

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Estimativa Temporal de Impressões Digitais Latentes: Desenvolvimento de Métodos Espectroscópicos com Aplicação Quimiométrica e de Imageamento Químico por Espectrometria de Massas para a Rotina Forense.

MARINA GONZÁLEZ

PORTO ALEGRE, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Estimativa Temporal de Impressões Digitais Latentes: Desenvolvimento de Métodos Espectroscópicos com Aplicação Quimiométrica e de Imageamento Químico por Espectrometria de Massas para a Rotina Forense.

Tese apresentada por **Marina González**
como requisito para obtenção do
TÍTULO DE DOUTOR em Ciências Farmacêuticas

Orientador: Prof. Dr. Andreas Sebastian Loureiro Mendez

Coorientadora: Dra. Kristiane de Cássia Mariotti

Porto Alegre, 2022

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, em nível de Doutorado Acadêmico da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aprovada em 29.03.2022, pela banca examinadora constituída por:

*Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira
Universidade Federal de Pelotas*

*Prof. Dr. Marcelo Dutra Arbo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

*Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul*

CIP - Catalogação na Publicação

González, Marina
Estimativa Temporal de Impressões Digitais
Latentes: Desenvolvimento de Métodos Espectroscópicos
com Aplicação Quimiométrica e de Imageamento Químico
por Espectrometria de Massas para a Rotina Forense /
Marina González. -- 2022.
197 f.
Orientador: Andreas Sebastian Loureiro Mendez.

Coorientadora: Kristiane de Cássia Mariotti.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Faculdade de Farmácia, Programa de
Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. Ciências Forenses. 2. Papiloscopia. 3.
Espectroscopia. 4. MALDI. 5. Quimiometria. I.
Sebastian Loureiro Mendez, Andreas, orient. II.
Mariotti, Kristiane de Cássia, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Agradecimentos: à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS - termo de outorga: 17/2551-0000839-1), financiador da pesquisa; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos (nº do processo: 88882.345923/2019-01), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT Forense – termo de outorga: CNPq 465450/2014- 8), ao Núcleo de Identificação da Superintendência Regional da Polícia Federal do Rio Grande do Sul (NID/PFRS), ao Laboratório de Petrolômica e Forense da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e ao Laboratório de Pesquisa Análises em Toxicologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LABTOXICO / UFRGS) pelo suporte científico e tecnológico para a realização desta Tese.

*Dedico esta Tese à
Ana Maria do Carmo González,
minha tia, dinda do coração e
médica atuante na pandemia de COVID-19.*

AGRADECIMENTOS

Às unidades de fomento FAPERGS, CAPES, CNPq, INCT Forense pelo financiamento desta pesquisa e possibilidade de fazê-la com bolsa de estudos. Ao Núcleo de Identificação da Superintendência Regional da Polícia Federal do Rio Grande do Sul pelo acordo de cooperação com a UFRGS.

Acredito que o *tempo* é o que temos de mais valioso na vida. Então, agradeço a todos que fizeram parte desta etapa e dedicaram o seu tempo a este trabalho ou a mim, seja por profissionalismo, amizade, carinho ou amor.

Aos meus orientadores: Prof. Dr^a. Renata Pereira Limberger pela oportunidade, tanto no Mestrado quanto no Doutorado. Em especial, obrigada por aceitar realizar um projeto diferente de sua área direta de atuação e por aprimorar meu conhecimento para além das Ciências Forenses. Ao Prof. Dr. Andreas Sebastian Loureiro Mendez por ter aceitado me orientar nos dez meses prévios à defesa em função da aposentadoria da Prof. Renata. Mesmo com pouco tempo de trabalho, sem dúvidas meu aprendizado, respeito e minha admiração equivalem há anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Wanderson Romão, às doutoras Nayara Araújo e Camila Medeiros de Almeida do Laboratório de Petrolômica e Forense da Universidade Federal do Espírito Santo pela acolhida em 2019, pelo auxílio no desenvolvimento de método, pela expertise e pela dedicação e paciência para realização de parte deste trabalho. .

À Dr^a. Kristiane de Cássia Mariotti, Papiloscopista Policial Federal, idealizadora e a responsável pela aprovação do projeto que deu origem a esta Tese. E por ser uma profissional que admiro desde a graduação, e, principalmente, por ser a responsável em me oferecer uma chance no momento mais difícil da minha vida. Eu só fiz o Doutorado por causa do tema e por saber que teria a tua coorientação.

Ao Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão por acreditar em mim do que eu mesma, *quimimetricamente* falando. Obrigada por todas as conversas, pela disponibilidade e pelo direcionamento ao longo dos anos. Saio do doutorado com a honra de te chamar de amigo.

À Dra. Roberta Petry Gorziza, a quem chamo inicialmente de amiga e depois de colega de trabalho, revisora beta de artigos, de projetos e de laudos e a quem agradeço por toda força, compreensão, carinho e por ser uma inspiração de garra e de obstinação para conquistar seus sonhos.

À Gabriela Schonarth Regis, irmã da vida, que é meu exemplo de resiliência, consciência, coragem, superação e é a melhor pessoa do universo para fazer uma festa!

À Iêda Maria Scussiatto Zattera por ser a minha bússola, a *meiga* voz que sacode minhas incertezas e coloca meus pés na realidade, mas sem limitar minhas capacidades. Obrigada por ser a pessoa que mais desafia e estimula minha criatividade, autonomia, liberdade e minha busca por (*auto*)conhecimento.

À minha tia, Ana Maria do Carmo González, por ser o apoio incondicional e a pessoa com o coração mais bondoso e íntegro que conheço. Obrigada por sempre torcer por mim e me apoiar, mesmo quando não sou muito aberta, acessível e fácil. Obrigada por todo cuidado que tiveste com a minha mãe e por cuidar de mim em nome dela.

À minha mãe, Biti, onde quer que ela esteja. Obrigada por dizer sempre que o estudo, o conhecimento e as experiências são alicerces que jamais poderiam ser tirados de mim. Agradeço por teres me ensinado o valor do esforço e da dedicação em cada atividade (mesmo naquelas que eu não gostava). Obrigada por ser a mulher que me deu à vida e me ensinou a ser forte, mesmo sem eu entender de onde vem essa força.

“I believe in evidence. I believe in observation, measurement, and reasoning, confirmed by independent observers. I'll believe anything, no matter how wild and ridiculous, if there is evidence for it. The wilder and more ridiculous something is, however, the firmer and more solid the evidence will have to be.”

Em tradução livre:

“Eu acredito em evidências. Eu acredito em observação, em medição, em racionalização, confirmada por observadores independentes. Eu vou acreditar em qualquer coisa, não importa o quão selvagem e ridículo seja, se houver evidência para ela. Entretanto, quanto mais inacreditável e mais ridículo algo é, mais firme e mais sólida a evidência deverá ser.”

Isaac Azimov - Trecho de *The Roving Mind* (1983)

*“O correr da vida embrulha tudo,
a vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta.*

O que ela quer da gente é coragem (...)

Guimarães Rosa - Trecho de *Grande Sertão: Veredas* (1956)

RESUMO

A Papiloscopia é uma área de Ciências Forenses que é responsável pela identificação humana, sendo as impressões digitais o elementos-chave, que são uma das principais e mais frequentes evidências físicas em investigações criminais. Um desafio para a análise das impressões digitais é o estabelecimento de sua datação (envelhecimento), ou seja, o período decorrido entre sua afixação na cena do crime e a análise do laboratório. O envelhecimento da impressão digital presente em uma cena de crime pode ser útil para discernir um evento ou situá-lo na linha temporal investigativa. No entanto, as impressões digitais são uma matriz biológica complexa com fatores de variabilidade intrínseca e extrínseca ao doador, sendo um desafio não apenas para identificar os componentes bioquímicos, mas também para entender seus padrões de envelhecimento. Para isso, os métodos analíticos guiaram esta tese em duas revisões: a primeira, foram selecionadas as classes de métodos mais utilizadas para análise de impressão digital e a segunda, quais componentes bioquímicos presentes nas amostras fornecem informações sobre a estimativa temporal das amostras. Em relação às classes de métodos, a espectrometria de massa provou ser a técnica promissora para análise de impressão digital, destacando a fonte de ionização/dessorção assistida por matriz (MALDI MS) como a mais usada. Com isso, um método MALDI MS foi desenvolvido com a aplicação de imagens químicas (IMS) que, a partir da seleção de íons dos componentes de maior intensidade nas amostras, permitiram a visualização de impressões digitais cinquenta dias após seu depoimento. A segunda classe de métodos mais utilizada foi a espectroscopia, na qual um método de Microespectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR) foi desenvolvido para a análise de impressões digitais sebáceas monitoradas por uma semana, seguidas pelo uso do método não-supervisionado de análise linear discriminante (LDA). Observou-se que, apesar dos perfis do doador serem semelhantes, o método permitiu a elaboração de uma tendência de separação entre as amostras com base no tempo de deposição. E, além disso, foi possível separar as amostras por doador. Assim, este trabalho compõe um passo em direção à aplicação da ciência analítica à Papiloscopia como um recurso fundamental da justiça na geração de evidências robustas para a busca da verdade. Palavras-chave: ciências forenses; análise de impressão digital; impressões digitais latentes; MALDI MSI; FTIR; quimiometria.

