

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais



Dissertação

AVALIAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO DE CURCUMINAS DERIVADAS DE
CINAMALDEÍDO COMO POTENCIAIS REVELADORES DE IMPRESSÕES
DIGITAIS

Taís Poletti

Pelotas, 2021

Taís Poletti

**AVALIAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO DE CURCUMINAS DERIVADAS DE
CINAMALDEÍDO COMO POTENCIAIS REVELADORES DE IMPRESSÕES
DIGITAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira

Co-orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P763a Poletti, Taís

Avaliação química e aplicação de curcuminas derivadas de cinamaldeído como potenciais reveladores de impressões digitais / Taís Poletti ; Claudio Martin Pereira de Pereira, orientador ; Neftalí Lenin Villarreal Carreño, coorientador. — Pelotas, 2021.

52 f. : il.

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

1. Curcumina. 2. Síntese. 3. Caracterização química. 4. Impressões digitais. 5. Identificação humana. I. Pereira, Claudio Martin Pereira de, orient. II. Carreño, Neftalí Lenin Villarreal, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado CRB: 10/1612

Taís Poletti

AVALIAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO DE CURCUMINAS DERIVADAS DE
CINAMALDEÍDO COMO POTENCIAIS REVELADORES DE IMPRESSÕES
DIGITAIS

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 05/03/2021

Banca examinadora:

Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (Orientador). Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Dra. Bruna Silveira Pacheco. Doutora em Ciências/ Biotecnologia pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Dr. Rafael Guerra Lund. Doutor em Ciências (Odontologia-Dentística) pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar o meu caminho, me proporcionando saúde, sabedoria, paciência, persistência e proteção.

Agradeço aos meus pais Marcos e Sandra, meu irmão Guilherme, meus avós e todos meus familiares por todo amor, apoio, admiração, ajuda e confiança.

Agradeço imensamente a Universidade Federal de Pelotas (UFPel), e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela oportunidade de realizar o Mestrado e por toda infraestrutura ofertada.

Aos órgãos de fomentos CAPES, CNPq, FAPERGS e INCT minha eterna gratidão.

Também agradeço o meu orientador Claudio, que se disponibilizou e me auxiliou na realização do Mestrado, e ao grupo de pesquisa do LLipBio, por todo acolhimento, carinho, atenção e aprendizado.

Sou muita grata a banca avaliadora, que se disponibilizou e se prontificou a contribuir na Dissertação.

Agradeço aos técnicos de laboratório por toda ajuda e atenção.

Sou muito grata ao Jefferson e toda sua família por todo apoio, acolhimento, amor e carinho.

Também sou grata a minha cachorrinha Pérola por ser minha companheira em todos os momentos, me enchendo de carinho e lambeijos.

Agradeço aos meus amigos de SP que mesmo longe estão sempre presentes e me apoiando.

Por fim, agradeço aos amigos que fiz fora e dentro da UFPel, com toda certeza construí uma linda família em Pelotas.

Resumo

POLETTI, Taís. **AVALIAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO DE CURCUMINAS DERIVADAS DE CINAMALDEÍDO COMO POTENCIAIS REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS**. Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

As curcuminas compreendem uma classe de substâncias que podem ser aplicadas em diversas áreas, como, por exemplo, na Papiloscopia a qual estuda a identificação humana através das impressões digitais. As marcas de dedos são vestígios importantes nas investigações criminais visto que através destas amostras é possível indicar a presença de um suposto indivíduo em um local crime. Normalmente, as impressões digitais são encontradas na sua forma latente (invisível a olho nu) de forma que se faz necessária uma técnica de revelação apropriada como, por exemplo, a técnica do pó para que a impressão digital possa ser visualizada. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades químicas das curcuminas derivadas de cinamaldeído avaliando-as como um novo material revelador de impressões digitais latentes. Os resultados mostraram que os produtos formados (**1a**, **1b** e **1c**) tiveram um rendimento acima de 52% e que a metodologia utilizada foi eficiente. Também foi possível identificar por Espectroscopia no Infravermelho as ligações C=H, C-H, C=O, C=C e C-C as quais estão presentes nas curcuminas sintetizadas. Da mesma forma, foi possível identificar as moléculas por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas através de suas respectivas massas moleculares (m/z), e por Ressonância Magnética Nuclear através da localização dos ^1H e ^{13}C nas estruturas. Além disso, foi realizado análise de tamanho de partícula e de Microscopia Eletrônica de Varredura. Para a revelação das impressões digitais latentes desenvolvidas, foi utilizado o pó **1b**, e, através deste foi possível analisar as cristas papilares e suas minúcias. Portanto, derivados de curcumina foram sintetizados e caracterizados de forma que o produto **1b** conseguiu desenvolver impressões digitais latentes sendo, assim, um potencial alternativo aos pós reveladores comerciais.

Palavras-chave: Curcumina; Síntese; Caracterização química; Impressões digitais; Identificação Humana.

ABSTRACT

POLETTI, Taís. **CHEMICAL EVALUATION AND APPLICATION OF CURCUMINE DERIVATIVES FROM CINNAMALDEHYDE AS FINGERPRINT DEVELOPERS**. Advisor: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira. Dissertation (Master's degree) - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

Curcumine analogues comprehend a class of substances that can be applied in several areas including Papiloscapy which studies human identification through fingerprints. Fingerprints are important trace evidences in criminal investigations since it enables human identification in civil and criminal instances. Usually, fingerprints are found in their latent form (invisible to the naked eye) so that an appropriate developing technique is necessary for fingerprint visualization. In this sense, the aim of this work was to synthesize, characterize and study the chemical properties of cinnamaldehyde-derived curcumins by evaluating them as a novel fingerprinting development material. Results showed that the products (**2a**, **2b** and **2c**) had a yield above 52% showing that the methodology used was efficient. It was also possible to identify by Infrared Spectroscopy the C=H, C-H, C=O, C=C and C-C bonds which are present in the synthesized curcumins. Likewise, it was possible to identify the molecules by Gas Chromatography-Mass Spectrometry through their respective molecular masses (m/z), and by Nuclear Magnetic Resonance through the location of the ^1H and ^{13}C in the structures. In the fingerprint development experiments, powder **1b** allowed the visualization of dermal features and their minutiae and, thus, human identification. Therefore, curcumin derivatives were synthesized and characterized adequately and the powder **1b** was able to develop latent fingerprints being a potential alternative to commercial powders.

Key-words: Curcumine analogues; Chemical characterization; Fingerprint development, Human Identification.

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura química da curcumina, demetoxicurcumina, e bisdemetoxicurcumina.....	16
Figura 2	Síntese da curcumina determinada por Pabon.....	17
Figura 3	Subunidades da curcumina que podem ocorrer modificações estruturais.....	17
Figura 4	Esquema reacional de condensação aldólica para síntese de análogos monocarbonílicos da curcumina.....	18
Figura 5	Tipos fundamentais de impressões digitais de acordo com a classificação proposta por Vucetich.....	20
Figura 6	Exemplos de pontos característicos que podem ser encontrados em impressões digitais.....	22
Figura 7	Esquema das curcuminas (1a , 1b e 1c) derivadas de cinamaldeído.....	27
Figura 8	Espectro de Infravermelho da curcumina 1a	31
Figura 9	Espectro de GC-MS da curcumina 1a	32
Figura 10	Espectro ¹ H RMN da curcumina 1a	33
Figura 11	Espectro ¹³ C RMN da curcumina 1a	34
Figura 12	Impressões digitais latentes naturais (N) e sebáceas (S) reveladas em superfície de vidro utilizando curcumina 1b	38
Figura 13	Impressões digitais latentes naturais (N) e sebáceas (S) reveladas em superfície de plástico utilizando curcumina 1b	39
Figura 14	Pontos característicos identificados na impressão digital latente natural revelada com o pó 1b	41
Figura 15	Impressões digitais latentes naturais reveladas com pó 1b (a e c) e pó padrão Gold (b e d) nas superfícies de vidro e plástico.....	42

Lista de Figuras (continuação)

Análise por MEV das impressões digitais latentes reveladas	
Figura 16 com o produto 1b (A) e com pó padrão (B) nas superfícies de	44
vidro.....	

Lista de Tabelas

Tabela 1	Substâncias e íons secretados pelas glândulas que podem ser encontradas em impressões digitais latentes.....	24
Tabela 2	Esquema de classificação utilizado para avaliação das impressões digitais desenvolvidas.....	29
Tabela 3	Dados químicos e de caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído.....	35
Tabela 4	Pontuação (média) do pó revelador aplicados em impressões digitais latentes naturais e sebáceas de três indivíduos em superfície de vidro e plástico.....	40

Sumário

1. INTRODUÇÃO-----	13
2. OBJETIVOS-----	15
2.1. Objetivo Geral-----	15
2.2. Objetivos Específicos-----	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA-----	15
3.1. Curcuminas-----	15
3.2. Impressões digitais-----	18
4. METODOLOGIA-----	26
4.1. Reagentes e Materiais-----	26
4.2. Síntese e Caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído-----	26
4.2.1. Síntese-----	26
4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR-TF)-----	27
4.2.3. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas-- -----	27
4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear-----	28
4.3. Desenvolvimento e análise das impressões digitais-----	28
4.3.1. Deposição e revelação das impressões digitais latentes-----	28
4.3.2. Difrátômetro a Laser-----	29
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura-----	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	30
5.1. Síntese e Caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído-----	30
5.1.1. Síntese-----	30
5.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR-TF)-----	30
5.1.3. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas-- -----	31
5.1.4. Ressonância Magnética Nuclear-----	32
5.2. Desenvolvimento e análise das impressões digitais-----	37
5.2.1. Deposição e revelação das impressões digitais latentes-----	37
5.2.2. Difrátômetro a Laser-----	42
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura-----	43

6. Sumário (continuação)

7. CONCLUSÃO-----	44
8. PERSPECTIVAS FUTURAS-----	44
9. AGRADECIMENTOS-----	45
10.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	45
11.MATERIAL SUPLEMENTAR-----	48
12.ANEXOS-----	51

1. INTRODUÇÃO

A cúrcuma é obtida dos rizomas da planta *Curcuma longa* Linn (açafrão da terra) sendo muito utilizada como corante alimentar, aromatizantes, e para fins médicos, visto que possui atividades antioxidante, anti-inflamatório, cicatrizantes, por exemplo (ALKHALDI et al., 2015; AMALRAJ et al., 2017; SUETH-SANTIAGO et al., 2015). A cúrcuma apresenta um grupo formado pela curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina (ANAND et al., 2008). Porém, a curcumina é a composição majoritária (~77%) e a que vem sendo mais estudada devido suas propriedades físico-químicas e suas atividades bioquímicas e biológicas (PRIYADARSINI, 2014; SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

Deste modo, surgiram diversos estudos com o intuito de extrair, isolar e sintetizar a curcumina (AMALRAJ et al., 2017). Nesse sentido, em 1964, Pabon e colaboradores desenvolveram um procedimento de síntese da curcumina em apenas duas etapas (PABON, 1964; SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Atualmente, este processo pode proporcionar uma curcumina com mesmo modelo estrutural e com diferentes substituintes nos anéis aromáticos visto que é possível realizar alterações nas suas três subunidades (SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

Neste sentido, é possível obter análogos monocarbonílicos da curcumina através da reação de condensação aldólica, utilizando diferentes aldeídos (ex: cinamaldeído) e/ou diferentes cetonas (ex: propanona, ciclopentanona, ciclohexanona) (LEE et al., 2009; MARTINS, 2009). Por conseguinte, as pesquisas científicas sobre curcuminas aumentaram em diversas áreas (PRIYADARSINI, 2014), porém, há poucos estudos sobre a aplicação de análogos de curcuminas na área da Papioscopia.

A Papioscopia é a ciência que estuda a identificação humana através das impressões digitais, as quais são formadas por relevos epidérmicos (cristas papilares) presentes na extremidade dos dedos das mãos e dos pés (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012). As marcas de dedos possuem princípios fundamentais como a perenidade, a imutabilidade, a variabilidade e a classificabilidade (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012). Do mesmo modo, Juan Vucetich classificou as impressões digitais em quatro tipos fundamentais, sendo eles, arco, presilha externa, presilha interna, e verticilo, além disso, é possível

observar nas cristas papilares alguns pontos característicos como, por exemplo, bifurcações e os finais de linhas (CABALLERO, 2012).

Deste modo, as impressões digitais são vestígios importantes nas investigações criminais visto que através desta amostra é possível indicar a presença de um suposto indivíduo em um local crime (CHEMELLO, 2006; ROSA et al., 2020). As marcas de dedos papilares podem ser encontradas na forma visível, latente ou moldada. Porém, existem dificuldades inerentes a cada uma delas para que ocorra uma revelação adequada (FIGINI, 2012; YAMASHITA et al., 2014). Sua composição pode ser afetada por diversos fatores como, por exemplo, características fisiológicas dos doadores, quantidade de resíduo, composição química do substrato, forma de deposição e condições ambientais (FRICK et al., 2015; PLEIK et al., 2016).

Observa-se portanto, que o conhecimento da composição de uma impressão digital é fundamental para a escolha de uma técnica de revelação apropriada (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). Deste modo, pode-se afirmar que existem diversas técnicas de revelação sendo que a mais antiga e mais utilizada, principalmente em superfícies lisas, é técnica do pó (PASSOS et al., 2020; YAMASHITA et al., 2014). Neste sentido, pode-se observar a inclusão de diversos compostos heterocíclicos como pó revelador de impressões digitais latentes (ROSA et al., 2020).

