

HIDRAZONAS COMO PÓ REVELADOR DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

NATHALIA PEREIRA KOLTZ DE LIMA¹; BRUNO NUNES DA ROSA²; TAÍS POLETTI²; AMANDA FONSECA LEITZKE²; ROGERIO ANTONIO FREITAG²; CLAUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – nathalialima2102@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – brunondrosa@gmail.com; taispoletti@hotmail.com; amandafonsecaleitzke@gmail.com; rafreitag@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As hidrazonas constituem uma importante classe de intermediários sintéticos, são utilizadas em análises químicas visando à identificação de compostos carbonílicos e como complexantes de cátions metálicos. Pesquisas recentes mostram que estes compostos também podem ser precursores de heterociclos. (ROMERO et. al., 2015)

Pertencentes a uma classe de compostos com estrutura geral $-C=N-NH-$, as hidrazonas são obtidas normalmente pela condensação de hidrazinas ou hidrazidas com cetonas ou aldeídos. (GUIMARÃES et. al., 2017) Essa condensação ocorre em solvente prótico e pode ser catalisada em meio ácido. Um aspecto importante a ser citado é que elas apresentam propriedades estruturais variadas, facilidade de síntese e estabilidade frente à hidrólise. (FERRARESI-CUROTTO, et. al.)

A coloração vibrante destes compostos proporciona que o sólido desta molécula seja um potencial revelador de impressões digitais latentes (IDL). (BERALDO, 2004)

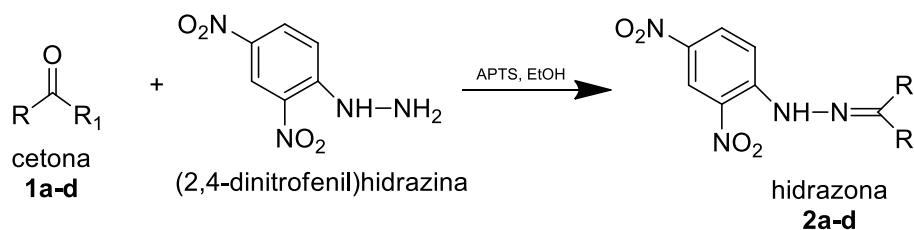
Contextualizando, a IDL é aquela que não se enxerga a olho nu, sendo necessário a utilização de algum método de revelação para que possam ser identificadas as linhas e minúcias daquela impressão digital, o que possibilita realizar a identificação humana. (CHEMELLO, 2006)

Novas técnicas têm sido desenvolvidas para detectar IDL, porém a técnica mais utilizada atualmente é a técnica do pó, que consiste em visualizar o contraste do pó aderido na IDL com a superfície. No entanto, apesar da técnica ser de grande praticidade e bastante rápida, sua maior desvantagem é que os pós comumente utilizados, chamados padrões, apresentam toxicidade aguda quando inalados, trazendo prejuízos graves à saúde de quem os manuseia. (CHEMELLO, 2006)

Baseado no exposto anteriormente, o objetivo do presente trabalho é sintetizar hidrazonas, confirmando e caracterizando os compostos por cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas (CG-EM) afim de avaliar a aplicação como reveladores de IDL.

2. METODOLOGIA

Para a síntese das hidrazonas, foram testadas 4 moléculas substituídas com 4 cetonas diferentes, sendo elas: acetona (**1a**), acetofenona (**1b**), ciclohexanona (**1c**), ciclopentanona (**1d**). Em um balão de 50 mL, foram pesados 5 mmol de dinitrofenilhidrazina, 5 mmol de cetona (**1a-d**) e 5,25 mmol de ácido p-toluenossulfônico (APTS), em seguida foram dissolvidos em 10 mL de etanol. Para iniciar a reação, o balão foi colocado em banho-maria na temperatura de 70°C durante duas horas e trinta minutos após o início do refluxo. O sólido formado foi filtrado e, após seco, pesado para o cálculo de rendimento.



Esquema 1. Síntese da 2,4-dinitrofenilhidrazona.

