

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

**IDENTIFICAÇÃO DE COCAÍNA E SEUS ADULTERANTES EM
IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES REVELADAS COM TIOCARBAMOIL
PIRAZOL UTILIZANDO MOLDE DE SILICONE**

ALEXANDRE DE MATTOS MACHADO

PELOTAS/2021

Alexandre de Mattos Machado

**IDENTIFICAÇÃO DE COCAÍNA E SEUS ADULTERANTES EM
IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES REVELADAS COM TIOCARBAMOIL
PIRAZOL UTILIZANDO MOLDE DE SILICONE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
da Universidade Federal de Pelotas como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre (área do
conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais)

Orientador: Prof Dr. Cláudio Martin Pereira de Pereira

Co-orientador: Prof Dr. Neftali Lénin Villarreal Carreno

Pelotas, agosto de 2021.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M149i Machado, Alexandre de Mattos

Identificação de cocaína e seus adulterantes em impressões digitais latentes reveladas com tiocarbamoil pirazol utilizando molde de silicone / Alexandre de Mattos Machado ; Claudio Martin Pereira de Pereira, orientador ; Neftali Lenin Villarreal Carreno, coorientador. — Pelotas, 2021.

55 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Tiocarbamoil pirazol. 2. Cocaína e seus adulterantes. 3. Molde de silicone. 4. Impressões digitais latentes. I. Pereira, Claudio Martin Pereira de, orient. II. Carreno, Neftali Lenin Villarreal, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Aline Herbstrith Batista CRB: 10/1737

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**IDENTIFICAÇÃO DE COCAÍNA E SEUS ADULTERANTES EM
IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES REVELADAS COM TIOCARBAMOIL
PIRAZOL UTILIZANDO MOLDE DE SILICONE**

Elaborada por

Alexandre de Mattos Machado

Como requisito à obtenção do título **de Mestre**

(Área do conhecimento: Ciências e Engenharia de Materiais)

Banca Examinadora

Prof Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (PPGCEM-UFPeI) – PRESIDENTE

Prof Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann (PPGCEM-UFPeI)

Prof Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos (CCQFA-UFPeI)

Agradecimentos

Minha gratidão a todos as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador professor Cláudio Pereira que foi meu grande incentivador e pela enorme contribuição em minha formação profissional e amizade durante todos os anos de convivência.

Aos colegas Bruno Pacheco, Lucas Rodrigues, Taís Poletti e Lucas Berneira pela amizade, parceria e auxílio para conclusão desse trabalho.

A minha esposa pelo apoio e paciência nos momentos difíceis.

A meus pais que muito me ensinaram e contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

RESUMO

Este estudo compreende a aplicação de um molde de silicone simulando as linhas papilares presentes na falange distal conectado à um protocolo experimental para revelação de impressões digitais com resíduos de cocaína e alguns de seus adulterantes. As substâncias excretadas pela pele humana como o esqualeno e em especial os ácidos graxos palmitolêico, mirístico, láurico, octadecanóico e decanóico foram simulados através de ésteres sintéticos que posteriormente foram disponibilizados para aplicação ao molde. Quatro amostras contendo uma delas resíduos de cocaína, outra de lidocaína, uma terceira de cafeína e uma quarta amostra contendo uma mistura de resíduos de cafeína, lidoaína e benzocaína foram adicionados sobre superfícies de vidro. Posteriormente o molde de silicone umedecido pela mistura de esqualeno e os ésteres dos ácidos graxos foi pressionado sobre as superfícies de vidro sendo efetuada a revelação de impressões digitais com o revelador tiocarbamoil pirazol. Após a revelação o material foi decalcado sendo extraído através de lavagem com metanol para análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS) permitindo a identificação dos resíduos de cocaína, lidocaína e cafeína presentes nas impressões papilares latentes. Ainda o material resultante da superfície de vidro com resíduo da mistura de cafeína, lidocaína e benzocaína foi submetido a análise por Cromatografia Líquida acoplada a Espectroscopia de Massas (LC/MS/MS) onde foi identificada a presença dos adulterantes, das substâncias utilizadas para simular o material excretado pela falange distal (esqualeno e ésteres dos ácidos graxos) e também do pó revelador.

Palavras Chave: tiocarbamoil pirazol, cocaína e seus adulterantes, molde de silicone, impressões digitais latentes

ABSTRACT

This study comprises the application of a silicone mold simulating the papillary lines present in the distal phalanx connected to an experimental protocol for developing fingerprints with residues of cocaine and some of its adulterants. Substances excreted by human skin such as squalene and in particular palmitoleic, myristic, lauric, octadecanoic and decanoic fatty acids were simulated using synthetic esters that were later made available for application to the mold. Four samples containing one of them residues of cocaine, another of lidocaine, a third of caffeine and a fourth sample containing a mixture of residues of caffeine, lidoaine and benzocaine were added onto glass surfaces. Subsequently, the silicone mold moistened by a mixture of squalene and fatty acids was pressed onto the surfaces and simulated fingerprints were developed with thiocarbamoyl pyrazole developer. After development, the material was traced and extracted by washing with methanol for analysis by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (CG/MS) allowing the identification of cocaine, lidocaine and caffeine residues present in latent papillary prints. Still, the material resulting from the glass surface with residue from the mixture of caffeine, lidocaine and benzocaine was subjected to analysis by Liquid Chromatography coupled with Mass Spectroscopy (LC/MS/MS) where the presence of adulterants, of the substances used to simulate, was identified. the material excreted from the distal phalanx (scalene and fatty acid esters) and also from the developer powder.

Key Words: thiocarbamoyl pyrazole, cocaine and adulterants, silicone mold, latent fingerprints

Lista de Figuras

Figura 1 - Falange distal	18
Figura 2 – Arco, presilha interna, presilha externa e verticilo	19
Figura 3 - Pontos característicos de desenhos papilares	19
Figura 4 - Estrutura química dos tiocarbamoil pirazois	25
Figura 5 – Estrutura química do tiocarbamoil pirazol selecionado	25
Figura 6 - Cromatograma e espectro de massas do tiocarbamoil pirazol	25
Figura 7 - Estrutura química da cocaína.....	26
Figura 8 – Fluxograma do refino da cocaína	29
Figura 9 - Identificação de cocaína por CG/MS	31
Figura 10 – Esquema do projeto	33
Figura 11 – Ilustração do processo de confecção do molde	34
Figura 12 – Molde de silicone simulando linhas papilares da falange distal.....	35
Figura 13–Lâminas de vidro com resíduos de cocaína (A), cafeína (B) e lidocaína (C).....	36
Figura 14- Lâminas com resíduos submetidas a revelação com tiocarbamoil pirazol	37
Figura 15 – Procedimento de decalque das lâminas de vidro	37
Figura 16 – Lâmina de vidro contendo mistura de lidocaína, cafeína e benzocaína.....	38
Figura 17 – Lâmina de vidro submetida a revelação com uso de tiocarbamoil pirazol ..	38
Figura 18 – Procedimento de decalque da lâmina de vidro.....	39
Figura 19 - Cromatograma dos ésteres dos ácidos graxos	40
Figura 20 – Espectro de massas dos ésteres dos ácidos graxos	42
Figura 21 – Cromatograma com identificação da cocaína	43
Figura 22 – Espectro de massas da cocaína	43

Figura 23 – Cromatograma com identificação da cafeína	44
Figura 24 – Espectro de massas da cafeína	44
Figura 25 – Cromatograma com identificação da lidocaína.....	45
Figura 26 – Espectro de massas da lidocaína.....	45
Figura 27 – Cromatograma com identificação dos adulterantes e pó revelador	46
Figura 28 – Espectro de massas dos adulterantes, pó revelador e ácidos graxos	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

CG-FID – Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama

CG-MS – Cromatografia gasosa com detecção por espectrômetro de massas

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GHB – ácido gamahidroxibutírico

IFRG – International Fingerprint Research Group

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LADI-MS – Laser Application Direct Analysis In Real Time Mass Spectrometry Imaging

LC-MS/MS – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial

MALDI-MSI – Matrix Assisted laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Imaging

MDMA – metilenedioximetanfetamina

PEQUI – Projeto Perfil Químico

POP – Procedimento operacional Padrão

RDX – Explosivo ciclotrimetilenotrinitramina (do inglês *Research Department X*)

SNC – Sistema Nervoso Central

THC – Tetrahydrocannabinol

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivos	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. Revisão de literatura	16
3.1 Impressões Digitais	16
3.1.1. Composição	16
3.1.2. Revelação	18
3.1.3. Análise de impressões digitais através de métodos espectroscópicos	21
3.1.4 Análise de impressões digitais através de métodos espectrométricos	22
3.2. Protocolos de coleta de impressões digitais através de métodos otimizados	24
3.3. Tiocarbamoil pirazóis	24
3.4. Cocaína	26
3.4.1. Formas de apresentação da cocaína	27
3.4.2. Tráfico e refino de cocaína	28
3.4.3 Análise Química da cocaína	30
3.4.4. Revelação de impressões digitais latentes na identificação de autoria em práticas delituosas	31
4. Materiais e métodos.....	33
4.1. Reagentes e materiais	33
4.2. Métodos	33
4.2.1 Preparação dos ésteres derivados dos ácidos graxos.....	34
4.2.2 Preparação do molde de silicone	34
4.2.3 Procedimento para revelação de impressões digitais latentes	35
4.2.4 Adição de cocaína e adulterantes em superfície de vidro	36
4.2.5 Coleta de impressões digitais	36
4.2.6 Coleta do material das lâminas de vidro	37
4,2.7 Adição de mistura de adulterantes em superfície de vidro.....	38
5. Resultados e Discussões.....	39

5.1. Análise dos ésteres dos ácidos graxos.....	39
5.2. Análise do material nas lâminas de vidro por CG/MS	42
5.3. Análise do material nas lâminas de vidro por LC/MS/MS.....	46
6. Considerações finais	49
7. Referências bibliográficas	50

1-INTRODUÇÃO

As ciências forenses apresentaram nos últimos anos um incremento significativo em investimentos por novos equipamentos e materiais a fim de auxiliarem os peritos criminais e demais profissionais forenses na análise de evidências de crimes. Nesse contexto a ciência dos materiais tem evoluído no sentido de desenvolver novos protocolos e também materiais alternativos a fim de contemplar estudos alinhados com a aplicação emergente nas áreas estratégicas de ciências dos materiais de interesse da segurança pública como por exemplo a papiloscopia forense. A coleta de impressões digitais é utilizada com uma importante ferramenta para identificação de autoria dos mais variados crimes. Tal fato deve-se a característica principal dos desenhos papilares apresentarem variabilidade uma vez que tais desenhos não se repetem variando de pessoa para pessoa inclusive não sendo idênticos nem mesmo no mesmo indivíduo.

Atualmente a revelação de impressões digitais é feita principalmente através do uso de pós reveladores. A grande desvantagem dos pós disponíveis comercialmente consiste na sua toxicidade e os compostos como chalconas, curcuminas e tiocarbamoil pirazóis são pouco tóxicos e apresentam resultados satisfatórios na coleta de impressões digitais sendo utilizados da mesma forma que os pós reveladores comerciais representando uma alternativa viável e eficiente. Os compostos tiocarbamoil pirazóis ainda apresentam a vantagem de serem facilmente identificados através de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas.

Dentro do universo de crimes que requerem a atuação dos órgãos policiais sem nenhuma dúvida o tráfico de drogas representa uma parcela muito expressiva. A cocaína encontra-se entre as drogas mais traficadas no Brasil e também em vários países do mundo. No ano de 2020 a Polícia Federal apreendeu no Brasil cerca de 36,4 toneladas de cocaína normalmente relacionadas a tráfico internacional e interestadual (Projeto Pequi). Destaca-se que as apreensões ocorrem basicamente de duas formas: locais utilizados para o refino e preparação da droga para o consumo (cocaína e seus adulterantes que podem ser identificados separadamente) e meios utilizados para seu transporte como automóveis, caminhões e também *containers* embarcados em navios (cocaína). Dessa forma a possibilidade de coleta de impressões digitais com resíduos de cocaína ou seus adulterantes pode proporcionar uma importante prova na investigação e elucidação dos crimes de tráfico e refino desta substância trazendo elementos importantes para a identificação de autoria e materialidade.

Nesse contexto a fim de simular situações reais de coleta de impressões digitais latentes contendo resíduos de cocaína e seus adulterantes foram adicionados a superfícies de vidro resíduos de cocaína e dos adulterantes cafeína, lidocaína e benzocaína. Um molde silicone foi utilizado para simular as linhas papilares e uma mistura de equaleno e ésteres de ácidos graxos simulou as substâncias presentes em uma impressão digital. A revelação das impressões digitais latentes foi efetuada com o pó revelador tiocarbamoil pirazol e o material decalcado extraído das superfícies de vidro foi submetida a análise química por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS) e Cromatografia Líquida acoplada a Espectroscopia de Massas (LC/MS/MS).

2- OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consta na revelação de impressões digitais latentes simuladas com um molde de silicone contendo resíduos de cocaína e seus adulterantes. O material coletado é analisado através de Cromatografia Gasosa e Líquida com Espectrometria de Massas.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Confeccionar a falange distal de um dedo de silicone simulando os desenhos papilares presentes em uma impressão digital;
- 2) Elaborar uma mistura de esqualeno e ésteres dos ácidos graxos palmitolêico, mirístico, láurico, octadecanóico e decanóico a fim imitar as substâncias encontradas na derme;
- 3) Caracterizar por Espectrometria de Massas o material coletado da revelação das impressões digitais contendo resíduos de cocaína e os adulterantes cafeína, lidocaína e benzocaína;
- 4) Propor protocolos de coleta de impressões digitais utilizando um molde de silicone;
- 5) Avaliar a aderência de lipídios no suporte de silicone e da cocaína e seus adulterantes em impressões digitais coletadas para posterior análise em Espectrometria de Massas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Impressões digitais

3.1.1 Composição

A epiderme é responsável por transmitir as impressões digitais para uma dada superfície e compreende a camada mais externa da pele, composta por epitélio dividido em diferentes camadas. A camada córnea é a camada mais externa da epiderme e é composta de células mortas regularmente eliminadas através do processo contínuo de descamação necessário para a renovação da pele (CANDI; SCHMIDT; MELINO, 2005; MILSTONE, 2004). É importante mencionar que neste processo, as células migram através da epiderme da camada basal em direção à superfície em aproximadamente 30 dias. Diferentes proteínas se proliferam durante esse fenômeno (DRAPEL et al., 2009) o que faz com que os compostos sejam transferidos para um substrato. Com isso, uma impressão digital é composta de secreções de suor transferidas para um substrato, resultando em uma impressão do padrão de crista ou impressão deixada por um indivíduo (BAXTER, 2015) e dessa forma compostos reveladores de impressões digitais reagem com essas secreções presentes nas pontas dos dedos. Cabe salientar, que as impressões digitais contêm uma mistura de substâncias originárias da epiderme, proveniente das glândulas secretoras da derme, apresentando componentes intrínsecos, incluindo metabólitos, traços de medicamentos e drogas; contaminantes extrínsecos, como sangue, sujeira e graxa, maquiagem, contaminantes de alimentos, hidratantes e produtos capilares (IFA et al., 2008; HARKER, 2006). Os constituintes intrínsecos e extrínsecos podem variar significativamente entre indivíduos, bem como do mesmo indivíduo, de um dia para o outro e em momentos diferentes no mesmo dia (GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012).