Com base nas informações expostas, é imprescindível a formulação de novos reveladores de impressões digitais, uma vez que o primeiro estudo utilizando a cúrcuma como pó revelador pra impressões digitais foi realizado a 20 anos (GARG; KUMARI; KAUR, 2011). Ademais, os pós comerciais são conhecidos por apresentarem alto custo e amplo grau de toxicidade aos analistas. Portanto, uma classe de compostos com possível aplicação nesta área são os análogos da curcumina devido sua coloração amarelo-laranja brilhante, por estabilidade relativamente fácil, por poder proporcionar um baixo custo quando comparados com pós comerciais, e por poder apresentar um baixo grau de toxicidade, tendo em vista outros estudos sobre análogos de curcumina (ALKHALDI et al., 2015; CARAPINA DA SILVA et al., 2018; PACHECO et al., 2021).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar curcuminas derivadas de cinamaldeído, avaliando-as como um novo material revelador de impressões digitais latentes.

2.2. Objetivos Específicos

- I) Sintetizar curcuminas derivadas do cinamaldeído
- II) Caracterizar as amostras sintetizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas e por Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear.
- III) Avaliar as amostras sintetizadas como um novo material revelador de impressões digitais latentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Curcuminas

A cúrcuma é obtida a partir dos rizomas da planta *Curcuma longa* (açafrão da terra) (ALKHALDI et al., 2015). Esta planta é originária da Índia, Sudeste Asiático e Indonésia e, atualmente, vem sendo cultivada em regiões tropicais e subtropicais (AMALRAJ et al., 2017). Há muito tempo a cúrcuma vem sendo utilizada, em forma de pó como corante alimentar devido sua coloração dourada. Além disso, também é utilizada como aromatizante, antialérgico, antioxidantes, anti-inflamatórios, antifúngicos, cicatrizante, entre outros (ALKHALDI et al., 2015; AMALRAJ et al., 2017; SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

Na cúrcuma estão presentes os curcuminóides (**Figura 1**), um grupo formado por curcumina [1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona] (~77%), em maior porcentagem, e demetoxicurcumina (~17%) e a bisdemetoxicurcumina (~3%) em menores porcentagens. A diferença da curcumina e dos grupos de menores porcentagens são a ausência dos grupos metóxi (OCH₃) nos anéis aromáticos, logo, as propriedades em comum são a presença de duas carbonilas (C=O) e a cadeia de carbono-hidrogênio central que liga dois anéis aromáticos os quais estão substituídos na posição *para* por grupos hidroxila (OH) (ANAND et al., 2008).

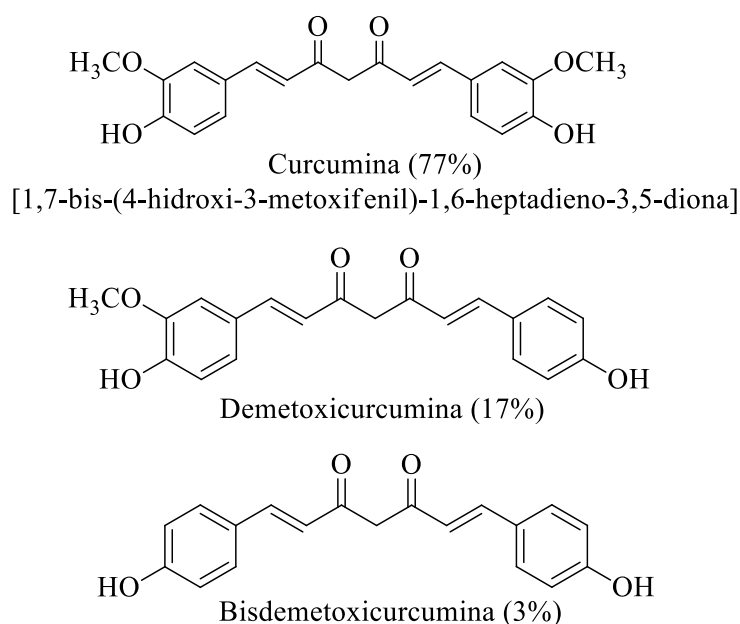


Figura 1. Estrutura química da curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina.

Fonte: baseado em SUETH-SANTIAGO et al., 2015.

Deste modo, a curcumina, que é a composição majoritária dos curcuminóides, vem sendo muito estudada devido as suas propriedades. Ela possui uma coloração amarelo-laranja brilhante devido a extensa conjugação eletrônica presente na sua molécula o que a atribui uma intensa absorção na região do visível. Ademais, estudos apontam que uma modificação na polaridade do solvente pode alterar o comprimento de onda de máxima absorção, e, conseqüentemente, na sua coloração, como, por exemplo, cor vermelha em metanol e amarela em diclorometano (AMALRAJ et al., 2017; SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Além disso, a curcumina possui baixa solubilidade em água, mas é solúvel em metanol, etanol, acetona, entre outros solventes orgânicos (AMALRAJ et al., 2017; SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

A partir das propriedades físico-químicas e biológicas da curcumina, surgiram vários estudos tratando do isolamento, extração e síntese da curcumina. Para as extrações e isolamentos foram utilizados processos de purificação, filtração, lavagens e reagentes orgânicos, como etanol, acetona, hexano, entre outros (AMALRAJ et al., 2017). Por sua vez, o primeiro processo de síntese foi publicado em 1913 por Lampe e colaboradores, porém a síntese não possuía aplicabilidade prática devido ao número de etapas e ao baixo

rendimento. Em 1964, Pabon e colaboradores desenvolveram a síntese de curcumina somente em duas etapas (**Figura 2**), iniciando o processo com a formação do enolato de boro através do composto β -dicarbonílico, no qual foi adicionado a vanilina, n-butilamina e tributilborato. Posteriormente, o enolato de boro foi desfeito pela adição de solução aquosa de ácido clorídrico (PABON, 1964; SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

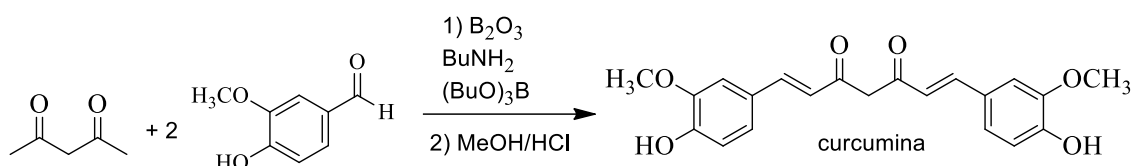


Figura 2. Síntese da curcumina determinada por Pabon.

Fonte: modificado de SUETH-SANTIAGO et al., 2015.

Neste sentido, o processo de síntese da curcumina pode proporcionar o mesmo modelo estrutural com diferentes substituintes nos anéis aromáticos, tendo em vista que é possível realizar modificações nas três subunidades (**Figura 3**) presentes na estrutura da molécula. A subunidade I é representada pelas laterais da molécula, geralmente os anéis aromáticos. A subunidade II é constituída pela cadeia carbônica linear onde normalmente estão presentes insaturações. Por fim, a subunidade III contém a carbonila podendo ser uma ou mais (SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

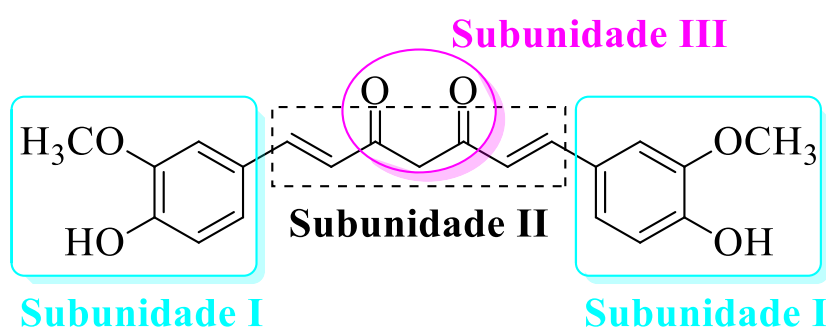


Figura 3. Subunidades da curcumina que podem ocorrer modificações estruturais.

Fonte: baseado em SUETH-SANTIAGO et al., 2015.

A reação utilizada para obtenção de análogos monocarbonílicos da curcumina (curcumina com apenas uma carbonila) é a condensação aldólica que se dá por meio de uma reação de uma cetona com um aldeído (proporção 2:1) e um catalisador básico ou ácido para acelerar a reação. A **Figura 4** demonstra, de forma genérica a reação para síntese de análogos monocarbonílicos da curcumina (LEE et al., 2009). A partir disso, pode-se utilizar diferentes aldeídos (ex: benzaldeído, cinamaldeído, 4-metoxibenzaldeído, entre outros) e/ou diferentes cetonas, como, por exemplo, propanona, ciclopentanona, ciclohexanona, entre outras, para obter diferentes análogos da curcumina (MARTINS, 2009).

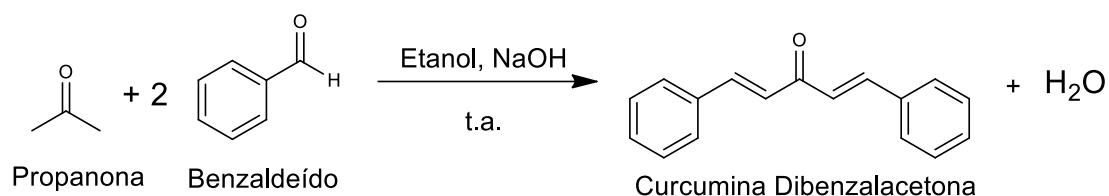


Figura 4. Esquema reacional de condensação aldólica para síntese de análogos monocarbonílicos da curcumina.

Fonte: baseado em de Lee et al., 2009.

Os análogos de curcumina vem sendo estudados a quase dois séculos de forma que em 1815 a mesma foi isolada pela primeira vez do açafrão devido as suas atividades bioquímicas e antioxidantes. Posteriormente, em 1990, pesquisadores descobriram seu potencial como efeito anticâncer e, desde então, as pesquisas científicas sobre curcuminas aumentaram em diversas áreas (PRIYADARSINI, 2014; SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Porém, em algumas áreas há poucos estudos utilizando a cúrcuma/ curcumina, como, por exemplo, o primeiro estudo utilizando a cúrcuma como pó revelador pra impressões digitais foi realizado a 10 anos (GARG; KUMARI; KAUR, 2011).

3.2. Impressões digitais

Desde a antiguidade as impressões digitais, palmares e plantares eram utilizadas nos contratos e selos chineses e babilônios, por exemplo, visto que eram decorrentes do manuseio e serviam como garantia do reconhecimento de compromisso e da individualidade (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). A

Datilosopia surge com a ciência que estuda o conjunto de desenhos formados pelas papilas dos dedos (impressões digitais), das palmas das mãos (impressões palmares) e das plantas dos pés (impressões plantares) (FIGINI, 2012).

De uma forma geral, a Papiloscopia compreende o estudo dos desenhos concebidos pelas impressões digitais os quais são formados por relevos epidérmicos presentes na extremidade dos dedos das mãos e dos pés como, por exemplo, cristas papilares e sulcos interpapilares (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012). A Papiloscopia é um dos principais campos científicos relacionados com a identificação humana devido aos princípios fundamentais sob os quais essa ciência está calcada, quais sejam:

I. Perenidade:

Os desenhos formados pelas cristas e sulcos que compõem as impressões digitais permanecem os mesmos desde a vida intrauterina (aproximadamente ao sexto mês de gestação) até a decomposição do indivíduo após a morte. Isso decorre pois a epiderme retrata exatamente os desenhos da derme que é a camada mais profunda da pele (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). No entanto, pode-se notar um desgaste nas impressões digitais de indivíduos que trabalham com cimento, graxa, óleos, combustíveis e ácidos as quais podem ser recompostas em cerca de 48 horas após o término do contato com substâncias (FIGINI, 2012);

II. Imutabilidade:

Os desenhos das cristas papilares não se modificam, conservando sua disposição original (FIGINI, 2012). Porém, em casos de doenças ou lesões que atingem a derme podem ser ocasionadas cicatrizes alterando a continuidade fisiológica das cristas (CABALLERO, 2012);

III. Variabilidade:

Os desenhos datiloscópicos das extremidades dos dedos são diferentes variando de indivíduo para indivíduo, de mão para mão e de dedo para dedo (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). É consideravelmente improvável ($\approx 1 \times 10^{20}$) que dois indivíduos apresentem o mesmo desenho

datiloscópico devido à quantidade de minúcias existentes nas mãos (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017);

IV. Classificabilidade:

É a capacidade de agrupar (classificar) impressões digitais em arquivos que podem ser facilmente consultados. Esta propriedade é muito importante na identificação civil e na área criminal (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017).

Em 1893, Juan Vucetich descreveu um sistema de classificação de impressões digitais em seu livro *Dactiloscopia Comparada* (FIGINI, 2012). Para tal, o autor subdividiu as impressões digitais de acordo com a posição e direção de conjuntos de cristas assim como a presença ou ausência de delta obtendo quatro tipos fundamentais de impressões digitais sendo eles o arco, a presilha interna, a presilha externa e o verticilo como demonstrado na **Figura 5** (CABALLERO, 2012; FIGINI, 2012).

