 horas. Após a reação, o produto foi recuperado após precipitação e lavagem com hexano.

O consumo de isocianato foi avaliado por ATR-FTIR, a diferentes tempos de reação sendo estes $t_1=1h$, $t_2=2h$ e $t_3=3h$, analisando a banda que é característica a este grupo na zona de absorção 2275-2250 cm^{-1} .

3.2.2 – Recolha das Impressões Digitais

As impressões digitais foram recolhidas e tratadas num período de 30 minutos até ao tratamento das mesmas. A recolha foi realizada com uma lavagem e secagem prévia das mãos, e posterior passagem dos dedos em superfícies oleosas da cara (testa, nariz e pescoço). As impressões digitais foram então depositadas na superfície de estudo.

3.2.3 – Tratamento das Impressões Digitais

3.2.3.1 – Aplicação de uma solução de HDDPU

0.1 g de HDDPU foram dissolvidos em 2 mL de acetona, resultando numa solução incolor, a qual foi aplicada numa superfície contendo a impressão digital com um vaporizador. A superfície foi posicionada verticalmente para que a solução fosse aplicada de forma perpendicular. A revelação da impressão digital foi feita sob ação de luz branca, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram registados com recurso a uma câmara fotográfica, após um período de 3 a 4 horas após a aplicação da solução.

3.2.3.2 – Aplicação de uma solução de HDDCPU

0.1 g de HDDCPU foram dissolvidos em 2 mL de acetona, resultando numa solução incolor, a qual foi aplicada numa superfície contendo a impressão digital com um vaporizador. A superfície foi posicionada verticalmente para que a solução fosse aplicada de forma perpendicular. A revelação da impressão digital foi feita sob ação de luz branca, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram registados com recurso a uma câmara fotográfica, após um período de 3 a 4 horas após a aplicação da solução.

3.2.3.3 – Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU

0.1 g de HDDPU e 0.01 g de HDDCPU foram dissolvidos em 2 mL de acetona. Esta solução foi aplicada numa superfície contendo a impressão digital com um vaporizador. A superfície foi posicionada verticalmente para que a solução fosse aplicada de forma perpendicular. A revelação da impressão digital foi feita sob ação da luz com recurso a luz amarela, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram registados com recurso a uma câmara fotográfica, após um período de 3 a 4 horas após a aplicação da solução.

3.2.3.4 – Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI

0.1 g de HDD-2,4-TDI foram dissolvidos em 2 mL de DMF, resultando numa solução de coloração amarela, a qual foi aplicada numa superfície contendo a impressão digital com um airbrush. A superfície foi posicionada verticalmente para que a solução fosse aplicada

de forma perpendicular. A revelação da impressão digital foi feita sob ação da luz com recurso a luz amarela, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram registados com recurso a uma câmara fotográfica, no momento imediato após aplicação e após um período de 20 a 24 horas após a aplicação da solução.

3.2.3.5 – Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI

0.1 g de HDDPU, 0.01 g de HDDCPU e 0.1 g de HDD-2,4-TDI foram dissolvidos em 2 mL de DMF, resultando numa solução de coloração amarela, a qual foi aplicada numa superfície contendo a impressão digital com um airbrush. A superfície foi posicionada verticalmente para que a solução fosse aplicada de forma perpendicular. A revelação da impressão digital foi feita sob ação da luz com recurso a luz amarela, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos foram registados com recurso a uma câmara fotográfica, após um período de 20 a 24 horas após a aplicação da solução.

3.2.4 – Caracterização dos materiais

3.2.4.1 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN foi utilizada para confirmar a estrutura molecular e composição química das amostras em estudo. Foi utilizado um espectrómetro Bruker Avance III de 400MHz com uma sonda de deteção tripla de 5mm para obter os espectros ^1H NMR e ^{13}C RMN, em dimetilsulfóxido-D6 (DMSO-d6), dimetilformamida-D7 (DMF-d7) e o tetrahidrofurano-D8 (THF-d8).

3.2.4.2 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A espectroscopia de ATR-FTIR foi utilizada para confirmar a estrutura das amostras em estudo. Para isso utilizou-se o espectrómetro Carey 630 da Agilent Technologies, equipado com ATR de diamante de reflexão única Golden Gate. Os dados foram recolhidos na gama de 4000 a 750 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 acumulações.

4 – Resultados e Discussão

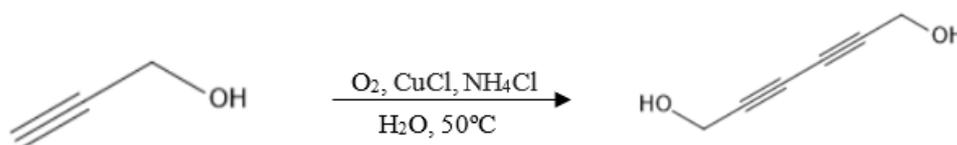
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho, assim como as respectivas discussões referentes a cada tópico. No primeiro tópico serão abordadas as diferentes sínteses realizadas assim como as caracterizações correspondentes de cada composto. No segundo tópico serão apresentados os resultados obtidos no tratamento das impressões digitais.

4.1 – Síntese e Caracterização

Tal como referido, neste primeiro tópico serão abordadas as diferentes sínteses com a respetiva caracterização. A primeira irá corresponder à síntese do HDD, onde será discutido e comparado os dados obtidos com a síntese do HDD e com os dados obtidos do HDD comercial. Os seguintes pontos irão corresponder às sínteses dos monómeros derivados do HDD (HDDPU, HDDCPU, HDD-2,4-TDI e HDD-2,4-TDI exc respetivamente).

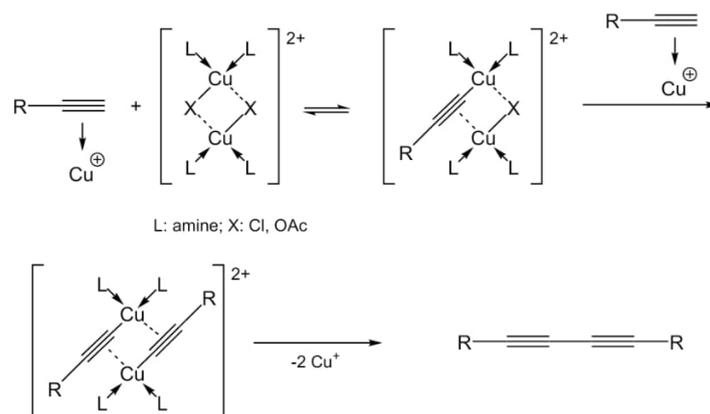
4.1.1 – Síntese do HDD

O produto de HDD é obtido através do acoplamento oxidativo do álcool propargílico. No Esquema 1 é possível observar-se a reação de uma forma esquematizada.



Esquema 1 - Esquema do acoplamento oxidativo do álcool propargílico para obter HDD

A reação de Glaser-Hay é um tipo de reação que envolve o acoplamento oxidativo de alcinos terminais com um catalisador à base de sais de cobre e que acontece com a presença de oxigénio. No esquema 2 está representado o mecanismo geral desta reação.



Esquema 2 - Mecanismo geral da reação de Glaser-Hay

Para se confirmar a estrutura química do HDD sintetizado, foi utilizada a espectroscopia de ^1H RMN e ^{13}C RMN e a espectroscopia de ATR-FTIR, e comparados os dados obtidos com o HDD comercial. Os dados obtidos foram também comparados com os presentes na literatura.

Começando primeiro com a espectroscopia de ^1H RMN onde o solvente usado foi DMSO- d_6 o qual apresenta um pico a 2.50 ppm, na Figura 10 é possível observar-se o espectro obtido para o HDD sintetizado. Este apresenta um pico a 4.16 ppm (pico A) e um pico a 5.37 ppm (pico B). O pico A é correspondente aos prótons adjacentes à ligação tripla e o pico B é correspondente ao próton do grupo hidroxilo.

A Figura 11 é correspondente ao espectro obtido para o HDD comercial, sendo possível observar um pico a 4.17 ppm e outro pico a 5.37 ppm (pico A e B respetivamente). Tal como no espectro obtido para o HDD sintetizado, o pico A é correspondente aos prótons junto à ligação tripla e o pico B é correspondente ao próton do grupo hidroxilo. Neste espectro também é possível observar um pico a 3.35 ppm que é referente ao deslocamento químico do solvente provocado pela água.

