

HÍBRIDOS DE BIS-CHALCONAS E ÓXIDO DE GRAFENO COMO REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

CAROLINE IEQUE SILVEIRA¹; SAMUEL ALVES PEREIRA²; GUILHERME KURZ MARON²; MARCELLI GUIMARÃES SANCHES²; BRUNO NUNES DA ROSA²; CLÁUDIO M. P. DE PEREIRA³.

¹Universidade Federal de Pelotas – iequesilveira@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – lahbbiufpel@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As impressões digitais são uma das formas mais antigas e confiáveis de identificação humana na área forense, são amplamente utilizadas para vincular suspeitos a cenas de crimes e outros tipos de investigações. Elas são formadas a partir de resíduos naturais (como suor, óleos e sais) deixados pelas cristas papilares da pele, tornando-se vestígios valiosos, especialmente em cenas onde há o contato direto com diferentes objetos/ superfícies (BECUE et al., 2011).

As impressões digitais latentes, são impressões invisíveis a olho nu e precisam ser reveladas por meio de técnicas químicas ou físicas para se tornarem visíveis. Entre os métodos tradicionais, destacam-se o uso de pós reveladores, essa técnica é amplamente empregada na revelação de impressões digitais latentes devido à sua simplicidade e eficácia (LOW et al., 2015; GARG et al., 2011). Em essência, essa técnica se baseia na aderência por adsorção física dos pós reveladores aos componentes úmidos e oleosos dos resíduos das impressões digitais encontrados em superfícies (FIGINI, 2012; CHEMELLO, 2006).

Ao longo dos anos, a tecnologia para revelação e análise de impressões digitais latentes tem avançado significativamente (HUYNH; HALÁMEK, 2016). Nesse contexto, há um crescente interesse em estudar novos materiais e compostos com potencial para essa aplicação (DING et al., 2021). As bis-chalconas são compostos orgânicos amplamente estudados na química orgânica devido às suas diversas propriedades biológicas e reativas (PRABHAKAR et al., 2016). Essas moléculas que possuem dois grupos chalconas conectados, têm ganhado atenção pela simplicidade da síntese e por apresentarem características estruturais que permitem interações moleculares (POLO et al., 2019).

A aplicação das bis-chalconas na revelação de impressões digitais latentes se justifica pela sua boa aderência aos componentes residuais das impressões digitais, e por possuírem diferentes cores que melhora o contraste, a visualização e a detecção das impressões digitais em diferentes superfícies (BHAGAT et al., 2020). Além disso, a formulação de óxido de grafeno e bis-chalconas pode ser uma estratégia promissora para melhorar ainda mais a eficácia desses pós. O óxido de grafeno, com sua alta área superficial e propriedades de adsorção, pode potencialmente aumentar a aderência do pó aos resíduos das impressões digitais (BYUN, 2015), além do contraste das bis-chalconas nas impressões digitais latentes, proporcionando resultados mais nítidos e eficazes. Assim, a formulação de bis-chalconas e óxido de grafeno tem como objetivo investigar novos caminhos para aprimorar a revelação de impressões digitais latentes.

2. METODOLOGIA

Para a síntese bis-chalconas derivadas do Tereftalaldeído (**Figura 1**), foi adicionado 5 mmol de Tereftalaldeído (1), 10 mL de etanol e 10 mmol de cetona (Acetofenona (2), 2-Acetiltiofeno (3)). Em seguida, foi adicionado 2 mL da solução aquosa de hidróxido de sódio 50% (m/v) e, então o béquer foi colocado em um sonificador de ponteira (Sonics VibraCell de 500W), com 35% de Amplitude por 15 min. Posteriormente, a solução foi neutralizada com uma solução de ácido clorídrico 25%. Por fim, o conteúdo foi filtrado a pressão reduzida, seco em temperatura ambiente e armazenado.

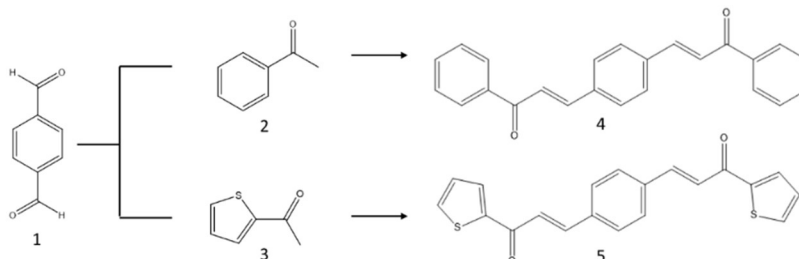


Figura 1- Esquema das Bis-chalconas derivadas de Tereftalaldeído.