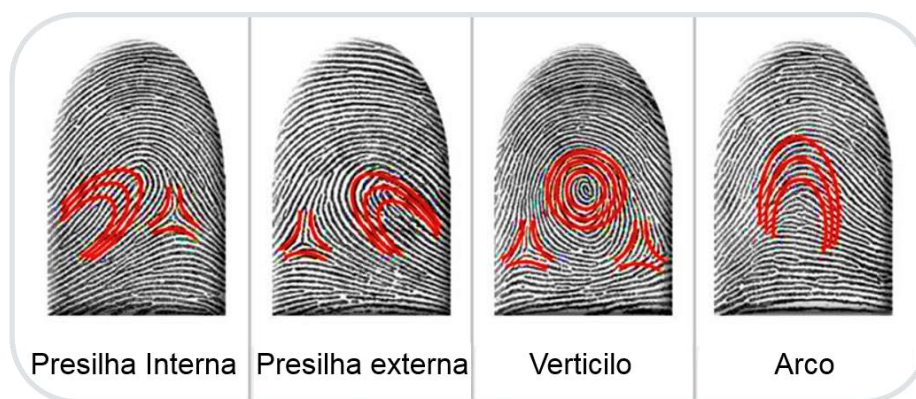


Figura 5. Tipos fundamentais de impressões digitais de acordo com a classificação proposta por Vucetich

Fonte: adaptado de <http://www.peritoseassociados.com/AreaAtuamosD.asp?Codigo=14>

Com base na classificação proposta por Vucetich, os tipos de impressões digitais podem ser classificados da seguinte forma:

I. Arco:

É o desenho da impressão digital composto por um sistema de linhas que vão de uma extremidade para a outra no dedo com a ausência de delta (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017);

II. Presilha interna:

É o desenho datiloscópico que possui um delta a direita do observador e um sistema de linhas que parte da extremidade esquerda do dedo até o centro do núcleo voltando ou tendendo a voltar ao local de partida. Essa volta é o que se chama de presilha (FIGINI, 2012);

III. Presilha externa:

É o desenho datiloscópico que possui um delta a esquerda do observador e um sistema de linhas que parte da extremidade direita do dedo até o centro do núcleo, voltando ou tendendo a voltar ao local de partida. Similarmente ao observado na presilha interna, essa volta é o que se chama de presilha (FIGINI, 2012);

IV. Verticilo:

É o desenho da impressão digital composto por linhas que ficam retorcidas no meio do núcleo normalmente formando circunferências e contendo a presença de dois deltas, um em cada extremidade do dedo (FIGINI, 2012; VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017).

Além dos quatro tipos fundamentais, é possível observar nas cristas dos desenhos papilares algumas perturbações fisiológicas naturais que são chamadas de pontos característicos ou minúcias (CABALLERO, 2012). Existem vários tipos de perturbações como, por exemplo, os denominados fins de linha, bifurcações, encerros que estão demonstrados da **Figura 6** (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017).

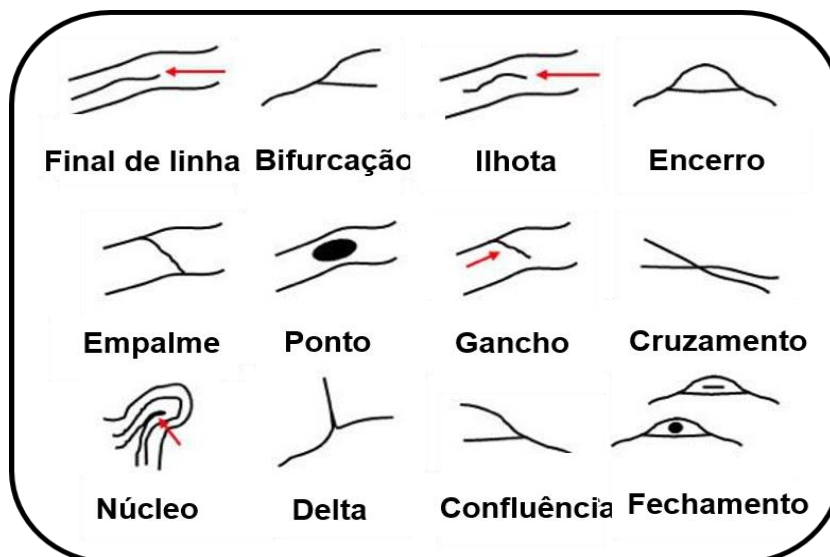


Figura 6. Exemplos de pontos característicos que podem ser encontrados em impressões digitais

Fonte: adaptado de <https://sites.google.com/site/science2max/forensicsunit4/rideology>.

Por sua vez, a Datiloscopia pode ser classificada em relação ao seu objetivo em subáreas que incluem: Datiloscopia Criminal que se trata do confronto entre vestígios digitais latentes de possíveis vítimas e suspeitos em uma cena do crime; Datiloscopia Civil que ocupa-se dos procedimentos da identificação civil através de identificadores biométricos, em especial as impressões digitais, com papel fundamental na identificação de indivíduos nos documentos oficiais; e a Datiloscopia Clínica, que estuda as alterações dos desenhos papilares como decorrência de doenças ou esforços repetitivos assim como verifica a influência da hereditariedade (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017).

Atualmente, a impressão digital é um vestígio de alta relevância nas investigações forenses de forma que utilizando a Datiloscopia é possível provar a participação de um suposto indivíduo em um determinado crime (CHEMELLO, 2006; ROSA et al., 2020). Tanto em cenas de crime como para desenvolvimento de pesquisa, as impressões digitais podem ser observadas de três maneiras: as visíveis a olho nu, as invisíveis a olho nu e que necessitam de um agente físico ou químico para sua revelação (latentes) e as encontradas fixadas em, por

exemplo, massas de fixar vidro e gesso (moldadas) (FIGINI, 2012; YAMASHITA et al., 2014).

As impressões digitais latentes precisam necessariamente da aplicação de uma técnica de revelação apropriada para que possam ser visíveis ao olho humano. Conforme apontado anteriormente, a composição das impressões digitais pode ser influenciada por diversos fatores, que incluem: características fisiológicas dos doadores, quantidade de resíduo, composição química do substrato e forma de deposição (tempo de contato e pressão exercida) (FRICK et al., 2015). Além disso, condições ambientais como temperatura, umidade, poluição atmosférica, ventilação e chuva também podem interferir na composição das impressões digitais (FRICK et al., 2015; PLEIK et al., 2016).

A influência de fatores que afetam a cinética de degradação das impressões digitais tornam sua revelação e visualização ainda mais dificultadas com o decurso temporal posterior a sua deposição em uma superfície (ARCHER et al., 2005). Trata-se de um desafio realizar a revelação de impressão digital latente de maneira eficaz bem como determinar a idade (tempo decorrido entre a deposição da amostra e a revelação ou desenvolvimento dela). Nesse sentido, um estudo anterior afirmou a importância de considerar a fisiologia da pele para uma interpretação confiável do comportamento do envelhecimento da impressão digital (PLEIK et al., 2016).

A pele humana é constituída por três camadas de tecido, a epiderme, derme e hipoderme. Esse órgão é conhecido por proteger o organismo de lesões, micro-organismos e outros agentes externos bem como de realizar funções que incluem regularizar a temperatura corporal pela eliminação de suor e excretar o sebo a partir de glândulas sebáceas a fim de manter a umidade e a proteção do organismo (FIGINI, 2012).

A derme é uma camada inferior da pele que possui diversas glândulas, como as apócrinas, écrinas e sebáceas cujas secreções atingem a superfície da pele através dos poros epidérmicos (GIROD et al., 2016). As glândulas écrinas estão presentes em todo o organismo e seus produtos são encontrados compondo impressões digitais. Dentre essas substâncias estão água (~98% da composição), aminoácidos, proteínas e lactato bem como íons sódio (Na^+), potássio (K^+), cloreto (Cl^-) e metais traços (CADD et al., 2015; CROXTON et al., 2010; GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012).

Similarmente às glândulas écrinas, as glândulas sebáceas também são encontradas em todo o corpo, exceto nas mãos e nos pés. Essas glândulas secretam compostos que são constituídos de uma variedade de ceras, ácidos graxos, glicerídeos e esteroides, por exemplo (CROXTON et al., 2010). Embora não sejam produzidos nas mãos e nos pés devido à ausência de glândulas sebáceas nessas regiões, esses compostos são largamente encontrados nas impressões digitais devido ao contato com outras partes do organismo que apresentam tais glândulas como, por exemplo, o rosto e o cabelo (GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012). A **Tabela 1** indica as principais substâncias e íons secretados pelas glândulas apócrinas, écrinas e sebáceas encontradas nas composições das impressões digitais latentes.

Tabela 1. Substâncias e íons secretados pelas glândulas que podem ser encontradas em impressões digitais latentes.

Glândulas	Composição Orgânica	Composição Inorgânica
Sebáceas	Ácidos graxos	
	Carboidratos	
	Hidrocarbonetos	
	Álcoois	
Écrinas	Aminoácidos	
	Ureia	
	Ácido láctico	Cloretos
	Açúcares	Íons metálicos
	Creatinina	Sulfatos
	Colina	Fosfatos
	Ácido úrico	
Apócrinas	Proteínas	
	Carboidratos	Ferro
	Colesterol	

Fonte: CHEMELLO (2006).

Conforme pode ser visto na **Tabela 1**, a composição de uma impressão digital latente é uma mistura complexa de compostos provenientes de diferentes glândulas. Além disso, podem estar presentes alguns contaminantes como, por exemplo, cosméticos, resíduos alimentares, drogas e seus metabólitos (GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012). Esses constituintes intrínsecos e extrínsecos podem variar significativamente entre os indivíduos bem como no mesmo indivíduo em momentos diferentes no mesmo dia (MICHALSKI; SHALER; DORMAN, 2013).

Desta forma, pode-se observar que os compostos das impressões digitais tendem a se degradar em função do tempo, da superfície e das condições ambientais, portanto, é importante utilizar uma técnica de revelação adequada para evitar a destruição da impressão digital latente e, conseqüentemente, a perda de uma possível evidência criminal (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). Neste sentido, existem diversas técnicas, tanto com processos físicos quanto químicos, para uma revelação apropriada de impressões digitais latentes (BECUE et al., 2011). Um dos fatores que determinam a técnica a ser utilizada é o substrato em que se encontra a impressão digital, pois, dependendo deste, o exame pericial pode ser realizado no local de crime ou em laboratórios (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017).

Uma das técnicas de revelação mais antigas e mais utilizadas pelos peritos é a técnica do pó principalmente quando as impressões digitais estão depositadas em superfícies lisas (não porosas) como, por exemplo, em vidros, metais e plásticos (CHEMELLO, 2006; PASSOS et al., 2020). O princípio da técnica é simples de forma que o pó é aplicado através de um pincel específico sobre a superfície em que se encontra a impressão digital latente fornecendo uma boa visibilidade do desenho formado pelas cristas papilares (BECUE et al., 2011; YAMASHITA et al., 2014). Cabe também salientar que existem várias colorações de pós comerciais e que as suas utilizações dependem do substrato em que se encontra a impressão digital. Os diferentes pigmentos aplicados nas impressões digitais podem fornecer uma visualização eficaz oferecendo um contraste com o plano de fundo da superfície (YAMASHITA et al., 2014).

Geralmente, o pó apresenta uma ampla afinidade com a umidade presente nos compostos da impressão digital, ou seja, quanto mais recente a impressão maior será a adesão do pó revelador sobre as partículas de água

presente (SEBASTIANY et al., 2013; YAMASHITA et al., 2014). Essa revelação ocorre devido ao fenômeno de adsorção que é caracterizado pela fixação das moléculas do pó (o adsorvato) na superfície contendo a impressão digital (o adsorvente). Ao passar do tempo, os compostos que vão permanecendo nas impressões digitais são os sebáceos, de forma que a interação entre esses compostos e o pó revelador ocorre através de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (SEBASTIANY et al., 2013).

Atualmente, devido a importância da área de Papiloscopia, pode-se observar a inclusão na literatura de novos pós reveladores de impressões digitais. Neste sentido, compostos heterocíclicos tem contribuído com a papiloscopia para o desenvolvimento desses novos reveladores visto que os atuais pós comerciais apresentam alto custo e amplo grau de toxicidade (PASSOS et al., 2020; ROSA et al., 2020).

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes e Materiais

Todos os reagentes e solventes empregados na síntese eram de grau analítico e foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, EUA). O pó padrão Gold Metallic® foi adquirido da Sirchie (Youngsville, EUA).

4.2. Síntese e Caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído

4.2.1. Síntese

As curcuminas derivadas de cinamaldeído, **1a**, **1b** e **1c** (**Figura 7**) foram sintetizadas seguindo o procedimento de da Silva et al., (2018) (CARAPINA DA SILVA et al., 2018). Em um balão de 50 ml, foi adicionado 20 mmol de cinamaldeído, 15 mL de etanol frio, e 10 mmol de cetona (propanona (**a**), ciclohexanona (**b**) ciclopentanona (**c**)). Em seguida, 10 mL da solução aquosa de hidróxido de sódio 40% (*m/v*) foi adicionada e mantida sob agitação magnética (temperatura ambiente) até a reação ser completada. Posteriormente, o catalisador foi neutralizado com uma solução diluída de ácido clorídrico. Após esse período, o conteúdo foi filtrado a pressão reduzida e seco em temperatura

ambiente. No processo de purificação, o sólido foi recristalizado com etanol/acetonitrila. Por fim, todos os compostos foram macerados com nitrogênio líquido.