Tendo em conta que na literatura, o álcool propargílico apresenta um pico referente ao próton da tripla na zona entre 2 e 3 ppm, pico que não se observa para os espectros obtidos, é possível confirmar a síntese deste em HDD. (de Carvalho et al., 2020) Também é possível confirmar a síntese do HDD comparando os espectros obtidos com os dados presentes na literatura. (Brandsma et al., 1999)

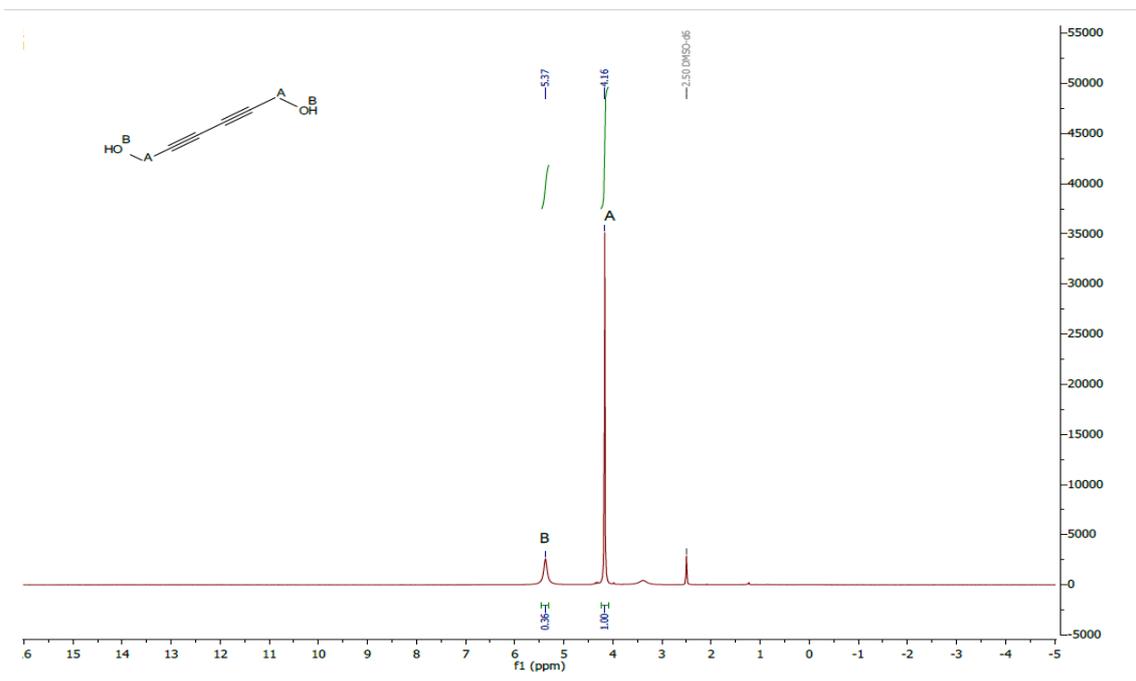


Figura 10 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD sintetizado, em DMSO-d_6

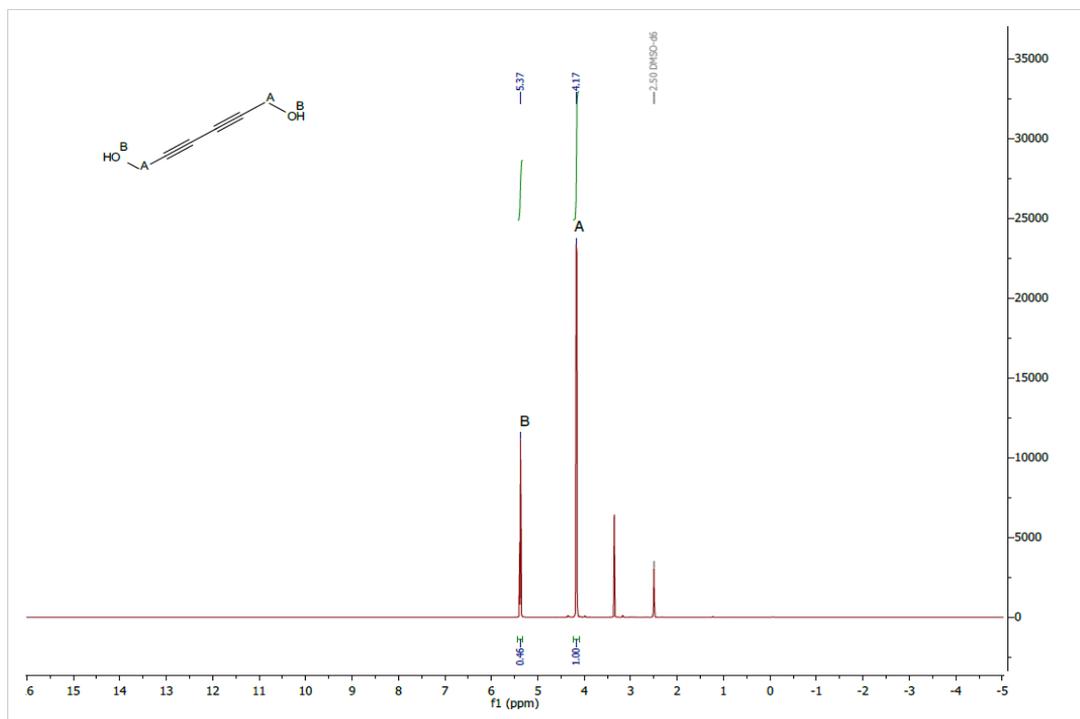


Figura 11 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD comercial, em DMSO-d_6

Relativamente à espectroscopia de ^{13}C RMN o solvente usado foi novamente o DMSO- d_6 o qual apresenta um pico a 39.51 ppm.

Na Figura 12 está representado o espectro correspondente para o HDD sintetizado. Neste espectro é possível observar-se três picos a 49.37, 67.97 e 79.57 ppm (pico A, B e C respectivamente). O pico A é correspondente ao carbono adjacente ao grupo hidroxilo e os picos B e C correspondem aos carbonos com a ligação tripla.

Na Figura 13, tem-se o espectro relativo ao HDD comercial. Este apresenta picos a 49.36 ppm (pico A), a 67.95 ppm (pico B) e a 79,56 ppm (pico C). Novamente, tal como acontece para o HDD sintetizado, o pico A é correspondente ao carbono junto ao grupo hidroxilo e os picos B e C correspondem aos carbonos com a ligação tripla.

Comparando os dados obtidos neste estudo, com os dados presentes na literatura tanto para o HDD como para o álcool propargílico, é possível confirmar a síntese do HDD com estes dados. (Hearn, 1976, 1977)

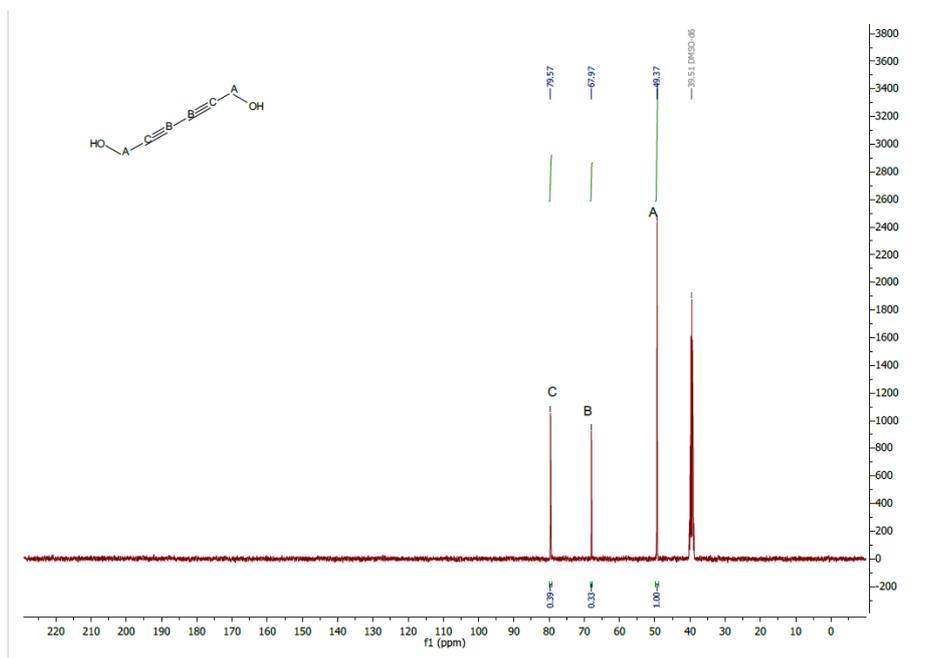


Figura 12 - Espectro ^{13}C RMN correspondente ao HDD sintetizado, em DMSO- d_6

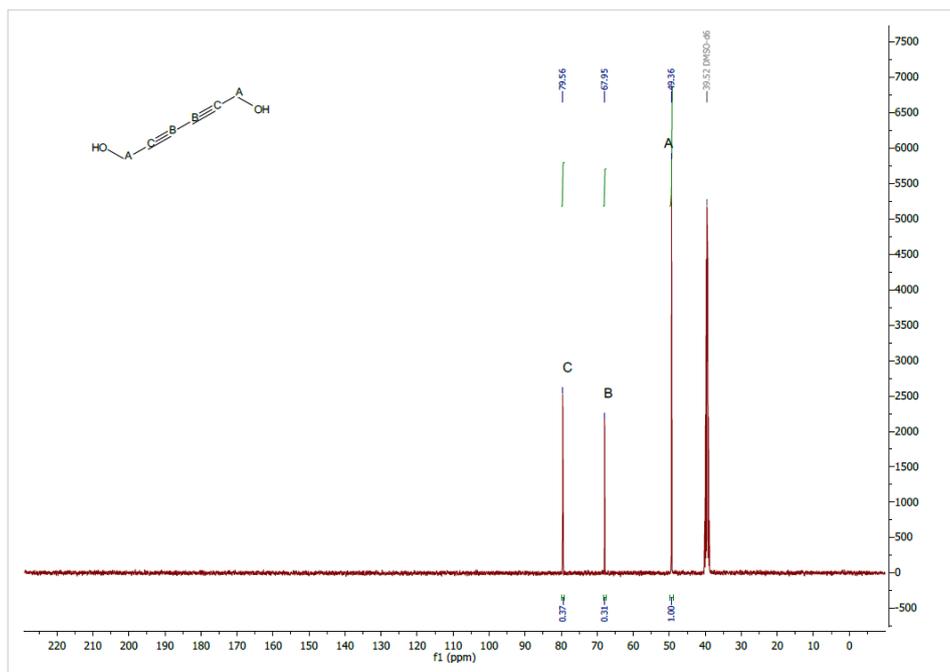


Figura 13 - Espectro ^{13}C RMN correspondente ao HDD comercial, em DMSO- d_6

Por fim, utilizando a espectroscopia ATR-FTIR, foram obtidos os espectros representados na Figura 14 relativamente ao HDD sintetizado e na Figura 15 relativamente ao HDD comercial. Em ambos os casos os dados obtidos foram comparados com os presentes na literatura. (Song et al., 2006)

Na Figura 14, a banda a 3198 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração *stretching* da ligação O-H, a banda a 2176 cm^{-1} corresponde à vibração *stretching* da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ e as bandas a 2925 e 2866 cm^{-1} correspondem às vibrações *stretching* da ligação C-H.