ABSTRACT

Fingerprint Analysis is the area of Forensic Sciences that deals with human identification, having fingerprints as key elements, which are one of the main and most frequent physical evidences in criminal investigations. A challenge for the fingerprint analysis is the establishment of their aging, that is, the period elapsed between their affixation at the crime scene and the forensic analysis. The fingerprint aging estimation at a crime scene can be useful in discerning an event or placing it in time. However, fingerprints are a complex biological matrix with intrinsic and extrinsic variability factors to the donor, being a challenge not only to identify the biochemical components present, but also to understand their aging patterns. For this, the analytical methods guided this research in two reviews: the first selected the classes of methods most used for fingerprint analysis and the second, which biochemical components present in the samples can provide information on the temporal estimation. Regarding the methods classes, mass spectrometry proved to be the most promising technique for fingerprint analysis, highlighting the Matrix Assisted Ionization Desorption (MALDI MS) source as the most used. With this, a MALDI MS method was developed with the application of Chemical Imaging (IMS) which, from the component's ions selection of major intensity in the spectra, allowed the fingerprints visualization fifty days after their deposition. The second most used methods class were spectroscopy, which are mostly low-cost and non-destructive – when compared to mass spectrometry and provide results in seconds. Thus, a Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (μ -FTIR) method was developed with sebaceous fingerprints were monitored and analyzed for one week followed by application of a supervised method of Linear Discriminant Analysis. It was seen that despite the donor profiles being similar, rich in fatty acids from contact contamination, the method allowed for the elaboration of a separation trend between the samples based on the time elapsed since the deposition of the fingerprints. And, additionally, it was possible to segregate the samples by donor. Thus, this work composes a step towards the application of analytical science to Fingerprint Analysis as a foundation resource of justice in the generation of reliable evidence for the search of truth of the facts.

Keywords: forensic sciences; fingerprint analysis; latent fingermarks; MALDI MSI; FTIR; chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Primeira edição do livro <i>Finger Prints</i> de Sir Francis Galton	35
Figura 2. Tipos fundamentais de impressões digitais do Sistema Vucetich	36
Figura 3. Desenvolvimento intrauterino dos desenhos dermopapilares	37
Figura 4. Divisões da derme	39
Figura 5. Triângulo de interação	45
Figura 6. Estrutura do Esqualeno	46
Figura 7. Estrutura do Colesterol	47
Figura 8. Regiões espectrais do espectro eletromagnético	51
Figura 9. Ionização de analitos por MALDI MS	55
Figura 10. Análise de Confronto de Impressões Digitais	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ-FTIR: Microespectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

AMD: Análise Multivariada de Dados

AOC: Colônia de Formigas

CHCA: ácido α-ciano-4-hidroxicinâmico

DHAP: 2,6-dihidroxiacetofenona

DHB: ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinâmico

GA: Algoritmo Genético

LDA: Análise Linear Discriminante

MALDI MS: Espectrometria de Massas por Ionização/Dessorção Assistida de Matriz

MS: Espectrometria de Massas

MSI: Espectrometria de Massas por Imageamento Químico

NID/SR/PFRS: Núcleo de Identificação da Superintendência Regional da Polícia Federal do Rio Grande do Sul

TAA: *Temporal Aging Analysis* / Análise de Degradação Temporal

TPA: *Temporal Preservation Analysis* / Análise de Preservação Temporal

UFES: Universidade Federal do Espírito Santo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	29
2.1. Objetivo Geral	31
2.2. Objetivos Específicos	31
3. REFERENCIAL TEÓRICO	33
3.1. Breve Histórico	35
3.2. Embriologia, Citologia e Histologia dos Desenhos Dermopapilares.....	37
3.2.1. Papilas Dérmicas	41
3.3. Composição das Impressões Digitais	41
3.4. A Relação Entre os Componentes e a Temporalidade	44
3.4.1. Componentes Intrínsecos e Extrínsecos.....	47
3.5. Métodos Instrumentais para Análise de Impressões Digitais.....	48
3.5.1 Métodos Espectroscópicos com Aplicação Quimiométrica	51
3.5.2. O Imageamento Químico por Espectrometria de Massas.....	54
4. CAPÍTULO I: Methodologies Applied to Fingerprint Analysis.....	57
4.1. Artigo I.....	59
5.1. Manuscrito I.....	97
6. CAPÍTULO III - Fingerprint Analysis by Fourier Transform Infrared Microscopy (μ -FTIR) Using Chemometric Tools	111
6.1. Artigo II.....	113
7. CAPÍTULO IV - Latent Fingermarks Preservation Analysis by Imaging Mass Spectrometry (MALDI – FT – ICR IMS).....	137
7.1. Manuscrito II.....	139
8. DISCUSSÃO GERAL	165
9. CONCLUSÕES	173
10. REFERÊNCIAS	177
11. ANEXOS	187
ANEXO 1 – Parecer de aprovação no Comitê de Ética em Pesquisa.....	189
ANEXO 2 – Fluxograma da Tese.....	194
12. BIOGRAFIA.....	195

1. INTRODUÇÃO

As impressões digitais são o resultado do contato das cristas papilares presentes nas palmas das mãos e das solas dos pés com uma superfície (CHAMPOD *et al.*, 2004). Durante este contato as secreções presentes na pele são transferidas, deixando uma marca ou um desenho único que compõem a evidência física mais comum em cenas de crime (BECUÉ, 2016). A Papiloscopia é a área das Ciências Forenses responsável pela identificação humana por meio do estudo dos relevos dermopapilares existentes nas extremidades digitais (CHAMPOD *et al.*, 2004). Assim, estabelecer a identidade de um indivíduo por meio da Papiloscopia é tema de grande interesse em segurança pública, pois garante, de forma inequívoca, a correta aplicação de direitos e deveres individuais e sociais, na busca por um ideal de “justiça social”. Visto que um dos principais objetivos das Ciências Forenses é a coleta de evidências válidas em uma cena de crime com máxima objetividade e confiabilidade para apoiar o processo judicial (ALCRAZ-FOSSOUL *et al.*, 2016^a; ALCRAZ-FOSSOUL *et al.*, 2016^b), as impressões digitais contribuem de forma decisiva para a matéria criminal, trazendo informações acerca da presença de um indivíduo em uma cena de crime.

Na Superintendência Regional da Polícia Federal do Rio Grande do Sul (SR/PF/RS), em 2019, a perícia papiloscópica foi responsável pela identificação de indivíduos em 55% dos locais de crime em que foram encontradas impressões papilares, resultando em 71% de *hits* – nomenclatura empregada quando é possível a vinculação entre a impressão digital e um determinado indivíduo -, positivando mais de um indivíduo por local periciado (PFRS, 2019).

Por mais de um século, as impressões digitais auxiliam na identificação civil e criminal, igualando ou superando demais estudos de casos em Ciências Forenses, com cerca de dez vezes mais casos resolvidos em comparação com exames de DNA (CADD *et al.*, 2013; ADEBSI *et al.*, 2009; GARDNER *et al.*, 2009).

As impressões digitais podem ser classificadas em dois principais grupos: (1) as visíveis, formadas quando há contato de contaminantes coloridos e/ou moldáveis com a superfície das extremidades de mãos e/ou de pés como, por exemplo, sangue, tintas e ceras; e (2) as latentes ou não visíveis a olho nu, são aquelas ocultas, sendo indetectáveis até a aplicação de processos químicos e/ou físicos para sua revelação ou desenvolvimento. Essas são as impressões digitais mais encontradas nas cenas

de crime e são também as mais complexas, pois requerem aplicação de métodos de revelação para visualização e registro (JELLY *et al.*, 2009).

A revelação de vestígios de impressões digitais, que alavancou e modificou completamente o cenário da justiça criminal no final do século XIX, de certo modo se estagnou ao longo do século XX. Mesmo que muitos métodos tenham sido desenvolvidos, as particularidades desses processos e a metodologia adotada para o exame pericial na cena do crime, com padronização e repetição de procedimentos, levaram as instituições de perícia criminal a adotar a rotina de aplicar técnicas de revelação que, em local, geralmente, limitam-se ao uso de pós. Já em laboratório as principais técnicas envolvem o uso de pós, lanternas, reagentes químicos e fumigação com cianoacrilato (FIGINI *et al.*, 2012).

Conceitualmente, a Papiloscopia leva em conta o estudo das impressões digitais pela forma e comparação do desenho papilar (FIGINI *et al.*, 2012); no entanto, o aprimoramento da ciência levou a uma investigação microscópica e bioquímica mais apurada. Nos últimos anos, o estudo microscópico das impressões digitais com ênfase nos poros (poroscopia) e o estudo das substâncias formadoras das secreções estão elevando esta ciência a um patamar mais robusto, agregando elementos que podem reforçar o processo de identificação (WEYERMANN *et al.*, 2011). O conhecimento da composição química das impressões papilares aliado à análise do substrato no qual se encontra a evidência são fatores determinantes para a escolha do reagente adequado a ser utilizado na etapa analítica de revelação/desenvolvimento do vestígio (WEYERMANN *et al.*, 2011).

O material presente nas impressões digitais é composto por uma mistura de substâncias originadas a partir de diferentes fontes: (1) da epiderme; (2) de glândulas secretórias da derme e (3) de contaminantes extrínsecos. Nesse contexto, as glândulas écrinas, glândulas apócrinas, glândulas sebáceas secretam substâncias que se unem a componentes epidérmicos intrínsecos – incluindo metabolitos e traços de medicamentos e drogas – e a contaminantes extrínsecos, como sujeira, gordura, dermocosméticos e outros contaminantes (HOLDER *et al.*, 2011; WEYERMANN *et al.*, 2011).

Os eventos em Ciências Forenses estão sempre situados no passado; por isso, a temporalidade é o fator de influência atuante e trabalhar para minimizar a passagem

tempo após o fato ocorrido é um dos objetivos do emprego da ciência a serviço da justiça (ROUX *et al.*, 2022). Com isso, a idade das impressões digitais latentes é um dos problemas mais desafiadores em criminalística. Devido a esses fatores, o desenvolvimento de métodos capazes de estimar a datação de impressões latentes pode representar uma melhoria em procedimentos forenses (BARROS *et al.*, 2013). A datação de evidências pode ser definida como a atribuição relativa ou absoluta da sua idade, consistindo principalmente na determinação do intervalo de tempo que separa os elementos analisados até a data atual ou na determinação da ordem relativa dos elementos no passado, denominado cronologia dos eventos (WEYERMANN *et al.*, 2012).

A composição das secreções glandulares é de particular interesse para as investigações forenses (HAZARIKA e RUSSELL, 2012), e foi o principal foco de estudo nesta pesquisa. Situar eventos e evidências no tempo é fundamental nas investigações e, entre as questões típicas da Ciência Forense, o tempo geralmente não é explorado. Em muitos casos, essa pode ser uma informação valiosa, fornecedora de ferramentas que formem a convicção da corte quanto à participação ou quanto à eliminação de potenciais suspeitos, reduzindo o tempo gasto no processo investigativo, minimizando erros durante a persecução e permitindo a correta aplicação de deveres, direitos e sanções (ALCARAZ-FOSSOUL *et al.*, 2016; WEYERMANN e RIBAUUX, 2012; MERKEL *et al.*, 2012^a; MERKEL *et al.*, 2012^b).