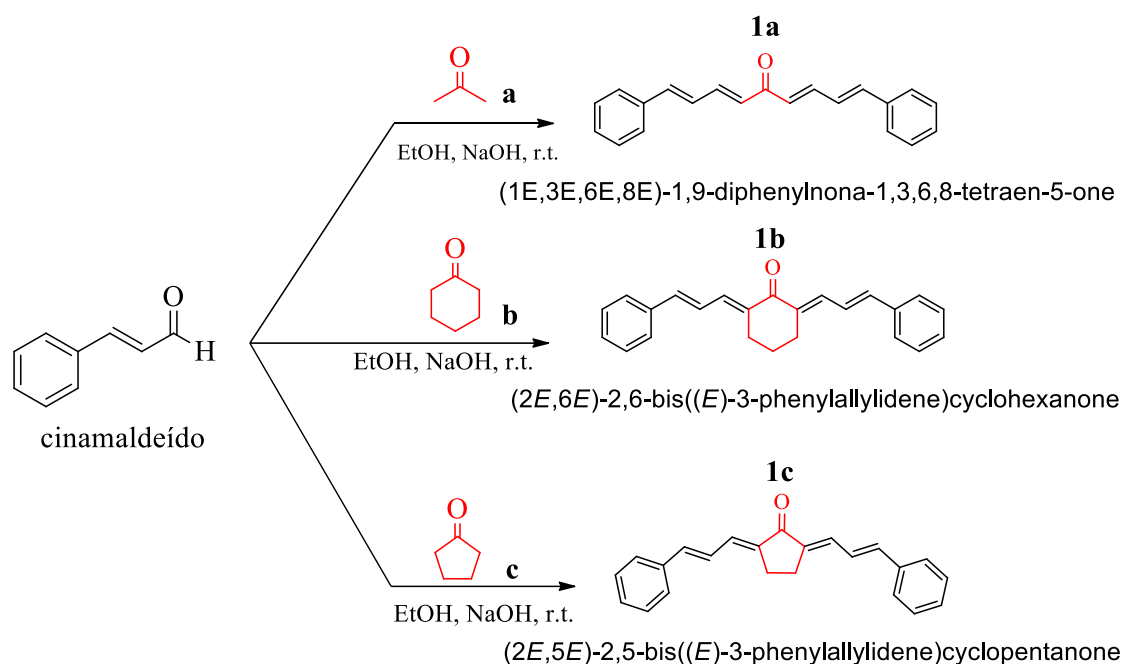


Figura 7. Esquema das curcuminas (**1a**, **1b** e **1c**) derivadas de cinamaldeído.

Fonte: modificado de da Silva e colaboradores (2018).

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR-TF)

As amostras (**1a**, **1b** e **1c**) foram analisados usando um espectrômetro infravermelho de reflexão total atenuada com modelo de transformada de Fourier Shimadzu Prestige 21 (Shimadzu, Kyoto, Japão) digitalizando de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.3. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As amostras (**1a**, **1b** e **1c**) foram diluídas em acetato de etila e injetadas automaticamente (AOC-20) em um cromatógrafo modelo GC-MS QP-2010 (Shimadzu, Kyoto, Japão) usando hélio como gás de arraste e uma coluna capilar RTX-5ms (30m x 0,25mm x 0,25 μm). Os espectros de massa foram adquiridos através do espectrômetro de massa híbrido de alta resolução e alta precisão microToF (Q-TOF) (Bruker® Scientific). Os dados foram coletados na faixa de m/z de 70-1000 e na velocidade de duas varreduras por segundo.

4.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras (**1a**, **1b** e **1c**) foram solubilizadas em clorofórmio deuterado e introduzidas em um Bruker DPX 300 (^1H em 300,13 MHz e ^{13}C em 75,48 MHz) em tubos de amostra de 5 mm a 298 K (resolução digital $\pm 0,01$ ppm).

4.3. Desenvolvimento e análise das impressões digitais

4.3.1. Deposição e revelação das impressões digitais latentes

As impressões digitais latentes (naturais e sebáceas) foram obtidas através de três doadores e depositadas em diferentes substratos como vidro e plástico. Para as impressões digitais latentes naturais, os doadores lavaram previamente as mãos com sabão neutro e, após 30 minutos, depositaram nos substratos. Para as impressões digitais latentes sebáceas, os doadores friccionaram suavemente o polegar nas áreas oleosas do rosto (nariz e testa) para coletar as secreções sebáceas e, posteriormente, depositaram nas superfícies. Após 24 horas de deposição, as revelações foram feitas utilizando o pó de curcumina sintetizada **1 b** com o auxílio de um pincel 132 LBW (Sirchie, Youngsville, EUA), posteriormente, as amostras foram registradas utilizando uma câmera fotográfica profissional (Canon EOS Rebel T6 18MP).

A avaliação (**Tabela 2**) das impressões digitais desenvolvidas foram feitas por três analistas independentes, usando uma escala proposta por Sears et al. (2012) (SEARS et al., 2012). A pontuação final foi realizada a partir da média das pontuações atribuídas pelos três analistas.

Tabela 2. Esquema de classificação utilizado para avaliação das impressões digitais desenvolvidas.

Ponto	Nível de detalhe
0	Nenhuma evidência de marca;
1	Desenvolvimento fraco; evidência de contato, mas sem detalhes das cristas.
2	Desenvolvimento limitado; cerca de 1/3 dos detalhes das cristas estão presentes, mas provavelmente não pode ser usado para fins de identificação.
3	Forte desenvolvimento; entre 1/3 e 2/3 dos detalhes das cristas; marca digital identificável.
4	Desenvolvimento muito forte; detalhes completos das cristas; marca digital identificável.

Fonte: modificado de Sears e colaboradores (2012).

Afins de comparação, o pó padrão Gold Metallic® (Sirchie, Youngsville, USA) foi escolhido como revelador padrão de impressões digitais latentes.

4.3.2. Difratorômetro a Laser

Para determinar o tamanho de partícula, o produto **1b** foi suspenso em água /desionizada e analisado por um CILAS 1064 operando na faixa de 0,004 a 500 µm.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para visualizar a interação do pó revelador com as impressões digitais depositadas nas diferentes superfícies e para fins de comparação do pó **1b** com o pó padrão, foi realizada uma análise no Microscópio Eletrônico de Varredura. A análise do pó **1b** foi feita no MEV modelo Jeol, JSM-6610LV, com microsonda de EDS e a análise do pó padrão Gold Metallic® foi realizada no MEV modelo SSX-550 Superscan (Shimadzu).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese e Caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído

5.1.1. Síntese

A síntese de curcuminas derivadas de cinamaldeído ocorreu por meio de uma reação de condensação aldólica na qual o cinamaldeído reagiu com as diferentes cetonas (**a**, **b** e **c**). Os produtos formados tiveram um rendimento de 59% para amostra **1a**, 54% para **1b** e 52% para **1c** (**Tabela 3**). A metodologia sintética escolhida foi satisfatória tendo em vista que a mesma não requer muitas etapas e não utiliza reagentes e solventes de alta toxicidade.

5.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho (IR-TF)

A análise espectroscópica (**Tabela 3**) na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} permitiu a identificação de compostos orgânicos podendo ser notadas as bandas características dos grupos funcionais presentes nas curcuminas sintetizadas (**1a**, **1b** e **1c**). A **Figura 8** representa o espectro de infravermelho da amostra **1a** onde é possível observar diversas bandas referentes as seguintes ligações: C=H na faixa de 3060-3068 cm^{-1} ; C-H em 3022 cm^{-1} ; C=O em 1654 cm^{-1} ; C=C em 1611 cm^{-1} , sendo esta especifica para ligações α , β -insaturadas; C=C na faixa de 1563-1589 cm^{-1} referentes as ligações dos anéis aromáticos; e C-C na faixa de 995-1067 cm^{-1} . Os espectros das amostras **1a**, **1b** e **1c** possuem vibrações semelhantes e estão localizados no material suplementar.

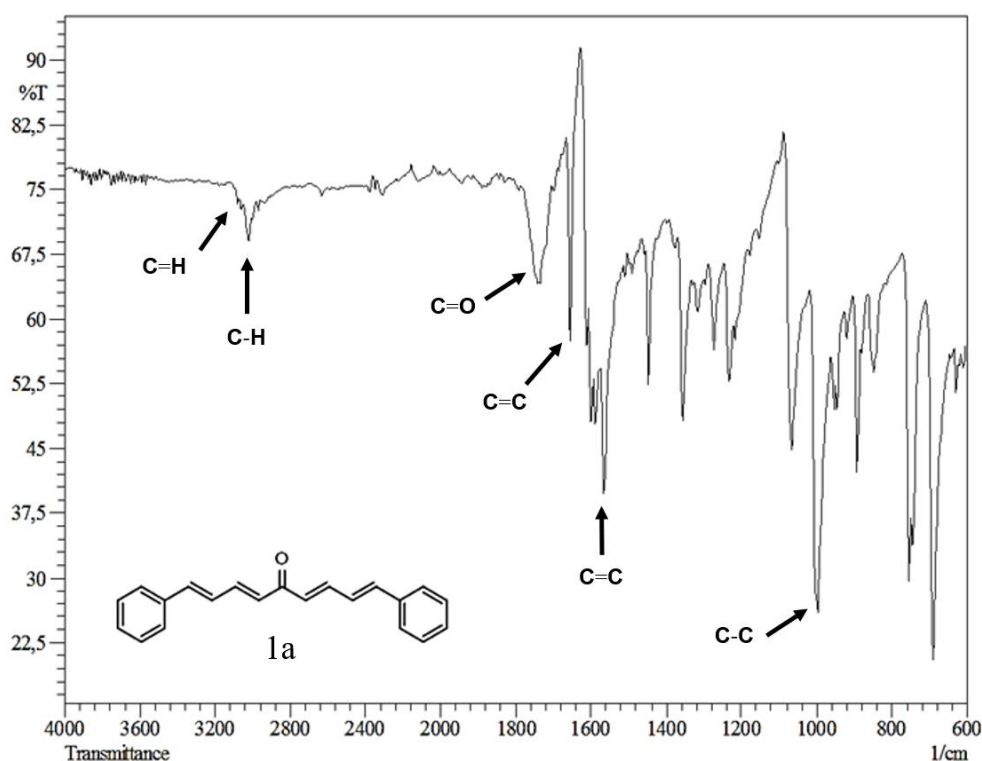


Figura 8. Espectro de Infravermelho da curcumina **1a**.

5.1.3. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A análise em CG-EM (**Tabela 3**) para identificar as moléculas de curcumina sintetizadas (**1a**, **1b** e **1c**) a partir da determinação de suas massas moleculares. Para fins de comparação e identificação, as informações estruturais das curcuminas, como, por exemplo, a massa exata (ME), foram analisadas no software ChemDraw (versão 8.0).

Deste modo, pode-se observar no espectro da curcumina **1a** (**Figura 9**) que a massa molecular (m/z) encontrada foi de 287.1305 ($M+1$)⁺¹, a qual coincidiu com a massa exata (286,14) da molécula. Portanto, pode-se afirmar que a amostra analisada é referente a curcumina **1a**. As curcuminas **1b** e **1c** também foram identificadas através das suas massas moleculares como demonstrado nos espectros do material suplementar.

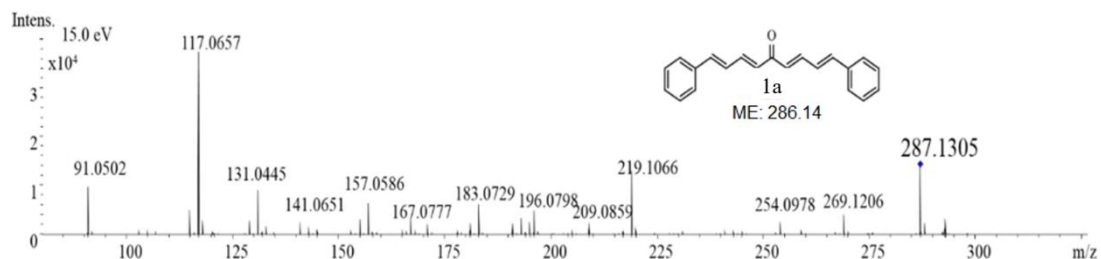


Figura 9. Espectro de GC-MS da curcumina **1a**.

5.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Outra análise para fins de identificação das estruturas das curcuminas sintetizadas foi utilizando espectroscopia de RMN (**Tabela 3**). Para isso, foi analisado e identificado os isótopos ^1H e o ^{13}C nas curcuminas **1a**, **1b** e **1c**. Deste modo, para exemplificar, pode-se observar no espectro ^1H (**Figura 10**) da curcumina **1a** que a molécula apresentou sinais de duplicidade dos 10 hidrogênios aromáticos entre 6,5-8 ppm, além disso, também apresentou em 7,52 ppm 2 hidrogênios mais desblindados. Logo, foram observados 4 hidrogênios na duplicidade entre 6,71-7,02 ppm. E, em 6,69 ppm foi possível visualizar os 2 hidrogênios mais blindados. Por fim, nota-se no espectro a quantidade de 18 hidrogênios, o que está de acordo com a quantidade total de hidrogênios da molécula **1a**.