Na Figura 15, a banda a 3168 cm^{-1} corresponde à vibração *stretching* da ligação O-H, a banda a 2176 cm^{-1} corresponde à vibração *stretching* da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ e as bandas a 2925 e 2855 cm^{-1} correspondem às vibrações *stretching* da ligação C-H.

Comparando os dados obtidos dos diferentes espectros entre o HDD sintetizado e o HDD comercial, é possível confirmar que a síntese do HDD foi bem-sucedida.

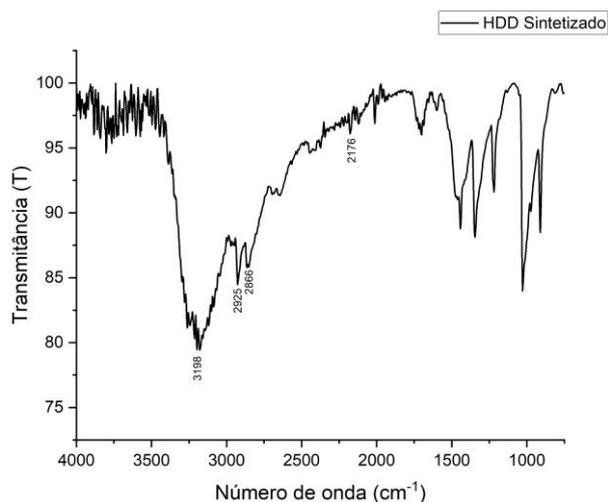


Figura 14 - Espectro ATR-FTIR do HDD sintetizado

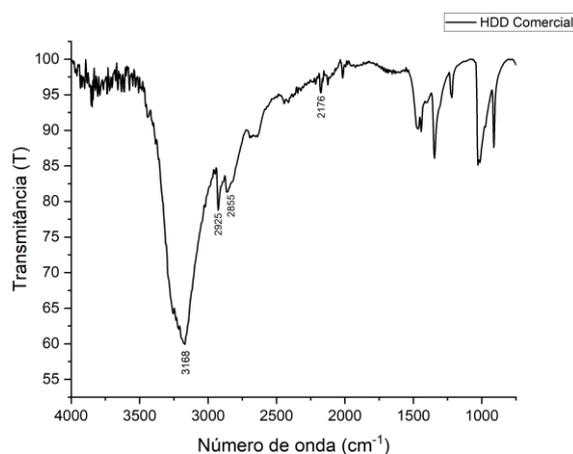
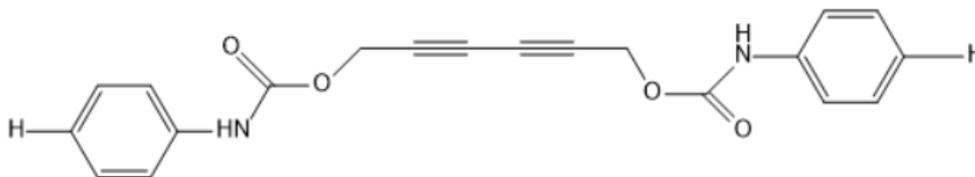


Figura 15 - Espectro ATR-FTIR do HDD comercial

4.1.2 – Síntese do HDDPU

O monómero de HDDPU foi obtido através da reação do HDD com isocianato de fenilo em THF. A estrutura química do HDDPU, representada no Esquema 3, foi confirmada com recurso à espectroscopia de ^1H RMN e a espectroscopia de ATR-FTIR.



Esquema 3 - Estrutura química do HDDPU

Começando com a espectroscopia ^1H RMN no qual o solvente usado foi o THF-d8 o qual apresenta picos a 1.73 e 3.58 ppm. O pico a 2.51 ppm é referente ao deslocamento químico do solvente na presença de água.

Na Figura 16 está representado o espectro obtido, o qual apresenta um pico a 6.96 ppm (pico A), um pico a 7.23 ppm (pico B), um pico a 7.47 ppm (pico C), um pico a 8.94 ppm (pico D) e um pico a 4.83 ppm (pico E). O pico A corresponde ao próton ligado ao benzeno, os picos B e C correspondem aos prótons do benzeno, o pico D é relativo ao próton do grupo amino e o pico E relativo ao próton adjacente ao grupo alcino.

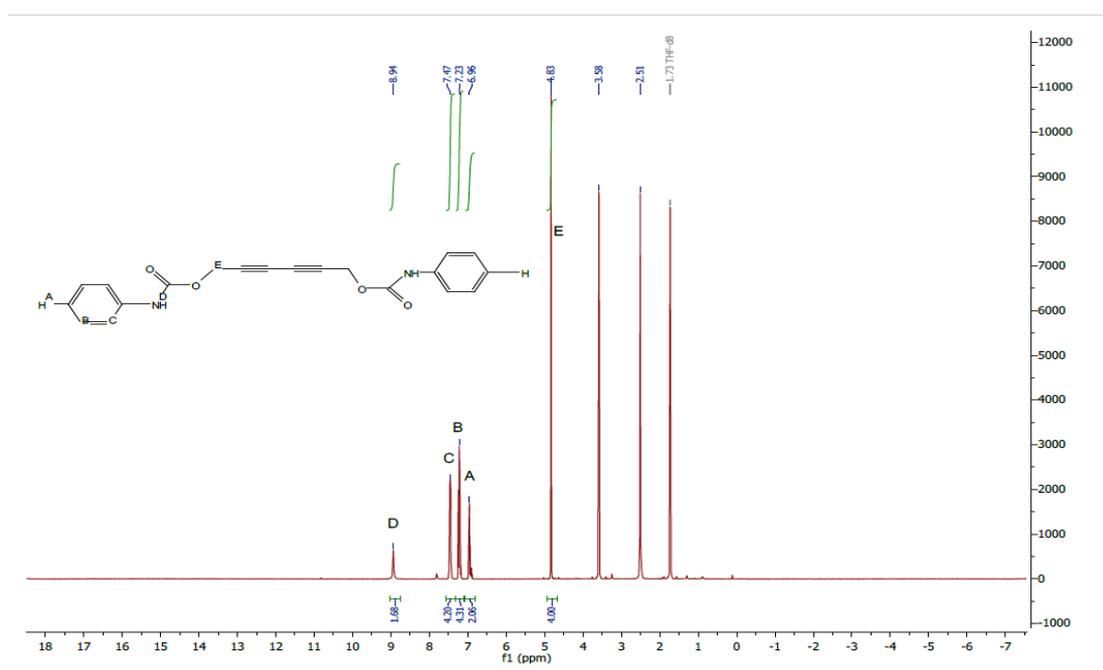


Figura 16 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDDPU, em THF-d8

Relativamente à espectroscopia de ATR-FTIR, o espectro obtido está representado na Figura 17. É possível observar uma banda a 3324 cm^{-1} relativo às vibrações *stretching* da ligação N-H, uma banda a 3045 cm^{-1} relativo às vibrações *stretching* das ligações C-H aromático, uma banda a 1699 cm^{-1} relativo à ligação C=O, bandas a 1599 e 1543 cm^{-1} relativos às ligações C=C aromáticos e uma banda a 849 cm^{-1} correspondente às vibrações *bending* C-H aromáticos.

Analisando os dados de ambas as técnicas, é possível confirmar a síntese bem-sucedida do HDDPU.

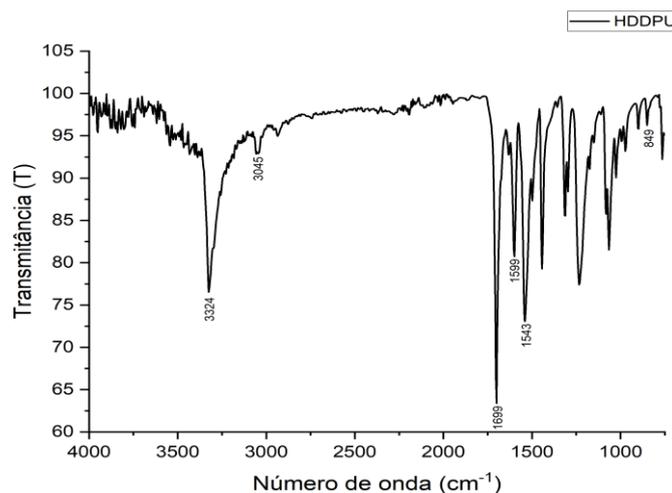
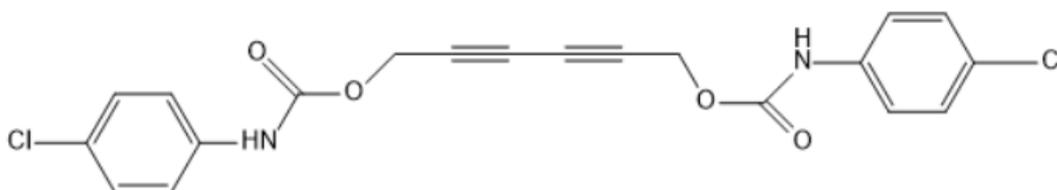


Figura 17 - Espectro ATR-FTIR do HDDPU

4.1.3 – Síntese do HDDCPU

O monómero de HDDCPU foi obtido através da reação do HDD com isocianato de 4-clorofenilo em THF. A estrutura química do HDDCPU, representada no Esquema 4, foi confirmada com a espectroscopia de ^1H RMN e a espectroscopia de ATR-FTIR.