Apesar da relevância da área, estudos nacionais sobre a determinação da idade de uma impressão digital são escassos e bastante pontuais, carecendo de recursos e incentivos. Soma-se a essa questão o fato de não haver um método analítico padronizado e validado totalmente aceito. De acordo com Girod *et al.* (2016), é necessário um roteiro de pesquisa para desenvolver métodos analíticos com aplicação prática voltada para a Papiloscopia tanto para identificação de componentes presentes em impressões digitais como também relacionados à cinética de envelhecimento das amostras. Isso compreende no desenvolvimento e otimização do método proposto, seguida da interpretação dos resultados para posterior validação, seguida do uso operacional (GIROD *et al.*, 2016).

Com isso, esta tese desenvolveu dois métodos para análise de estimativa temporal de impressões digitais: (1) o método de MALDI MS com monitoramento de

amostras de até 50 dias e com formação de imageamento químico (MSI) a partir dos íons de maior intensidade presentes nas amostras e (2) a técnica de μ -FTIR, aliando a microscopia com a espectroscopia, seguido de análise multivariada de dados dos espectros que resultou, principalmente, na tendência de separação das amostras de impressões digitais de 3 doadores pelo período de uma semana.

Nesse contexto, a presente pesquisa explorou um tema complexo, carente de dados, com foco na realidade da perícia papiloscópica e desenvolveu técnicas instrumentais que são primeiro passo para uso em amostras reais. Com isso, esse trabalho aproxima a pesquisa científica às instituições de segurança pública, promovendo avanço técnico-científico e formação de recursos humanos a serviço da justiça.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de métodos instrumentais para análise dos componentes presentes em impressões digitais a fim de aprimorar e otimizar o emprego destas técnicas na rotina forense.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Revisão a literatura a fim de verificar quais os principais métodos analíticos utilizados para avaliação de impressões digitais;
- ✓ Revisão de literatura sobre as principais substâncias de origem endógena e exógena que atuam como marcadores para auxiliar o processo de identificação, degradação e datação de resíduos de impressões digitais;
- ✓ Desenvolvimento de metodologia de análise de impressões digitais utilizando o método de Espectroscopia de Infravermelho (μ - FTIR);
- ✓ Emprego de Análise Estatística Multivariada como ferramenta de otimização à degradação de componentes presentes nas impressões digitais;
- ✓ Estabelecimento de metodologia de análise de impressões digitais utilizando o método de Espectrometria de Massas com fonte de Ionização e Dessorção Assistida por Matriz (MALDI MS);
- ✓ Associação dos resultados do método de MALDI MS ao desenvolvimento de Imageamento Químico para acompanhamento da degradação dos componentes presentes nas impressões digitais.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Breve Histórico

Embora haja evidências do uso de impressões digitais há milhares de anos, como forma de identificação para cumprimento da lei, acredita-se que a sua origem foi na segunda metade do século X (KOBUS, et al. 2016). Entre os pesquisadores que contribuíram para as impressões digitais serem utilizadas como ciência de identificação destacam-se: Sir William Herschell e Sir Edward Richard Henry – trabalhando na Índia a serviço da coroa britânica, utilizaram as impressões digitais para firmar contratos e identificar criminosos sustentando a teoria de que elas não eram duplicadas entre os indivíduos. O médico escocês Henry Faulds, trabalhou como missionário no Japão e ficou intrigado ao participar de uma escavação arqueológica e observar os desenhos dos dedos deixados em cacos de cerâmica antigos. Especulava-se que foi esse fato que o fez estudar sobre impressões digitais, chegando a publicar uma carta na revista *Nature* (1880) sobre a possibilidade das impressões digitais “levarem à identificação científica de criminosos”. O antropólogo inglês Sir Francis Galton que, em seu primeiro livro *Finger Prints* (figura 1), confirmou a teoria de Herschell que as impressões digitais permaneciam inalteradas e não se repetiam, descrevendo o primeiro sistema de classificação para impressões digitais (CLEMENTS, 1987).

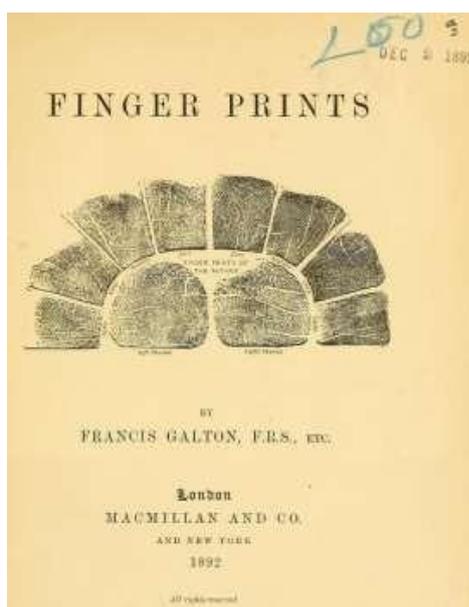


Figura 1. Primeira edição do livro *Finger Prints* de Sir Francis Galton. Fonte: archive.org

Então, o croata naturalizado argentino, Juan Vucetich, em posse dos estudos de Galton, idealizou um sistema baseado nos padrões tipificados por ele e começou, historicamente, o primeiro uso estabelecido de arquivos de impressões digitais. Em 1892, Vucetich identificou Teresa Francisca Rojas como assassina dos seus próprios filhos, por conta de uma impressão digital em sangue deixada por ela na casa. Em 1883, Vucetich publica o livro *Dactiloscopia* em que descreve um sistema de classificação de impressões digitais baseado em quatro tipos fundamentais (figura 2) (CHAMPOD et al, 2004).

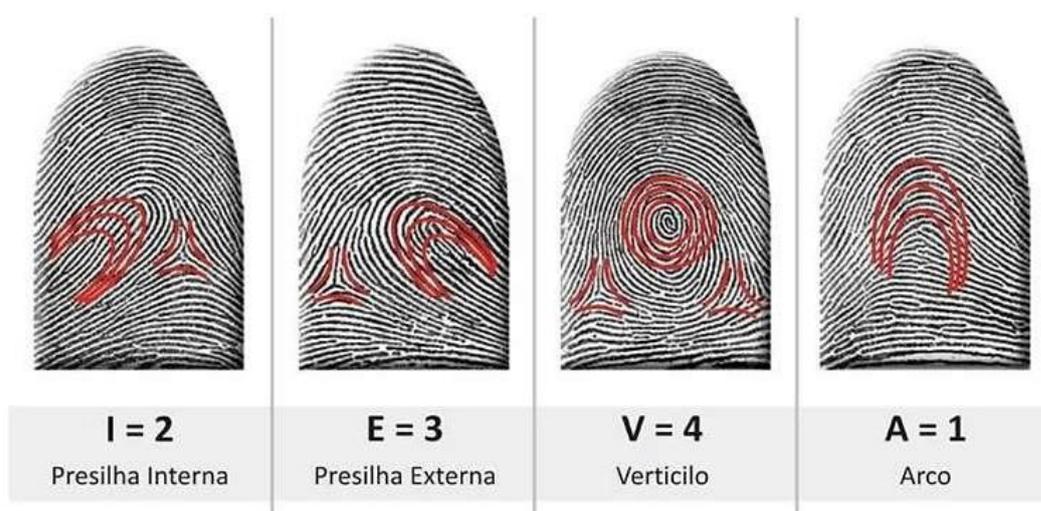


Figura 2: Tipos fundamentais de impressões digitais do Sistema Vucetich. Fonte: Adaptado de Figini, 2012.

Devido à proximidade com a Argentina, o sistema datiloscópico de Vucetich foi adotado logo a seguir no Brasil, pela iniciativa do Instituto Félix Pacheco pelo decreto nº 4764 de 5 de fevereiro de 1903. A instituição do uso das impressões digitais na identificação civil iniciou-se em 1920, pedindo a prova de identidade, mediante pedido formal, pois, até então não havia obrigatoriedade da Carteira de Identidade para identificação civil (FIGINI, 2012). Hoje, 102 anos depois do início do processo de identificação no Brasil, o país se encaminha para a unificação de registros dos cidadãos com a Lei 10.977 de 23 de fevereiro de 2022 que institui um número único de Registro Geral para todo país: o Cadastro de Pessoa Física, possibilitando ao cidadão, inclusive, validar a identificação na plataforma *online* do Governo Federal, sendo possível acessar o documento pelo aplicativo GOV.BR (BRASIL, 2022)

3.2. Embriologia, Citologia e Histologia dos Desenhos Dermopapilares

Durante o terceiro mês de gestação, as cristas de fricção começam a se formar por volta da décima quinta semana e até o final do terceiro mês de vida intrauterina, a epiderme do feto é plana e formada por apenas uma camada basal de células, denominada periderme. Entre o quarto e sexto mês gestacional formam-se as papilas dérmicas, a partir da proliferação de células da epiderme e de inserções do tecido conjuntivo. No segundo trimestre, as almofadas volares regridem e as cristas de fricção crescem até em torno de 16 semanas no período gestacional, quando as minúcias se tornam definidas (figura 3) (WERTHEIM, 2002).