A síntese do óxido de grafeno seguiu a metodologia de Marcano *et al* (2010). Em um balão, previamente colocado em banho de gelo e sob agitação, foi adicionado 120 mL de ácido sulfúrico, 13,3 mL de ácido fosfórico, 6 g de permanganato de potássio e 1 g de grafite. Esperou-se diluir tudo por cerca de 30 min, depois a reação foi mantida sob agitação em banho de óleo por 16 h a 50 °C. A solução foi transferida para um béquer contendo 70 mL de água destilada gelada e colocada sob agitação, em seguida, foram adicionados 6 mL de peróxido de hidrogênio 30% até a solução mudar de cor completamente para amarelo brilhante. Logo após, a solução foi centrifugada e o precipitado foi lavado com solução de ácido clorídrico, e posteriormente, com etanol. O precipitado final foi seco em uma estufa e armazenado adequadamente. A caracterização das bis-chalconas foi feita por ressonância magnética nuclear (RMN) e o óxido de grafeno foi caracterizado com as técnicas de Espectroscopia Raman e por Difração de Raios X (DRX).

As formulações foram preparadas utilizando 75% das bis-chalconas e 25% de óxido de grafeno. Em dois béqueres, foram adicionados, separadamente, 75% da bis-chalconona (4) e (5), 25% de óxido de grafeno e etanol absoluto. A mistura foi agitada por um dispersador IKA T ULTRA-TURRAX® a uma velocidade de 7 rpm por 5 min. Em seguida, a solução foi seca em estufa a 40 °C por 12 h.

As impressões digitais latentes (naturais e sebáceas) foram depositadas em substratos de vidro e plástico por 4 doadores. Para as impressões digitais latentes naturais, os doadores lavaram as mãos e, após 30 minutos, depositaram nas superfícies. Para as impressões digitais latentes sebáceas, os doadores friccionaram suavemente o polegar nas áreas oleosas do rosto, posteriormente, depositaram nos substratos. Após 24 horas de deposição, as revelações foram feitas utilizando os pós reveladores formulados com auxílio de um pincel específico para papiloscopia (SEARS, et al., 2012). A fluorescência de um dos compostos formulados aplicados nas impressões digitais foi observada com luz ultravioleta e filtro de cor amarelo. Após isto todas as digitais foram fotografadas e analisadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação das bis-chalconas sintetizadas foi por RMN, foi analisado e identificado os isótopos ¹H e o ¹³C da molécula de bis-chalcona (4). O espectro de RMN de hidrogênio (¹H-RMN) mostrou sinais entre 7.62 e 8.15 ppm, que são típicos de átomos de hidrogênio em moléculas que contêm anéis aromáticos e ligações

duplas. O sinal em 8.15 ppm, que aparece como um conjunto de picos, foi identificado como hidrogênios ligados a carbonos que fazem parte de uma ligação dupla e que estão próximos de um grupo específico. O sinal em 7.92 ppm, que aparece como dois picos, e os sinais em 7.71 e 7.62 ppm, que aparecem como vários picos, correspondem a hidrogênios ligados aos anéis aromáticos. O sinal único em 7.80 ppm indica um hidrogênio que não interage diretamente com outros hidrogênios próximos. No espectro do ^{13}C da bis-chalcona observou-se em 190.28 ppm a presença de uma carbonila ($\text{C}=\text{O}$), em 129.00 ppm são os carbonos do anel central, entre 128.55-138.06 ppm estão os carbonos dos anéis aromáticos, e os demais sinais (123.07 e 143.57 ppm) são correspondentes aos carbonos das ligações duplas. A molécula de bis-chalcona (5) também foi identificada, est apresentou sinais de ^1H e o ^{13}C semelhantes a bis-chalcona (4).

A caracterização do óxido de grafeno foi realizada por meio de espectroscopia Raman e por DRX. No espectro Raman, observaram-se três picos típicos, como, a banda D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} , associada a defeitos e desordem no material; a banda G, em cerca de 1580 cm^{-1} , que indica a presença de átomos de carbono hibridizados sp^2 e a estrutura do carbono grafítico; e a banda 2D, originada de fônons de limite de zona de segunda ordem. O difratograma de DRX revelou um pico característico em aproximadamente 10° , correspondente ao plano cristalino (001), e uma banda em torno de 26° , referente ao plano (002). Esses resultados confirmam a obtenção de óxido de grafeno a partir do processo de oxidação química do grafite, evidenciando as características estruturais esperadas.

Para as revelações das impressões digitais, observou-se que as formulações dos compostos bis-chalcona (4) com óxido de grafeno resultaram em um pó de coloração cinza claro, enquanto a formulação da bis-chalcona (5) com óxido de grafeno gerou um pó com tonalidade verde fluorescente, devido a fluorescência da molécula de bis-chalcona (5). Assim, a avaliação das impressões digitais latentes naturais e sebáceas desenvolvidas em superfície de vidro e plástico apresentaram boa qualidade de imagem tendo em vista que a partir delas foi possível observar o desenho formado pelas cristas papilares e suas minúcias. Além disso, devido à alta emissão de fluorescência apresentada pelo segundo pó (**Figura 2**), o material pode ser promissor no contraste e na visualização de marcas digitais latentes encontradas em diversas superfícies e de diferentes cores.