Esquema 4 - Estrutura química do HDDCPU

Na espectroscopia de ^1H RMN, o espectro obtido está apresentado na Figura 18. O solvente usado foi o THF-d8 o qual apresenta picos a 1.73 e 3.58 ppm. O pico a 2.92 ppm é referente ao deslocamento químico do solvente na presença de água.

Neste espectro observa-se um pico a 7.45 ppm (pico A), um pico a 7.26 ppm (pico B), um pico a 9.11 ppm (pico C) e um pico a 4.84 ppm (pico D). Os picos A e B correspondem aos prótons do benzeno, o pico C corresponde ao próton do grupo amino e o pico D é relativo ao próton adjacente ao grupo alcino.

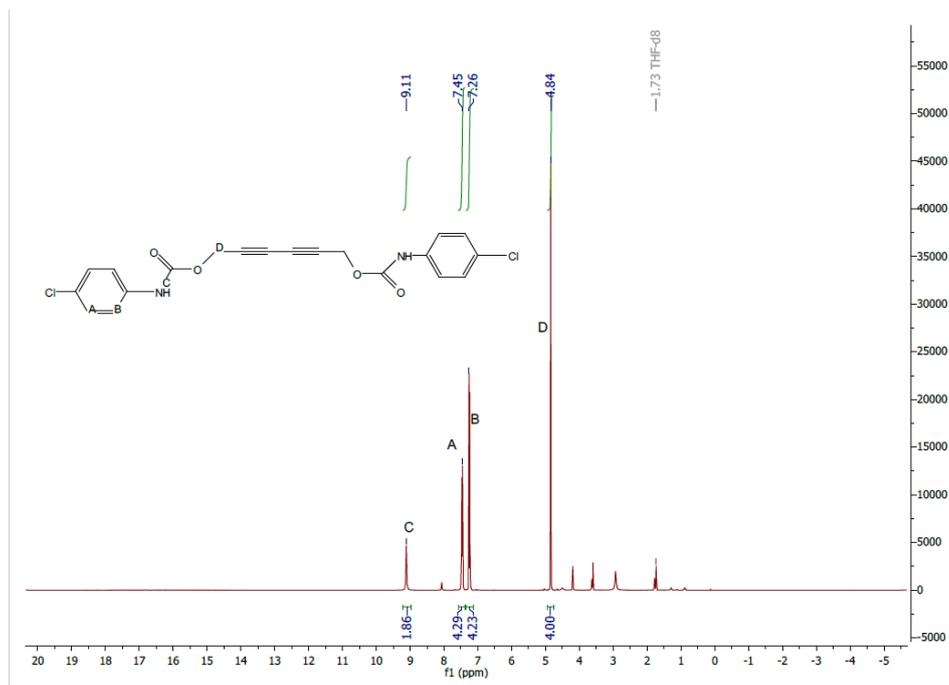


Figura 18 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDDCPU, em THF- d_8

Na espectroscopia ATR-FTIR, obteve-se o espectro representado na Figura 19. Neste espectro identifica-se uma banda a 3294 cm^{-1} correspondente às vibrações *stretching* da ligação N-H, uma banda a 3037 cm^{-1} relativo às vibrações *stretching* das ligações C-H aromático, uma banda a 1699 cm^{-1} relativo à ligação C=O, bandas a 1591 e 1531 cm^{-1} relativos às ligações C=C aromáticos e uma banda a 823 cm^{-1} que corresponde à ligação C-Cl.

Analisando os dados de ambas as técnicas, é possível confirmar a síntese bem-sucedida do HDDCPU.

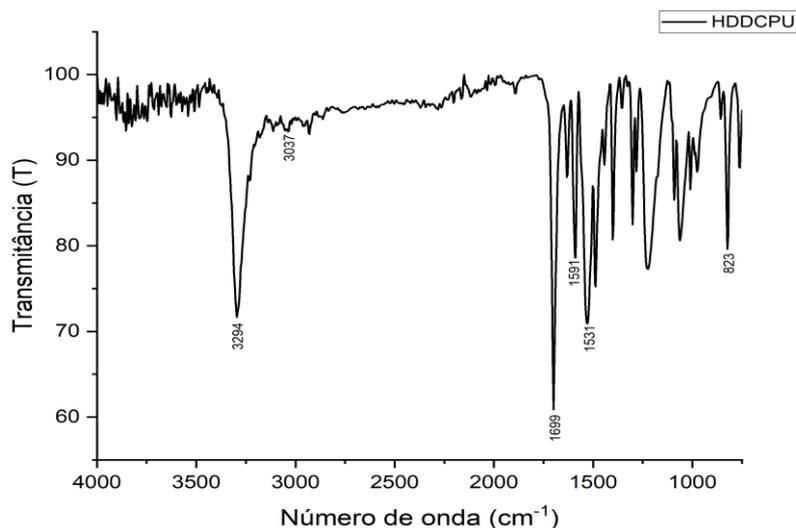
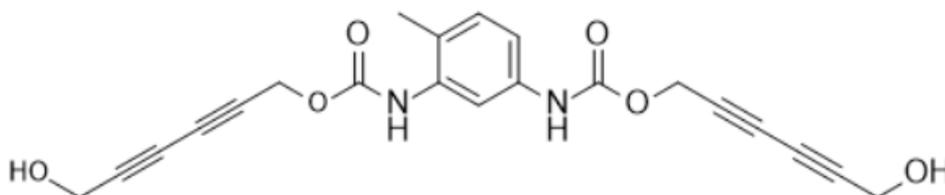


Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do HDDCPU

4.1.4 – Síntese do HDD-2,4-TDI

O monômero de HDD-2,4-TDI foi obtido através da reação do HDD com 2,4-diisocianato de tolueno em THF. A estrutura química do HDD-2,4-TDI, representada no Esquema 5, foi confirmada com a espectroscopia de ^1H RMN e a espectroscopia de ATR-FTIR.



Esquema 5 - Estrutura química do HDD-2,4-TDI

Na espectroscopia de ^1H RMN, o espectro obtido está representado na Figura 20 onde foram identificados vários picos. O solvente usado foi o DMF- d_7 o qual apresenta picos a 2.75, 2.92 e 8.03 ppm.

O pico A a 2.25 ppm corresponde ao grupo metil, o pico B a 3.68 ppm corresponde ao grupo hidroxilo, o pico C a 4.30 ppm e o pico D a 4.95 ppm correspondem aos grupos CH_2 adjacente ao grupo alcino, o pico E, F e G a 7.17, 7.31 e 7.78 ppm respectivamente, correspondem a prótons do benzeno e o pico H a 9.08 ppm é relativo ao próton do grupo amino.

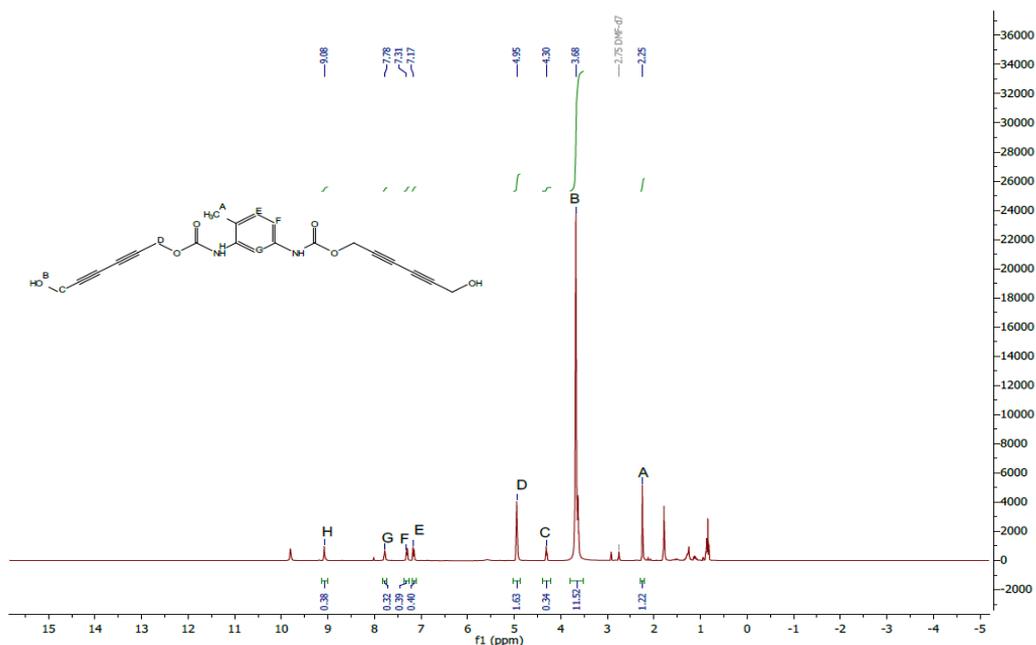


Figura 20 - Espectro ^1H RMN correspondente ao HDD-2,4-TDI, em DMF- d_7

Passando para a espectroscopia de ATR-FTIR, onde o espectro está representado na Figura 21, observa-se uma banda a 3272 cm^{-1} correspondente às vibrações *stretching* da ligação N-H, bandas a 2970 e 2858 cm^{-1} relativos às vibrações *stretching* da ligação C-H, uma banda a 2269 cm^{-1} que corresponde à ligação do grupo isociano N-C=O, bandas a 1736 e 1695 cm^{-1} que correspondem à ligação C=O, uma banda a 1520 cm^{-1} relativos às ligações C=C aromáticos e uma banda a 1215 cm^{-1} correspondente à ligação C-OH.