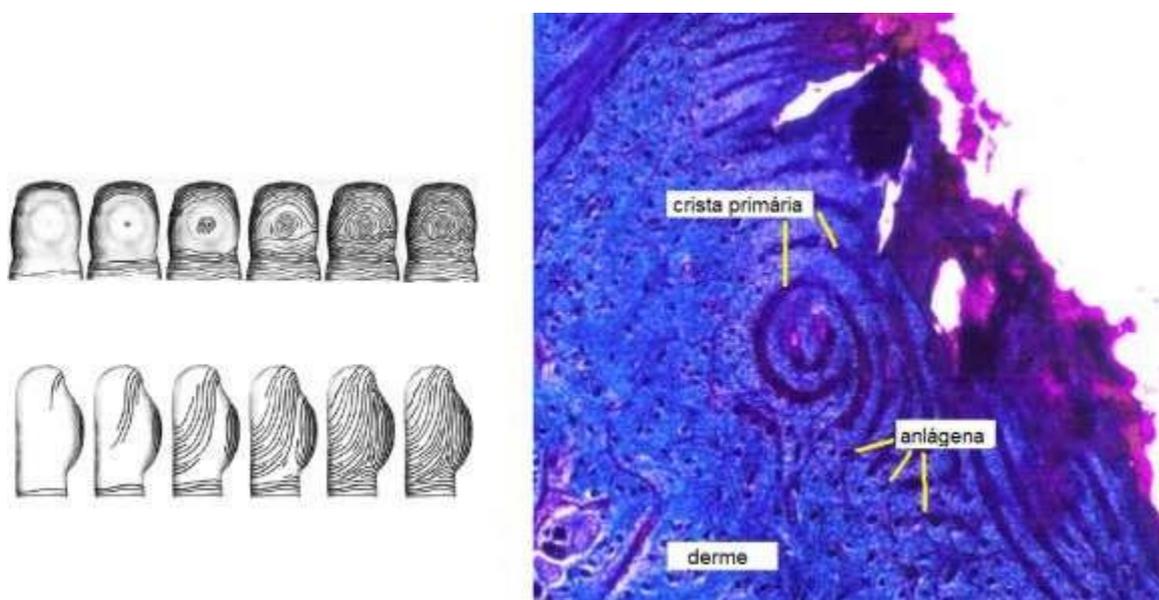


Figura 3. À esquerda a evolução dos coxins volares até estruturação das cristas de fricção que forma as papilas dérmicas e à direita microscopia de feto de 14 semanas, mostrando a crista primária e as origens de novas cristas (anlâgena). Fonte: Adaptado de The Fingerprints sourcebook (HOLDER et al., 2011) e Human Fingerprints – a combination of nerves and skin (CHAMPOD et al, 2004).

Cada aspecto do crescimento e desenvolvimento do ser é iniciado por um aspecto genético. A capacidade de formar cristas de fricção é inerente ao embrião em desenvolvimento. Os padrões que essas cristas formam, no entanto, são limitadas pela natureza e são definidos pelos tipos fundamentais de presilha interna ou externa, arco, verticilo ou desenhos anômalos e combinações e transições desses padrões básicos, ou ainda pela falta de um padrão (HIRSCH, 1964). Embora a genética possa direcionar quando e onde as cristas se formarão ao fornecer o projeto para as proteínas, a natureza fornece os limites para a padronização por meio de

mecanismos físicos. Além das proteínas derivadas dos genes, componentes como açúcares, lipídios, hormônios, compostos inorgânicos e o ambiente físico e, ao redor deste processo de formação, no ambiente intrauterino, o líquido amniótico, a tensão superficial e a viscosidade do microambiente vão contribuir para moldagem das papilas dérmicas (BALL, 1999).

Drapel e colaboradores (2009), realizaram uma pesquisa de componentes da epiderme presentes no material formador das impressões digitais. Durante o processo de descamação da pele determinadas proteínas podem estar presentes no resíduo de impressão digital como as queratinas 1 a 10 e a classe da catepsina D responsáveis por determinar a capacidade proteolítica dos lisossomos. A camada hidrolipídica presente na camada córnea da epiderme forma uma espécie de filme que contém glicerídeos e ácidos graxos (65%), colesterol (20%), ésteres de esteroide (15%), sintetizados pelos queratinócitos e pelo tecido glândular (a seguir) também poderão estar presentes na composição de impressões digitais (DRAPEL et al, 2009).

A derme é dividida em camada reticular e papilar e é composta por fibras elásticas de colágeno associadas a um substrato de base amorfa composta por proteoglicanos, água e íons que suportam a epiderme. Abriga cerca de 5 milhões de glândulas, incluindo as apócrinas, sebáceas e écrinas; os vasos sanguíneos; terminações nervosas e um componente celular formador de mastócitos, fibroblastos, miofibroblastos e macrófagos. Na derme também estão feixes de músculo liso eretores do pelo (figura 4) (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

A camada reticular é formada por tecido conjuntivo denso e não modelado, composto, sobretudo de feixes de colágeno. As células principais dessa camada são os fibroblastos e os histiócitos. Nas porções mais profundas, encontram-se glândulas sebáceas, sudoríparas, folículos pilosos e pequenos acúmulos celulares. Já a camada papilar é muito fina e mal delimitada, constituída de tecido conjuntivo frouxo, com numerosas eminências vasculares, as papilas. As papilas são responsáveis pelas cristas e sulcos papilares (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

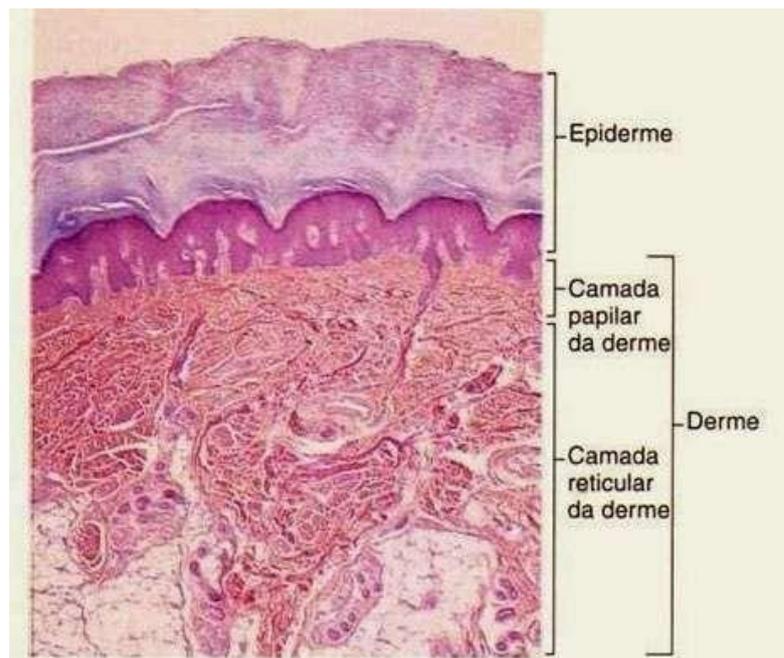


Figura 4. Divisões da derme. Fonte: Adaptado de JUNQUEIRA e CARNEIRO, 2008.

As estruturas anexas correspondem aos pelos, unhas, glândulas sudoríparas e glândulas sebáceas. Devido ao foco desta tese ser as impressões digitais e seus constituintes, estão sendo priorizados os anexos glandulares. A unidade pilossebácea é composta pelo folículo piloso, glândula sebácea, músculo eretor do pelo e em algumas regiões – axilas, virilha, mamilos – apresenta mais uma estrutura, a glândula sudorípara apócrina (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

As glândulas sebáceas são uma estrutura exócrina e alveolar, de aspecto maciço e claro. Situam-se na derme e seus ductos geralmente desembocam na porção terminal dos folículos pilosos. Nos grandes e pequenos lábios da vagina os ductos abrem-se direto na superfície da pele. Na palma da mão e na sola do pé não há glândulas sebáceas, pois não apresentam pelos (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

Seus alvéolos desembocam em um ducto curto e são formados por uma camada externa de células epiteliais achatadas. Secretam uma substância oleosa chamada sebo que recobre não só o pelo, mas também a superfície da pele, para a manutenção e sua textura. O sebo é produzido como uma secreção holócrina, onde o produto é liberado junto com os restos celulares. A atividade dessas glândulas é influenciada por hormônios sexuais (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

As glândulas sudoríparas possuem estrutura tubular enovelada com apenas uma camada celular. Podem ser classificadas de acordo com o modelo de liberação da secreção em écrinas ou merócrinas, holócrinas, apócrinas ou holomerócrinas. Tais produtos de secreção possuem fundamental relevância durante o processo de revelação de fragmentos papilares e nos estudos de degradação e de perfil químico de impressões digitais (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

As glândulas sudoríparas écrinas ou merócrinas estão presentes em toda superfície do corpo humano, são aquelas cujo produto de secreção é secretado isoladamente, sem partes da célula. São glândulas do tipo simples, tubulosa, enovelada. Sua porção secretora localiza-se profundamente na derme ou superiormente na hipoderme. O ducto da glândula abre-se na superfície da pele e segue um curso em hélice ao atravessar a epiderme. Distribuem-se por toda superfície do corpo, exceto em alguns locais com lábios e genitália externa, e não estão associadas a folículos pilosos. Essas glândulas produzem uma solução aquosa pobre em proteínas e rica em cloreto de sódio, uréia, ácido úrico e amônia em quantidades variáveis: o suor. Portanto, funcionam, em parte, como órgãos excretores. Também desempenham um importante papel na regulação da temperatura, pelo resfriamento resultante da evaporação do suor (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

As glândulas sudoríparas holócrinas são exócrinas e ocorrem quando a célula inteira morre e se destaca, sendo a própria secreção (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

Finalmente, as glândulas sudoríparas apócrinas ou holomerócrinas possuem produto de secreção é eliminado juntamente com porções do citoplasma apical das células que as constituem. Encontram-se na axila, aréola e mamilo da glândula mamária, na região perineal, em associação com a genitália externa, glândula ceruminosa do canal auditivo e glândula de Moll das pálpebras. Produzem uma secreção que contém proteína e sua composição varia com a localização anatômica, sendo ligeiramente viscosa e sem cheiro, mas que adquire um odor desagradável e característico pela ação de bactérias. Essas glândulas respondem aos hormônios sexuais e desenvolvem-se na puberdade. As glândulas axilares da mulher sofrem alterações cíclicas que acompanham o ciclo menstrual (BELDA JUNIOR, CHIACCHIO e CRIADO, 2014).