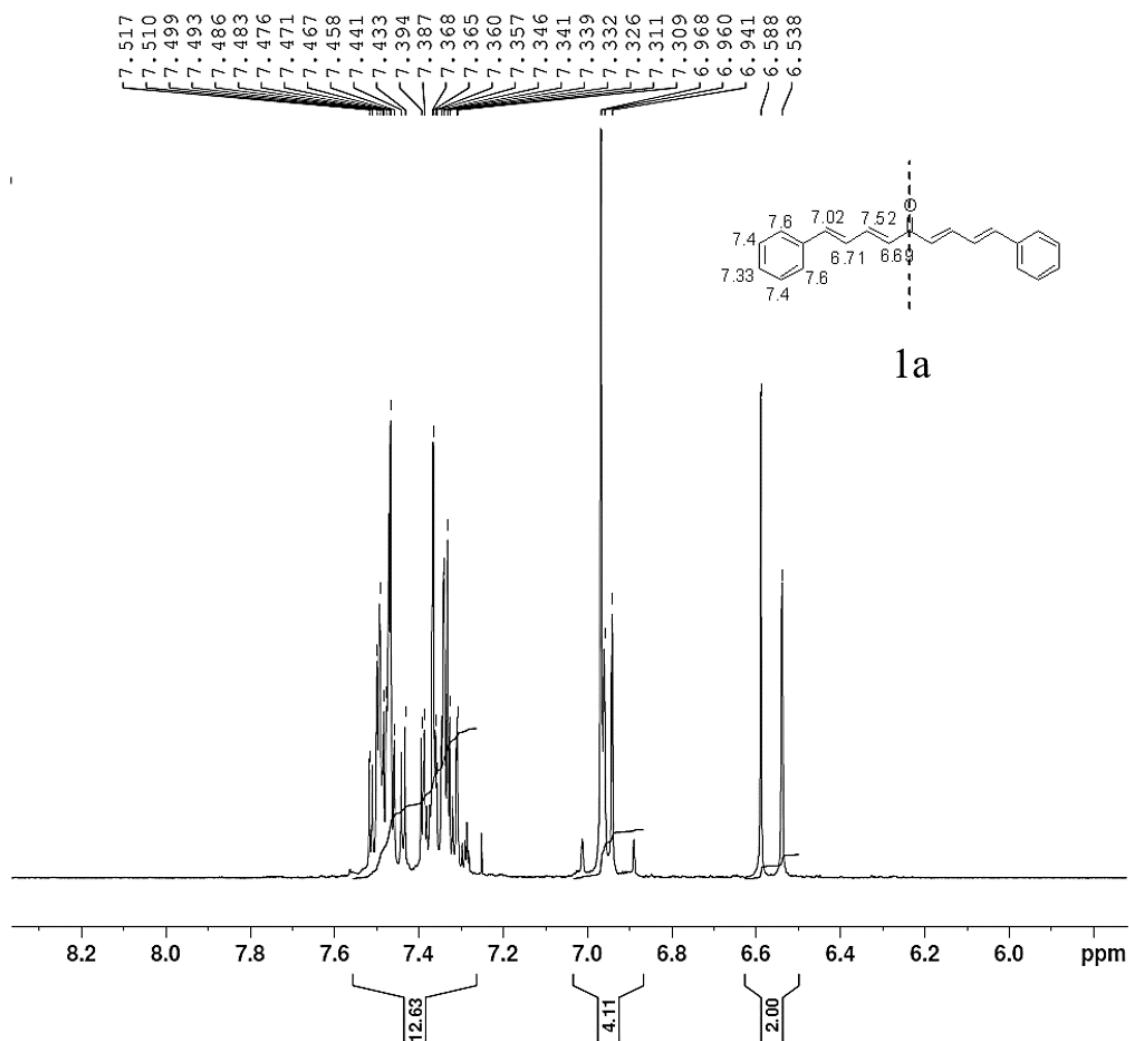


Figura 10. Espectro ^1H RMN da curcumina **1a**.

O fato da curcumina derivada do cinamaldeído ser simétrica permite a existência de carbonos equivalentes. Neste sentido, no espectro do ^{13}C (**Figura 11**) da curcumina **1a** observa-se em 175 ppm a presença de uma cetona ($\text{C}=\text{O}$), entre 125 -140 ppm estão os carbonos dos anéis aromáticos, e os demais sinais (140-155 ppm) são correspondentes aos carbonos das ligações duplas.

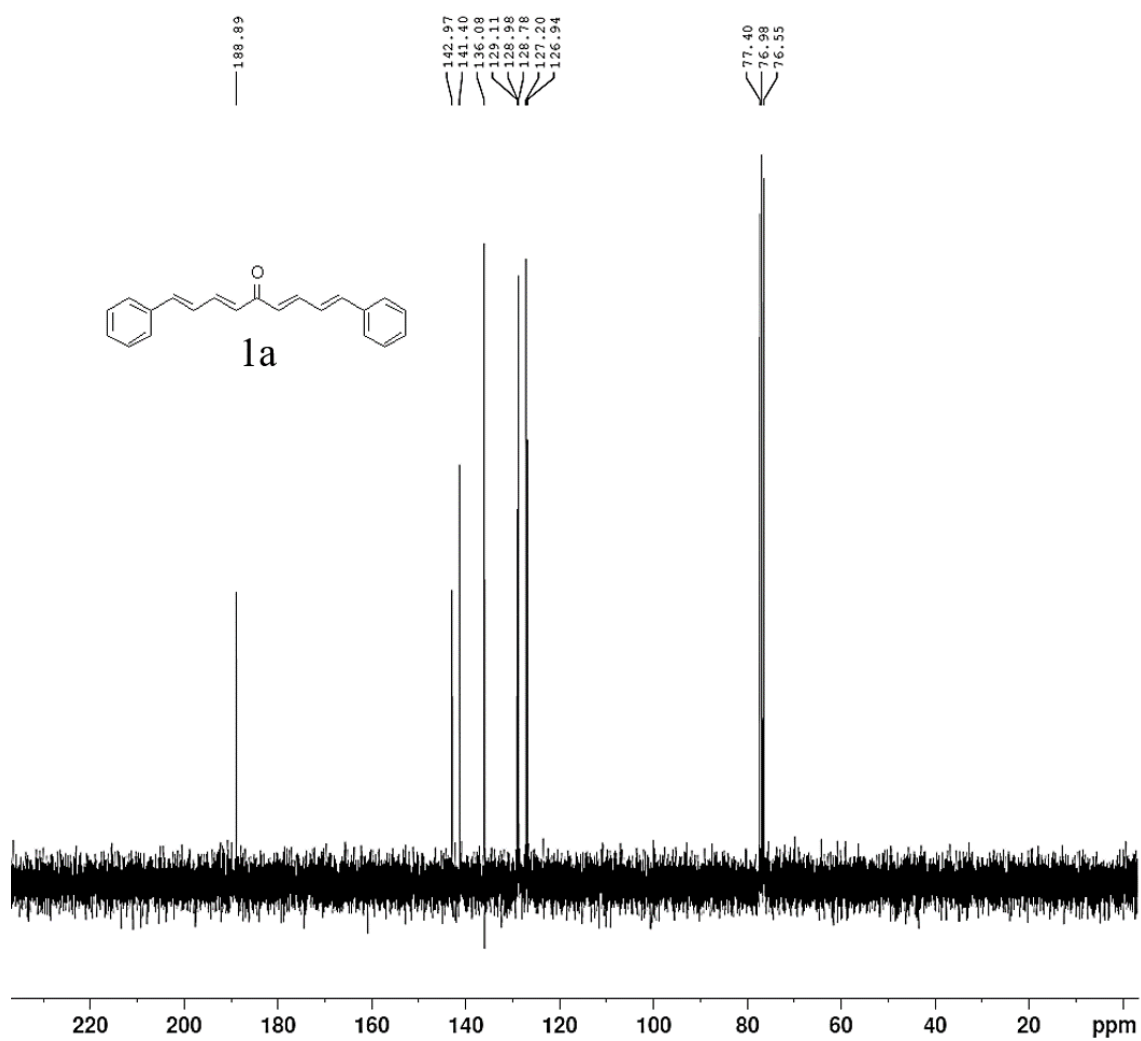
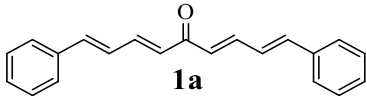
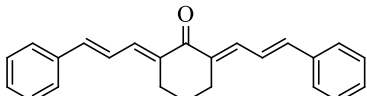
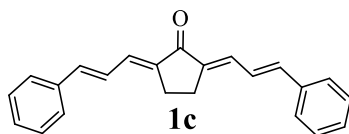


Figura 11. Espectro ¹³C RMN da curcumina **1a**.

Tabela 3. Dados químicos e de caracterização das curcuminas derivadas de cinamaldeído.

Estrutura	Rendimento (%)	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	m/z (M+1) ⁺¹	RMN
 1a	59	3068, 3060 (C=H), 3022 (C-H), 1654 (C=O), 1611, 1589, 1563 (C=C), 1067, 995 (C-C)	287.13	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 7.60 (d, 4H, J= 7.2 Hz, 2x Ar); 7.52 (q, 2H, J= 15 Hz, 2x =C-Hβ); 7.40 (t, 4H, J= 7.2 Hz, 2x Ar); 7.33 (t, 2H, J= 7.2 Hz; 2x Ar); 7.02 (d, 2H, J= 16.5 Hz, 2x =C-H-Ar); 6.71 (d, 2H, J= 16.5 Hz, 2x =CH); 6.69 (d, 2H, J= 15 Hz, 2x =C-Hα). ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 188.9; 142.9; 141.4; 136.1; 129.1; 128.9; 128.8; 127.2; 126.9.
 1b	54	3008 (C=H), 2935 (C-H), 1737 (C=O), 1581, 1549 (C=C), 1150, 975, 744 (C-C)	327.16	¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 7.51 (d, 4H, J= 7.2 Hz, 2x Ar); 7.46 (t, 4H, 2x Ar); 7.34 (t, 2H, 2x Ar) 7.29 (d, 2H, 2x =C-Hβ); 7.10 (d, 2H, J= 15 Hz, 2x =CH-Ar), 7.06 (d, 2H, J= 15 Hz, 2x =CH); 2.9 (t, 4H, 2x CH ₂), 1.9 (quint., 2H, CH ₂). ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 188.8; 140.7; 136.7; 136.2; 135.3; 128.75; 128.7; 127.1; 123.6; 26.5. 21.9.



52

3056 (C=H), 3026 (C-H),
1669 (C=O), 1610, 1579
(C=C), 966, 748 (C-C)

313.14

^1H NMR (MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.51 (d, 4H, $J=7.2$ Hz, 2x Ar); 7.4 (t, 4H, $J=7.2$ Hz, 2x Ar), 7.34 (t, 2H, $J=7.2$ Hz, 2x Ar), 7.26 (d, 2H, 2x =CH β); 7.2 (d, 2H, $J=7$ Hz, 2x =CH-Ar), 6.94 (d, 2H, $J=7$ Hz, 2x =CH); 2.88 (s, 4H, 2x CH $_2$);
 ^{13}C NMR (75 CDCl_3 , MHz) δ (ppm): 194.9; 141.2; 139.7; 136.5; 132.6; 128.9; 128.7; 127.2; 124.7; 23.8.

5.2. Desenvolvimento e análise das impressões digitais

5.2.1. Deposição e desenvolvimento das impressões digitais latentes

As impressões digitais latentes são usadas para fins de identificação, principalmente em investigações criminais, pois partir deste vestígio é possível identificar um suposto indivíduo em um determinado crime (CHEMELLO, 2006; ROSA et al., 2020). Nesse sentido, observa-se que a técnica mais antiga e mais utilizada na perícia é a técnica do pó (PEREIRA et al., 2020), inclusive a revelação com a cúrcuma já está na literatura a 10 anos (GARG; KUMARI; KAUR, 2011). Atualmente, encontram-se vários estudos com a finalidade de melhorar o desenvolvimento das impressões digitais, como, por exemplo, novos reveladores que forneçam uma visualização eficaz para determinação dos pontos característicos e que se desenvolvam em mais superfícies (DE PEREIRA; PACHECO; CARAPINA DA SILVA, 2017; ROSA et al., 2020; YAMASHITA et al., 2014).

Deste modo, foi realizada uma avaliação das impressões digitais latentes naturais e sebáceas desenvolvidas em superfície de vidro e plástico utilizando os análogos de curcuminas **1a**, **1b** e **1c** como pós reveladores. O pó **1b** apresentou melhor qualidade de imagem tendo em vista que a partir dele foi possível observar o desenho formado pelas cristas papilares e suas minúcias com mais eficiência. Por isso, o produto **1b** foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho.

As impressões digitais reveladas em vidro (**Figura 12**) obtiveram pontuação mínima 2 principalmente nas marcas sebáceas devido ao desenvolvimento limitado apresentando somente 1/3 detalhes das cristas e, conseqüentemente, sem uma possível identificação das minúcias. Por outro lado, duas marcas de dedo naturais obtiveram pontuação máxima de 4, apresentando um desenvolvimento muito forte com detalhes completos das cristas podendo ser totalmente identificáveis.

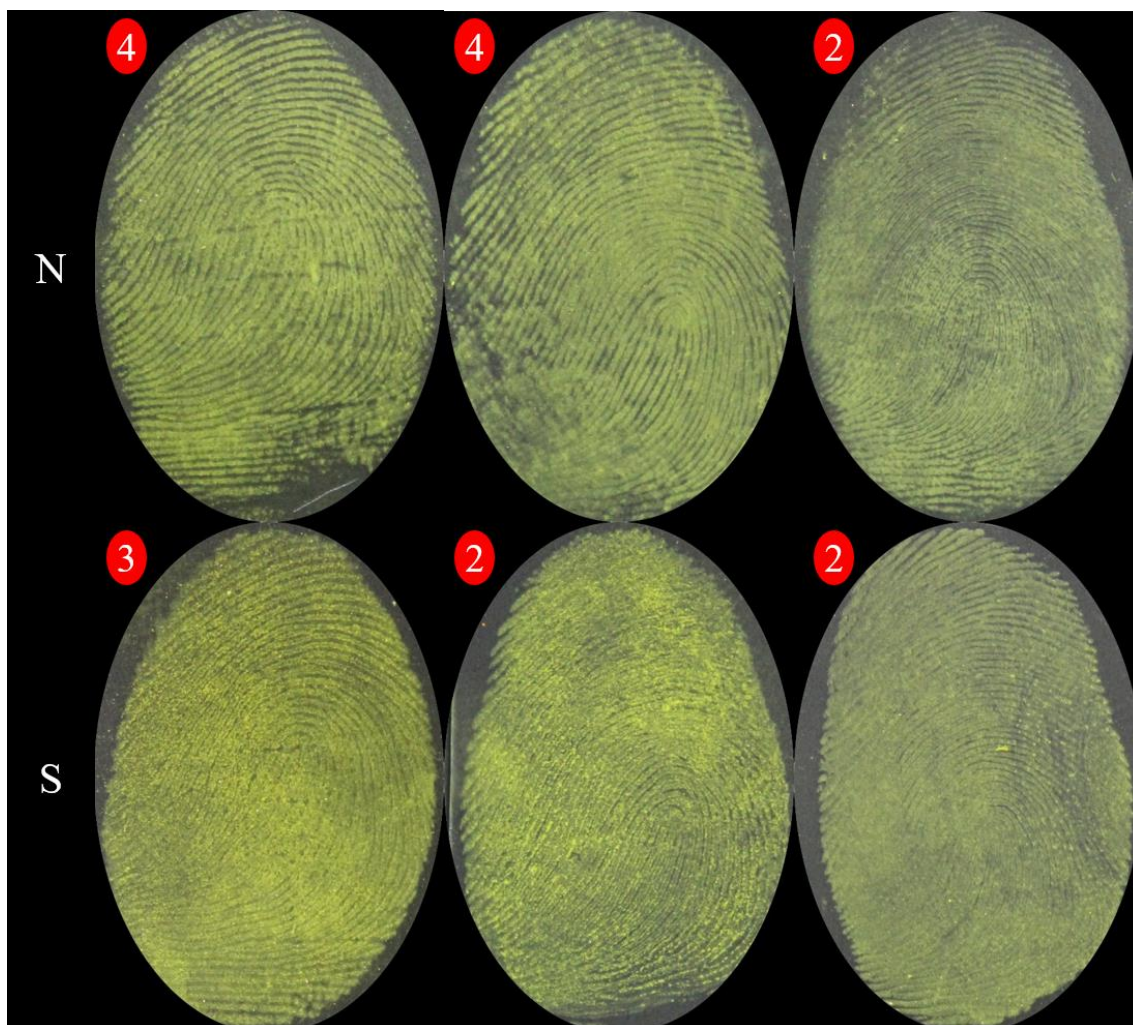


Figura 12. Impressões digitais latentes naturais (N) e sebáceas (S) reveladas em superfície de vidro utilizando curcumina **1b**.