Analisando os dados de ambas as técnicas, é possível confirmar a síntese bem-sucedida do HDD-2,4-TDI.

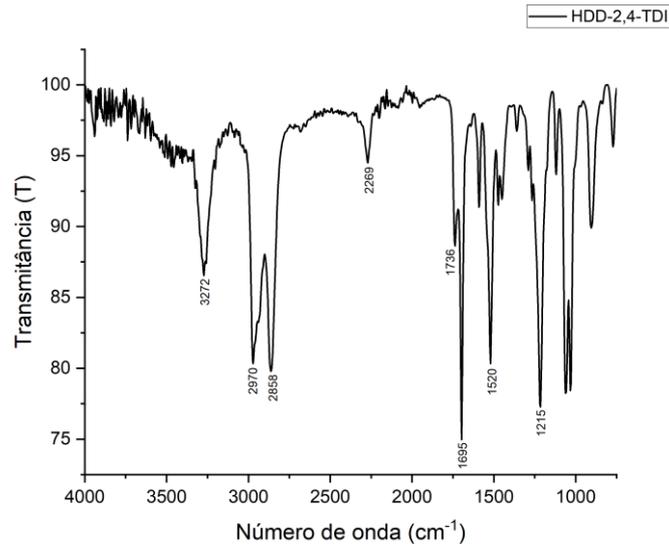


Figura 21 - Espectro ATR-FTIR do HDD-2,4-TDI

4.1.5 – Síntese do HDD-2,4-TDI com excesso de 2,4-TDI

Esta reação foi realizada com o objetivo de se criar um monômero que tivesse um excesso de grupos isocianato livres, para posteriormente se perceber que influência teria este na revelação das impressões digitais. A ideia era utilizar este grupo livre como forma de promover ligações com as substâncias existentes na impressão digital e melhor fixar o composto no local.

O monômero HDD-2,4-TDI foi sintetizado, com uma estequiometria de 1:2 (HDD:2,4-TDI respectivamente). Da reação foram retiradas amostras em diferentes tempos (t=1, 2 e 3 horas) e analisados os produtos com recurso a espectroscopia de ATR-FTIR. Os dados obtidos dos diferentes espectros estão compilados na Figura 22, onde é possível identificar a banda a 2262 cm^{-1} nos vários tempos de reação, sendo esta característica da ligação do grupo isocianato N-C=O.

Comparando os tempos de reação t=1 horas e t=2 horas é possível notar que existiu um consumo do isocianato, não se observando o mesmo para o tempo t=2 horas e t=3 horas, podendo afirmar-se o sucesso da criação de um monômero com excesso de grupos isocianato livres.

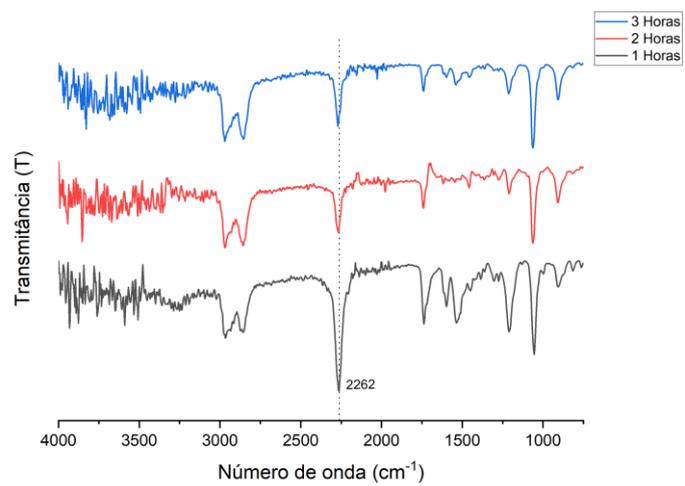


Figura 22 - Espectro ATR-FTIR dos diferentes tempos de reação do HDD-2,4-TDI

4.2 – Tratamento das Impressões Digitais

Como mencionado no início deste capítulo, neste tópico serão apresentados, em pontos diferentes, os resultados obtidos no tratamento das impressões digitais com as diferentes soluções usadas neste estudo, onde cada ponto estará acompanhado da respectiva discussão.

4.2.1 – Aplicação da solução de HDDPU

Nos artigos publicados por Miller e Patel e por De Grazia *et al.* são discutidos os resultados obtidos para o processo de visualização de impressões digitais latentes através do uso de uma solução contendo os monómeros HDDPU e HDDCPU, em superfícies porosas e não porosas. Nestes artigos, a solução contendo os monómeros é aplicada sobre as diversas superfícies que contêm as impressões digitais. Após a aplicação, são observados os efeitos que surgem quando os monómeros polimerizam no estado sólido quando em contacto com os resíduos deixados pela pele. Os monómeros, ao polimerizarem, criam cor onde os resíduos foram depositados, criando assim o contraste necessário para a visualização das impressões digitais. Foi reportado, tanto por Miller e Patel como por De Grazia *et al.* que esta polimerização pode acontecer nas cristas papilares como nos sulcos, sendo que foi sugerido que esta diferença pode estar relacionada com a composição dos resíduos deixados por uma impressão digital. (De Grazia et al., 2012; Miller & Patel, 1979)

No entanto a aplicação de uma solução contendo apenas um dos monómeros e os efeitos desta não são abordados, sendo que a única referencia feita sobre os monómeros é que no seu estado individual são quase termicamente inativos, observação feita por Miller e Patel. (Miller & Patel, 1979)

Posto isto, e com o intuito de se observar quais os efeitos que uma solução contendo apenas este monómero teria sobre uma impressão digital latente, foi realizado um ensaio com a aplicação de uma solução de HDDPU. De muitas superfícies tentadas o alumínio revelou-se aquela em que para esta fase do trabalho nos permitia chegar a conclusões mais rápidas sobre o nosso sistema de visualização.

A solução de HDDPU foi então aplicada numa superfície de papel de alumínio, com a finalidade de se perceber a capacidade deste monómero de desenvolver as impressões digitais latentes, para posterior visualização, através do efeito da luz.

Como é possível observar na Figura 23, é plausível de se concluir que este monómero polimeriza com o efeito da luz, uma vez que a superfície em estudo apresenta várias manchas com uma cor vermelho arroxeadado onde a solução foi aplicada. No entanto, não é possível visualizar a marca da impressão digital depositada, podendo-se concluir que este monómero sozinho não apresenta capacidade de desenvolver uma impressão digital latente na superfície em estudo.

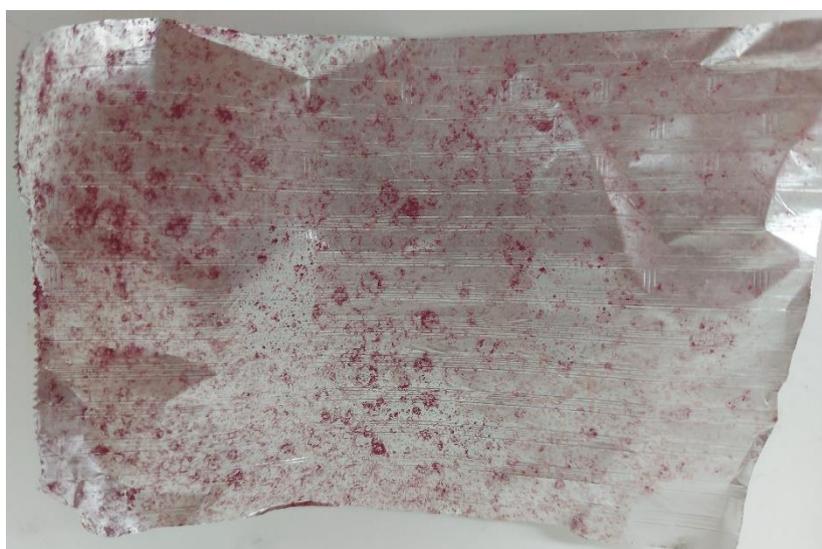


Figura 23 - Aplicação de uma solução de HDDPU em papel de alumínio

4.2.2 – Aplicação da solução de HDDCPU

Tal como na solução de HDDPU e pelas mesmas razões apresentadas no ponto anterior, a solução de HDDCPU foi aplicada nas mesmas condições numa superfície de papel de alumínio. Este ensaio foi realizado para se perceber qual a capacidade deste monómero para revelar as impressões digitais latentes, para posterior visualização, através do efeito da luz. O resultado obtido está registado na Figura 24.

Com o uso desta solução é possível ver que este monómero também polimeriza sob o efeito da luz, dado que se consegue visualizar manchas com uma cor vermelho forte, no entanto apresenta um efeito menor quando comparado com a solução de HDDPU.

A solução de HDDCPU, e assim como se observou com a solução de HDDPU, não apresenta capacidade de desenvolver a marca da impressão digital depositada na superfície em estudo, visto que não é possível detetar a presença desta.