3.2.1. Papilas Dérmicas

As papilas dérmicas surgem durante o desenvolvimento embrionário, como citado no tópico 3.2.1, a partir de ploriferação de células da epideme e inserções de tecido conjuntivo. São limitadas superiormente pela epiderme, lateralmente pelas cristas epidérmicas e inferiormente pelo plexo vascular superficial e pela derme reticular. A derme reticular estende-se entre a derme papilar e a gordura subcutânea. (WERTHEIM, 2002).

Os desenhos papilares seguem uma orientação genética e são condicionadas pelo ambiente intrauterino tanto de oferta de proteínas e demais substâncias presentes no líquido amniótico como pelo movimento fetal dentro do útero. Então, mesmo seguindo os desenhos descritos nos tipos fundamentais descritos na figura 2, ainda existem detalhes anatômicos importantes: a formação do delta, uma região de convergência das linhas dermopapilares da região nuclear, basilar e marginal do dedo e as minúcias, fundamentais durante o processo de individualização; ou seja na identificação de um ser humano (WERTHEIM, 2002; CLEMENTS, 1987).

3.3. Composição das Impressões Digitais

A composição das secreções glandulares é de particular interesse para as investigações forenses. Os métodos de revelação de impressões digitais latentes são normalmente baseados nas interações com substâncias presentes em sua composição, principalmente: produtos de excreção das glândulas sudoríparas (HAZARIKA e RUSSELL, 2012).

A principal fonte que compõe as marcas papilares é o suor, o qual pode ser originado de glândulas écrinas, sebáceas e apócrinas. As glândulas écrinas estão localizadas na superfície de todo o corpo, porém, encontram-se em maior quantidade nas palmas das mãos e plantas dos pés e por isso são as maiores fornecedoras de compostos presentes em impressões papilares (GIROD *et al.*, 2012; WEYERMANN *et al.*, 2011). As secreções sebáceas são também bastante frequentes em uma impressão papilar, mas advém exclusivamente da contaminação por meio do contato com outras partes do corpo, como, por exemplo, o toque na face e nos cabelos, não estando presente nas linhas de fricção das palmas das mãos e plantas dos pés. Secreções apócrinas são menos frequentes em impressões digitais, contudo são

relevantes em crimes de natureza sexual, pois as glândulas estão presentes nas regiões genitais, mamária, inguinal e axilar (GIROD *et al.*, 2012; WEYERMANN *et al.*, 2011).

Secreções écrinas e apócrinas resultam em uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos hidrossolúveis, enquanto secreções sebáceas contribuem com a parte de lipossolúvel. Os componentes sebáceos estão muito presentes nos resíduos de impressões digitais, sendo o esqualeno, ésteres de ácidos graxos, triglicerídeos e fosfolipídeos os principais constituintes detectados (GIROD *et al.*, 2012; RAMOTOWSKI, 2001).

As glândulas écrinas desempenham um importante papel na composição de impressões digitais, o principal constituinte secretado é a água (99%) (GIROD *et al.*, 2012). Mas um pequeno número de proteínas pode ser identificado como albumina, queratinas 1 a 10 e as catepsinas D. Existe uma dificuldade de análise deste material devido à baixa concentração presente nos resíduos de impressão digital e o alto custo do desenvolvimento dos métodos (GIROD *et al.*, 2012; RAMOTOWSKI, 2001). Por outro lado, a análise de aminoácidos e resíduos de impressões digitais é muito estudada em virtude de o revelador químico ninhidrina tê-los como alvo na rotina de revelação da perícia papiloscópica (CHAMPOD *et al.*, 2004). Serina, Glicina, Orninita e Alanina são os aminoácidos encontrados em maior percentagem nesse material (CROXTON *et al.*, 2006; RAMOTOWSKI, 2001).

Com isso, o resíduo formador de uma impressão digital é uma matriz biológica complexa contendo amônia, sódio, fosfato, cloreto, fluoreto, cálcio, magnésio proteínas, polipeptídeos, aminoácidos, vitaminas, fenol, ácido úrico, creatinina, ácidos graxos, glicerídeos, esteróis, esqualeno, fosfolipídeos, dentre outros (GIROD *et al.*, 2012; WEYERMANN *et al.*, 2011; JELLY *et al.*, 2009).

Apesar de toda essa diversidade de elementos estruturantes e formadores, entre 98-99% da secreção écrina é formada por água e a composição quantitativa e qualitativa de um resíduo de impressão papilar irá depender de múltiplos fatores intrínsecos, como idade, dieta, condições físicas, patologias e sexo e, igualmente de fatores externos, aqueles em que o indivíduo teve conta to direto (JELLY *et al.*, 2009).

Existem fatores fisiológicos que podem interferir na quantidade de material encontrado nas impressões digitais. Por exemplo: o estresse gera um aumento da

liberação de adrenalina, resultando numa maior secreção de suor proveniente de glândulas sudoríparas écrinas (JELLY et al, 2009). O sexo também pode interferir, visto que a estimulação androgenética secreta mais produto das glândulas sebáceas (FRANCESE et al, 2013). A idade também é fator determinante, pois há uma considerável diferença da composição química de impressões digitais de crianças, adolescentes e adultos. Crianças tendem a ter maior abundância de compostos voláteis que não estão mais presentes em impressões digitais de adultos, evidenciando que impressões digitais de crianças desaparecem mais rapidamente (WEYERMANN *et al.*, 2011).

Entre os fatores externos, os hábitos pessoais e rotinas podem contribuir diretamente para a constituição dos resíduos e com o desenho papilar na pele. Por exemplo: a higiene e os cuidados com a pele, o uso diário de protetor solar, de sabonetes e de cremes ou uso de substâncias proscritas podem acusar os componentes ativos predominantes dessas formulações em análises por espectrometria de massas e cromatografia (HINNERS, *et al.* 2018; GROENEVELD, *et al.* 2015). Ademais, quando da manipulação óleos e alimentos gordurosos podem acusar bandas de grupamentos químicos característicos de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas por espectroscopia de infravermelho. A ocupação do indivíduo pode influenciar na quantidade e na qualidade do resíduo digital: profissionais que fazem uso regular de luvas e lavagem excessiva das mãos têm a tendência de ter a pele das mãos mais secas, com pouco material de secreção. Já trabalhadores que têm contato com produtos químicos, altas temperaturas ou ferramentas cortantes podem ter um enfraquecimento da superfície da epiderme ou sofrer um acidente que altere o desenho dermopapilar (HINNERS, *et al.* 2018; LAUZON e CHAURAND, 2018). Em determinados tipos de crimes como delito de explosão (assaltos a banco, atentados terroristas etc.) o perpetrador pode ter o contato direto com os produtos químicos do explosivo (nitroglicerina, ácido pícrico, nitrato de amônio). Em crimes com uso de armas de fogo, após o disparo, pode-se encontrar resquícios de compostos inorgânicos como chumbo, bário e antimônio (KAPLAN-SANDQUIST, *et al.* 2014). Finalmente, em crimes natureza sexual, a análise das impressões digitais de um suspeito pode mostrar conteúdo apócrino da vítima e do agressor e ainda, resquícios de nonoxinol-9, lubrificante com propriedades espermicidas (BRADSHAW, *et al.* 2012)

3.4. A Relação Entre os Componentes e a Temporalidade

O tempo decorrido entre a aposição/deposição da impressão digital em uma superfície e seu processamento pela perícia papiloscópica é chamado de datação. A datação de impressões digitais é fator importante no processo investigativo e representa um desafio para a Papiloscopia. Há uma relação direta entre os componentes bioquímicos presentes nessa matriz biológica, a superfície em que elas foram depositadas e as condições do ambiente no momento da deposição. Todas essas variáveis sofrem a ação do tempo e vão refletir na condição da impressão digital no momento do processamento papiloscópico (WEYERMANN e GIROD, 2021).

As impressões papilares são evidências físicas que sofrem influência de três fatores principais quando se trata da análise temporal: (1) condições inerentes ao doador/positor da impressão digital; (2) condições de transferência – de deposição e do substrato ou do suporte – e (3) as condições ambientais em a que a evidência está exposta (CADD et al., 2013). A técnica utilizada na revelação da impressão digital é mais um parâmetro que afeta a sua composição e, por consequência, o estágio de envelhecimento da amostra (GIROD et al., 2012; CADD et al., 2013).

A estimativa temporal da evidência forense envolve um processo de tomada de decisão que engloba o conceito de Triângulo de Interação (figura 5) entre a superfície em que a impressão digital foi encontrada, a sua composição e a interação com o ambiente. Este conceito sugere uma forma de se obter o máximo de informações sobre esses três fatores que podem influenciar as decisões de procedimento e de manipulação da evidência para se tomar as melhores decisões no decorrer do processamento da prova (SEARS et al, 2012).

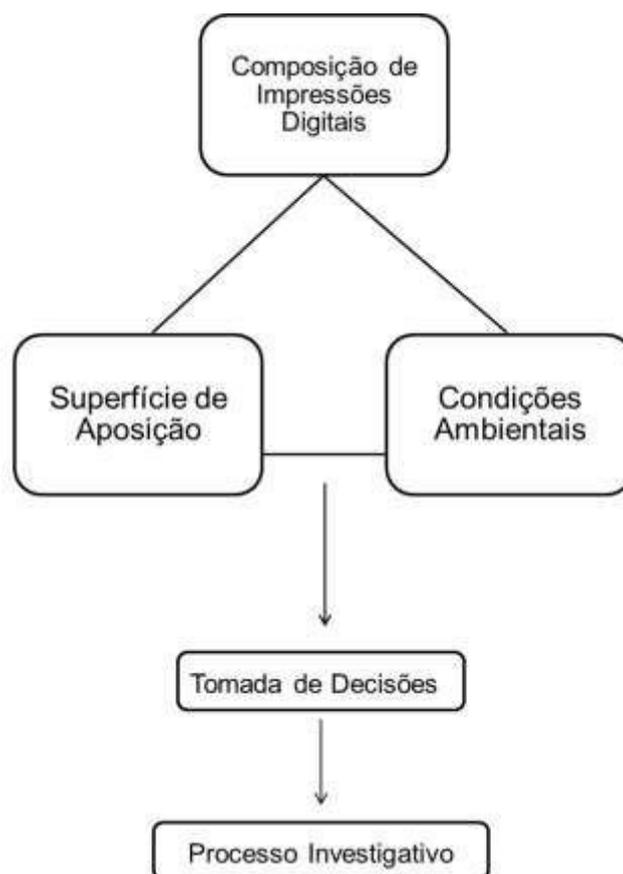


Figura 5. Triângulo de Interação. Fonte: Adaptado de SEARS et al, 2012.