Os componentes intrínsecos de uma impressão digital são substâncias compostas por 95-99% de água e compostos orgânicos (LIEWELLYN; DINKINS, 1995). O componente étrico da impressão digital é composto de aproximadamente 98% de água, bem como compostos orgânicos e inorgânicos (CROXTON, 2010; RAMOTOWSKI, 2001), sendo os orgânicos majoritários, aminoácidos, proteínas e alguns açúcares; enquanto que os inorgânicos majoritários como cloro, sódio, potássio, ferro, cálcio e bicarbonato (YAMASHITA; FRENCH, 2011; CADD et al., 2015). Alguns estudos relatam a quantificação dos aminoácidos em impressões digitais utilizando eletroforese capilar acoplada com espectrometria de massas, ressaltando que as substâncias em maior

abundância e quase sempre encontradas são serina, glicina, ornitina, aspartato, alanina, valina, histidina e treonina (ATHERTON et al., 2012). Por sua vez, o suor sebáceo é composto de numerosos compostos orgânicos de origem bioquímica. A maioria são lipídios incluindo ácidos graxos, glicéridios e ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, esqualeno, esteróis, colesterol e outros ésteres lipídicos (RAMOTOWSKI, 2001; GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012). Semelhante aos aminoácidos, os ácidos graxos em impressões digitais também já foram avaliados e caracterizados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, sendo encontrado ácido octanóico, ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido 9,12-octadecadienóico, ácido tetraicosanóico (FRICK et al., 2015).

A composição de uma impressão digital está sujeita a inúmeros fatores, que afetam a composição inicial tanto na deposição quanto após o envelhecimento ao longo do tempo. Esses fatores afetam a composição da impressão digital em duas etapas, podendo ser descrita como o estágio de deposição, e o estágio de envelhecimento resultam em uma matriz particularmente complexa e variável (SEARS et al., 2012).

O estágio de deposição é afetado pelas características do doador, incluindo idade, gênero, raça e dieta; as condições de deposição, incluindo ação de deposição, tempo de contato, ângulo e pressão; e a natureza do substrato, incluindo porosidade, curvatura e textura da superfície. Devido a variações consideráveis entre doadores, métodos de deposição e substratos, a composição inicial pode variar significativamente (SEARS et al., 2012; GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012; CADD et al., 2015).

Os ácidos graxos são compostos carbonílicos R-(CO)OH com uma ligação sigma ligada à uma hidroxila diretamente na carbonila. Estes são compostos são de ocorrência natural, são metabolizados em plantas e também estão presentes nos animais. Em especial no ser humano, a metabolização destes compostos é de acordo com o consumo de alimentos. O couro cabeludo e a pele podem conter uma mistura de substâncias de ácidos graxos, ceras e aminoácidos.

A análise química dos ácidos graxos pode ser feita por cromatografia gasosa entretanto é essencial que a substância seja uma molécula volátil. Para um ácido graxo ser volátil é importante que o mesmo possa ser transformado em éster que é volátil. Essa transformação chama-se derivatização que neste caso é uma reação de esterificação transformação de um ácido em éster. Devido às suas características físico-químicas de polaridade intermediária, volatilidade, solubilidade e estrutura, muitos ésteres encontram-se na forma de líquidos voláteis permitindo a quantificação dos ácidos graxos por

Cromatografia Gasosa CG-FID ou Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.

3.1.2 Revelação

As linhas papilares mais interessantes para identificação de um determinado indivíduo encontram-se na extremidade da ponta dos dedos chamada de falange distal oferecendo funcionalidade quanto à sua forma de reprodução em locais de crime onde podem ser utilizadas diversas técnicas de revelação (figura 1). Tais linhas são enquadradas em quatro tipos majoritários principais identificados como arco, presilha interna, presilha externa e verticilo (figura 2). Além desses quatro tipos principais de desenhos papilares outros pontos característicos podem ser observados com bifurcação, ilha, ponto, arpão dentre outros conforme ilustrado na figura 3. Tais pontos característicos representam uma maior quantidade de elementos passíveis de serem comparadas entre uma impressão digital questionada e impressões digitais padrões de uma base de dados. Não existe um número mínimo destes pontos coincidentes que permitam ao examinador concluir sobre a identidade de uma impressão papilar. O Brasil adota um número mínimo de 12 (doze) pontos coincidentes mas alguns países usam menos pontos como 8 (oito) pontos nos EUA e outros mais pontos como a França e Inglaterra com 18 (dezoito) pontos coincidentes (adaptado, ANP, 2014).

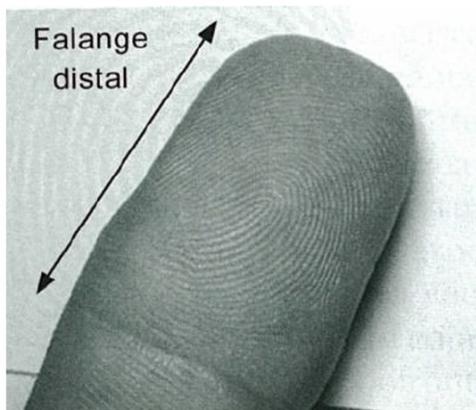


Figura 1 – Falange distal (DAMASCENO et.al, 2013)

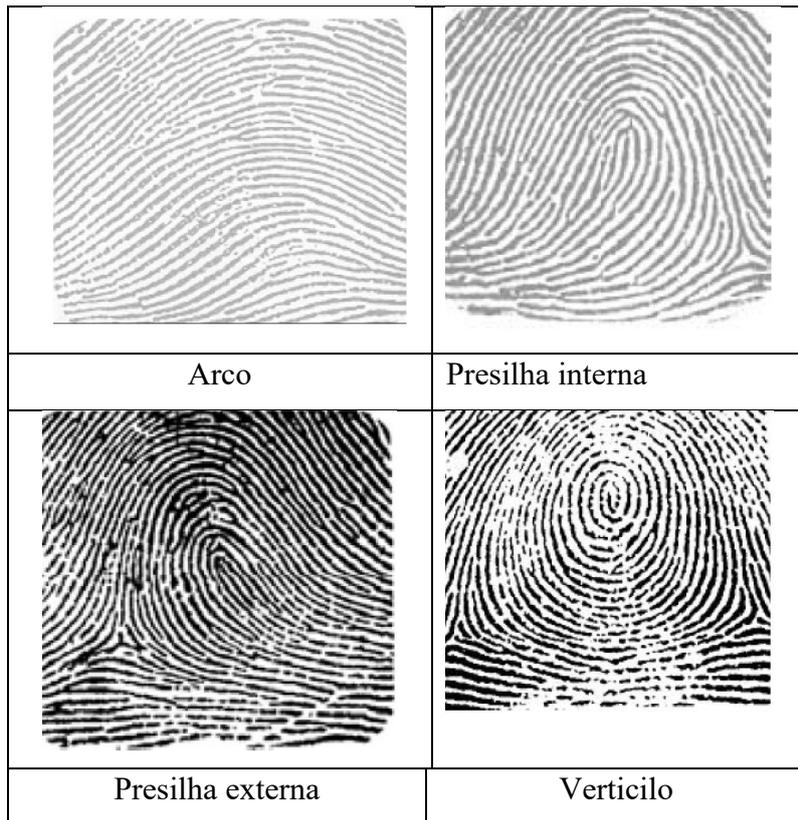


Figura 2- Arco, presilha interna, presilha externa e verticilo (adaptado DAMASCENO et.al, 2013).

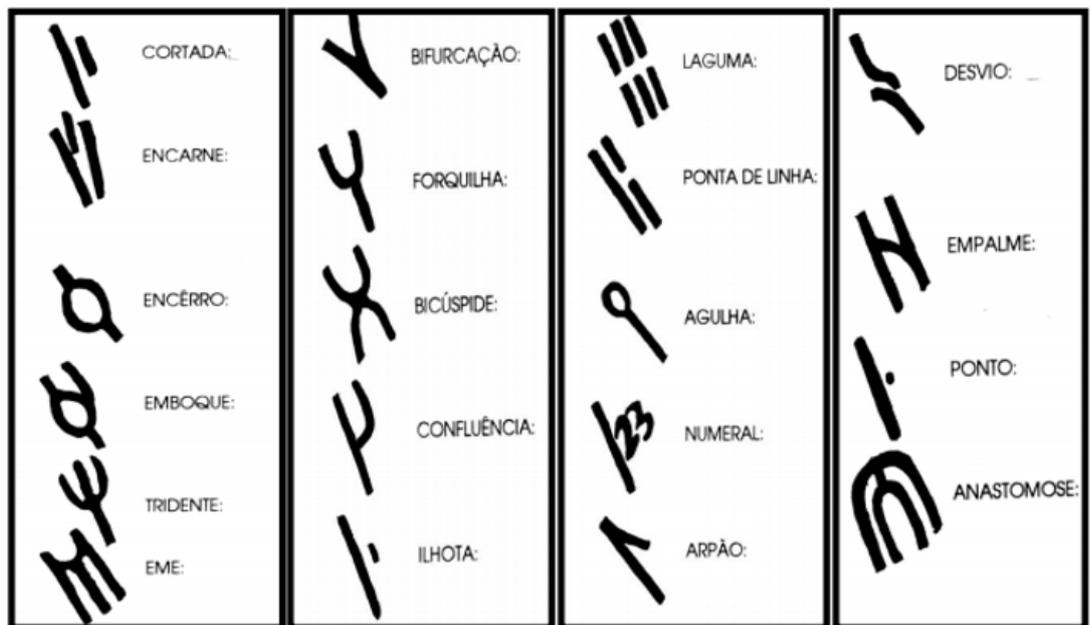


Figura 3- Pontos característicos de desenhos papilares (manual ISSBERNER, 2013).

Em geral nos locais de crime são encontradas impressões digitais latentes caracterizadas por elementos excretados pela pele humana como suor e gordura não sendo visíveis a olho nu sendo necessário a utilização de pós reveladores ou reagentes específicos para sua visualização. Ainda alguns fatores podem influenciar a nitidez de impressões papilares tais como: a) não isolamento do local de crime até chegada do perito ou papiloscopista; b) exposição dos vestígios às intempéries climáticas como sol, chuva ou poeira; c) superfícies de natureza irregular ou excessivamente absorvente com concreto, tijolo, madeira rústica dentre outros; d) pressão insuficiente do desenho papilar na superfície; e) deslizamento ou sobreposição de impressões; f) borrões causados por sudorese excessiva; g) existência de impurezas na superfície dos objetos (adaptado, ANP, 2014);

É importante destacar que a identificação de um indivíduo através de suas impressões digitais ainda constitui a mais utilizada ferramenta para identificação de autoria em uma investigação criminal trazendo informação de alta relevância como por exemplo a presença de uma pessoa na cena de um crime, objetos e/ou materiais manipulados pelo infrator, informações sobre a dinâmica do crime e também a identificação de vítimas ou suspeitos.

Nos últimos anos houve um incremento na investigação de impressões papilares no sentido de trazer além da identificação inequívoca de determinado indivíduo a possibilidade de informações referentes ao seu estilo de vida e atividades por ele desenvolvidas no momento anterior a uma prática delitiva. Nesse contexto as impressões digitais além de apresentarem evidências físicas podem trazer outras informações a respeito do tipo de substâncias presentes quando da sua coleta e posterior análise destas substâncias. Por exemplo a presença de substâncias endógenas como lipídios e/ou proteínas podem funcionar como biomarcadores indicando um estado patológico (doenças), farmacológico (uso de medicamentos) ou biológico (composição molecular capaz de incluir uma pessoa em uma categoria biológica como por exemplo diabética). Assim sendo a detecção de tais moléculas podem trazer informações adicionais relevantes sobre um indivíduo suspeito de cometer um crime. Tais informações são interessantes em casos em que os exames convencionais onde se compara a impressão coletada em um local com um banco de dados a fim de identificar determinada pessoa não apresentar resultado satisfatório. Tal situação pode ocorrer na coleta de fragmentos papilares distorcidos, esmagados, parcialmente recuperados, de baixa qualidade técnica, com cicatrizes ou abrasão externa ou ainda no caso de ausência de padrão para comparação no

banco de dados. Nessas situações seria interessante que informações adicionais pudessem ser extraídas destes vestígios por meio da exportação de seu conteúdo químico endógeno e exógeno a fim de fornecer meios para novas investigações.

Vale salientar que o material transferido de uma impressão digital para determinado material ou superfície é composto por uma mistura de substâncias que tem origem em três fontes: epiderme; glândulas secretórias da derme e contaminantes extrínsecos. As glândulas écrinas estão localizadas na superfície de todo o corpo e apresentam-se em maior quantidade nas palmas das mãos e plantas dos pés e por isso constituem-se nos maiores fornecedores de compostos presentes em impressões papilares. As secreções apócrinas aparecem em menor quantidade em impressões digitais sendo mais relevantes em crimes de natureza sexual pois as glândulas estão presente nas regiões genitais, mamária, inguinal e axilar. Estas secreções juntamente com as secreções écrinas resultam de uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos hidrossolúveis fazendo com que uma impressão digital seja formada por uma mistura de substâncias como amônia, sódio, proteínas, aminoácidos, vitaminas, ácido úrico, escaleno dentre outras. Além destas substâncias podemos encontrar compostos semi-exógenos caracterizados por não estarem naturalmente presentes em nosso corpo mas que são introduzidos e excretados (intactos ou biotransformados) através do suor como por exemplo metabólitos provenientes do uso de drogas e/ou medicamentos podendo nesse casos a identificação destas substâncias trazer informações adicionais sobre determinado indivíduo.

Além da presença de substâncias endógenas nas impressões digitais é possível a identificação de substâncias exógenas que tenham tido contato com os dedos de um indivíduo podendo serem transferidas para uma superfície na qual a impressão digital tenha sido depositada ou estarem presentes na superfície de um material manipulado. Nesse cenário por exemplo a revelação de impressões digitais que permitam a identificação de uma pessoa e que apresente resíduos de droga podem ser utilizadas como uma ferramenta poderosa na autoria do crime de fabricação e/ou transporte de drogas como a cocaína.

3.1.3 Análise de impressões digitais através de métodos espectroscópicos

Alguns estudos estão surgindo utilizando-se equipamentos de espectroscopia por infravermelho com refletância total atenuada para a identificação de substâncias extrínsecas em impressões digitais. Por exemplo foram realizadas análises de impressões papilares contaminadas com o explosivo ciclotrimetilenotrinitramina (RDX) onde foi

possível identificar no equipamento bandas de absorção características de materiais protéicos presentes em uma impressão papilar como também uma banda de absorção característica do material explosivo RDX (adaptado MARIOTTI,2020) .