As impressões digitais reveladas em plástico (**Figura 13**) obtiveram uma pontuação mínima 2 em marcas naturais e sebáceas devido ao desenvolvimento limitado apresentando somente 1/3 detalhes das cristas sem uma possível identificação das minúcias. Logo, as outras marcas obtiveram pontuação entre 3 e 4, apresentando um desenvolvimento forte e com detalhes das cristas a ponto de ser identificáveis.

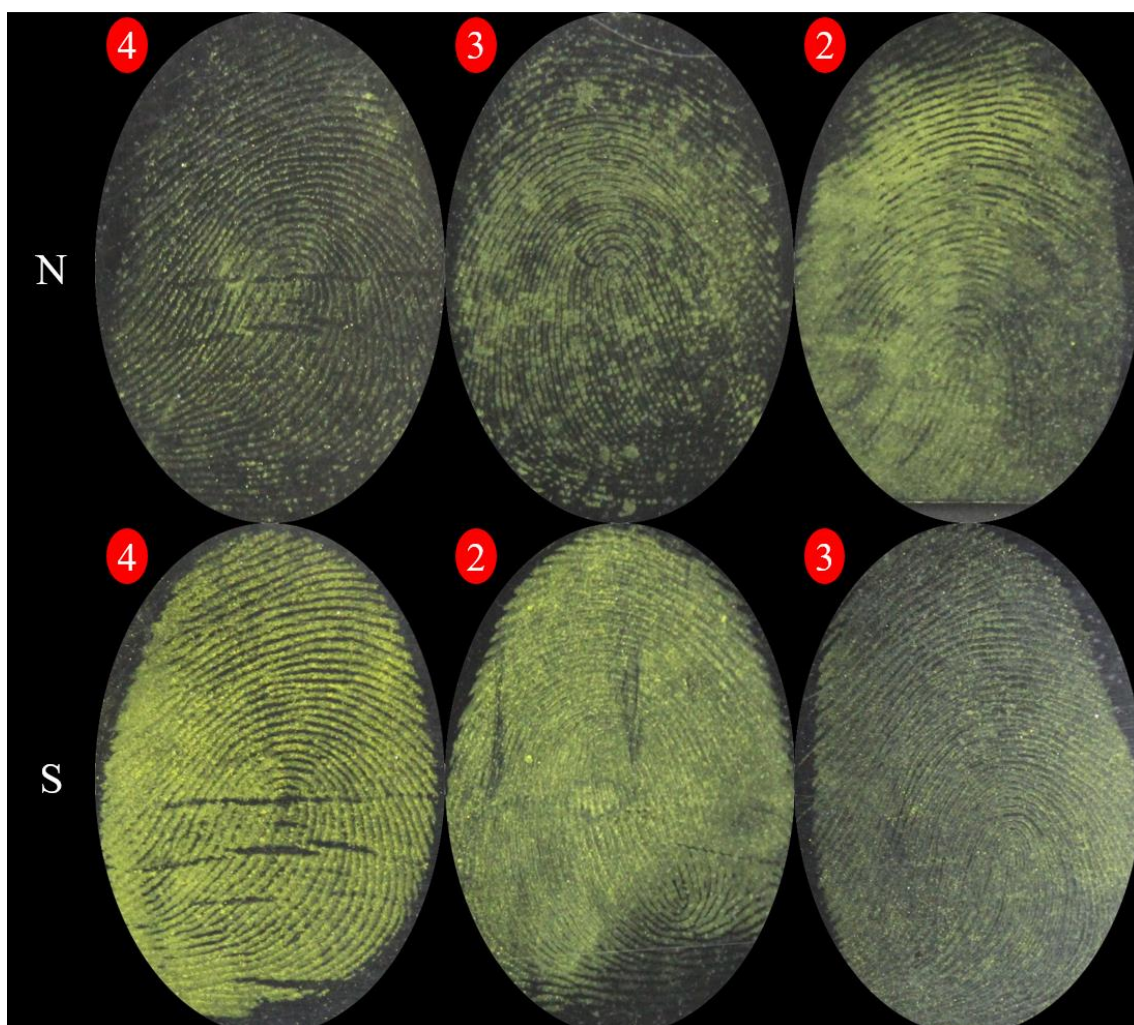


Figura 13. Impressões digitais latentes naturais (N) e sebáceas (S) reveladas em superfície de plástico utilizando curcumina **1b**.

Portanto, a avaliação das marcas de dedo (natural e sebácea) desenvolvidas com o produto **1b** (**Tabela 4**) em superfícies de vidro e plástico indica os valores de 4 (pontuação máxima da escala) a 2 (pontuação mínima da escala). Nesse sentido, pode-se observar que as impressões digitais latentes naturais reveladas em vidro tiveram pontuação (4, 4, 2) melhor do que as reveladas em plástico (4, 3, 2). Logo, as marcas de dedos sebáceas reveladas em plástico obtiveram pontuação (4, 2, 3) melhor do que as reveladas em vidro (3, 2, 2).

Tabela 4. Pontuação (média) do pó revelador aplicados em impressões digitais latentes naturais e sebáceas de três indivíduos em superfície de vidro e plástico.

Pó revelador	Superfície	Natural			Sebácea		
Curcumina 1b	Vidro	4	4	2	3	2	2
	Plástico	4	3	2	4	2	3

Neste sentido, pode-se dizer que as impressões digitais desenvolvidas com pontuação 3 e 4 interagiram, através do fenômeno de adsorção, com a umidade presente nas impressões digitais naturais (SEBASTIANY et al., 2013; YAMASHITA et al., 2014). Deste modo, a interação com os compostos sebáceos presentes nos componentes das marcas de dedos ocorreu através das forças de Van Der Waals e ligações de hidrogênio (SEBASTIANY et al., 2013).

Logo, as marcas de dedos desenvolvidas que obtiveram pontuação 2 está ligado ao fato de que existem diversos fatores (características fisiológicas dos doadores, quantidade de resíduo, forma de deposição, substrato, entre outros) que podem influenciar a composição das impressões digitais, e, conseqüentemente, a revelação e visualização (FRICK et al., 2015).

O desenvolvimento das impressões digitais em plástico foi levemente melhor do que em vidro, o que pode ser explicado pela diferença das propriedades químicas e físicas dos substratos e entre a interação das marcas de dedos com as superfícies que elas estão impregnadas (CARVALHO et al., 2021). Cabe salientar, que os componentes do pó não devem interagir quimicamente com a superfície que está introduzida as impressões digitais (CARVALHO et al., 2021). Nesse sentido, pode-se verificar que, a partir das análises de MEV deste trabalho, não ocorreu interação entre pó e superfície, pois foi possível verificar a adesão somente nos desenhos das cristas papilares e não por toda superfície.

A **Figura 14** demonstra uma impressão digital natural revelada com a curcumina **1b**, através desta é possível observar o tipo fundamental presilha interna e alguns pontos característicos como, por exemplo, delta, bifurcação, final de linha, encerro, confluência, núcleo, entre outros. Esses detalhes das cristas e as minúcias são o que provavelmente identificaria um suposto indivíduo em uma cena de crime.

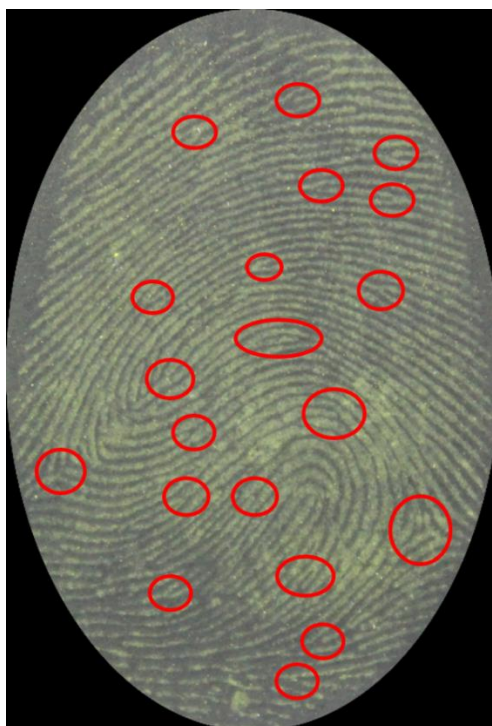


Figura 14. Pontos característicos identificados na impressão digital latente natural revelada com o pó **1b**.

Para fins de comparação e para minimizar a variabilidade na interpretação dos resultados, foi realizado experimentos entre o pó **1b** e o pó padrão (SEARS et al., 2012). A mesma impressão digital latente natural foi dividida ao meio e revelada (**Figura 15**) com o pó **1b** (15a e 15c) e pó padrão (15b e 15d) nas superfícies de vidro e plástico.

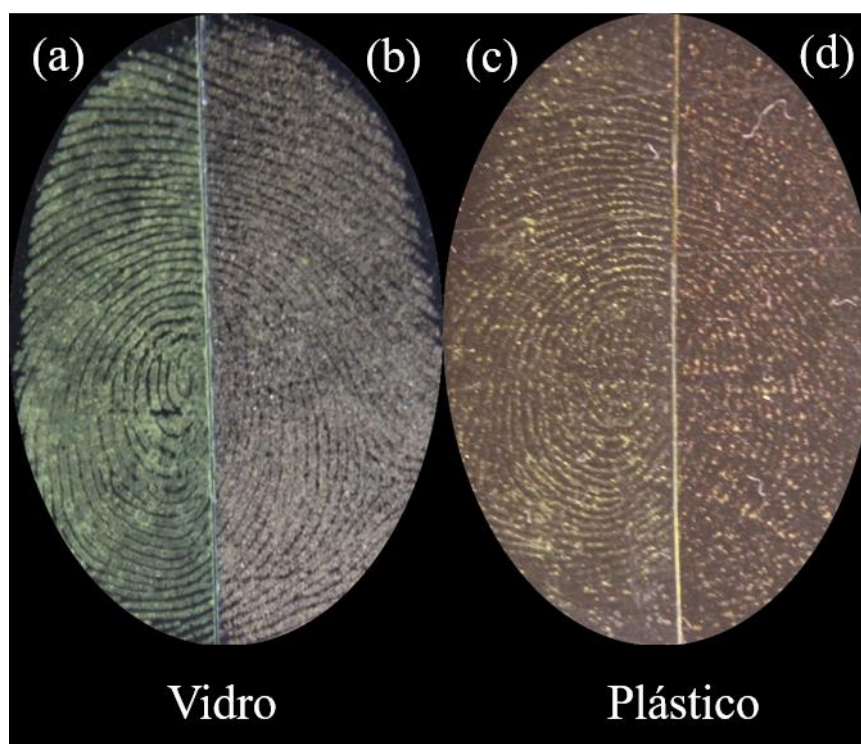


Figura 15. Impressões digitais latentes naturais reveladas com pó **1b** (a e c) e pó padrão Gold (b e d) nas superfícies de vidro e plástico.

A comparação demonstrou semelhança no desenvolvimento entre as impressões ditais reveladas com ambos pós, tanto para superfícies de vidro, como de plástico. Deste modo, pode-se dizer que a curcumina derivada de cinamadeído **1b** pode ser um produto promissor na área da Papiloscopia. Além disso, essa molécula possui coloração amarelo brilhante, estabilidade relativamente fácil, pode proporcionar um baixo custo quando comparados com pós comerciais e pode apresentar um baixo grau de toxicidade, tendo em vista outros estudos sobre análogos de curcumina (CARAPINA DA SILVA et al., 2018; PACHECO et al., 2021).

5.2.2. Difrátômetro a Laser

A análise de tamanho de partícula foi realizada no produto que possuía a melhor qualidade de revelação (produto **1b**) e no pó revelador padrão para fins de comparação. A análise do perfil granulométrico demonstrou que as distribuições das partículas do produto **1b** e do pó revelador padrão são homogêneas. Além disso, o diâmetro médio das partículas do produto **1b** foi de 62,41 μm ao passo que a do padrão foi de 116,66 μm .

O tamanho da partícula do pó revelador está relacionado com a aderência na composição da impressão digital em um substrato. Portanto, o produto **1b** pode ser promissor visto que o tamanho da sua partícula é menor do que a do padrão e quanto menor o tamanho das partículas do pó, maior a área total da superfície de contato das impressões digitais e mais afinidade eletrostática entre eles (CARVALHO et al., 2021; CHOI et al., 2008).