Figura 24 - Aplicação de uma solução de HDDCPU em papel de alumínio

4.2.3 – Aplicação da solução de HDDPU + HDDCPU

Tanto Miller e Patel como De Grazia *et al.* obtiveram resultados positivos na revelação de impressões digitais latentes em superfícies porosas e não porosas utilizando uma solução que continha os monómeros HDDPU e HDDCPU, sendo possível a nítida visualização das impressões digitais em diferentes superfícies. (De Grazia *et al.*, 2012; Miller & Patel, 1979)

Após se perceber, que de facto, estes monómeros individualmente não possuíam a capacidade de revelar uma impressão digital latente para a sua posterior visualização, foram observados os efeitos de uma solução contendo estes dois monómeros, para se perceber a capacidade de estes em conjunto desenvolver as impressões digitais latentes através do efeito da luz. Estas observações foram visualizadas num suporte de papel de alumínio.

Foram testadas diferentes concentrações de solução para a otimização desta, onde o volume de solvente foi variado e um rácio de 10:1 constante de monómeros (HDDPU e HDDCPU respetivamente), sendo que os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25 e descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Ensaios realizados para otimização da solução contendo os monómeros HDDPU e HDDCPU

Rácio de HDDPU:HDDCPU	Volume de solvente (Acetona)	Letra da Figura correspondente
10:1	5 mL	(A)
10:1	4 mL	(B)
10:1	3 mL	(C)
10:1	2 mL	(D)
10:1	1 mL	(E)

Tal como se observa na Figura 25 (A) e (B), com a aplicação desta solução com as respetivas concentrações, é possível detetar a presença da impressão digital latente que tinha sido depositado na superfície em análise, sendo plausível admitir que uma solução contendo os monómeros HDDPU e HDDCPU é capaz de desenvolver cor sobre este tipo de impressões digitais. No entanto, com as condições que foram usadas não existe um efeito de polimerização suficiente, como se pode confirmar pela quase ausência de cor na amostra.

Na Figura 25 (C), (D) e (E), é possível visualizar um efeito de polimerização mais acentuado conforme o aumento da concentração da solução a ser usada, sendo na Figura 25 (D) que se observa a melhor aplicação uma vez que é possível detetar as cristas papilares com coloração roxa e os sulcos da impressão digital.

Após várias tentativas, não foi possível obter-se uma definição completa de uma impressão digital, sendo uma das causas deste resultado atribuído ao método de aplicação (vaporizador), o qual não conseguia uma nuvem de gotas suficientemente pequenas para que quando ocorresse a deposição sobre a impressão, esta mostrasse uma melhor definição.

Contudo, como o objetivo da aplicação desta solução era testar se era possível revelar uma impressão digital latente e, visto que foi mostrado que era possível, seguiu-se com a aplicação de outras soluções.

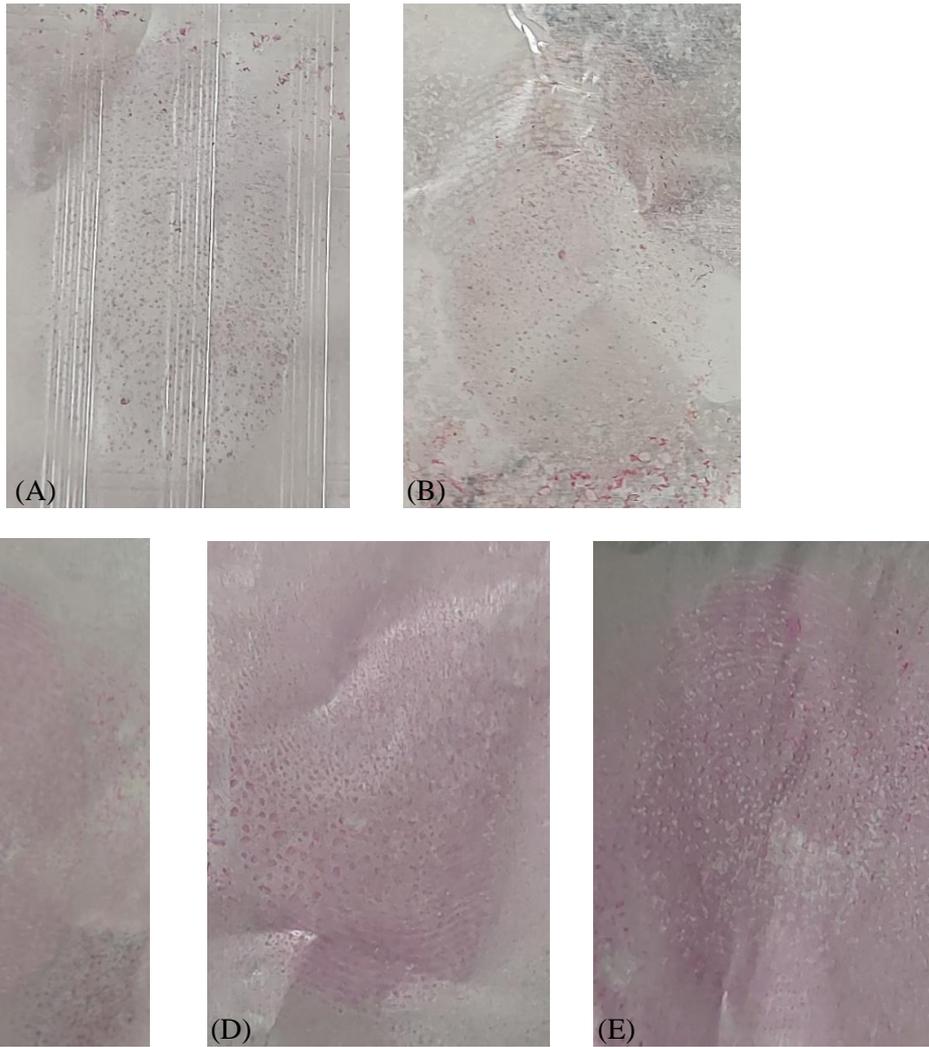


Figura 25 - Aplicação da solução HDDPU + HDDCPU com diferentes concentrações: (A) em 5 mL de solvente; (B) em 4 mL de solvente; (C) em 3 mL de solvente; (D) em 2 mL de solvente; (E) em 1 mL de solvente

4.2.4 – Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI

Após se obter o produto final da síntese do HDD-2,4-TDI, realizaram-se ensaios para testar em que solventes este era solúvel. Na Tabela 3 estão descritos os solventes utilizados e os resultados obtidos.

Tabela 3 - Solventes e resultados obtidos para teste de solubilidade do HDD-2,4-TDI

Solventes	Solubilidade
Água	Não solúvel
Etanol	Não solúvel
Tolueno	Não solúvel
Acetona	Não solúvel
Hexano	Não solúvel
Acetonitrilo	Não solúvel
Butanona	Não solúvel
DMF	Solúvel

Após se verificar a solubilidade deste produto em DMF, foram realizados diferentes ensaios para se otimizar a solução variando o volume usado, os quais estão descritos na Tabela 4. No final dos ensaios realizados, a que apresentou melhores resultados foi a solução com um volume de 2 mL de DMF.

A solução foi então aplicada novamente numa superfície de papel de alumínio para se registrar os resultados obtidos na revelação das impressões digitais.

Tabela 4 - Descrição dos ensaios realizados para otimização da solução de HDD-2,4-TDI

HDD-2,4-TDI	Volume de DMF
0,1 g	1 mL
0,1 g	2 mL
0,1 g	3 mL
0,1 g	4 mL
0,1 g	5 mL

No momento da aplicação da solução, foi possível observar a imediata aderência desta à impressão digital, o qual não se observava com as soluções anteriores que continham os outros monómeros diacetilenos. Este resultado está mostrado na Figura 26 (A).

Após o tempo de revelação o resultado obtido foi registrado e, tal como é possível ver na Figura 26 (B), não se observa uma coloração acentuada sendo o efeito de polimerização obtido baixo, quando comparado com os resultados anteriormente obtidos.

Uma vez que foi observado a aderência deste monómero às impressões digitais, no entanto não apresentava um efeito de polimerização satisfatório, foi realizada outra aplicação de uma nova solução, a qual continha os monómeros do ponto 4.2.3 e o HDD-2,4-TDI (apresentados na secção 4.2.6), numa tentativa de se obter resultados positivos tanto na aderência à impressão digital como no efeito de polimerização.

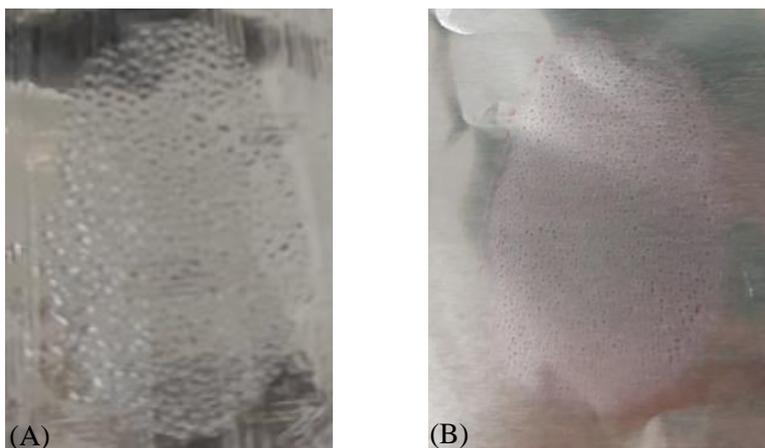


Figura 26 - Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDI no momento inicial (A) e após desenvolvimento (B)

4.2.5 – Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDIexc A aplicação desta solução foi realizada nas mesmas condições do ponto anterior, sendo que os resultados obtidos estão representados na Figura 27.



Figura 27 - Aplicação de uma solução de HDD-2,4-TDIexc

Pela Figura é possível observar a presença de uma impressão digital, no entanto não se observa qualquer efeito de polimerização (aparecimento de cor), não sendo possível afirmar que existiu polimerização neste caso.