Outra técnica que vem sendo utilizada consiste no uso da espectroscopia Raman na investigação de substâncias medicamentosas como codeína, paracetamol, ácido gama-hidroxibutírico (GHB) usadas frequentemente como droga de abuso presentes em impressões digitais latentes reveladas através de pós a base de alumínio ou ferro e posteriormente decalcados com fita adesiva. Além destas substâncias também foram identificados com sucesso em impressões digitais drogas de abuso muito utilizadas no Brasil e no restante do mundo como a cocaína e o Ecstasy (MDMA) (adaptado MARIOTTI,2020).

3.1.4 Análise de impressões digitais através de métodos espectrométricos

A espectroscopia de massas tem se mostrado uma importante ferramenta na identificação qualitativa e quantitativa de substâncias diversas dentro das ciências forenses. Nesta área vem sendo desenvolvida uma técnica de imageamento químico onde é possível obter uma imagem bidimensional de moléculas presentes em uma superfície. Tal imageamento por espectroscopia de massas consiste na combinação de análises da massa molecular e informação espacial fornecendo a visualização de moléculas em superfícies complexas. Esse método tem sido utilizado em algumas pesquisas científicas através da análise de impressões digitais. Como exemplo desta aplicação temos o estudo de um brasileiro (D.R. Ifa) onde foi possível detectar a presença do tetrahydrocannabinol (THC- componente psicoativo da maconha), explosivos como RDX e outros compostos endógenos presentes em impressões papilares.

Alguns estudos mais recentes utilizando a técnica de Ionização e Dessorção a Laser Assistida por matriz (MALDI-MSI) tem identificado a presença de diversas substâncias em impressões digitais. Como exemplo tal técnica vem sendo usada para detectar lubrificantes utilizados em preservativos de diferentes marcas em impressões digitais contaminadas uma vez que agressores sexuais em alguns casos utilizam preservativos em crimes desta natureza e assim se buscaria uma possibilidade de vincular determinado indivíduo a um crime sexual. Outra técnica denominada Laser Ablation Direct Analysis in Real Time Imaging Mass Spectrometry (LADI- MS) tem sido aplicada para fazer um mapeamento da distribuição espacial de pequenas moléculas relevantes na área forense como a cocaína (adaptado MARIOTTI,2020).

Num estudo de substâncias aliadas a Espectrometria de massas Yagnik e colaboradores mostraram um trabalho reportado a técnica de Espectrometria de Massas (MS) de alta resolução combinados com Espectrometria de Massas tandem pode fornecer informação útil em imagens químicas de reveladores de impressões digitais. Especificamente, o multiplex MSI permitiu a aquisição de massa precisa e estrutural baseada em MS tandem informação numa única experiência. Esta técnica é muito valiosa, quando a amostra disponível é muito limitada, como é frequentemente o caso com a substâncias detectadas em impressões digitais. A técnica demonstrou a possibilidade de detectar as distribuições químicas tanto de endógenos (ácidos graxos, colesterol e TAGs) como de compostos exógenos (BDDA, DDA e verapamil). No experimento dos autores foram selecionados três compostos para EM/EM, mas é possível adaptar, um número maior de exemplos de substâncias. Neste contexto, também se pode incorporar impressões digitais dependentes de dados para obter centenas de espectros de EM/EM em várias posições, que podem ser muito útil para as identificações forenses. A capacidade deste método para distinguir íons isômeros com EM de alta resolução facilitando ao mesmo tempo a identificação de compostos desconhecidos acrescenta um grande potencial para marcador químico e a identificação em ciências forenses (adaptado, Yagnik et al, 2012).

Outro estudo realizado por Stephen Morgan e seus colaboradores analisou resíduos de impressões digitais em vidros através de CG/MS identificando como constituintes principais o esqualeno e ácidos graxos de cadeias longas como ácido palmitoléico, ácido palmítico, ácido oleico e ácido esteárico (adaptado, Morgan et al, 2007).

Ainda um dos primeiros químicos a trabalhar com métodos espectrométricos e espectroscópicos para análise de substâncias em impressões digitais foi Bailey mostrando a possibilidade de identificação de compostos endógenos em impressões papilares utilizando um conjunto de técnicas analíticas como tempo de voo QTOF ou Matriz como MALDI. Devido ao custo altíssimo destas técnicas o CG/MS se mostrou mais conveniente por ser uma técnica mais barata e com maior praticidade na preparação das amostras (adaptado, Bailey et al, 2012).

3.2 Protocolos de coleta de impressões digitais através de metodologias otimizadas

Conforme pesquisa de apresentações discutidas em reuniões da *International Fingerprint Research Group (IFRG)* e publicações de periódico de grupos de pesquisa na revelação de impressões digitais nos últimos anos existem uma variabilidade significativa em relação aos protocolos de avaliação empregados. Nesse contexto para garantir que novos métodos propostos possam ser adotados prontamente por outros grupos de pesquisa e laboratórios forenses é crucial que sejam padronizados os métodos de pesquisa e validação a fim de refletir requisitos mínimos acordados. O objetivo é promover avaliações rigorosas e objetivas dos métodos de identificação de impressões papilares onde devem ser abordadas quatro fases principais de pesquisa assim descritas: Fase 1- Consiste em investigações iniciais de estudo piloto ou prova de conceito de novos métodos de detecção de impressões digitais (reagentes ou técnicas) ou grandes modificações em métodos existentes sendo os projetos geralmente de domínio das universidades e de instalações dedicadas a pesquisa do governo; Fase 2 – Investigação mais detalhada do método através da otimização de parâmetros mais relevantes e desempenho do método em várias variáveis (substratos, doadores, período de envelhecimento dentre outros) avaliados sob condições razoavelmente controladas sendo realizados por universidades, instalações governamentais e pesquisa ou instalações operacionais; Fase 3- Introdução de técnicas otimizadas com sucesso em cenários pseudo-operacionais mais realistas usando material de caso simulado podendo ser efetuada por universidades ou agências governamentais de pesquisa com colaboração de uma instalação operacional; Fase 4- Implementação eventual do caso através da inclusão em procedimentos operacionais padrão (POPs) (adaptado JOSEPH et.al, 2014).

3.3 Tiocarbamoil pirazois

Os compostos 1-tiocarbamoil-3,5-diaril-4,5-dihidro-1H-pirazóis são heterocíclicos que recentemente foram reportados para revelação de impressões digitais (Figura 4). Tais substâncias são estáveis e apresentam um bom desempenho como reveladores de impressões papilares configurando uma alternativa viável e econômica para identificação humana no campo das ciências forenses. Para realização deste estudo foi selecionado o composto ilustrado na figura 5. Tal composto pode ser detectado através de Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia de Massas conforme ilustrado na

figura 6 e apresentou melhores resultados na revelação de impressões digitais comparado a outros pirazóis já testados (Adaptado, ROSA et. all, 2020).

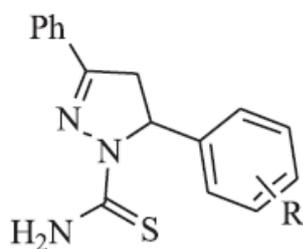
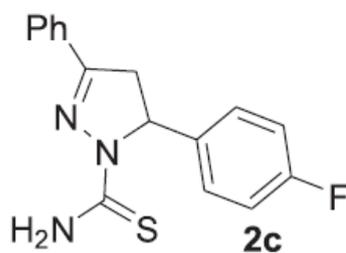


Figura 4– Estrutura química dos tiocarbamoil pirazóis.



MM: 299,09 g/mol P.F: 234 °C

Figura 5 – Estrutura química do tiocarbamoil pirazol selecionado.

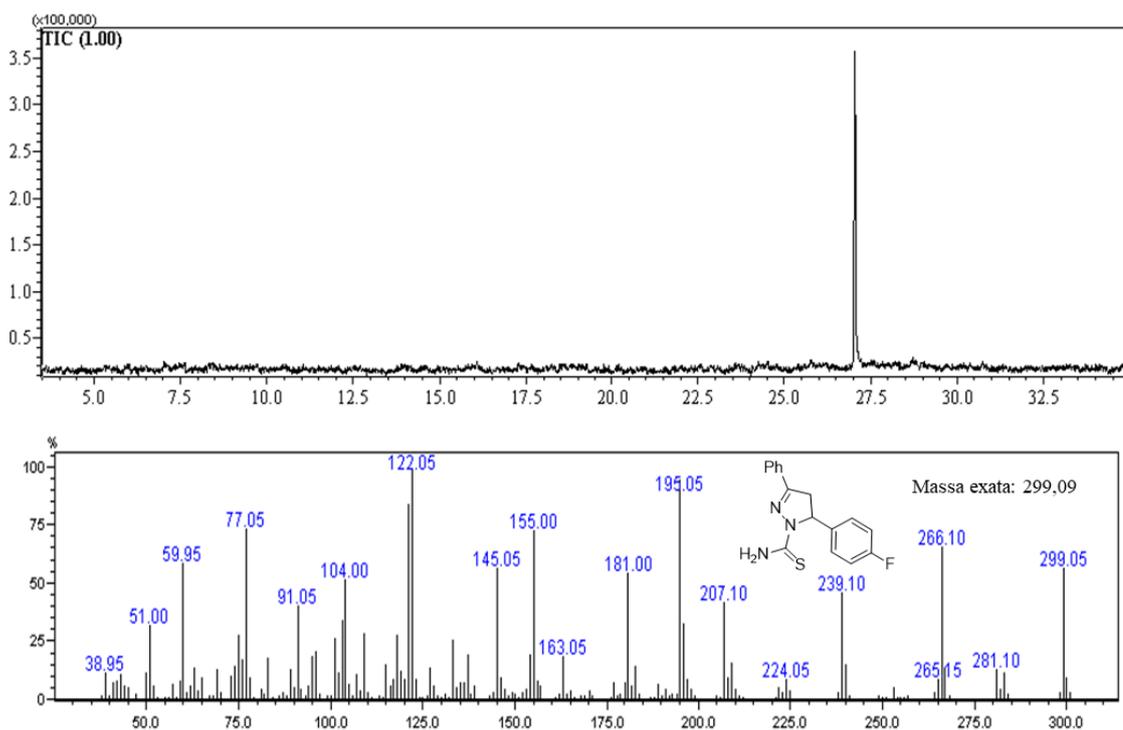
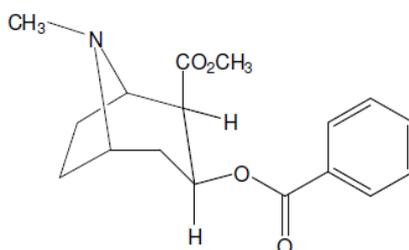


Figura 6 – Cromatograma e espectro de massas do tiocarbamoil pirazol.

3.4 Cocaína

A cocaína é um dos alcalóides presentes no grande número de plantas da família Erythroxylaceae. As folhas de coca apresentam três tipos básicos de alcalóides: derivados da ecgonina (cocaína, cinamoilcoína, truxilina, benzoilecgonina e metilecgonina), derivados da tropina (tropacocaína e valerina) e derivados da higrina (higrina e cusco-higrina). A cocaína é definida pela IUPAC como éster metílico do ácido 1R-(exo,exo)-3-(benzoiloxi)-8-metil-8-azabicyclo(3.2.1)octano-2-carboxílico (Figura 7).



MM: 303,4 g/mol P.F: 97°C

Figura 7 – Estrutura química da cocaína.

A cocaína é um potente estimulante do sistema nervoso central. Ela é capaz de aumentar a quantidade de neurotransmissores como a noradrenalina e a serotonina. Além disso ela inibe a recaptura de catecolaminas (norepinefrina e dopamina) nas terminações adrenérgicas aumentando suas concentrações nas sinapses cerebrais. Dessa forma a cocaína promove uma estimulação do sistema cardiovascular e sistema nervoso central. No início tal substância promove uma sensação de bem estar e euforia causando posteriormente sintomas depressivos. Seu tempo de meia vida é de 30 a 90 minutos e sua detecção na urina ocorre em até 36 horas após o uso. Em decorrência dos efeitos estimulantes desencadeados no organismo a cocaína é utilizada como uma das principais droga de abuso no Brasil, nos EUA e também em diversos países europeus (adaptado BOTELHO, 2011).

3.4.1 Formas de apresentação da cocaína

A cocaína pode ser consumida e apreendida em algumas formas de apresentação diferenciadas, assim descritas:

a) Pasta-base: consiste no primeiro produto originado da extração das folhas de coca. Normalmente apresenta-se na forma de grumos ou pó obtidos durante o processo de secagem do material. Em muitos casos são prensadas para fins de transporte e por isso pode ser confundida com outra forma de apresentação popularmente conhecida como crack. Sua diferenciação das outras formas da cocaína em forma de base (cocaína base e crack) é feita através de métodos cromatográficos pois a pasta base apresenta maiores teores de cis e transcinamoílcocaína que as outras duas formas citadas. Ainda apresenta uma coloração bege ou amarelada mais escura e é consumida na forma fumada.

b) Cocaína-base: consiste na pasta-base refinada devido a processos de lavagem e oxidação onde são retirados os alcaloides cis e transcinamoílcocaína. Apresenta uma coloração amarelada mais clara na forma de grumos ou pó. Seu consumo também ocorre na forma fumada;

c) Crack: apresenta-se na forma de pedras de coloração marfim ou amarelada sendo produzido através de aquecimento da cocaína base e posterior resfriamento. Possui ainda a característica de não ser friável, ou seja, não se esfarela com facilidade como a cocaína na forma de cocaína base ou pasta-base. Seu consumo também ocorre de forma fumada;

d) Merla: apresenta-se na forma de uma pasta branca ou levemente amarelada contendo altos teores de água (até 70%) e sais de sódio. Seu consumo ocorre de forma fumada e é mais encontrada no Brasil especificamente no Distrito Federal.

e) Cloridrato de cocaína: cocaína na forma de sal em pó de coloração branca podendo ser usado através de aspiração intranasal (mais comum) ou via intravenosa.

3.4.2 Tráfico e Refino de Cocaína

Três países da América do Sul (Colômbia, Peru e Bolívia) representam a totalidade de produção mundial de cocaína. Estima-se que nesses países as áreas de plantio de coca cheguem a valores em torno de 150.000 hectares.

Para entrar em território nacional estima-se que a cocaína vinda da Colômbia entre no Brasil pelos estados do Amazonas e Roraima, nos estados do Amazonas e Acre vinda do Peru e nos estados do Acre, Rondônia, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Paraná provenientes da Bolívia. O transporte da cocaína é feito por vias terrestres, aérea e fluvial. Vale destacar que o Brasil apresenta o maior número de usuários de cocaína da América do Sul e Central e do Caribe sendo um dos maiores consumidores de cocaína no mundo. Destaca-se ainda que devido a posição estratégica do território brasileiro na América do Sul e suas diversas fronteiras nosso país é utilizado como importante ponto de tráfico para o envio de cocaína para os países europeus e africanos através de portos e aeroportos brasileiros, principalmente nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro.