Os primeiros estudos acerca de datação das impressões digitais estão diretamente ligados às suas modificações visuais de enfraquecimento das linhas do desenho papilar em função da perda de água da matriz ao longo do tempo. Contudo, tais observações não foram consideradas confiáveis para propósitos operacionais na rotina forense, pois de acordo com estudo de Keisar e colaboradores (2019) o teor inicial de água variou significativamente minutos após a deposição. Dado o curto prazo, a perda de água pela matriz não é um componente interessante para estimativa de datação num cenário de rotina de análises para a perícia forense (KEISAR, *et al.* 2019).

Parâmetros de modificação física ainda são sugeridos para vinculação de estudos de datação, mas são necessários aplicação de métodos multivariados para relacionar a certeza da modificação de um parâmetro com um fator de variabilidade em decorrência da passagem de tempo (DE ALCARAZ-FOSSOUL *et al.* 2019; DE ALCARAZ-FOSSOUL, *et al.* 2017; DE ALCARAZ-FOSSOUL, *et al.* 2016^{a,b}).

Os lipídios são uma das principais classes de compostos de interesse em estudos de envelhecimento. Ainda que vários estudos não indiquem uma tendência

clara de degradação dos componentes, ácidos graxos insaturados como o ácido $\Delta 6$ -hexadecenóico e o ácido $\Delta 8$ -octadecenóico foram monitorados juntamente com seus produtos de degradação provenientes de oxidação e foram relacionados, nas condições do estudo, a uma idade estimada de 14 dias (FRICK, *et al.* 2020; CADD, *et al.* 2015; GIROD, *et al.* 2012).

O esqualeno (figura 6), precursor de esteroides, e o colesterol (figura 7) estão presentes em grande parte das amostras de impressões digitais e apresentam um decaimento relativamente rápido nos primeiros dias e seguem um padrão exponencial até em torno de 30 dias após a deposição. Porém, as diferenças importantes encontradas entre os doadores e até num mesmo doador (dependendo do momento da coleta), necessitam de uma normalização dos dados para o método se mostrar reprodutível (DORAKAMBURA, *et al.* 2020; DORAKAMBURA, *et al.* 2019; FRICK, *et al.* 2016; GIROD, *et al.* 2016; ARCHER, 2005).

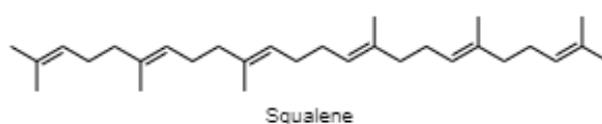


Figura 6. Estrutura do Esqualeno. Fonte: Desenvolvido por ChemDraw Direct

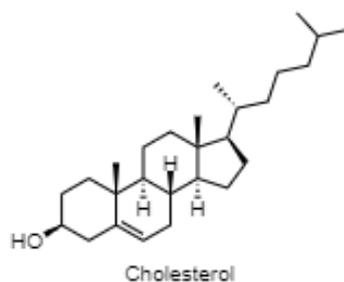


Figura 7. Estrutura do Colesterol. Fonte: Desenvolvido por ChemDraw Direct

Ésteres de ácidos graxos são detectados numa intensidade e/ou concentração relativamente menor se comparada aos ácidos graxos (GIROD e WEYERMANN, 2014) e igualmente, o mecanismo de degradação não está esclarecido. Nos estudos de Frick e colaboradores (2020) compostos di e triglicerídeos foram caracterizados demonstrando um rápido decaimento após a deposição. Tal fato é atribuído a reação de ozonólise (reação pela qual o ozônio – O_3 - reage com as ligações duplas dos glicerídeos, formando ozonídeos e produtos de oxidação com uma cadeia carbônica menor) (FRICK, *et al.*, 2020; FRICK, e WEYNERMANN, 2019).

Os componentes écrinos são menos estudados que os componentes lipídicos e somente recentemente seus padrões de degradação foram relacionados a datação de impressões digitais (OONK, *et al.* 2018). As proteínas são formadas a partir de peptídeos e esses de aminoácidos. Os aminoácidos foram caracterizados em estudos de identificação de componentes, mas não relacionados aos estudos de tempo, pois suas condições de degradação e condições ambientais não foram monitoradas, impossibilitando a relação com estudo de envelhecimento (CROXTON, *et al.* 2010). É importante lembrar que a degradação térmica é fator importante na em resíduos de impressões digitais contendo aminoácidos e proteínas; porém ainda presentes em impressões digitais mais antigas (DE PAOLI, *et al.*, 2010). Proteínas e peptídeos, em especial da classe das queratinas e dermicidina foram identificados e, ao longo do tempo de 16 dias, apresentam modificações significativas em acompanhamento por LC/MS/MS (OONK, *et al.* 2018). Ressalta-se que na degradação de proteínas, a própria preparação da amostra e o método usado para sua análise podem influenciar na sua degradação. Estudos de MS em tandem em períodos mais longos trariam uma melhor compreensão dos processos de envelhecimento (WEYERMANN e GIROD, 2021).

3.4.1. Componentes Intrínsecos e Extrínsecos

Os componentes intrínsecos são aqueles produzidos e excretados pelo corpo; portanto, relacionados à amônia, sódio, fosfato, cloreto, fluoreto, cálcio, magnésio, proteínas, polipeptídios, aminoácidos, vitaminas, fenol, ácido úrico, creatinina, ácidos graxos, glicerídeos, esteróis, esqualeno, fosfolipídios, metabólitos de medicamentos, álcool e drogas (GIROD *et al.*, 2012; WEYERMANN *et al.*, 2011; JELLY *et al.*, 2009).

Já os componentes extrínsecos são os de contaminação por parte do toque de uma superfície, ou seja, relacionam-se com o substrato de deposição e o ambiente, podem ser resíduos de alimentos, cosméticos, substâncias ilícitas, lubrificantes, explosivos, etc (HINNERS, *et al.* 2018; LAUZON e CHAURAND, 2018; KAPLAN-SANDQUIST, *et al.* 2014; BRADSHAW *et al.* 2012) .

A principal dificuldade nos estudos de envelhecimento de impressões digitais é que tanto os fatores intrínsecos como os fatores extrínsecos influenciam na cinética de degradação dos componentes presentes nas amostras. Além disso, há uma variação significativa entre resíduos de impressão digital de diferentes doadores e até num mesmo doador, sendo fatores particulares como hábitos alimentares, sudorese, contato

com alimentos e com substâncias químicas, uso de medicamentos e de cosméticos e, até as condições metabólicas interferem na qualidade da matriz biológica presente (WEYERMANN e GIROD, 2021).

Em estudos de impressões digitais é comum pedir ao doador que passe o dedo na zona T do rosto ou da região da nuca, aumentando a quantidade de material presente na impressão digital depositada, este tipo de coleta é denominado *groomed* (= preparado) no sentido de ser uma amostra que é artificialmente coletada, rica em compostos sebáceos. Estes estudos são os mais comuns e representativos na literatura, sendo um ponto de partida para o desenvolvimento de métodos analíticos para análise de impressões digitais; porém, os estudos reportam uma quantidade superior de componentes lipídicos ao serem comparados com estudos de amostras naturais (WEYERMANN e GIROD, 2021).

De acordo com Weynermann e Girod (2021), os fatores de influência que atuam nas impressões digitais podem ser divididos em três tempos: tempo menor que zero, compreendendo na etapa prévia da deposição da impressão digital sobre um substrato ou uma superfície em que os doadores estão realizando atividades que exijam contato, gerando a contaminação. O tempo igual a zero compreendendo a composição inicial formada dos componentes intrínsecos mais os componentes extrínsecos do contato somados a variabilidade do substrato. E, finalmente, o tempo maior que zero, em que o resíduo de impressão digital vai sofrer a passagem de tempo, influenciado por fatores ambientais como exposição à luz, umidade e temperatura. Para fins de pesquisa, é interessante que as amostras sofram o mínimo com essas condições ou que o modelo de envelhecimento proposto possa explicar o impacto dessas variáveis. Dessa forma, quando o protocolo proposto for aplicado em amostras reais será possível monitorar a ação da variável sobre a amostra, estimando sua idade (WEYNERMANN e GIROD, 2021).

3.5. Métodos Instrumentais para Análise de Impressões Digitais

O uso de métodos analíticos para estudos de estimativas de tempo em Ciências Forenses é fundamental e aplicado em áreas como a Documentoscopia para estimativa de datação de tintas de caneta (GORZIZA, *et al.* 2019). Em um contexto um pouco diferente, mas ligado ao tempo, pode-se fazer referência à Toxicologia Forense, em situações de abuso de substâncias ilícitas que podem ser detectadas em diferentes matrizes biológicas. Cada matriz pode predizer o caminho da substância

pelo corpo até sua eliminação. De acordo com a substância, a sua concentração e a via de uso, o tempo de metabolização será diferente, podendo ser determinante para casuística; respondendo, assim, questionamentos de se o indivíduo estava sob efeito de determinada substância no da ocorrência de um delito (MALI, *et al.* 2011). O tempo atua nas amostras biológicas e em amostras brutas e a escolha do método analítico pode influenciar no resultado proposto para detecção e degradação de tal analito.