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV (**Figura 16**) demonstra as diferentes ampliações das impressões digitais latentes reveladas com o produto que possuía a melhor qualidade de revelação (produto **1b**) e com o pó revelador padrão para fins de comparação. Conforme as imagens de MEV, pode-se observar que houve adesão dos pós somente nas papilas dérmicas das impressões digitais evitando a aderência por toda superfície. Deste modo, visualizou-se as cristas papilares reveladas na superfície de vidro fornecendo imagens adequadas de impressões digitais.

Além disso, pode-se observar que as aderências nas marcas de dedos reveladas com o pó **1b** (A) teve comportamento semelhante com as marcas de dedos reveladas com o pó padrão (B). Porém, a diferença entre eles é a morfologia do pó, com isso, pode-se observar que o pó padrão tem formato de lâminas irregulares, diferentemente do pó **1b** que tem formato de cristais irregulares. Neste sentido, nota-se que os cristais irregulares podem se acumular até um certo ponto, e, posteriormente, decair aos lados evitando a acumulação (KENT et al., 2017). De contra partida, as lâminas irregulares podem se empilharem, e, conseqüentemente, se acumularem nas cristas papilares (KENT et al., 2017). A diferentes morfologias e tamanhos dos pós reveladores e as áreas de contato podem gerar diversos modos de movimentos sobre cristas papilares, podendo tornar mais ou menos prováveis ao mecanismo de aderência (CARVALHO et al., 2021).

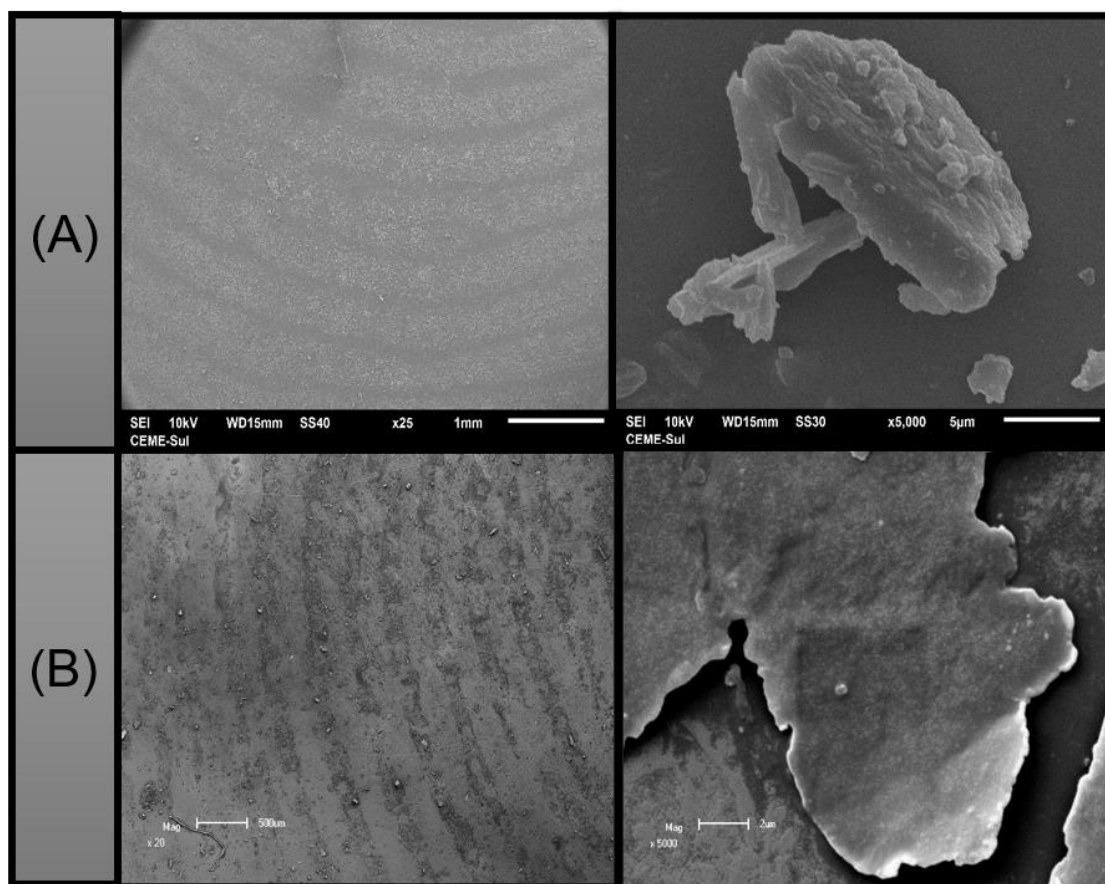


Figura 16. Análise por MEV das impressões digitais latentes reveladas com o produto **1b** (A) e com pó padrão (B) nas superfícies de vidro.

6. CONCLUSÃO

Por fim, as curcuminas derivadas de cinamaldeído (**1a**, **1b** e **1c**) foram caracterizadas com sucesso, sendo possível analisar as composições químicas por IR-TF, as massas moleculares por CG-EM, e as estruturas químicas por análises de ^1H e ^{13}C RMN. Também foi possível analisar as propriedades físicas e a eficiência da curcumina derivada de cinamaldeído (**1b**) como revelador de impressões digitais. Esta molécula se destacou, podendo ser um produto promissor para o desenvolvimento de impressões digitais latentes em superfícies de vidro e plástico na área de perícia.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Dentre as perspectivas do nosso trabalho podemos enumerar:

- a) Preparação de novas curcuminas com capacidade fluorescente;

- b) Formulação de curcuminas com pós excipientes a fim de obter uma concentração eficiente;
- c) Estudar as curcuminas sintetizadas em espectrometria de massa de alta resolução;
- d) Estudo da Toxicologia dos reveladores desenvolvidos;
- e) A dissertação está sendo organizada para publicação em uma Revista Científica indexada no Qualis da CAPES;

8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Medicina Legal (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS). Também agradecem à Polícia Federal do Brasil, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT Forencics, Processos nº 465450 / 2014-8) pela assistência técnica e recursos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKHALDI, A. A. M. et al. Potent trypanocidal curcumin analogs bearing a monoenone linker motif act on *Trypanosoma brucei* by forming an adduct with trypanothione. **Molecular Pharmacology**, v. 87, n. 3, p. 451–464, 2015.

AMALRAJ, A. et al. Biological activities of curcuminoids, other biomolecules from turmeric and their derivatives – A review. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v. 7, n. 2, p. 205–233, 2017.

ANAND, P. et al. Biological activities of curcumin and its analogues (Congeners) made by man and Mother Nature. **Biochemical Pharmacology**, v. 76, n. 11, p. 1590–1611, 2008.

ARCHER, N. E. et al. Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. **Forensic Science International**, v. 154, n. 2–3, p. 224–239, 2005.

BECUE, A. et al. Use of stains to detect fingerprints. **Biotechnic and Histochemistry**, v. 86, n. 3, p. 140–160, 2011.

CABALLERO, S. A. D. **Papiloscopia. Certeza ou Dúvida? Apologia à Micropapiloscopia**. 1. ed. [s.l: s.n.].

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

CARAPINA DA SILVA, C. et al. Antiparasitic activity of synthetic curcumin monocarbonyl analogues against *Trichomonas vaginalis*. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 111, n. November 2018, p. 367–377, 2018.

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

CHEMELLO, E. **Ciência Forense: Impressão Digital**, 2006.

CHOI, M. J. et al. **Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection** *Forensic Science International*, 2008.

CROXTON, R. S. et al. Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. **Forensic Science International**, v. 199, n. 1–3, p. 93–102, 2010.

DE PEREIRA, C. M. P.; PACHECO, B. S.; CARAPINA DA SILVA, C. **Curcumin and analogues: chemical and biological aspects**. [s.l: s.n.].

FIGINI, A. R. DA L. **Datilosopia e Revelação de Impressões Digitais**. 1. ed. [s.l: s.n.].

FRICK, A. A. et al. Investigations into the initial composition of latent fingerprint lipids by gas chromatography-mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 254, p. 133–147, 2015.

GARG, R. K.; KUMARI, H.; KAUR, R. A new technique for visualization of latent fingerprints on various surfaces using powder from turmeric: A rhizomatous herbaceous plant (*Curcuma longa*). **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 1, n. 1, p. 53–57, 2011.

GIROD, A. et al. Fingerprint age determinations: Legal considerations, review of the literature and practical propositions. **Forensic Science International**, v. 262, p. 212–226, 2016.

GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review. **Forensic Science International**, v. 223, n. 1–3, p. 10–24, 2012.

KENT, T. et al. **Fingerprint Source Book v2.0**. [s.l: s.n.]. v. 0

LEE, K. H. et al. Synthesis and biological evaluation of curcumin-like diarylpentanoid analogues for anti-inflammatory, antioxidant and anti-tyrosinase activities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 3195–3200, 2009.

MARTINS, D. DE L. Aldol reactions. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 3, p. 186–211, 2009.

MICHALSKI, S.; SHALER, R.; DORMAN, F. L. The Evaluation of Fatty Acid

Ratios in Latent Fingermarks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) Analysis. **Journal of Forensic Sciences**, v. 58, n. SUPPL. 1, 2013.

PABON, H. J. J. A synthesis of curcumin and related compounds. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 83, n. 4, p. 379–386, 1964.

PACHECO, B. S. et al. Monofunctional curcumin analogues: evaluation of green and safe developers of latent fingerprints. **Chemical Papers**, n. 0123456789, 2021.

PASSOS, L. F. et al. Evaluation and characterization of algal biomass applied to the development of fingerprints on glass surfaces. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 00, n. 00, p. 1–10, 2020.

PEREIRA, C. M. P. DE et al. **Lignina como revelador de impressões digitais latentes Utilidade**, 2020.

PLEIK, S. et al. Fatty Acid Structure and Degradation Analysis in Fingerprint Residues. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 27, n. 9, p. 1565–1574, 2016.

PRIYADARSINI, K. I. The chemistry of curcumin: From extraction to therapeutic agent. **Molecules**, v. 19, n. 12, p. 20091–20112, 2014.

ROSA, B. N. DA et al. Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–5, 2020.

SEARS, V. G. et al. A methodology for finger mark research. **Science and Justice**, v. 52, n. 3, p. 145–160, 2012.

SEBASTIANY, A. P. et al. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 49–56, 2013.

SUETH-SANTIAGO, V. et al. Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: Introspecções sobre química e atividades biológicas. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 538–552, 2015.

VELHO, J. A.; GEISER, G. C.; ESPINDULA, A. **Ciências Forenses- Uma Introdução às Principais Áreas da Criminalística Moderna**. 3. ed. [s.l: s.n.].

YAMASHITA, B. et al. Latent print development. In: **Latent Fingerprint Examination: Elements, Human Factors and Recommendations**. [s.l: s.n.]. p. 225–320.

10. MATERIAL SUPLEMENTAR

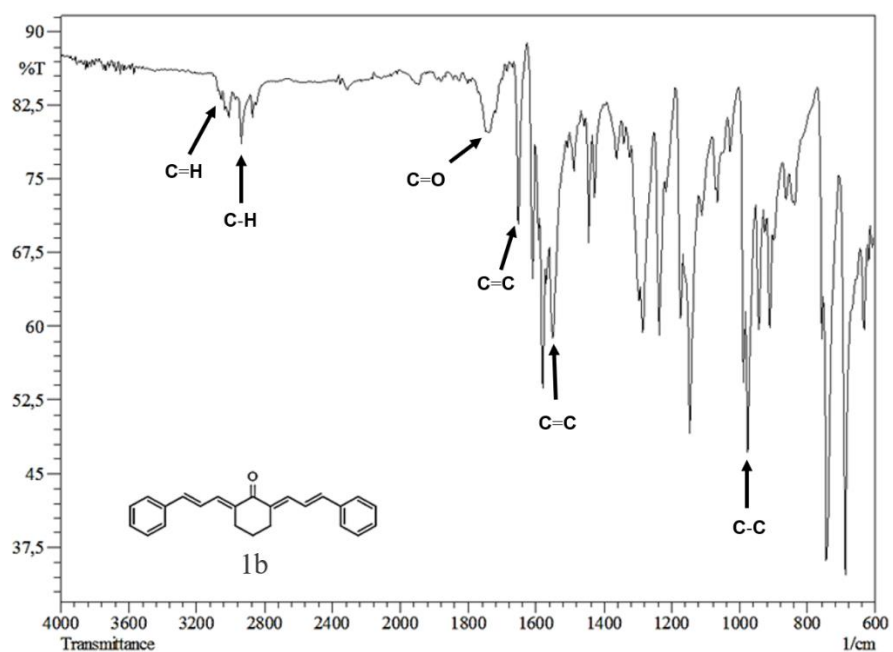


Figura S1. Espectro de Infravermelho da curcumina **1b**.

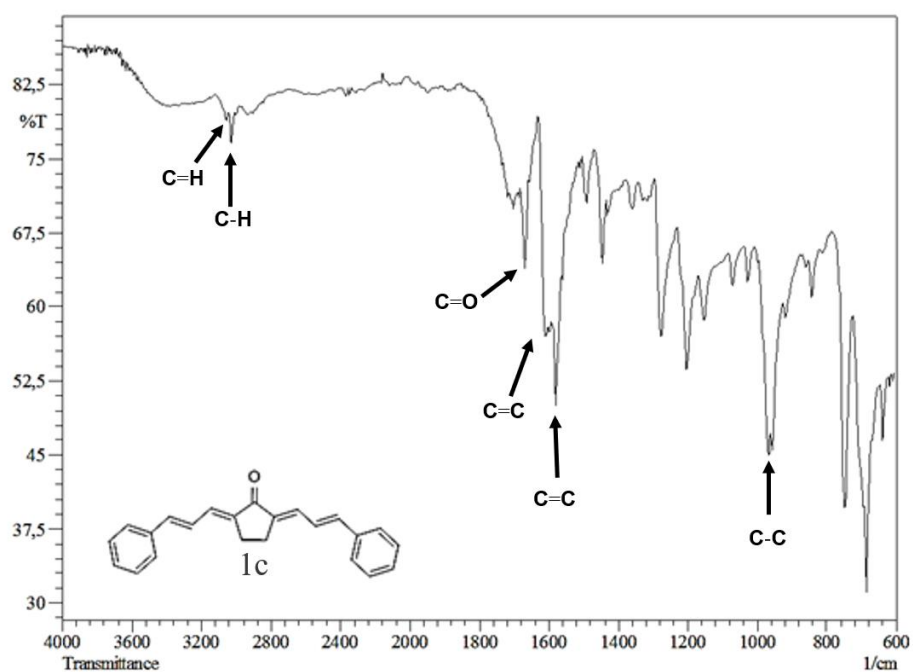


Figura S2. Espectro de Infravermelho da curcumina **1c**.