A cocaína que entra no Brasil provenientes dos países produtores ingressa quase que em sua totalidade na forma de pasta-base. Em território nacional tal droga passa pelo processo de refino onde a partir da pasta-base utilizando processos de extração e purificação a cocaína é transformada em diferentes formas de apresentação como cocaína-base, cloridrato de cocaína, merla ou crack. Tais processos envolvem a utilização de diversas substâncias químicas como solventes, ácidos, bases e sais. Na figura 8 é possível observar um fluxograma do refino da cocaína com a utilização dos reagentes mais utilizados durante o processo (adaptado BOTELHO, 2011).

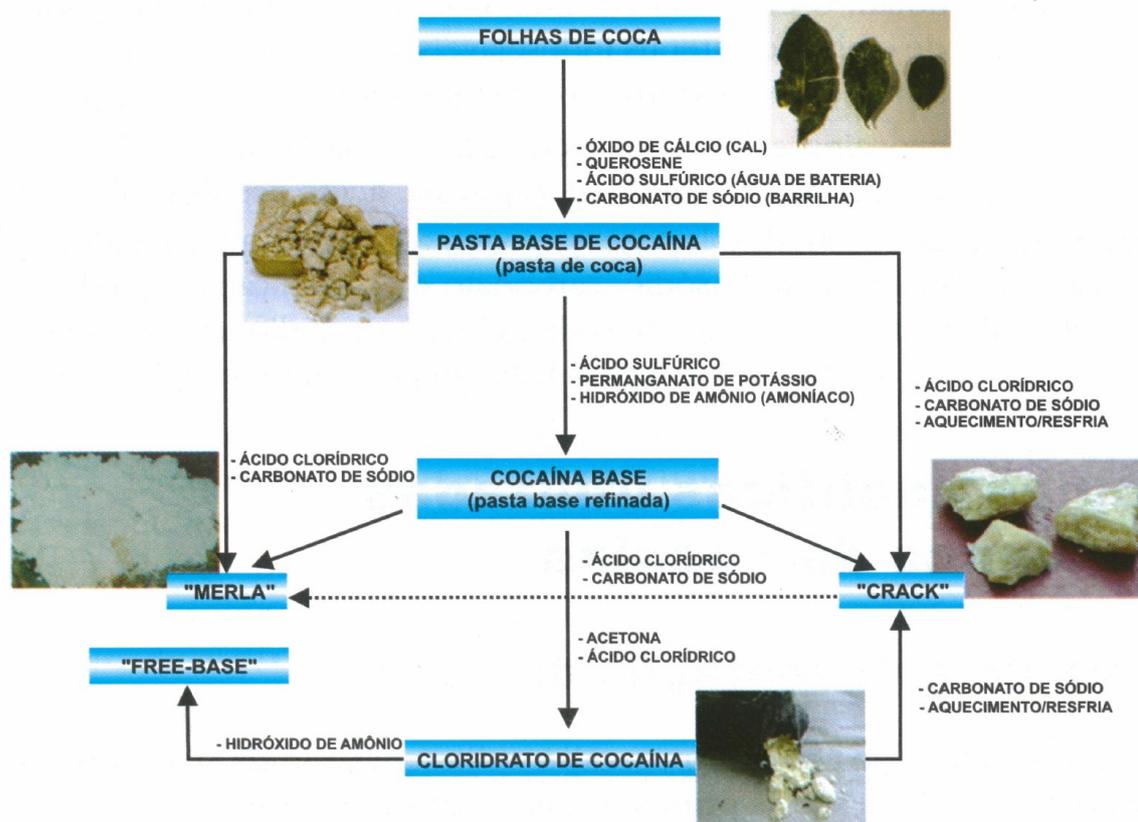


Figura 8 – Fluxograma do refino da cocaína (OLIVEIRA,2013).

Além do processo de refino onde obtém-se a cocaína em diferentes formas os narcotraficantes também realizam a adição de diversas substâncias a droga a fim de aumentar a sua massa com o objetivo de aumentar seus lucros. Essas substâncias são divididas em dois tipos: os adulterantes identificados como substâncias de efeito farmacológico tais como benzocaína, cafeína, lidocaína, levamisol, fenacetina dentre outros e os diluentes que não apresentam efeitos farmacológicos como açúcares, leite em pó, farinhas e compostos inorgânicos (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, carbonato de cálcio, etc).

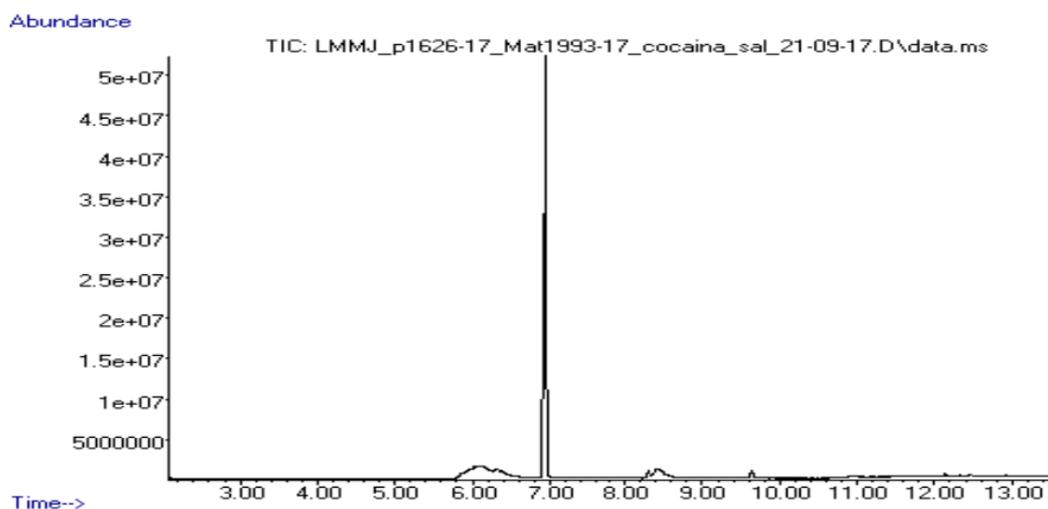
A Polícia Federal desenvolveu um projeto para análise do perfil químico da cocaína consumida no Brasil (PEQUI) desde 2009 onde são analisadas amostras oriundas de diversos estados brasileiros com o intuito de verificar o grau de pureza e os principais adulterantes e diluentes utilizados. Nos anos de 2019/2020 foram analisadas um total de 1.389 (mil trezentos e oitenta e nove) amostras sendo identificadas os compostos levamisol (anti-helmítico), fenacetina(analgésico), cafeína (estimulante do SNC), lidocaína (anestésico local) e aminopirina (analgésico) utilizados para aumentar a massa da droga comercializada em território nacional (adulterantes).

Vale salientar que a adição dos adulterantes e diluentes na cocaína tem com o objetivo principal aumentar seu volume para comercialização e com isso aferir mais lucro para os traficantes tendo em vista que essas substâncias possuem um valor comercial muito baixo quando comparado a cocaína. Além disso a sua identificação pode trazer informações importantes para fins de investigação pois permite estabelecer conexões entre fornecedores destas substâncias e traficantes, comparar perfil da cocaína fornecida em diferentes regiões do país e identificar rotas de tráfico.

3.4.3 Análise química da cocaína

A identificação da cocaína ocorre através de exames preliminares e exames definitivos. Inicialmente quando da apreensão da droga nas diferentes modalidades de tráfico sua identificação preliminar é feita através de um teste colorimétrico conhecido como Teste de Scott. O reagente utilizado neste teste apresenta uma coloração rosa (tiocianato de cobalto) que ao entrar em contato com a cocaína apresenta uma coloração azul. Vale destacar que o referido teste é presuntivo uma vez que outras substâncias como metadona, heroína e inclusive a lidocaína também apresentam resultado positivo e dessa forma a identificação inequívoca da cocaína é feita através de exames definitivos realizados por peritos da área de química forense.

A realização dos exames definitivos pode ser realizada através de várias técnicas como Espectroscopia Ultravioleta/visível, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Cromatografia Gasosa com detecção por massas (CG/MS) ilustrada na figura 9. É importante destacar que preferencialmente utiliza-se CG/MS a fim de determinar os adulterantes e diluentes presentes na amostra analisada.



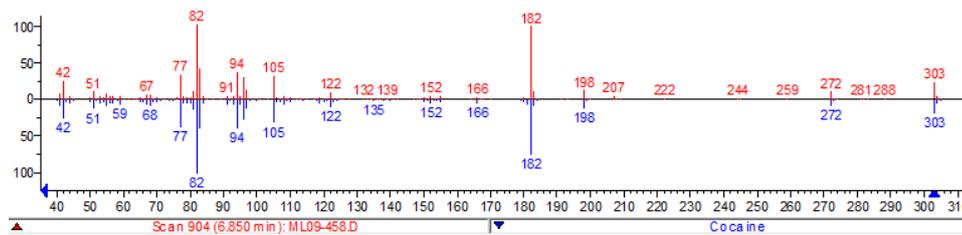


Figura 9– Identificação de cocaína por CG/MS (M+:303).

3.4.4 – Revelação de impressões digitais latentes na identificação de autoria em práticas delituosas

A identificação da autoria de crimes através da revelação de impressões latentes representa uma alternativa robusta e eficiente utilizada na área de perícia forense. Crimes contra o patrimônio e também outros crimes como por exemplo homicídios podem ser investigados a fim de determinação de sua autoria através de impressões digitais coletadas no local do crime e/ou objetos relacionados ao crime como uma arma de fogo ou arma branca utilizada para cometer um homicídio.

No que tange a investigação do crime de tráfico de cocaína a identificação de autoria na sua maioria ocorre quando o traficante é abordado transportando o material ilícito que pode ser feito através do transporte terrestre, aéreo, fluvial e marítimo. Em se tratando de meio terrestre a cocaína usualmente é transportada majoritariamente por carros e caminhões e em algumas situações por ônibus em geral nas bagagens. Através dos rios e mares seu transporte ocorre por embarcações sendo que principalmente nos casos de envio de cocaína para países europeus e africanos acontece dentro de *containers* em navios de grande porte. Quanto ao transporte aéreo grandes quantidades de cocaína são transportadas clandestinamente em aviões de pequeno e médio porte e até em helicópteros e em vôos comerciais é transportada usualmente na bagagem despachada pelo traficante. Em relação ao crime de refino da cocaína em geral a autoria também ocorre quando da presença de indivíduos no local de refino e preparação da droga para consumo.

Nesse contexto é importante destacar que independente do tipo de crime praticado a busca de impressões digitais latentes em condições de confronto com a base de dados a fim de identificação de autoria sempre representa o foco principal do trabalho da identificação papiloscópica. Entretanto em inúmeras situações impressões reveladas não apresentam condições de confronto pois podem apresentarem-se na forma de

fragmentos, sobrepostas ou arrastadas. Nesses casos o papiloscopista descarta as referidas impressões devido a sua inviabilidade para identificação inequívoca do indivíduo. No âmbito do trabalho desenvolvido na Polícia Federal não existem procedimentos operacionais que sugiram o decalque de impressões digitais com ou sem condições de confronto com o objetivo de realizar uma análise de possíveis substâncias extrínsecas depositadas em determinado material ou superfície.

No caso específico do tráfico e refino de cocaína a análise de impressões digitais latentes por CG/MS que tenham ou não condições de confronto a fim de identificar resíduos de cocaína ou seus adulterantes pode representar uma importante alternativa ao trabalho de investigação policial. Vejamos alguns exemplos:

a) meios de transporte de cocaína como automóveis ou aeronaves abandonados com a presença da droga em seu interior: a revelação de uma impressão digital em condições de confronto com resíduos de cocaína no veículo ou aeronave pode trazer indícios robustos da participação de determinado(s) indivíduo(s) no transporte do material ilícito;

b) meios de transporte com suspeita de transportar cocaína e locais com suspeita de armazenamento de cocaína: em alguns casos o cão farejador de drogas como a cocaína indica a presença da substância, todavia a mesma já não se encontra mais no local e o cão indica sua presença devido ao odor ainda perceptível por ele. Em ocorrências desta natureza a identificação de impressões digitais latentes sem condições de confronto com presença de resíduos de cocaína comprovam o transporte ou armazenamento da droga podendo ainda ocorrer a vinculação de determinado indivíduo(s) ao fato delituoso com a identificação positiva de uma impressão papilar questionada comparada a base de dados estando tal impressão com resíduos de droga.

c) locais com suspeita de uso para refino e preparação de cocaína para consumo: nestes locais podem ser identificados materiais diversos como balança de precisão, baldes, potes plásticos, materiais em vidro, dentre outros. A possível presença nestes materiais de impressões digitais sem condições de confronto mas que possam apresentar resíduos de cocaína ou seus adulterantes corroboram a suspeita do uso do local para prática ilícita. Ainda também conforme o caso anterior é possível a vinculação de indivíduo (s) ao local em situações de identificação positiva de impressão digital comparada a base de dados contendo substâncias adulterantes e da própria cocaína.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e materiais

O solvente empregado para extração do material presente nas lâminas de vidro e os ácidos graxos utilizados para reação de esterificação a fim de simularem as substâncias presentes em uma impressão digital latente eram padrões comerciais. O molde de silicone foi confeccionado utilizando massa para modelar (Massinha SOFT, Acrilex) e resina de borracha de silicone (Azul PS, Fiberglass). O pó revelador foi sintetizado e fornecido pelo Programa de Pós-Graduação em Bioquímica da UFPel.

4.2 - Métodos

Foram efetuados os seguintes procedimentos ilustrados no esquema abaixo: a) elaboração da falange distal do dedo polegar em silicone; b) imersão do dedo de silicone em mistura de ácidos graxos; c) adição de resíduos de cocaína e alguns adulterantes (lidocaína, benzocaína e cafeína) em superfície de vidro; d) coleta da impressão digital no material utilizando pó revelador dos compostos tiocarbamoil pirazois; e) análise do material coletado em CG/MS e LS/MS/MS (Figura 10).