Para as áreas forenses citadas, como também para Química Forense, o uso de técnicas instrumentais é inerente ao processamento da prova. No que tange às impressões digitais, além de responsáveis pela identificação inequívoca, seu elevado potencial químico despertou a comunidade acadêmica analítica nos últimos anos para o desenvolvimento de métodos instrumentais para aprimorar o sistema pericial e de justiça (MARIOTTI, 2020; CHAMPOD, *et al.* 2004)

O primeiro protocolo analítico para Papiloscopia foi publicado por Terry Kent em 2010, intitulado *Standardizing Protocols for Fingerprint Reagent Testing*, focado em amostras reais naturais e não em impressões digitais depositadas propositalmente, com excesso de secreções (KENT, 2010). A necessidade de padronização não apenas dos métodos, mas da coleta de amostras pode interferir nos resultados de desempenho dos reveladores usados em impressões latentes e dos limites de detecção instrumental. Ou seja, se uma impressão digital é coletada com excesso de material sebáceo, os reveladores podem parecer mais eficazes do que realmente são e métodos analíticos parecerão mais sensíveis por ter uma concentração mais elevada de material na amostra (KENT, 2010). Kent foi precursor em determinar como amostrar as impressões digitais (minimizando variabilidade intrínseca da amostra) para a pesquisa, dividindo uma mesma impressão digital e comparando em diferentes ambientes ou superfícies de deposição. Neste protocolo também está a fundamentação dos testes de depleção, com a aposição contínua e seriada de impressões digitais do mesmo dedo, para verificar quantidade a de secreção a cada deposição e avaliar a sensibilidade de cada reagente. Por fim, enfatizou a importância do tempo nas impressões digitais antes e depois das revelações. Em pesquisa direta, ainda considerou o número de doadores para representatividade de amostra (entre 30 e 40 doadores); os suportes de deposição mais relevantes e qual tipo de revelador aplicar em cada um deles, especialmente papel, vidro e metal e levou em conta as variações das condições de armazenamento

das amostras (KENT, 2010).

Em 2012, Sears e colaboradores, desenvolveram um estudo experimental que visava estabelecer os padrões mínimos para pesquisas de aprimoramento de revelação e de análise de impressões digitais (SEARS *et al*, 2012). O principal objetivo do estudo foi mapear as variáveis que mais interferem na revelação das amostras reais e apresentar as etapas de processamento com fluxogramas de análise, como procedimentos operacionais padrão de laboratório (SEARS *et al*, 2012). O trabalho faz uma classificação e validação de quatro fases de estudo. Ainda, ressalta a importância dos estudos de envelhecimento, enfatizando fatores de influência que incluem: o tipo de superfície; o nível de exposição a luz solar direta, a temperatura ambiente, a umidade e o fluxo de ar através a superfície. Portanto, ressalta que as pesquisas devem cobrir do tempo zero a uma sucessão de tempos para ser considerado amplo e representativo (SEARS *et al*, 2012).

Finalmente, em 2014, o *International Fingerprint Research Group (IFRG - <https://ifrg.unil.ch/>)* compila os estudos de Kent e Sears em uma diretriz denominada: *Guidelines for the Assessment of Fingerprint Detection*. O guia faz a divisão de fases de estudo e elenca as variáveis e suas formas de manejo (IFGR, 2014). O que chama atenção, nestes três protocolos, é que todos os autores abordavam a necessidade de estudos de datação de impressões digitais e a importância da consideração das variáveis que atuam nas amostras.

Para o uso de técnicas instrumentais, em 2014, o governo britânico publicou a primeira edição do *The Fingerprint Visualisation Manual*, que substituiu outro manual para desenvolvimento e aplicação de técnicas para análise de impressões digitais. O manual dividiu a análise de impressões digitais em três categorias: A - para métodos consolidados; B - para métodos estabelecidos; C - para métodos promissores. Na categoria C, a técnica de espectrometria de massas, em especial o MALDI MS, é citada e, para o próximo volume do manual, passará para categoria B, como método que é aplicado em amostras reais (CAST, 2014).

Durante o desenvolvimento de métodos analíticos que implicam o uso de amostras biológicas, é requerida a autorização do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP). Mesmo com a pequena quantidade de amostra coletada, este trabalho foi submetido e aprovado pelo CEP – UFRGS (CAAE nº - 06198919.9.0000.5347) e o parecer encontra-se no anexo (anexo 1) desta tese.

Os métodos para análise de impressões digitais podem ser desenvolvidos e separados de acordo com a finalidade a que se destinam e de acordo com os equipamentos disponíveis nos institutos de perícias. De modo amplo, os métodos podem ser divididos pelo princípio da técnica em espectrometria de massas e espectroscopia. A Cromatografia Líquida ou a Gás também é aplicada, normalmente associada ao detector de massas. Nesta tese, os objetivos foram o desenvolvimento de métodos em que elevassem a impressão digital para uma fonte de inteligência química, mas conservando sua função ligada a forma e a identificação de indivíduos. Assim, o método espectroscópico de Infravermelho teve associação com as análises quimiométricas e a técnica de MALDI envolveu o desenvolvimento de imageamento químico das amostras.

3.5.1 Métodos Espectroscópicos com Aplicação Quimiométrica

A espectroscopia é um método físico-químico que permite obter informações sobre a estrutura molecular de compostos por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os espectros fornecem as transições (diferença de energia entre níveis) e a partir destas medidas determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde as transições são observadas estão na região do ultravioleta ou do visível; as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região das micro-ondas (figura 8) (SILVERSTEIN, 2005).

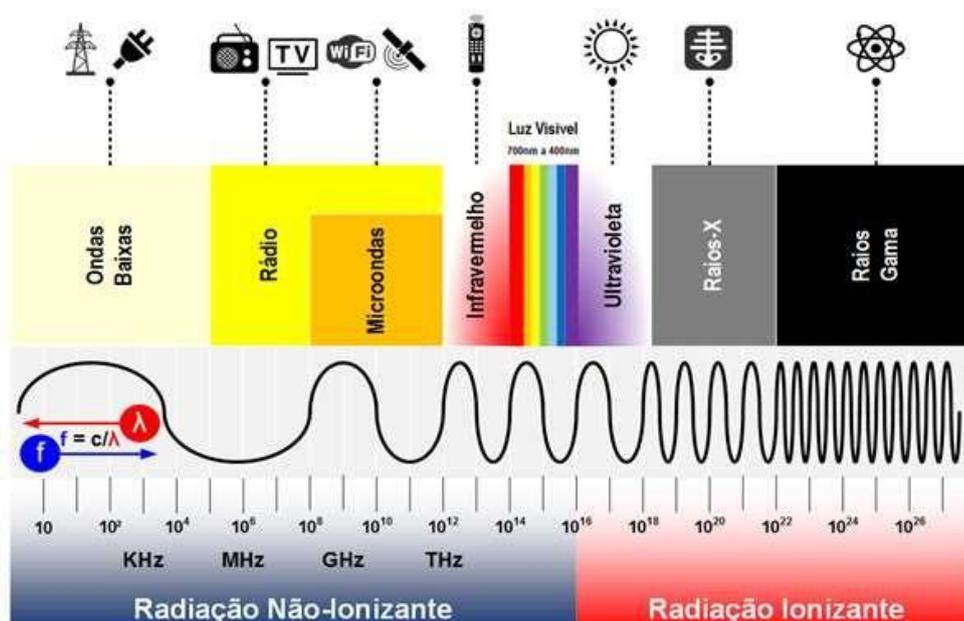


Figura 8. Regiões espectrais do espectro eletromagnético. Fonte: LabCisco

A radiação eletromagnética é formada por campos elétricos e magnéticos oscilantes, perpendiculares entre si e perpendiculares em direção à propagação. Quando se fornece energia para uma amostra os elementos que a compõem saem de um estado neutro para um estado excitado, podendo absorver esta energia, permitindo uma observação do comportamento da amostra no que é chamado de espectro (SONG *et al.* 2017).

De aplicabilidade diversificada para as Ciências Forenses, a espectroscopia pode ser utilizada para análise de fibras, impressões digitais, tintas, drogas, medicamentos e explosivos para identificação e, em certos casos, para quantificação desses elementos; além de viabilizar a materialidade entre vestígios (JOHNSTON *et al.* 2018; FRITZ *et al.*, 2013). Os métodos espectroscópicos incluem infravermelho próximo, infravermelho médio, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e da região do ultravioleta e visível (SONG *et al.*, 2017; SILVERSTEIN, 2005).

Especificamente para análise de impressões digitais a espectroscopia na região do infravermelho é a mais utilizada, permitindo: diferenciação de impressões digitais de adultos e crianças (ANTOINE *et al.* 2010); sobreposição de impressões digitais (BHARGAVA *et al.* 2009), caso extremamente comum na perícia papiloscópica; análise de perfil químico com Imageamento (CHEN *et al.* 2009); análise de substâncias exógenas presentes em impressões digitais (MOU *et al.* 2009) e, uso de métodos de microscopia acoplados ao equipamento de infravermelho (JOHNSTON *et al.*, 2018; GIROD *et al.*, 2015), que auxiliam a determinação e visualização da região de análise que podem ser usados para todas questões previamente citadas.

A espectroscopia permite uso de uma ferramenta estatística muito importante que agrega sentido aos resultados, a quimiometria (MORAIS *et al.*, 2020). O uso da Quimiometria nas Ciências Forenses tem potencializado a visualização dos resultados (MARIOTTI, 2020; BRITO *et al.*, 2020). Assim, este método é de amplo emprego por ser (na maioria das técnicas) não destrutivo, ser de rápida execução, operação relativamente simples, exigindo pouco ou nenhum preparo de amostra, agredindo minimamente o meio ambiente e produzindo resultados confiáveis (MARIOTTI, 2020).

A Quimiometria foi reconhecida como uma ferramenta poderosa dentro das Ciências Forenses para interpretação e otimização de procedimentos analíticos. No

entanto, uma consideração cuidadosa deve ser dada a fatores como amostragem, validação e design do estudo (SAUZIER *et al*, 2021). Para análise de impressões digitais, seu uso é aplicado em dados de espectrometria de massas, espectroscopia e cromatografia, fazendo a individualização e agrupamento de amostras de ordem química distinta e diferenciação por tempo e doadores (GIROD *et al*, 2015).