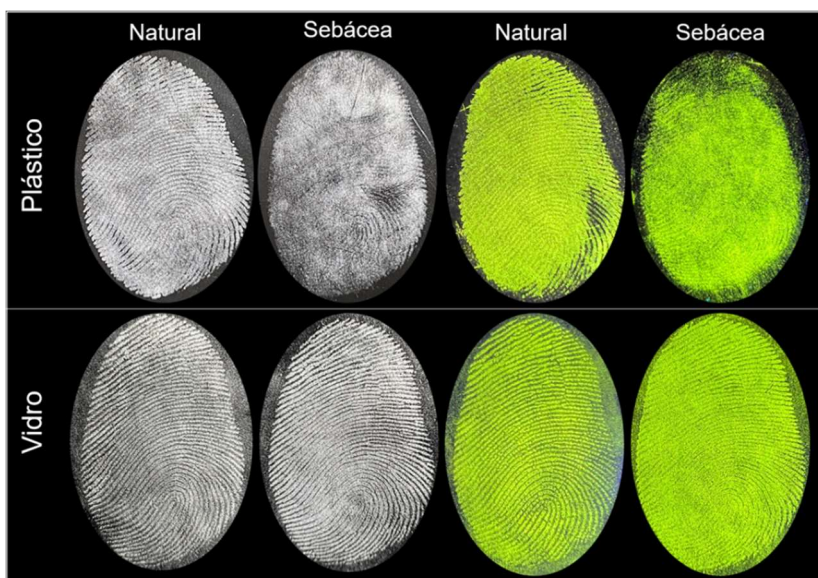


Figura 2 - Impressões digitais reveladas com os pós da bis-chalconas (4) e (5) respectivamente, sendo naturais e sebáceas nas superfícies de plástico e vidro.

4. CONCLUSÕES

As sínteses foram bem sucedidas e eficazes. As bis-chalconas derivadas de tereftalaldeído foram caracterizadas e confirmadas por meio de RMN de ^1H e ^{13}C . De forma semelhante, o óxido de grafeno foi caracterizado e identificado utilizando espectroscopia Raman e difração de raios X. Além disso, foi possível avaliar a eficiência da formulação das bis-chalconas combinadas com óxido de grafeno como revelador de impressões digitais. Em suma, a combinação das propriedades dos materiais utilizados neste trabalho resulta em uma formulação eficaz para produtos reveladores de impressões digitais latentes, capaz de detectar tanto conteúdo natural quanto sebáceo. Isso torna os produtos promissores para o desenvolvimento de reveladores de impressões digitais latentes em superfícies de vidro e plástico na área de perícia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECUE, A.; Moret, S.; Champod, C.; Margot, P.; *Biotech. Histochem.* 2011, 86, 140.
- BHAGAT, D. S. et al. **Efficacy of synthesized azo dye for development of latent fingerprints on Non-porous and wet surfaces.** Materials Today: Proceedings, v. 29, p. 1223-1228, 2020.
- BYUN, J. **Emerging frontiers of graphene in biomedicine.** J. Microbiol. Biotechnol, v. 25, n. 2, p. 145–151, 2015.
- CHEMELLO, E. **Ciência Forense: Impressão Digital**, 2006.
- DING, L., PENG, D., WANG, R. LI, Q. **A user-secure and highly selective enhancement of latent fingerprints by magnetic composite powder based on carbon dot fluorescence,** J. Alloys Compd. 856, 2021.
- FIGINI, A. R. DA L. **Datilosopia e Revelação de Impressões Digitais.** 1. ed. [s.l.: s.n.].2012
- GARG, R. K.; Kumari, H.; Kaur, R.; Egypt. J. **Forensic Sci.** 2011, 1, 53.
- HUYNH, C., HALÁMEK, J. **Trends in Fingerprint Analysis,** Trends Anal. Chem. 82, 328-336, 2016.
- JACKSON, A., Jackson J.M., Mountain, H., Brearley, D. **Forensic science 4th ed.** Reino Unido. Pearson Education Limited, 2017.
- LOW, W. Z. et al. *Sci. Justice* 2015, 55, 347.
- MARCANO, D.C. et al. **Improved synthesis of graphene oxide.** ACS Nano. 2010 Aug 24;4(8):4806-14. doi: 10.1021/nn1006368.
- PRABHAKAR, V. et al. *Pharm. Sci.* 2016, 29, 165.
- POLO, E. et al. **Ultrasound-assisted synthesis of novel chalcone, heterochalcone and bis-chalcone derivatives and the evaluation of their antioxidant properties and as acetylcholinesterase inhibitors,** Bioorganic Chemistry, Volume 90, 2019, 103034, ISSN 0045-2068, <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103034>