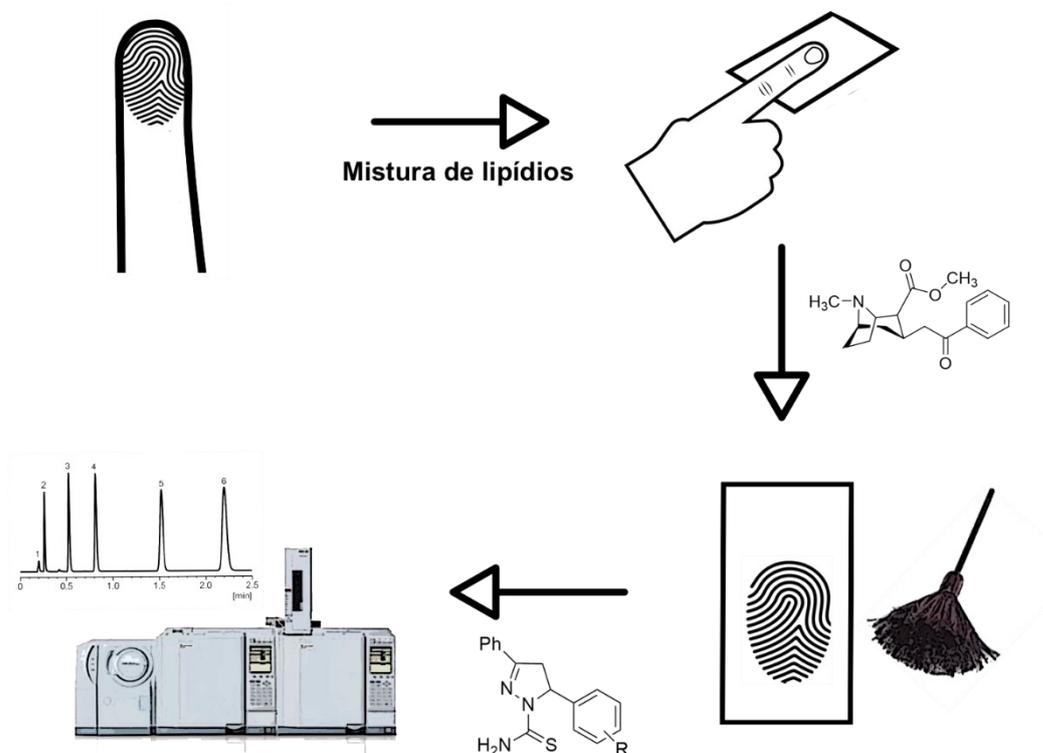


Figura 10 - Esquema do projeto

4.2.1-Preparação dos ésteres derivados dos ácidos graxos

Primeiramente a fim de simular o material presente nas impressões digitais foi preparada uma mistura de ácidos graxos comerciais assim descritos: ácido decanóico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido octadecanóico e esqualeno na quantidade de 1 mmol de cada um deles sendo posteriormente misturados a 15 mL de etanol. Os referidos ácidos graxos foram derivatizados com BF_3 a fim de serem identificados por Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massas. O processo de derivatização de cada ácido graxo foi feito através do seguinte procedimento: a) foi misturado 5 mL de metanol com 0,5 M de NaOH da amostra para sua total solubilização; b) foi adicionado 5 mL de BF_3 a amostra por três minutos em refluxo; c) foi adicionado ao produto do refluxo 3 mL de solução aquosa saturada de NaCl; d) fase orgânica foi separada com 20 mL de hexano e filtrada com algodão e sulfato de sódio.

4.2.2-Preparação do molde de silicone

Para preparação do molde, foi utilizado massa para modelar (Massinha SOFT, Acrilex) e para a peça foi utilizado uma resina de borracha de silicone (Azul PS, Fiberglass), que foi preparada de acordo com as especificações do fabricante, seguindo a relação entre a massa do catalisador (m_c) e a massa da resina (m_r), ambas unidades em gramas.

$$m_c = \frac{3m_r}{100}$$

O preparo do molde ocorreu acondicionando a massa de modelar em um béquer e após pressionando o dedo polegar direito de maneira que a impressão digital fosse impressa com boa definição entre suas linhas papilares conforme ilustrado na Figura 11.

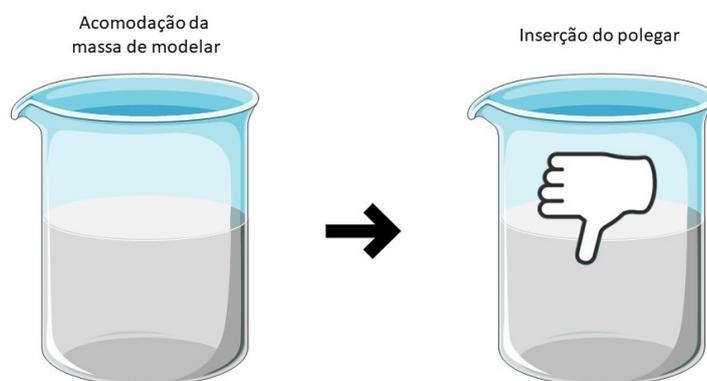


Figura 11 – Ilustração do processo de confecção do molde.

A preparação da resina é feita misturando as duas partes até que apresente uma consistência homogênea e sem segregação de fase entre os componentes da mistura. Em seguida a resina foi despejada no molde até o preenchimento completo. Posteriormente é levada para um dessecador sob vácuo, a fim de evitar a formação de bolhas de ar no interior da peça que comprometam sua rigidez final e para auxiliar no processo de secagem, permanecendo durante 3 dias para a completa cura da resina. Para o processo de desmontagem, a peça foi submersa em água, para facilitar a remoção do molde solúvel em água. O material está ilustrado na Figura 12.



Figura 12- Molde de silicone simulando linhas papilares da falange distal.

4.2.3- Procedimento para revelação de impressões digitais latentes

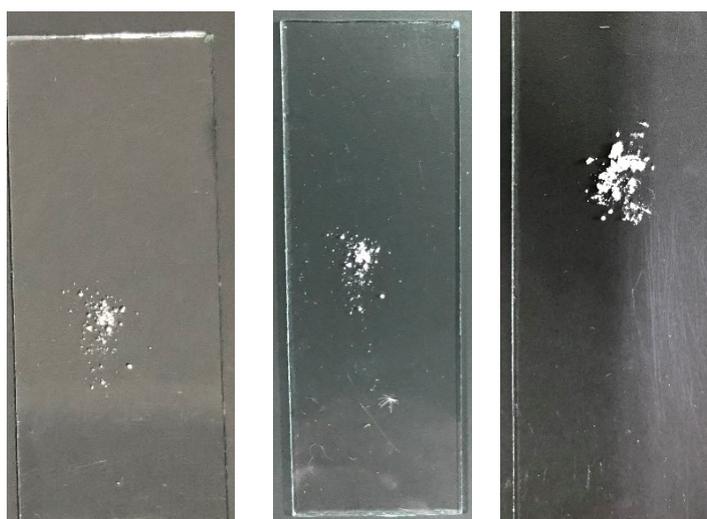
As impressões digitais latentes são caracterizadas por estarem presentes em uma determinada superfície mas não serem visíveis a olho nu. O uso de pós para revelação de impressões latentes é realizado através do uso de pincéis de fibra de vidro, de pelo animal, sintético ou pincéis magnéticos. Para obter um resultado satisfatório o pó deve ser aplicado sobre a superfície em movimentos rotacionais contínuos com o cuidado de não realizar uma impregnação excessiva que pode inviabilizar a revelação da impressão papilar de forma satisfatória.

Os pós reveladores disponíveis comercialmente são compostos de polímeros resinosos para adesão e um corante e funcionam através de sua aderência à umidade às gorduras presentes nas impressões latentes. O tempo de permanência das impressões latentes nas superfícies não absorventes está fortemente relacionado a fatores climáticos

e atmosféricos podendo oscilar entre 36 horas até semanas. Em superfícies absorventes as impressões latentes podem durar anos. Os princípios de aplicação do pó baseiam-se no contraste entre diferentes superfícies e tipos de reagentes utilizados (adaptado CABALLERO, 2012). A grande desvantagem dos pós disponíveis comercialmente consiste na sua toxicidade e os compostos de tiocarbamoil pirazois são pouco tóxicos e apresentam resultados satisfatórios na coleta de impressões digitais sendo utilizados da mesma forma que os pós reveladores comerciais. (Saueressig, Silvia et all, 2018).

4.2.4 – Adição de cocaína e adulterantes em superfície de vidro

Foi adicionado pequeno resíduo de amostra de cocaína apreendida e encaminhada para exame pericial no Núcleo Técnico Científico da Polícia Federal de Pelotas/RS na superfície de uma lâmina de vidro. O mesmo procedimento foi realizado adicionando resíduos dos adulterantes cafeína e lidocaína também sobre a superfície do vidro conforme ilustrado na figura 13.



A B C
Figura 13 – Lâminas de vidro com resíduos de cocaína (A), cafeína (B) e lidocaína (C).

4.2.5 – Coleta das impressões digitais

Sobre as lâminas de vidro contendo os resíduos das substâncias supracitadas foi realizada o contato do molde do dedo em silicone anteriormente imerso na mistura de ácidos graxos a fim de simular o contato do dedo de algum indivíduo sobre a superfície do vidro. Após tal procedimento foi realizada a revelação da impressão digital utilizando

o pó revelador de tiocarbamoil pirazol. Na figura 14 estão ilustradas as lâminas após utilização do pó para revelação.

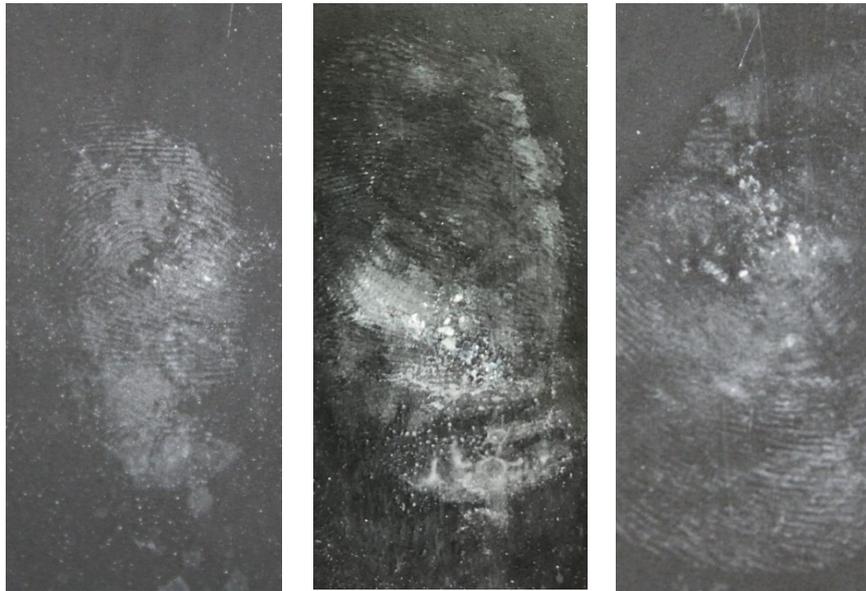


Figura 14 – Lâminas com resíduos submetidas a revelação com tiocarbamoil pirazol.

4.2.6 – Coleta do material nas lâminas de vidro

Após a utilização do pó revelador o material presente nas lâminas sofreu processo de decalque com fita adesiva conforme ilustrado na figura 15. Posteriormente o material decalcado sofreu processo de lavagem com metanol sendo submetido a análise por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de massas (CG/MS).



Figura 15 – Procedimento de decalque das lâminas de vidro

4,2.7 – Adição de mistura de lidocaína, cafeína e benzocaína em superfície de vidro.

Considerando o fato que muitas amostras de cocaína apresentam mais de um adulterante em sua preparação para o consumo os procedimentos realizados nos itens 4.5 e 4.6 foram realizados utilizando-se uma mistura dos adulterantes lidocaína, cafeína e benzocaína sem a presença da cocaína. Nesse experimento o material decalcado foi submetido a análise com Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Espectrometria de massas (LC/MS/MS) a fim de realizar um comparativo com os resultados obtidos por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de massas (CG/MS) conforme ilustrado nas figuras 16 a 18.

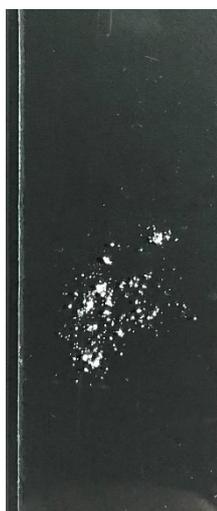


Figura 16 – Lâmina de vidro contendo mistura de lidocaína, cafeína e benzocaína.

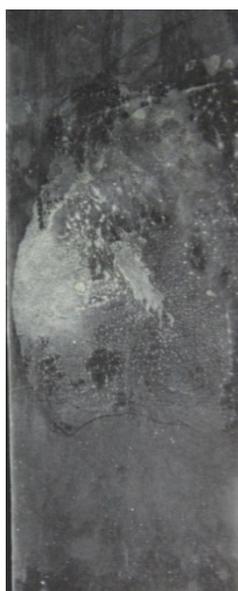


Figura 17 – Lâmina de vidro submetida a revelação com uso de tiocarbamoil pirazol.



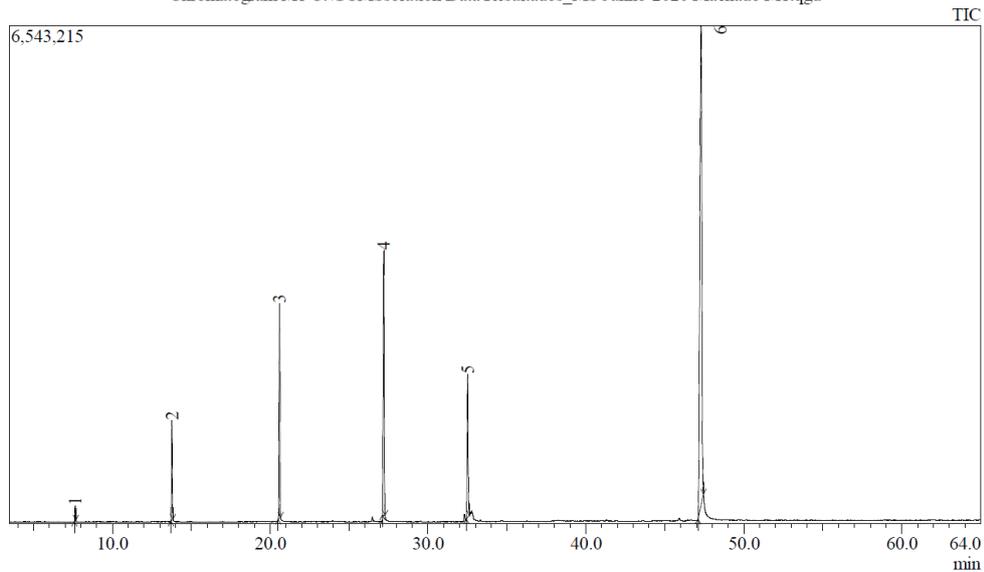
Figura 18 – Procedimento de decalque da lâmina de vidro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Análise dos ésteres dos ácidos graxos

A mistura dos ésteres dos ácidos graxos foi submetida a análise através de Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massas. em um GC-MS QP2020 (SHIMADZU, Kyoto, Japão) com coluna capilar Rtx-5MS (Resteck, Bellefonte, Estados Unidos) e solvente metanol de grau HPLC (J.T.Baker, Phillipsburg, Estados Unidos). As análises foram qualitativas e a identificação dos compostos foi realizada através de comparação do espectro de massas do composto analisado com a biblioteca. Como condições de análise utilizou-se temperatura de coluna de 100°C, temperatura de injeção de 280°C, modo de injeção SPLIT, volume de injeção 8 μ L, Pressão 86,2 KPa, gás de arraste Hélio, Rampa de aquecimento 100°C e 250°C (15 min) e fluxo do gás de arraste 3 mL/min.