Também é de constatar que, no momento da aplicação não se observou qualquer tipo de aderência da solução à impressão digital, facto que foi possível observar com a solução do ponto anterior.

Estas observações são indicativas que o material produzido com excesso de isocianato afeta negativamente a possibilidade de revelação das impressões digitais.

4.2.6 – Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI

Primeiramente foram realizados ensaios para se otimizar a solução os quais estão descritos na Tabela 5 e representados na Figura 28. No caso desta solução manteve-se os rácios utilizados nos pontos anteriores (10:1:10, de HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI respetivamente) e variou-se o volume usado.

Tabela 5 - Ensaios realizados para otimização da solução contendo os monómeros HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI

HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI	Volume de DMF	Letra correspondente na Figura
10:1:10	1 mL	(A)
10:1:10	2 mL	(B)
10:1:10	3 mL	(C)
10:1:10	4 mL	(D)
10:1:10	5 mL	(E)

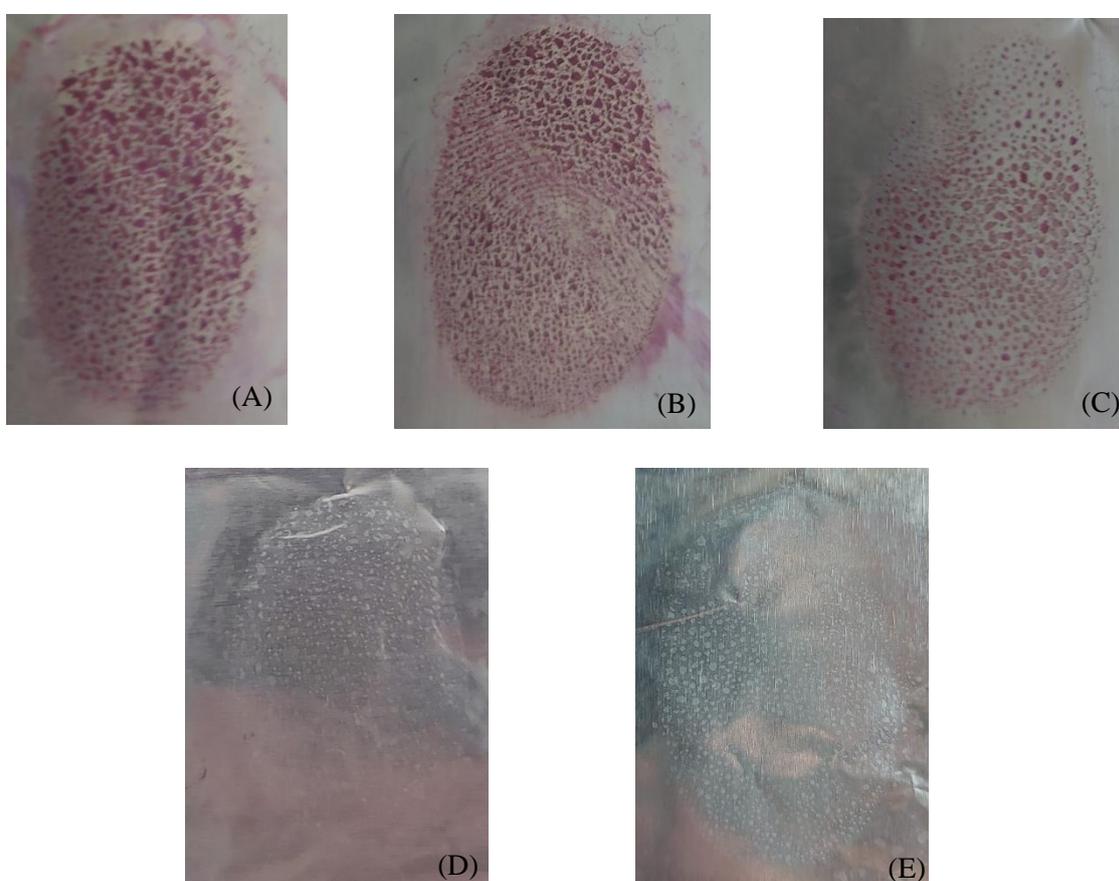


Figura 28 - Resultados obtidos para a otimização da solução contendo os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI, com volumes diferentes de solvente: (A) em 1 mL de solvente; (B) em 2 mL de solvente; (C) em 3 mL de solvente; (D) em 4 mL de solvente; (E) em 5 mL de solvente

Após os ensaios e obter-se os melhores resultados com a solução em 2 mL de DMF efetuou-se uma nova aplicação. Esta foi aplicada num suporte de papel de alumínio, onde os resultados obtidos estão representados na Figura 29.



Figura 29 - Aplicação de uma solução contendo os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI

Com a aplicação desta solução, observa-se um efeito de polimerização bastante forte no local onde a impressão digital foi depositada. Comparando os dados obtidos nos pontos anteriores (4.2.3 e 4.2.4) é plausível afirmar um aumento da capacidade de aderência da solução à impressão digital que se deve ao HDD-2,4-TDI e teve uma implicação positiva relativamente ao efeito de polimerização. No entanto, não se obteve a definição desejada para a visualização da impressão digital, sendo apenas visíveis manchas pequenas.

Numa tentativa de se aumentar a definição de visualização das impressões digitais, efetuou-se outro ensaio, sendo este realizado num suporte de papel. A Figura 30 representa o resultado obtido, o qual foi fotografado com duas iluminações diferentes com o intuito de se melhorar a qualidade de visualização (Candeeiro de luz branca – (A); Candeeiro de luz amarela – (B)). Nesta Figura é possível constatar o aumento da definição obtida, uma vez que se consegue observar os diferentes constituintes de uma impressão digital.

Comparando os dados entre os dois suportes usados, é de notar a diferença acentuada na definição das impressões digitais que foi obtida. Um fator que pode explicar esta situação, é o facto de o alumínio ser uma superfície não porosa e o papel ser uma superfície porosa.

O papel por ser uma superfície porosa, tem tendência a ser um material absorvente, o que requer que a metodologia usada para revelar as impressões digitais depositadas seja escolhida adequadamente, onde normalmente a técnica usada é a Ninidrina, pela reação que esta produz quando em contacto com os aminoácidos.

Visto que o solvente usado (DMF) não apresenta uma volatilidade elevada, como é o caso da acetona nos pontos anteriores, este evapora num ritmo mais lento, e ao ser absorvido pelo papel vai espalhar a solução, permitindo que após a evaporação do solvente os monómeros ao polimerizarem revelem a impressão digital.

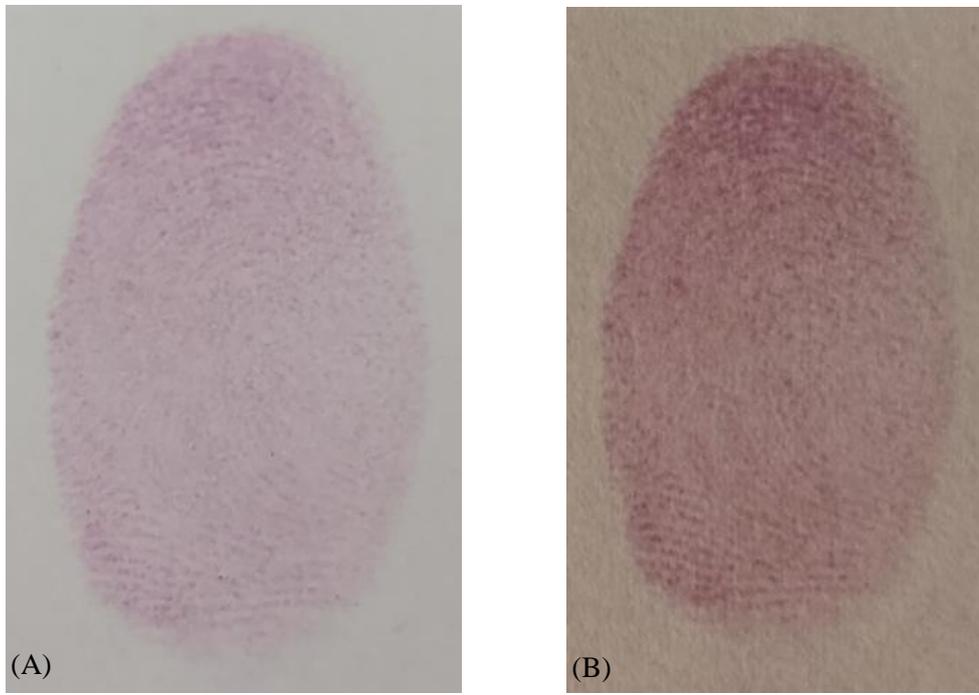


Figura 30 - Aplicação de uma solução de HDDPU + HDDCPU + HDD-2,4-TDI em suporte de papel fotografado com diferentes iluminações: (A) Candeeiro de luz branca e (B) Candeeiro de luz amarela

Conclusão

Este trabalho tinha como principal objetivo desenvolver uma metodologia, com recurso à polimerização no estado sólido de diferentes monómeros, para a revelação de impressões digitais latentes. Para tal, soluções com diferentes monómeros foram aplicadas em superfícies nas quais impressões digitais tinham sido previamente depositadas.

Durante este projeto, os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI foram sintetizados através da reação do HDD com os respetivos isocianatos e o HDD foi obtido através do acoplamento oxidativo do álcool propargílico. Os produtos obtidos foram caracterizados por ^1H RMN, ^{13}C RMN e ATR-FTIR.