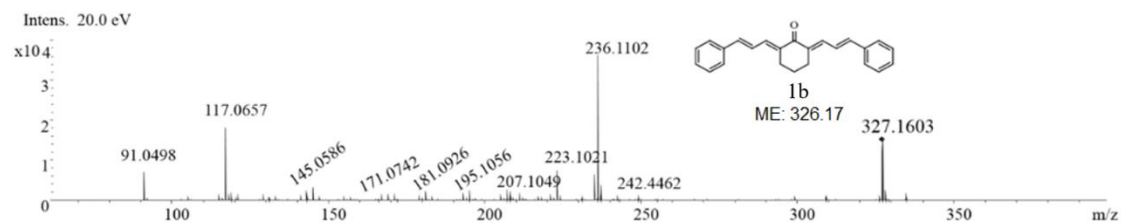


Figura S3. Espectro de GC-MS da curcumina **1b**.

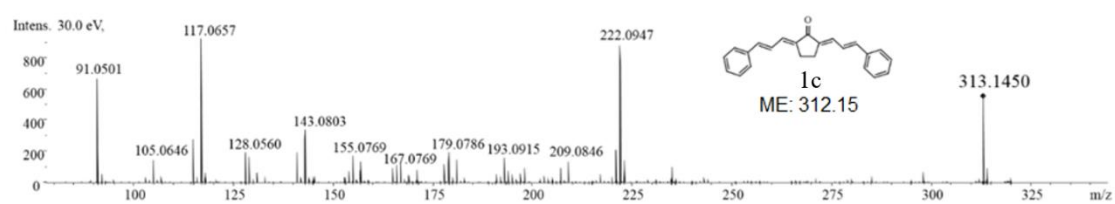


Figura S4. Espectro de GC-MS da curcumina **1c**.

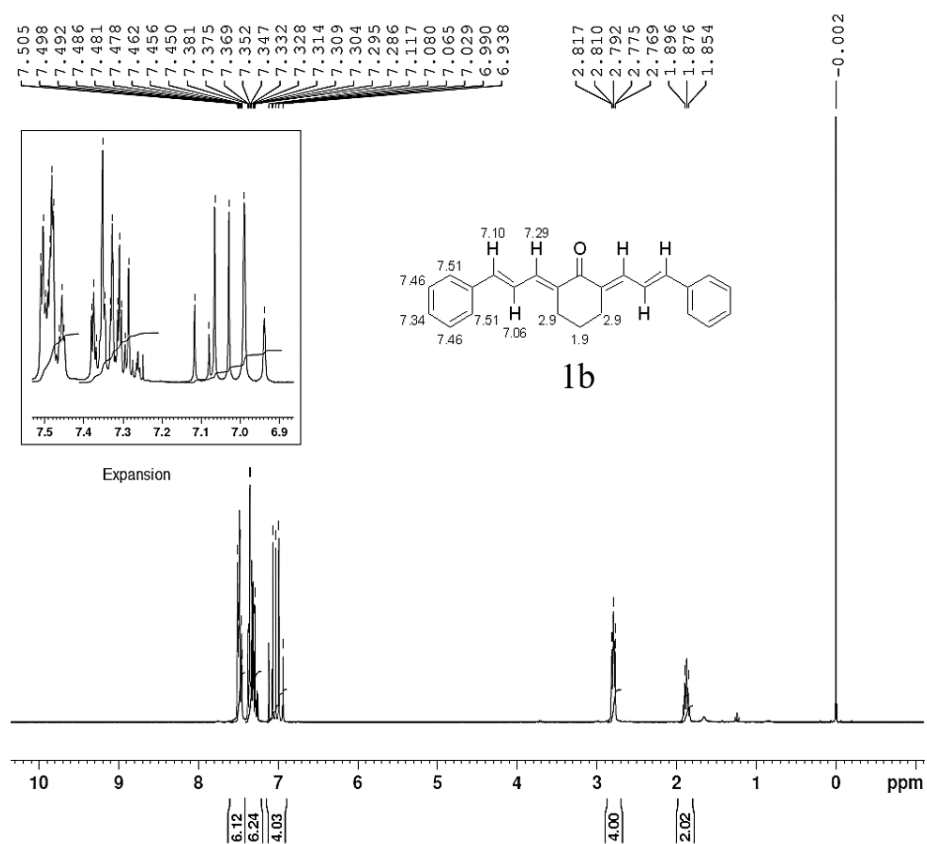


Figura S5. Espectro ^1H RMN da curcumina **1b**.

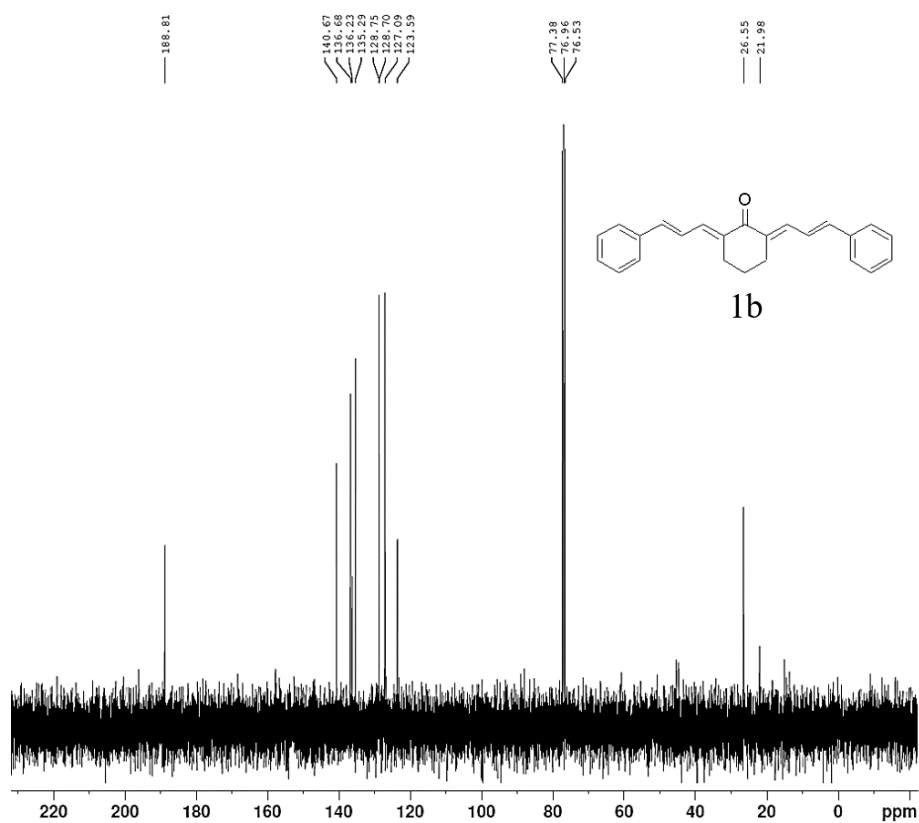


Figura S6. Espectro ¹³C RMN da curcumina **1b**.

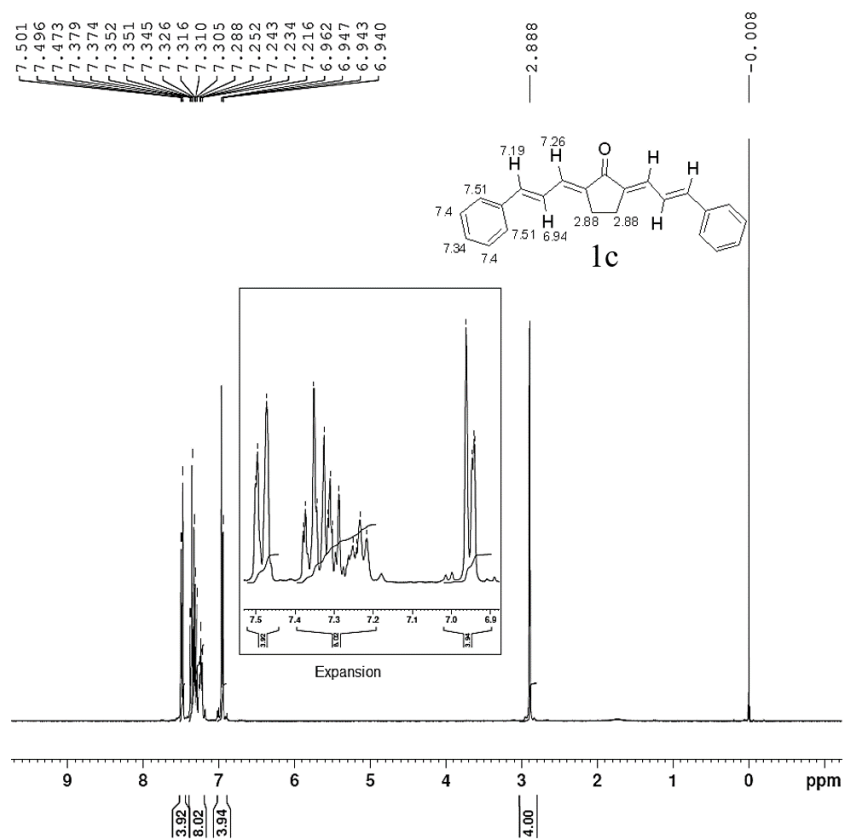


Figura S7. Espectro ¹H RMN da curcumina **1c**.

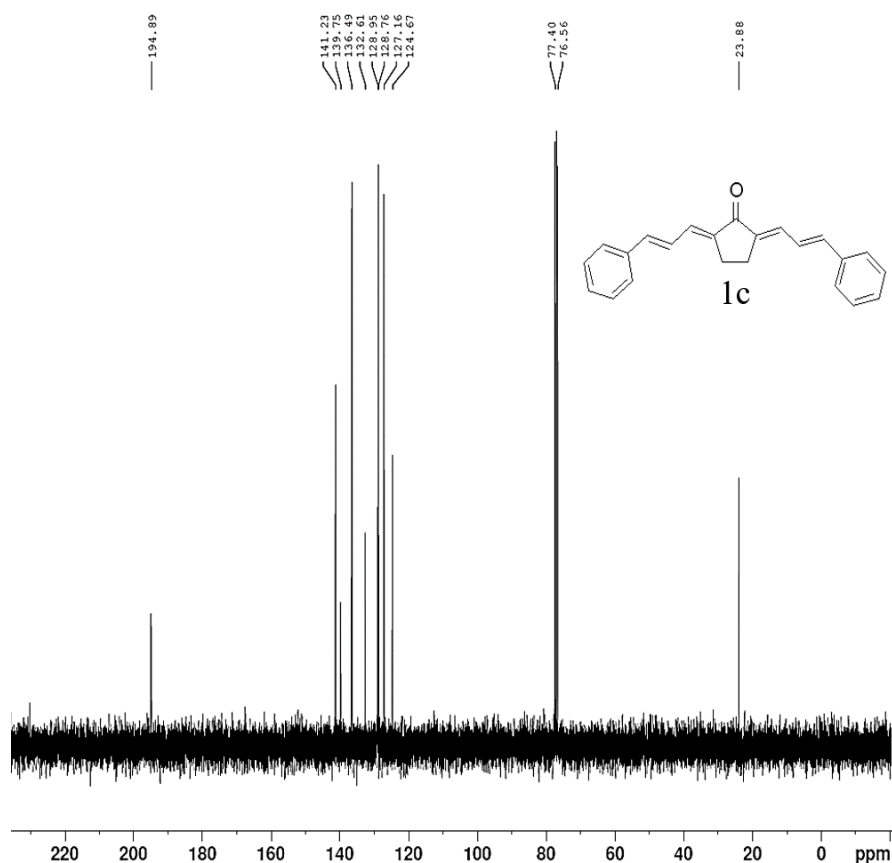


Figura S8. Espectro ¹³C RMN da curcumina **1c**.

11. ANEXOS

Participação no depósito de duas Patentes:

29/04/2020 870200053564
 18:16
 29409161915753472

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 008612 0

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): DIIDROPIRIMIDINONAS FLUORESCENTES COMO REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Resumo: Esta invenção relata o uso de diidropirimidinona's fluorescentes na forma de pó, as quais apresentaram aplicação como reveladores de impressões digitais latentes, empregados em análises forenses, produzindo revelações nítidas e de qualidade, quando comparadas com o padrão comercial (Fluoresces brilliant orange).

Figura a publicar: 1

Figura A1. Patente de Invenção depositada.



**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2020 005369 8

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade: Lignina como revelador de impressões digitais latentes

Utilidade (54):

Resumo: A presente invenção se refere a aplicação de lignina como revelador de impressões digitais latentes, na forma isolada ou em mistura com agentes de adesão. Através da revelação de impressões digitais com a utilização destes compostos, foi possível obter revelações nítidas e identificar minúcias e pontos singulares das impressões. Além disso, o material utilizado tem uma grande vantagem de ser um produto sustentável.

Figura a publicar: 1

Figura A2. Patente de Invenção depositada.