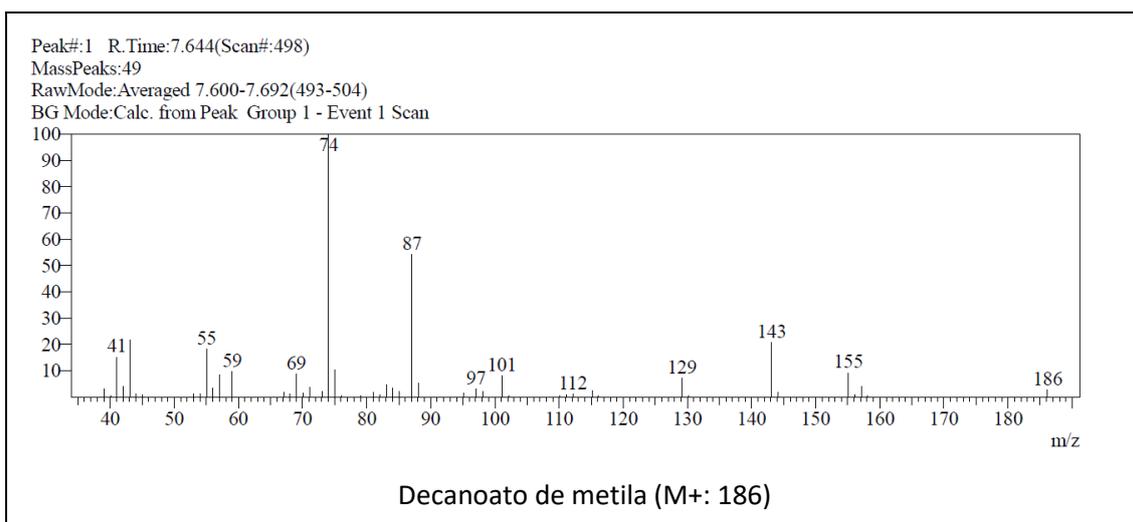
Na figura 19 é possível observar o cromatograma mostrando a identificação dos ésteres dos ácidos dos ácidos graxos e do esqualeno e a figura 20 ilustra os espectros de massas de cada éster e também do esqualeno mostrando que a reação de esterificação dos ácidos graxos foi realizada de forma exitosa.



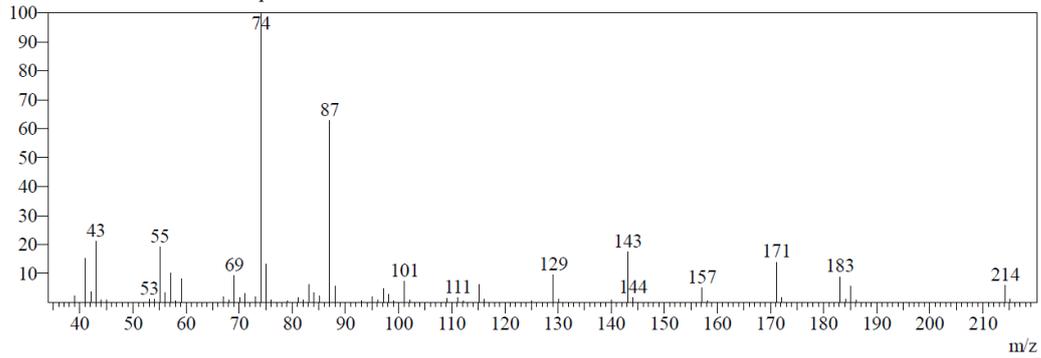
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area%	Mark	Name
1	7.644	0.51	MI	Decanoic acid, methyl ester
2	13.776	4.45	MI	Lauric acid, methyl este
3	20.587	11.28	MI	Myristic acid, methyl ester
4	27.188	15.06	MI	Palmitic acid, methyl ester
5	32.506	8.29	MI	-Octadecenoic acid, methyl ester
6	47.289	60.42	MI	Squalane
		100.00		

Figura 19 – Cromatograma dos ésteres dos ácidos graxos.

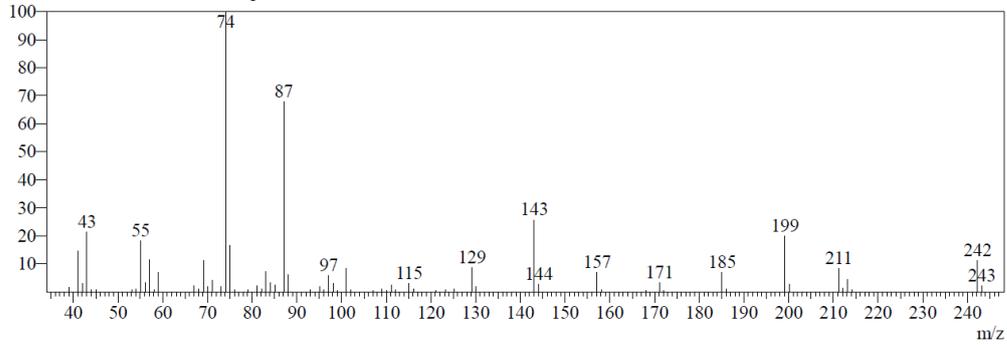


Peak#:2 R.Time:13.776(Scan#:1234)
MassPeaks:59
RawMode:Averaged 13.708-13.842(1226-1242)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



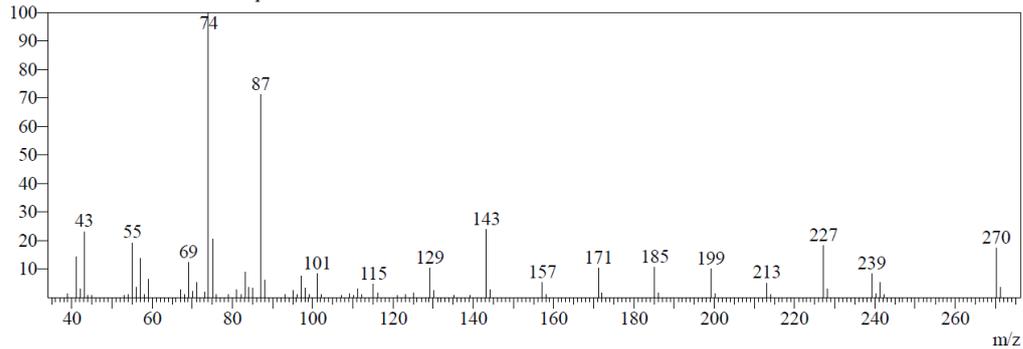
Laureato de metila (M+: 214)

Peak#:3 R.Time:20.587(Scan#:2051)
MassPeaks:67
RawMode:Averaged 20.508-20.667(2042-2061)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Miristato de metila (M+:243)

Peak#:4 R.Time:27.188(Scan#:2844)
MassPeaks:72
RawMode:Averaged 27.108-27.275(2834-2854)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Palmitato de metila (M+:270)

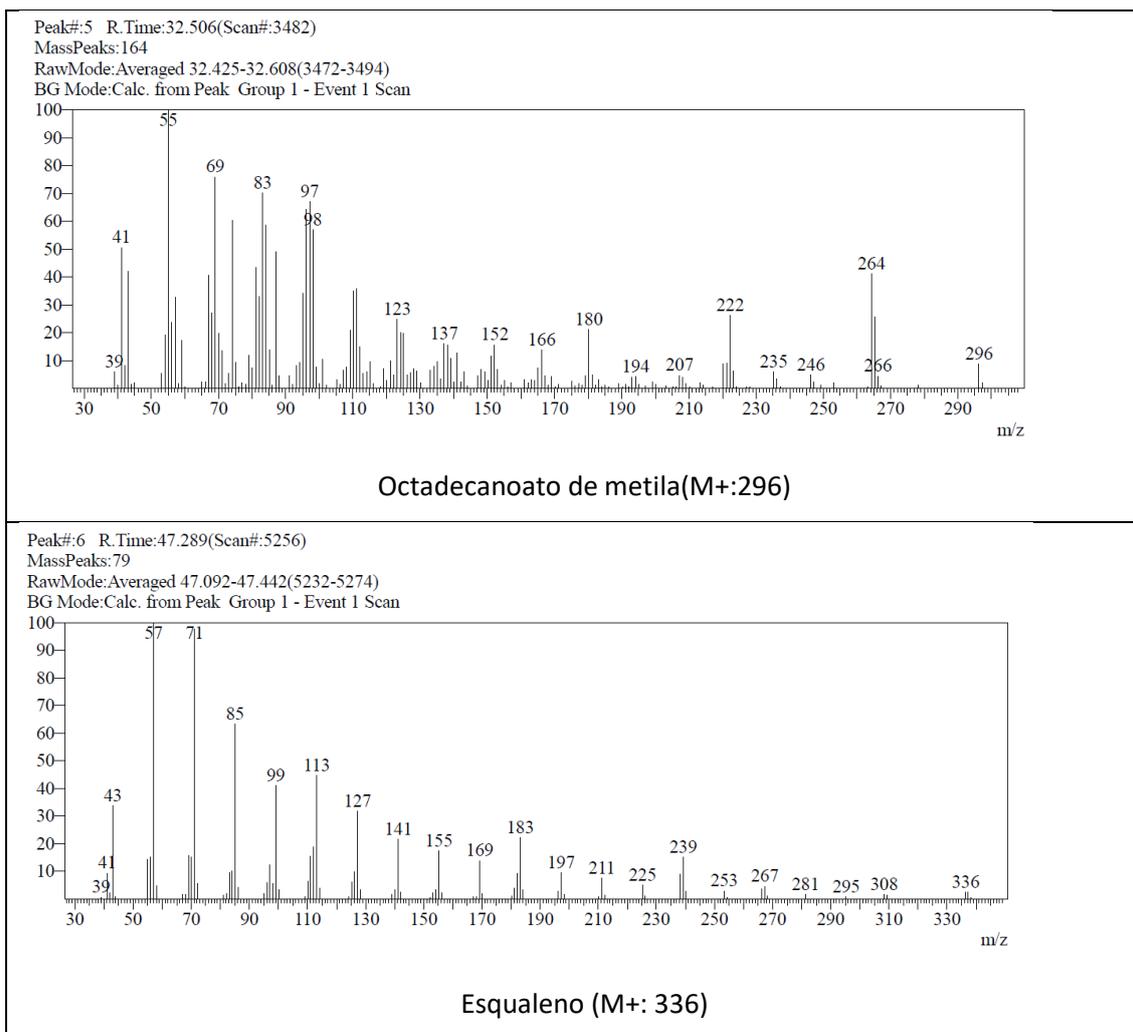
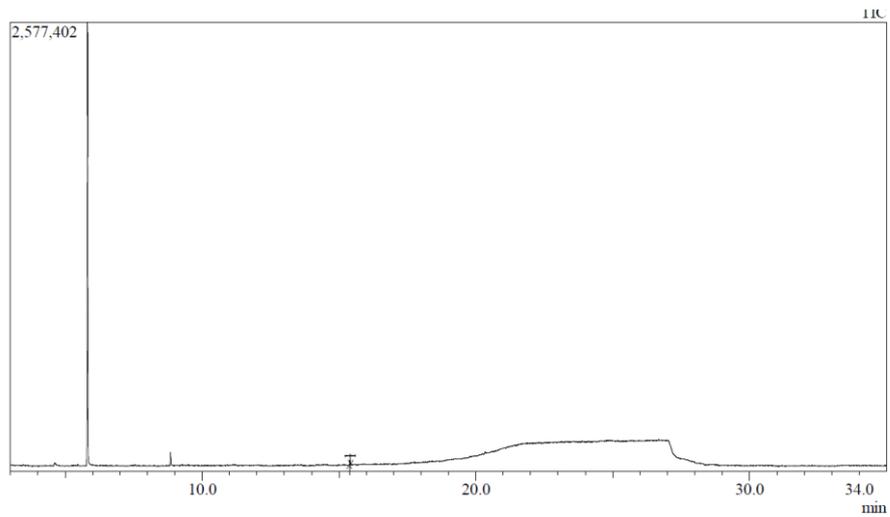


Figura 20 – Espectro de massas dos ésteres dos ácidos graxos

5.2 – Análise do material nas lâminas de vidro por CG/MS

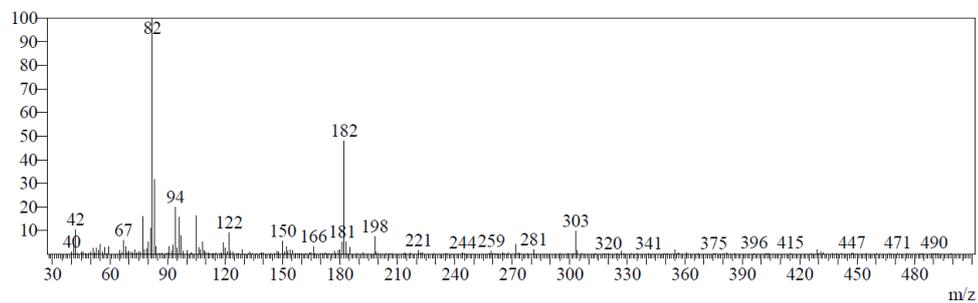
O material decalcado das lâminas de vidro contendo os resíduos de cocaína, lidocaína e cafeína foram submetidos a análise através de Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massas em um GC-MS QP2020 (SHIMADZU, Kyoto, Japão) com coluna capilar Rtx-5MS (Resteck, Bellefonte, Estados Unidos) e solvente metanol de grau HPLC (J.T.Baker, Phillipsburg, Estados Unidos). As análises foram qualitativas e a identificação dos compostos foi realizada através de comparação do espectro de massas do composto analisado com a biblioteca. Como condições de análise utilizou-se temperatura de coluna de 100°C, temperatura de injeção de 280°C, modo de injeção SPLIT, volume de injeção 8µL, Pressão 89,4 KPa, gás de arraste Hélio, Rampa de aquecimento 100°C (1 min) e 300°C (6 min) e fluxo do gás de arraste 3 mL/min.