Uma solução contendo os monómeros HDDPU e HDDCPU revelou resultados positivos em questão ao efeito de polimerização que estes têm, em conjunto, sobre as impressões digitais, resultando num aparecimento de cor sobre a impressão digital sendo possível a sua visualização a olho nu. Outra solução, a qual continha o monómero HDD-2,4-TDI, apresentou resultados imediatos relativamente á aderência deste à impressão digital.

A definição de visualização de impressões digitais, na qual foi possível distinguir as cristas papilares dos sulcos, foi conseguida com a aplicação com um airbrush de uma solução contendo os monómeros HDDPU, HDDCPU e HDD-2,4-TDI numa superfície porosa, o papel.

Em suma, materiais à base de polímeros podem ser usados para revelar impressões digitais latentes conforme foi visto. As vantagens que estes apresentam podem ser uma mais-valia para a investigação forense pelo que poderá ser vantajoso testar estes noutra tipo de superfícies ou monómeros diferentes, com o intuito de se obter o melhor resultado possível.

Referências Bibliográficas

- Almeida Assis, A. C. M. M. de. (2020). *Caraterização de impressões digitais humanas por FT-MS: Aplicações forenses*.
- Ansari, A. A., Aldajani, K. M., AlHazaa, A. N., & Albrithen, H. A. (2022). Recent progress of fluorescent materials for fingerprints detection in forensic science and anti-counterfeiting. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 462). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214523>
- Baysal, B. M. (1989). 17 - Solid-state Polymerization. In G. Allen & J. C. Bevington (Eds.), *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (pp. 275–302). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00132-4>
- Brandsma, L., Vasilevsky, S. F. (Sergei F.), & Verkruijsse, H. D. (1999). *Application of transition metal catalysts in organic synthesis*. Springer.
- Chanda, M. (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry A Problem-Solving Approach* (Second Edition). CRC Press.
- Christian, P. (2011). Polymer chemistry. In *Electrospinning for Tissue Regeneration* (pp. 34–50). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857092915.1.34>
- Costa Gomes, T. S. (2018). *Investigação Criminal e Ciências Forenses: Novas Competências da Polícia de Segurança Pública*. Instituto Superior de Ciências Policiais e Segurança Interna.
- Da Silva Vilar, M. F. (2015). *Identificação De Potenciais Variações Genéticas Na Diversidade Individual Das Impressões Digitais*.
- Davis, L. W. L., Kelly, P. F., King, R. S. P., & Bleay, S. M. (2016). Visualisation of latent fingerprints on polymer banknotes using copper vacuum metal deposition: A preliminary study. *Forensic Science International*, 266, e86–e92. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.05.037>
- de Carvalho, L. T., Paula, M. L. da S., de Moraes, R. M., Alves, G. M., Lacerda, T. M., Dos Santos, J. C., Dos Santos, A. M., & Medeiros, S. de F. (2020). Chemical modification of pullulan exopolysaccharide by grafting poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBHV) via click chemistry. *Polymers*, 12(11), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12112527>

- De Grazia, A., Mikhael, M., Stojanovska, N., Reedy, B., Shimmon, R., & Tahtouh, M. (2012). Diacetylene copolymers for fingerprint development. *Forensic Science International*, 216(1–3), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.09.019>
- Díez-Pascual, A. M. (2023). Perspectives of Polymers in Forensic Analysis. *Macromol*, 3(2), 108–119. <https://doi.org/10.3390/macromol3020008>
- Duarte De Oliveira, G. (2016). *Química Forense: Um Estudo Sobre Impressão Digital*.
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC Press.
- Ferreira Matos, A. R. (2013). *Imagiologia Química De Infravermelho No Estudo De Impressões Digitais e Evidências Forenses Associadas*.
- Figueiredo, E. C., Sparrapan, R., Sanvido, G. B., Santos, M. G., Zezzi Arruda, M. A., & Eberlin, M. N. (2011). Quantitation of drugs via molecularly imprinted polymer solid phase extraction and electrospray ionization mass spectrometry: Benzodiazepines in human plasma. *Analyst*, 136(18), 3753–3757. <https://doi.org/10.1039/c1an15198c>
- Fried, J. R. (2014). *Polymer science and technology* (Third Edition). Pearson Education, Inc.
- Gaspar, S. (2013). *Caracterização de Pós Utilizados na Revelação de Impressões Digitais*.
- Hearn, M. T. W. (1976). Carbon-13 chemical shifts of some propargyl alcohol derivatives. *Tetrahedron*, 32(1), 115–120. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4020\(76\)80030-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4020(76)80030-0)
- Hearn, M. T. W. (1977). ¹³C Shieldings of Several Diacetylenic Alcohols. *Organic Magnetic Resonance*, 9(3).
- Hema, K., Ravi, A., Raju, C., Pathan, J. R., Rai, R., & Sureshan, K. M. (2021). Topochemical polymerizations for the solid-state synthesis of organic polymers. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 50, Issue 6, pp. 4062–4099). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs00840k>

- Jones, N., Stoilovic, M., Lennard, C., & Roux, C. (2001). Vacuum metal deposition: developing latent fingerprints on polyethylene substrates after the deposition of excess gold. *Forensic Science International*.
- Lennard, C. (2005). FORENSIC SCIENCES | Fingerprint Techniques. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (pp. 414–423). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00200-4>
- Lennard, C. (2019). Forensic sciences | Fingerprint techniques. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 38–47). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00190-6>
- Lu, Y., & Zhu, L. (2018). Topochemical polymerization of diphenyldiacetylene-based materials and the relevant application in photocatalysis. *Chinese Chemical Letters*, 29(11), 1591–1600. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.005>
- Lucas Cristal, I. F. (2009). *A Recolha De Vestígios No Local Do Crime Pela Investigação criminal Da GNR*.
- Miller, G. G., & Patel, G. N. (1979). Copolymerization of Diacetylenes in the Crystalline Solid State. A Method for Recording Latent Fingerprints. *Journal Of Applied Polymer Science*, 24, 883–886.
- Mohanrao, R., Hema, K., & Sureshan, K. M. (2020). Scalable Topochemical Synthesis of a Pseudoprotein in Aerogel for Water-Capturing Applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4985–4992. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00849>
- Moses, K. R. (2011). *Automated Fingerprint identification system (AFIS)*.
- Nogueira, M. (2017). *Base de dados de identificação de impressões digitais - A identificação Civil e Criminal*.
- Oliveira, J. (2012). Lofoscopia e identificação criminal: uma visão histórica, técnico-científica e jurídica. *Revista Semestral de Investigação Criminal, Ciências Criminais e Forenses*, N.º 4, 112.
- Papaspyrides, C. D., & Vouyiouka, S. N. (2009). *Solid state polymerization*. Wiley.

- Patel, G. N., Chance, R. R., Turi, E. A., & Khanna, Y. P. (1978). Energetics and Mechanism of the Solid-state Polymerization of Diacetylenes. In *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 100).
- Peixoto, A. S., & Ramos, A. S. (2010). Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. In *Ciência & Tecnologia dos Materiais* (Vol. 22, Issue 2).
- Prabakaran, E., & Pillay, K. (2021). Nanomaterials for latent fingerprint detection: A review. In *Journal of Materials Research and Technology* (Vol. 12, pp. 1856–1885). Elsevier Editora Ltda. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.110>
- Reichert, K.-H., & Moritz, H.-U. (1989). 24 - Polymer Reaction Engineering. In G. Allen & J. C. Bevington (Eds.), *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (pp. 327–363). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00086-0>
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). Introductory Concepts and Definitions. In *The Elements of Polymer Science & Engineering* (pp. 1–62). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-382178-2.00001-8>
- Sampaio Branco Lebre, L. T. (2013). *Dactiloscopia - Identificação Pela Impressão Digital*.
- Shrivastava, A. (2018). Polymerization. In *Introduction to Plastics Engineering* (pp. 17–48). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>
- Song, J. H., Kang, T. J., Cho, Y. D., Lee, S. H., & Kim, J. S. (2006). The fabrication and characterization of the photovoltaic cells composed of polydiacetylene and fullerene. *Fibers and Polymers*, 7(3), 217–222. <https://doi.org/10.1007/BF02875675>
- Sperling, L. H. (Leslie H. (2006). *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, Inc.
- Srinivasan, R., Almonacil, C., Narayan, S., Desai, P., & Abhiraman, A. S. (1998). Mechanism, Kinetics and Potential Morphological Consequences of Solid-State Polymerization. *Macromolecules*, 31(20), 6813–6821. <https://doi.org/10.1021/ma980693s>

- Vouyiouka, S. N., Karakatsani, E. K., & Papaspyrides, C. D. (2005). Solid state polymerization. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 30, Issue 1, pp. 10–37). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.001>
- Wang, Z., Randazzo, K., Hou, X., Simpson, J., Struppe, J., Ugrinov, A., Kastern, B., Wysocki, E., & Chu, Q. R. (2015). Stereoregular two-dimensional polymers constructed by topochemical polymerization. *Macromolecules*, 48(9), 2894–2900. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00109>
- Wegner, G. (1969). “Topochemische Reaktionen von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen / Tochemical Reactions of Monomers with conjugated triple Bonds: I. Mitt.: Polymerisation von Derivaten des 2.4-Hexadiin-1.6-diols im kristallinen Zustand.” *Zeitschrift Für Naturforschung* , B, 24, no. 7, 824–832. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0708>
- Yu, I. H., Jou, S., Chen, C. M., Wang, K. C., Pang, L. J., & Liao, J. S. (2011). Development of latent fingerprint by ZnO deposition. *Forensic Science International*, 207(1–3), 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.07.035>