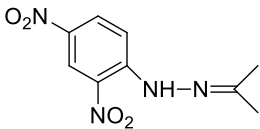
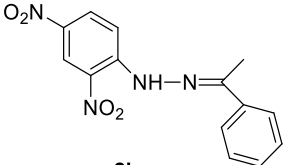
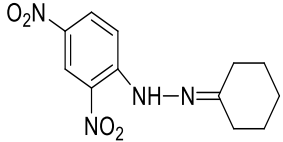
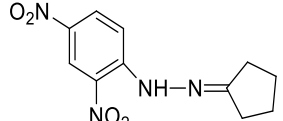
Para a revelação das IDL, foram testadas as impressões digitais naturais e sebáceas, depositadas em superfície de vidro, aplicando uma pressão média de 3 a 5 segundos. Para obter a impressão digital natural, as mãos do doador foram lavadas previamente com sabão neutro e depositadas após 30 minutos. Para obter o conteúdo sebáceo, friccionou-se os dedos sobre as partes oleosas do rosto e em seguida realizou-se a deposição. Ambas foram reveladas o tempo de envelhecimento de 24 horas, a temperatura ambiente, em local fechado, sem o risco de contaminantes. Ambas foram reveladas utilizando pincéis adequados com as hidrazonas (**2a-d**) sintetizadas. Para fins de comparação, também foi utilizado como padrão o revelador comercial Gold (Sirchie®). Após isso, as impressões digitais reveladas foram fotografadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme as metodologias supracitadas, foram sintetizadas uma sequência de hidrazonas utilizando como reagente de partida a (2,4-dinitrofenil)hidrazina substituídas com 4 cetonas diferentes. Os compostos apresentaram rendimentos de aproximadamente 94,2%, e os testes de temperatura de fusão foram correspondentes com a literatura, como esta apresentado na **Tabela 1**.

A partir da análise em CG-EM obteve-se o cromatograma e espectro de massas dos compostos **2a-d** sintetizados. A título de representação está ilustrado o espectro de massas do composto **2c** na **Figura 1**, onde é possível onde é possível observar o íon molecular de 278 m/z, referente a massa exata da molécula. Além disso, as demais fragmentações estão conforme literatura, confirmando a estrutura.

Tabela 1. Compostos sintetizados (**2a-d**)

	PF exp. (°C)	PF lit. (°C)	Rendimento
 2a	125-135	125,85	89,83%
 2b	240-242	247,85	96,6%
 2c	158-159	161,85	90,8%
 2d	132-137	145,85	99,56%

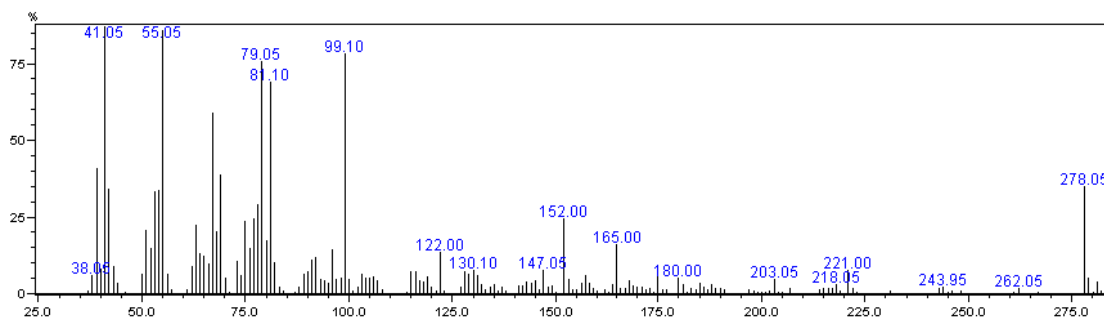


Figura 1. Espetro de massas do composto **2c**.

Após avaliação de qual hidrazona obteve melhor desempenho a ser utilizada como revelador, dentre os compostos **2a-d**, o composto ciclohexanona-2,4-dinitrofenilhidrazona (**2c**) apresentou-se mais promissor em impressões digitais tanto com conteúdo natural, como com conteúdo sebáceo comparado aos outros compostos com tempo de envelhecimento de 24 horas, apresentando alta qualidade de imagem da impressão digital, podendo ser utilizada em caso de identificação. A **Figura 2** demonstra um ensaio de secção onde a mesma impressão digital é revelada metade com o composto **2c** e metade com o padrão Gold, é importante lembrar que os pós padrões são formulações desenvolvidas com a finalidade de revelar IDL, então a semelhança com o novo pó sintetizado, confirma a eficácia do composto.