Peak Report TIC

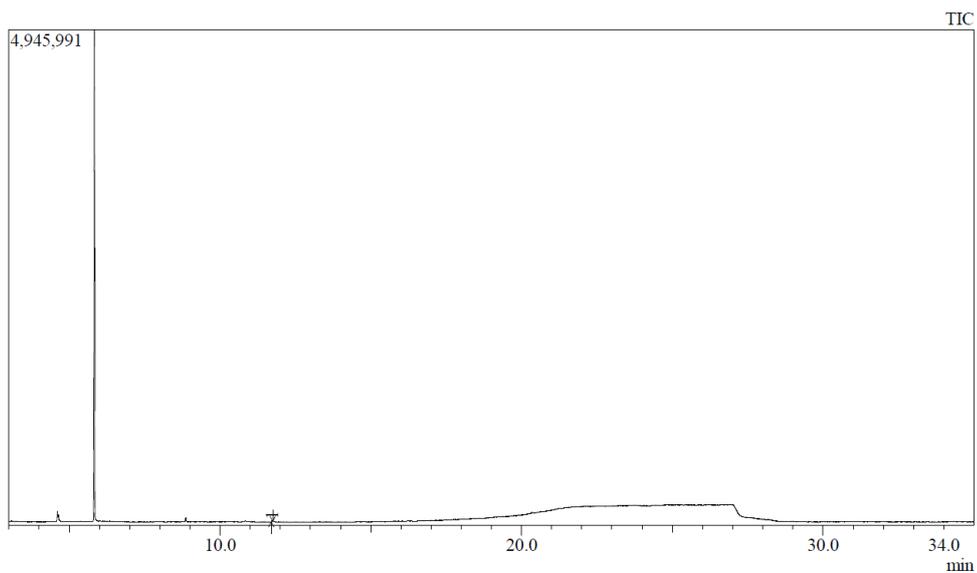
Peak#	R.Time	Area%	Mark	Name
1	15.400	100.00	MI	Cocaine
		100.00		

Figura 21 – Cromatograma com identificação da cocaína



Cocaína (M+ 303)

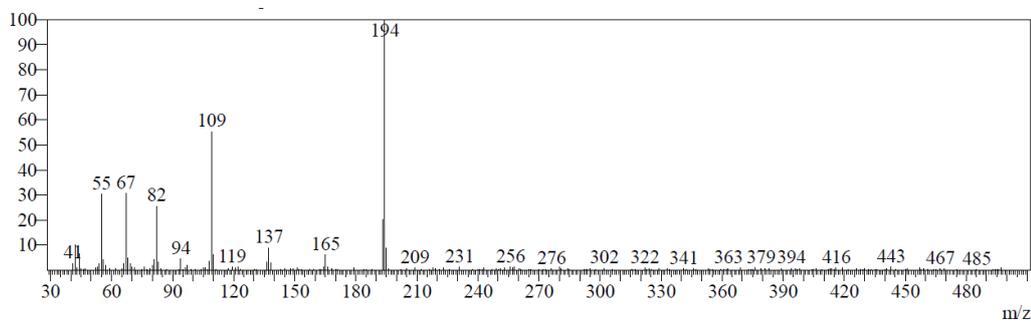
Figura 22 – Espectro de massas da cocaína.



Peak Report TIC

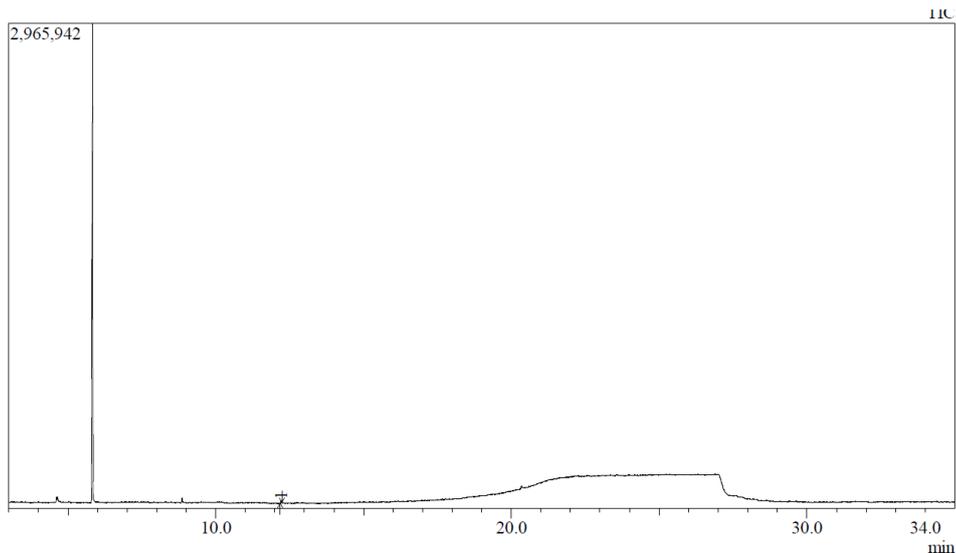
Peak#	R.Time	Area%	Mark	Name
1	11.725	100.00	MI	Caffeine
		100.00		

Figura 23 – Cromatograma com identificação da cafeína.



Cafeína (M+194)

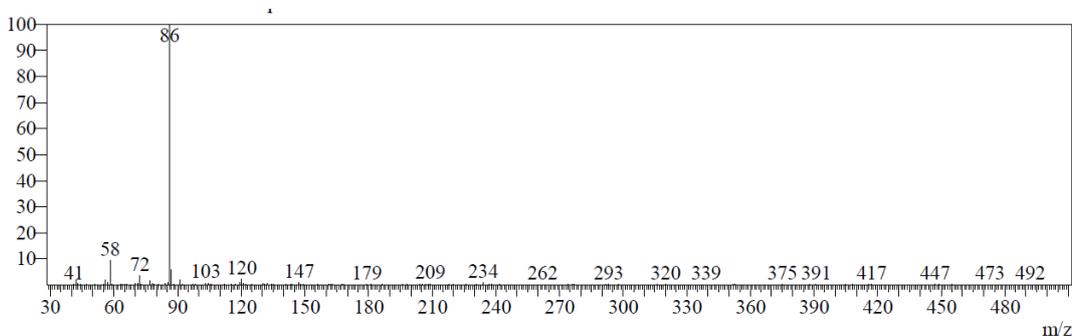
Figura 24– Espectro de massas da cafeína.



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area%	Mark	Name
1	12.212	100.00	MI	Lidocaine
		100.00		

Figura 25 – Cromatograma com identificação da lidocaína.



Lidocaína (M+234)

Figura 26 – Espectro de massas da lidocaína.

As figuras 21 e 22 ilustram o cromatograma e o espectro de massas da cocaína mostrando que foi possível identificar a presença da droga na superfície de vidro através da coleta da impressão digital latente na respectiva superfície. Da mesma forma as figuras 23 a 26 também mostram os cromatogramas e espectro de massas dos adulterantes lidocaína e cafeína evidenciando também a possibilidade de identificar resíduos das referidas substâncias em impressões papilares latentes.

5.3 - Análise do material nas lâminas de vidro por LC/MS/MS

O material decalcado das lâminas de vidro contendo os resíduos de benzocaína, lidocaína e cafeína misturados foram submetidos a análise através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Espectroscopia de Massas sendo identificados os resíduos dos adulterantes, o pó revelador e os ácidos graxos. Aliquotas de 5 μ L (acetona) foram injetadas em um sistema Nexera UFLC acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo LCMS-8040 (Shimadzu, Kyoto, Japão). Os parâmetros ESI-MS/MS foram definidos no modo positivo: voltagem do capilar, 4500 V; temperatura da linha de dessolvatação, 225 °C; temperatura do bloco de aquecimento, 500 °C; gás de secagem, 18/L min; e nebulização de gás, 2 L/min. As análises foram realizadas com monitoramento de íons selecionados (SIM; $[M+H]^+$) dos compostos de interesse: tiocarbomil pirazol, m/z 300,0; decanoato de metila, m/z 187,0; laureato de metila, m/z 215,0; miristato de metila, m/z 244,0 palmitato de metila, m/z 271,0 octadecanoato de metila, m/z 297,0 esqualeno, m/z 337,0; lidocaína, m/z 235,0; cafeína, m/z 195; e benzocaína, m/z 166,0. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Shim-pack XR-ODS II, 75 \times 2,0 mm i.d., 2,2 μ m (Shimadzu, Kyoto, Japão). As análises foram realizadas com fluxo de 0,4 mL/min. A fase móvel foi constituída por água (solvente A) e acetonitrila (solvente B) ambas fortificadas com ácido fórmico 0,1% com o seguinte gradiente de eluição: 0,0 – 6,5 min, 10% – 100% de B; 6,5 – 7,0 min, 100 – 10% de B; 7,0 – 10,0 min, 10% de B. O forno da coluna foi mantido a 50 °C. Os dados foram processados no software LabSolutions (Shimadzu, Kyoto, Japão). Nas figuras 27 e 28 é possível observar os picos no cromatograma e os espectros de massas das substâncias identificadas.

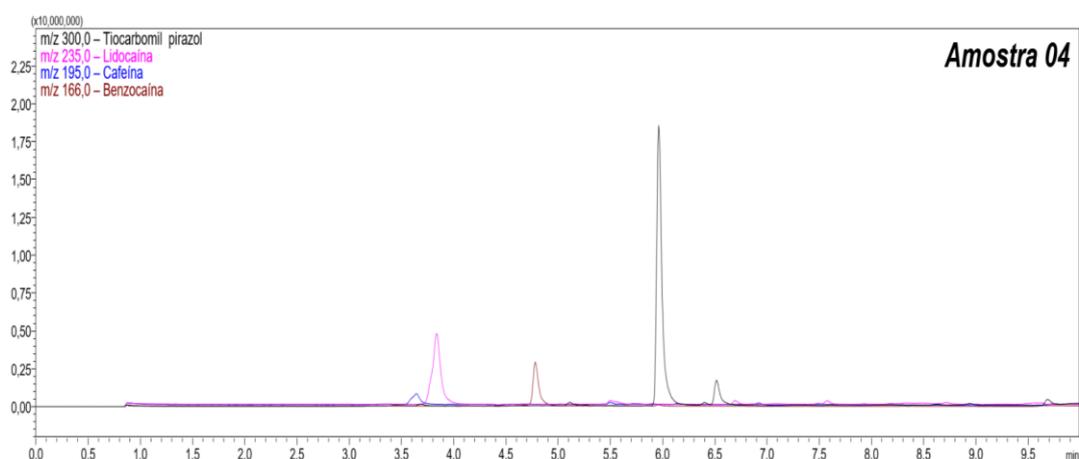


Figura 27 – Cromatograma com identificação dos adulterantes e pó revelador.

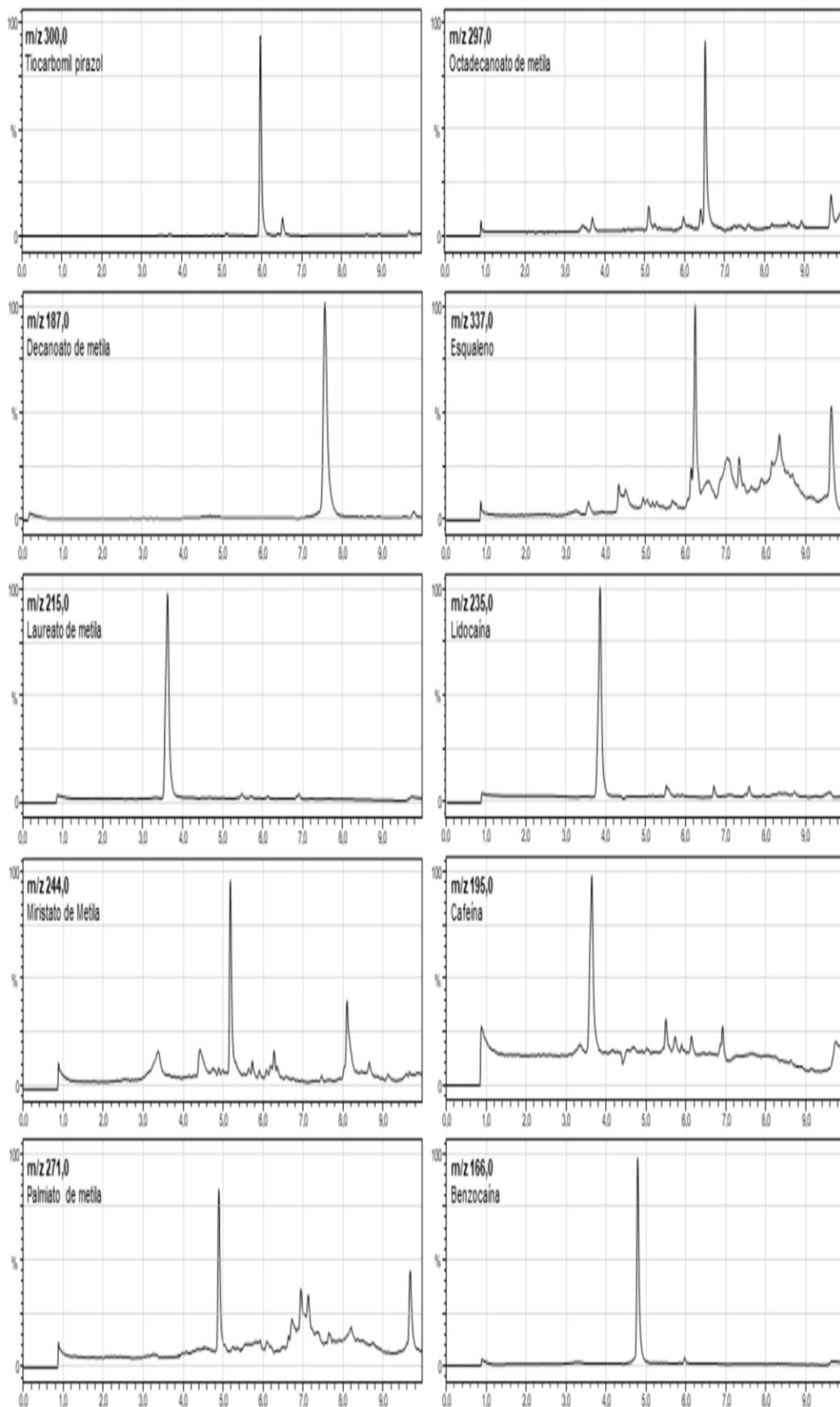


Figura 28 – Espectro de massas dos adulterantes, pó revelador e ácidos graxos.

Conforme ilustrado nas figuras 27 e 28, no caso de encontrarmos uma mistura de adulterantes tendo em vista que muitas vezes amostras de cocaína apresentam mais de um adulterante em sua preparação para o consumo, foi possível observar a identificação dos adulterantes lidocaína, cafeína e benzocaína no cromatograma e espectro de massas ilustrados mostrando a possibilidade de identificação de mais de um adulterante em um impressão digital latente. Ainda através da técnica de LC/MSMS foram também identificados no material extraído da impressão papilar o pó revelador e os ésteres dos ácidos graxos conforme observado nas figuras 27 e 28.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível realizar a testagem de reveladores de impressões digitais utilizando-se uma mistura de ácidos graxos simulando as substâncias excretadas pela pele humana presentes em uma impressão digital e um molde de silicone simulando as linhas papilares de uma falange distal. Realizou-se também a identificação de resíduos de compostos exógenos em impressões papilares latentes reveladas com tiocarbamoil pirazol como as substâncias cocaína e alguns de seus adulterantes (lidocaína, cafeína e benzocaína) encontrados em amostras de cocaína analisadas pela perícia criminal federal através das técnicas de CG/MS e LC/MS/MS. Os resultados mostraram uma alternativa viável e pouco explorada no campo da perícia forense a fim de trazer elementos robustos de prova na identificação de materialidade e autoria nos crimes do tráfico de cocaína e sua preparação para comércio a partir da adição de adulterantes. Novos estudos podem ser realizados para identificação de outras substâncias exógenas em impressões digitais com o objetivo de ampliar as opções de identificação de outras substâncias ilícitas ou controladas pelos órgãos policiais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.B. Hansen, M.M. Joullié, The development of novel ninhydrin analogues, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 408–417. doi:10.1039/B315496N.
- [2] M. Friedman, Applications of the Ninhydrin Reaction for Analysis of Amino Acids, Peptides, and Proteins to Agricultural and Biomedical Sciences, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 385–406. doi:10.1021/jf030490p.
- [3] C. Marminon, A. Nacereddine, Z. Bouaziz, P. Nebois, J. Jose, M. Le Borgne, Microwave-assisted oxidation of indan-1-ones into ninhydrins, *Tetrahedron Lett.* 56 (2015) 1840–1842. doi:10.1016/j.tetlet.2015.02.086.
- [4] Z. Fei; N. Junli; J. xiaodong; Y. Lei. China Pat., CN107325107A, 2017.
- [5] K.K. Sharma, P. Nagaraju, M.E. Mohanty, T.R.R. Baggi, V.J. Rao, Latent fingerprint development using a novel phenanthro imidazole derivative, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 351 (2018) 253–260. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.10.038.
- [6] H.L. Barros, V. Stefani, A new methodology for the visualization of latent fingerprints on the sticky side of adhesive tapes using novel fluorescent dyes, *Forensic Sci. Int.* 263 (2016) 83–91. doi:10.1016/j.forsciint.2016.03.053.
- [7] J.B. Friesen, Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints, *J. Chem. Educ.* 92 (2015) 497–504. doi:10.1021/ed400597u.
- [8] H.H. Xie, Q. Wen, H. Huang, T.Y. Sun, P. Li, Y. Li, X.F. Yu, Q.Q. Wang, Synthesis of bright upconversion submicrocrystals for high-contrast imaging of latent fingerprints with cyanoacrylate fuming, *RSC Adv.* 5 (2015) 79525–79531. doi:10.1039/c5ra15255k.
- [9] M. Takatsu, O. Shimoda, H. Teranishi, Vapor-phase Staining of Cyanoacrylate-Fumed Latent Fingerprints Using p-Dimethylaminobenzaldehyde, *J. Forensic Sci.* 57 (2012) 515–520. doi:10.1111/j.1556-4029.2011.01976.x.
- [10] A. van Dam, F.T. van Beek, M.C.G. Aalders, T.G. van Leeuwen, S.A.G. Lambrechts, Techniques that acquire donor profiling information from fingerprints - A review, *Sci. Justice.* 56 (2016) 143–154. doi:10.1016/j.scijus.2015.12.002.
- [11] A. van Dam, A. van Weert, K. Falkena, C. Weymans, A.D. Kloosterman, S.A.G. Lambrechts, T.G. van Leeuwen, M.C.G. Aalders, Sex determination from fingerprints using fluorescent in situ hybridization, *Anal. Methods.* 10 (2018) 1413–1419. doi:10.1039/C7AY02805A.

- [12] A. Arshad, M.A. Farrukh, D. Ph, S. Ali, Development of Latent Fingermarks on Various Surfaces Using ZnO-SiO₂, *J. Forensic Sci.* 60 (2015) 1182–1187. doi:10.1111/1556-4029.12890.
- [13] D.R. Ifa, N.E. Manicke, A.L. Dill, R.G. Cooks, Latent Fingerprint chemical imaging by Mass Spectrometry, *Sci.* 321(5890) 805-805. 321 (2008) 805. doi:10.1126/science.1157199.
- [14] X. Jin, R. Xin, S. Wang, W. Yin, T. Xu, Y. Jiang, X. Ji, L. Chen, J. Liu, A Tetraphenylethene-based Dye for Latent Fingerprint Analysis, *Sensors Actuators B. Chem.* (2017). doi:10.1016/j.snb.2017.01.080.
- [15] A. Bécue, Emerging fields in fingerprint (meta)detection – A critical review, *Anal. Methods.* 8 (2016) 7983–8003. doi:10.1039/c6ay02496c.
- [16] H. Chen, R.L. Ma, Y. Chen, L.J. Fan, Fluorescence Development of Latent Fingerprint with Conjugated Polymer Nanoparticles in Aqueous Colloidal Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 4908–4915. doi:10.1021/acsami.6b15951.
- [17] C. Huynh, J. Halánek, Trends in Fingerprint Analysis, *Trends Anal. Chem.* 1-22 (2016). doi:10.1016/j.trac.2016.06.003.
- [18] N.P. de Sá, C.M. de Lima, C.I. Lino, P.J.S. Barbeira, L. de M. Baltazar, D.A. Santos, R.B. de Oliveira, E. Mylonakis, B.B. Fuchs, S. Johann, Heterocycle Thiazole Compounds Exhibit Antifungal Activity through Increase in the Production of Reactive Oxygen Species in the *Cryptococcus neoformans*-*Cryptococcus gattii* Species Complex, *Antimicrob. Agents Chemother.* 61 (2017) 1–8. doi:10.1128/AAC.02700-16.
- [19] H. Mohammad, M. Cushman, M.N. Seleem, Antibacterial Evaluation of Synthetic Thiazole Compounds In Vitro and In Vivo in a Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) Skin Infection Mouse Model, *PLoS One.* 10 (2015) e0142321. doi:10.1371/journal.pone.0142321.
- [20] G. Álvarez, J. Varela, E. Cruces, M. Fernández, M. Gabay, S.M. Leal, P. Escobar, L. Sanabria, E. Serna, S. Torres, S.J. Figueredo Thiel, G. Yaluff, N.I. Vera de Bilbao, H. Cerecetto, M. González, Identification of a New Amide-Containing Thiazole as a Drug Candidate for Treatment of Chagas' Disease, *Antimicrob. Agents Chemother.* 59 (2015) 1398–1404. doi:10.1128/AAC.03814-14.
- [21] B.N. Rosa, B.S. Pacheco, C.C. Silva, C.M.P. Pereira, C. Nicolodi, K.C. Mariotti, T. Poletti, R.S. Ortiz, N.L.V. Carreño, O.G. Paniz, F. Quina, L. Pizzuti. *Brazil Pat.*, BR1020180098977, 2018.

- [22] B.S. Pacheco, C.C. Silva, C.M.P. Pereira, C.M.M. Santos, N.P. Moura, T.C.L. Soares, G.T. Guerra, C. Nicolodi, B.N. Rosa, K.C. Mariotti, R.S. Ortiz. Brazil Pat., BR1020170278077, 2017.
- [23] B.N. Rosa, B.S. Pacheco, C.M.P. Pereira, C. Nicolodi, K.C. Mariotti, N.L.V. Carreño, L. Pizzuti, A.C.A. Silva, A.F. Silva, V.F. Campos, J.L. Giongo. Brazil Pat., BR1020180136151, 2018.
- [24] L. Pizzuti, L.A. Piovesan, A.F.C. Flores, F.H. Quina, C.M.P. Pereira, Environmentally friendly sonocatalysis promoted preparation of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 728–731. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.02.005.
- [25] D. Venzke, A.F.C. Flores, F.H. Quina, L. Pizzuti, C.M.P. Pereira, Ultrasound promoted greener synthesis of 2-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)-4-phenylthiazoles, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 370–374. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.07.002.
- [26] R.M. Castilho, C.H. Squarize, K. Leelahavanichkul, Y. Zheng, T. Bugge, J.S. Gutkind, Rac1 Is Required for Epithelial Stem Cell Function during Dermal and Oral Mucosal Wound Healing but Not for Tissue Homeostasis in Mice, *PLoS One.* 5 (2010) e10503. doi:10.1371/journal.pone.0010503.
- [27] V.G. Sears, S.M. Bleay, H.L. Bandey, V.J. Bowman, A methodology for finger mark research, *Sci. Justice.* 52 (2012) 145–160. doi:10.1016/j.scijus.2011.10.006.
- [28] P. Krawczyk, M. Pietrzak, T. Janek, B. Jędrzejewska, P. Cysewski, Spectroscopic and nonlinear optical properties of new chalcone fluorescent probes for bioimaging applications: a theoretical and experimental study, *J. Mol. Model.* 22 (2016) 125. doi:10.1007/s00894-016-2990-4.
- [29] The International Organization for Standardization. ISO 10993-5, 2009. Biological evaluation of medical devices -- Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. 34p. Geneva, Switzerland.
- [30] A. Becue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, A. Becue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, Use of stains to detect fingermarks Use of stains to detect fingermarks, *Biotech. Histochem.* 86 (2011) 140–160. doi:10.3109/10520290903462838.
- [31] R.S.P. King, P.M. Hallett, D. Foster, Seeing into the infrared: A novel IR fluorescent fingerprint powder, *Forensic Sci. Int.* 249 (2015) 21–26. doi:10.1016/j.forsciint.2015.01.020.

- [32] D. Zhang, F. Liu, Q. Zhao, G. Lu, N. Luo, Selecting a reference high resolution for fingerprint recognition using minutiae and pores, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 60 (2011) 863–871. doi:10.1109/TIM.2010.2062610.
- [33] Joseph Almog; Antonio A Cantu, Guidelines for the Assessment of Fingerprint Detection Techniques, *J. Forensic Identif.* 174 (2014) 64–174. doi:10.1007/s00278-007-0579-1, 2014.
- [34] Damasceno, C.T.M; Costa, K.A; Velho, J.A. Locais de crime dos vestígios à dinâmica criminosa p.169-170, 2013.
- [35] Issberner, C. A.A. Manual de Papiloscopia do Instituto de Identificação do Paraná, p.38, 2013.
- [36] Mariotti, K.C. *Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics* 9(2):210:228 (2020).
- [37] Botelho, E.D. Desenvolvimento de uma nova metodologia analítica para identificação de quantificação de truxilinas em amostras de cocaína baseada em cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM). Instituto de Química/Programa de Pós graduação/UNB, 2011.
- [38] Oliveira, M.F; Velho, J.A;Bruni, A.T. Fundamentos de Química Forense p.47, 2012.
- [39] Atherton,T; Croxton, R; Baron,M; Gojnzalez Rodriguez,J; Gmaoz-Garcia,L; Garcia-Campana,A. Analysis of aminoacids in latente fingerprint residue by capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, v.35, n21, p.2994-2999, 2012.
- [40] Baxter, E. *Crime Scene Investigation*, CRC Press. Pg 153-2-4, 2015.
- [41] Cadd, S; Islam,M; Manson,P; Bleay,s. Fingerprint composition and aging: A literature review. *Science & Justice*, v.55, n. 4, p 219-238, 2015.
- [42] Candi, E; Schmidt,R; Melino,G. The Cornified Envelope: A modelo f Cell Death In the Skin. *Nature*, v.6, n.April, p. 328-340, 2005.
- [43] Croxton, R.S; Baron,M; Butler.d; Kent,T; Sears.V.G. Development of a GC-MS method for the simultaneous analysis of latente fingerprint componentes. *Journal of Forensic Sciences*, v.51, n.6, p 1329-1333, 2006.
- [44] Drapel, V; Becue,A; Champod,C; Margot,P. Identification of promising antigenic componentes in latente fingerprint residues *Forensic Science International*, v. 184, p 47-53, 2009.

- [45] Frick, A.A; Chidlow,G; Lewis.S.W; Van Bronswijk,W. Investigations into the initial composition of latente fingermark lipids by chromatography-mass spectrometry. *Forensic Science International*. V. 254, p 133-147, 2015.
- [46] Girod, A; Ramatowski, R; Weyermann, C. Composition of fingermark residue: A qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*. V. 223, n 1-3, p 10-24, 2012.
- [47] Harker, M; Coulson,H; fairweather, I; Taylor,D; Daykin,C.A. A metabonomic study of ecrine sweat from healthy male and female human subjects by ¹H NMR spectroscopy . *Metabolomics*, v.2, n3 September, p 105-112, 2006.
- [48] Llewellyn, P; Dinkins,L. New use for an old friend. *Journal of Forensic Identification*. V 42, n 5, p 498-503, 1995.
- [49] Milstone, L.M. Epidermal desquamation, p 131-140, 2004.
- [50] Ramotowski, R. Composition of latent print residue. *Advances in Fingerprint Technology*, 2nd ed. CRC Press. London p 63-104, 2001.
- [51] Yamashita, B; French.M. *Fingerprint Sourcebook*. NCJ 225320. US Department of Justice. Washington, 2011.
- [52] Caballero, S.A.D. *Papiloscopia Certeza ou dúvida? Apologia à Micropapiloscopia*, 2012.
- [53] B.N. Rosa, C.M.P. Pereira, D. Venzke, N.P.K. de Lima, T. Poletti, K.C.Mariotti, N.L.V. Carreño, J.T. Camacho, L. Pizzuti. M.A.Z. dos Santos. Brazil BR10215770103505320200014, 2020.
- [54] Academia Nacional de Polícia (ANP) – Polícia Federal. *Vestígios Biológicos e Locais de Crime*, Brasília/DF, 2014.
- [55] Saueressig,S; Tessmann.J; Mastelari.R; Silva.L.P; Buss.J; Segatto.N.V; Beghini.K.R; Pacheco.B; Pereira,C.M.P; Collares.T; Seixas.F.K. Sinergistic effect of pyrazoles derivatives and doxorubicin in claudin-low breast cancer subtype. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 98 (2018) 930-398.
- [56] Gargay B.Yagnik; Andrew R. Korte; Young Jin Lee. Multiplex mass spectrometry imaging for latent fingerprints. *Journal Of Mass Spectrometry*, October 2012.
- [57] Morgan Stephen L.; Brittany Hartzell-Baguley; Morgan Neal R.; Hipp Rachael E. Chemical Composition of Latent Fingerprints by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chemical Education*, Vol 84 No 4 April 2007.

[58] Melanie J. Bailey; Nicholas J. Bright; Ruth S. Croxton; Simona Francese; Leesa S. Ferguson; Stephen Hinder; Sue Jickells; Benjamin J. Jones; Brian N. Jones; Sergei G. Kazarian; Jesus J. Ojeda; Roger P. Webb; Rosalind Wolstenholme; Stephen Bleay . Chemical Characterization of Latent Fingerprints by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Mega Electron Volt Secondary Mass Spectrometry, Gas Chromatography/Mass Spectrometry, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging: An Intercomparison.[dx.doi.org/10.1021/ac302442y](https://doi.org/10.1021/ac302442y)/Anal.Chem, 2012.