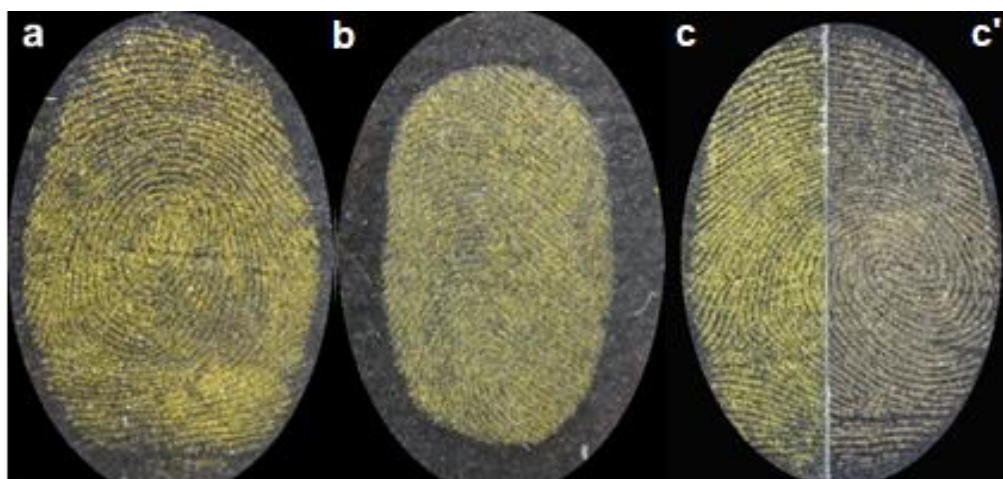


Figura 2. Impressões digitais latentes (a) natural e (b) sebácea reveladas com a hidrazona **2c** e ensaio de secção revelado com (c) composto **2c** (c') pó padrão Gold em superfície de vidro.

4. CONCLUSÕES

Em suma, a metodologia utilizada para a síntese de hidrazonas foi eficiente, visto que a reação ocorreu de forma rápida e com produtos de alto grau de pureza, além disso, esses compostos possuem propriedades biológicas que geram diversas aplicabilidades. Nesse sentido, o composto **2c** foi utilizado como pó revelador de impressão digital latente, devido sua coloração que proporcionou um ótimo contraste em um substrato escuro e a interação física com as substâncias sebáceas e naturais presentes na IDL, sendo possível identificar as linhas de fricção e minúcias. Dessa forma, o novo revelador desenvolvido apresentou resultados promissores e poderia ser utilizado na identificação humana contribuindo para as ciências forenses.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 27, No. 3, 461-671, 2004.

CHEMELLO, E. Ciência forense: impressões digitais. *Química virtual*, p. 1-11, 2006.

DA ROSA, BRUNO; VENZKE, DALILA; POLETTI, TAÍS; DE LIMA, NATHALIA; CAMACHO, JEANIFER; MARIOTTI, KRISTIANE; DOS SANTOS, MARCO; PIZZUTTI, LUCAS; CARREÑO, NEFTALÍ; PEREIRA, CLAUDIO. Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 31, No. 6, 1327-1331, 2020.

FERRARESI-CUROTTO V.; ECHEVERRÍA, G. A.; PIRO, O. E.; PIS-DIEZ, R.; GONZÁLES-BARO, A. C. Synthesis and characterization of a series of isoniazid hydrazones. Spectroscopic and theoretical study. **Journal of Molecular Structure**, Vol. 1133, 436-447, 2017.

GUIMARÃES, D. G.; ROLIM, L. A.; GONSALVES, A. A.; Araújo, C. R. M. Investigação do Potencial Biológico de Hidrazonas Obtidas Sinteticamente na Última Década (2006-2016): Uma Revisão Sistemática. **Revista Virtual de Química**, Vol. 9, No. 6, 2551-2592, 2017.

ROMERO, E. L.; D'VRIES, R. F.; ZULUAGA, F.; CHAUR, M. N. Multiple dynamics of hydrazone based compounds. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Vol. 26, 1265, 2015.