De forma abrangente, a Quimiometria refere-se ao uso de ferramentas computacionais que envolvem as áreas da matemática e estatística que possibilitam maximizar informações extraídas de um conjunto de dados (FERREIRA, 2015). A exploração dos resultados obtidos por meio de análises químicas, a fim de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química (BRERETON, 2014). As suas técnicas podem ser divididas em três categorias gerais: (i) Técnica de Reconhecimento de Padrões, orientadas para a automação de reconhecimento de similaridades dentro de um conjunto de dados. Essas técnicas podem ainda ser categorizadas como não supervisionadas (análise exploratória de dados) que visam identificar tendências; ou em supervisionadas, destinadas a modelar essas tendências para fins de classificação e previsão. Os (ii) Métodos de Regressão são projetados para a previsão quantitativa das propriedades da amostra, e em alguns casos podem ser usados como classificadores binários. Finalmente, as técnicas de (iii) Design Experimental são usadas para descobrir informações sobre processos químicos, facilitando o projeto e otimização de procedimentos analíticos (SAUZIER *et al*, 2021; KUMAR e HARMA, 2018).

Para fins de direcionamento relacionados a esta Tese, a ferramenta quimiométrica abordada será da Análise Linear Discriminante (LDA), um método supervisionado da categoria de Reconhecimento de Padrões.

A LDA é uma combinação linear de características originais do conjunto amostral a qual se caracteriza por produzir a separação máxima entre duas populações. Têm como principais objetivos verificar se os grupos estão discriminados de modo correto, classificar observações desconhecidas e verificar quais são as variáveis mais importantes para a discriminação desses grupos. A técnica considera a existência de classes para os dados; projetando a distribuição de probabilidade dos dados nos eixos, e por isso não somente mantém como destaca uma separação linear

dos dados, se ela existir (CASALE et al, 2020). Como o número de variáveis para essa técnica é alto, uma ferramenta de seleção de variáveis pode ser aplicada para restringir as variáveis que atuam de modo mais expressivo no conjunto amostral (CONSONI, et al, 2021). Neste trabalho foram aplicadas as ferramentas de Algoritmo Genético (GA) e Colônia de Formigas (AOC).

A adaptação do uso de sistemas de computação com os princípios de adaptação natural, elaborados por Darwin, para solução de problemas fez o surgimento da ferramenta GA, considerada clássica. O princípio básico dos GA é criar um conjunto inicial com várias possíveis soluções do problema. Este conjunto é chamado de população inicial e cada solução pertencente a esta população é chamado de indivíduo (BALLABIO, 2015; HAUPT, 2004). Já a AOC é um algoritmo inspirado no comportamento cooperativo de formigas em colônias, que buscam o melhor caminho (menores distâncias e menos obstáculos) entre a colônia e uma fonte de alimento, coordenado por feromônios. Esta ferramenta tem sido empregada com sucesso como um poderoso recurso para seleção de variáveis de dados químicos em calibração multivariada, como a LDA (CONSONI, et al, 2021).

3.5.2. O Imageamento Químico por Espectrometria de Massas

A Espectrometria de Massas (MS) é um método físico que somente analisa moléculas ionizadas. Trata-se de uma metodologia de análise em que as moléculas de interesse presentes em determinada amostra são ionizadas e sequencialmente os íons são separados conforme suas diferentes razões de massa/carga (m/z). Para ocorrer a separação dos íons é necessário primeiramente gerá-los por um sistema de ionização ou de fonte de íons (HOFFMANN e STROOBANT, 2007).

Cada fonte de ionização resulta em diferentes tipos de analitos, sendo necessário considerar a energia interna usada no processo de ionização e as propriedades físico-químicas da molécula ionizada. Técnicas de ionização muito enérgicas produzem grandes fragmentações moleculares e as mais suaves, apenas a sua ionização (BANERJEE E MAZUMDAR, 2012). A MS pode ser utilizada como técnica unitária ou associada a outros métodos como a cromatografia. A possibilidade de analisar compostos não-voláteis (de maior peso molecular) e o desenvolvimento de fontes de ionização em *electrospray* e ionização/dessorção assistida de matriz

(MALDI MS) ampliaram o caminho analítico da técnica (HOFFMANN e STROOBANT, 2007).

Especificamente sobre MALDI MS, a ionização realizada permite analisar moléculas que variam de 100 a 500 kDa em peso molecular, possibilitando que uma ampla gama de componentes presentes em impressões digitais possam ser analisadas. Nesta técnica, de ionização mais branda, os íons são formados devido à transferência de energia de um disparo em laser mediada por um produto químico absorvente na região correspondente ao feixe incidido que foi previamente cristalizado na amostra, denominado *matriz* (figura 9). A dessorção/ionização das moléculas produz, em grande parte, íons carregados individualmente, cujo peso molecular correspondente pode ser inferido e, assim, auxiliar na identificação da molécula em si (HOSSAIN e LIMBACH, 2010).

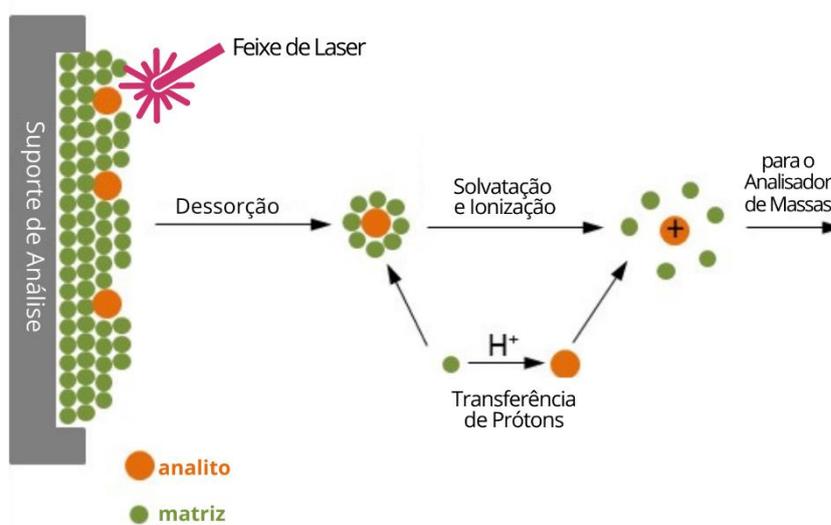


Figura 9. Processo de Ionização de analitos por MALDI MS. Adaptado de creativeproteomics.com

A importância da matriz na técnica de MALDI MS dá-se para isolar as moléculas de analito umas das outras. Isso ocorre durante a evaporação do solvente e a concomitante formação de uma solução sólida. Então, após a irradiação do laser, a matriz serve de mediador na absorção de energia. Em geral, a regra de polaridade aplica-se na escolha da matriz; ou seja, analitos altamente apolares são preferivelmente combinados com matrizes não polares. Atualmente, as matrizes mais utilizadas são o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (CHCA), ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB), ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinâmico (ácido sinapínico) e 2,6-dihidroxiacetofenona (DHAP) (ROMÃO, 2010).

Além de melhorar o processo de ionização, particularmente para análise de impressões digitais, o uso da matriz possibilita a visualização das cristas de fricção presentes nas amostras durante a realização do imageamento químico (JAKSOLLA, *et al.* 2008). De fato, a pesquisa na área de novos reveladores de impressões digitais busca usar reveladores que em *in loco* possibilitem a revelação da impressão digital e, em laboratório, a análise e/ou imageamento químico (FRANCESE, *et al.* 2013).

A Espectrometria de Massas por Imageamento Químico (MSI) representou um marco na MS. Por meio dela, é possível obter-se uma imagem bidimensional, chamada de fotografia química das moléculas presentes na superfície da amostra. O MSI consiste na combinação de análises de massa molecular e informação espacial, fornecendo a visualização em superfícies complexas a partir dos íons selecionados para fazer esse monitoramento. A MSI é muito usada em análises histológicas e em fins diagnósticos, para visualização espacial de proteínas, peptídeos, lipídios, marcadores tumorais e outras moléculas presentes nos tecidos (MACDONNELL e HEEREN, 2007). Para as Ciências Forenses, pode ser aplicada para visualização da distribuição espacial de canabinoides na folha de *Cannabis sativa* L. (ARAÚJO, *et al.* 2019), descrição da incorporação de substâncias ilícitas no cabelo (KAMATA *et al.*, 2015) e notoriamente para análise de impressões digitais.

Simona Francese, química pesquisadora da Sheffield Hallam University (Reino Unido), possui um grupo de pesquisa avançado de métodos para análise de impressões digitais por MS e MSI. Em 2018, ela compilou os resultados das pesquisas do seu grupo em uma narrativa forense científica fictícia e a apresentou no *Technology Entertainment Design Talks* (TED Talks), uma série europeia de conferências sem fins lucrativos destinada à disseminação de ideias e da ciência. Na apresentação, ela explicou um caso em que foram achados resíduos de impressões digitais sobrepostos de quatro suspeitos em diferentes condições de deposição. Devido às particularidades de cada amostra, relacionando os achados de análise por MALDI MS, foi possível revelar substâncias endógenas e exógenas que discriminaram os suspeitos e o MSI separou o desenho da impressão digital de acordo com a intensidade dos íons usados para monitorar as amostras. Desse modo, o autor do delito foi identificado usando a impressão digital tanto pelo desenho, mas principalmente pela informação química presente na amostra (FRANCESE, *et al.* 2019; FRANCESE, *et al.* 2013; BRADSHAW, *et al.* 2013).

4. CAPÍTULO I: Methodologies Applied to Fingerprint Analysis

4.1. Artigo I

A seguir encontra-se disposto o artigo intitulado *Methodologies Applied to Fingerprint Analysis* publicado no periódico *Journal of Forensic Sciences* (<https://doi.org/10.1111/1556-4029.14313>). Este artigo apresenta uma revisão sistemática da última década elencando as principais classes de métodos utilizados para análise de impressões digitais: espectrometria de massas, espectroscopia e novas tecnologias.

20.500.11937/69365

**5. CAPÍTULO II: Main Compounds in Latent Fingerprint Aging Analysis: a
Pontual and Integrative Review**

5.1. Manuscrito I

A seguir encontra-se o manuscrito intitulado *Main Compounds in Latent Fingerprint Aging Analysis: a Pontual and Integrative Review* a ser submetido no periódico *Science and Justice - Journal of the Forensic Science Society*. O trabalho é uma revisão de literatura integrativa e propõe uma classificação dos estudos sobre degradação de impressões digitais baseado nos tipos de componentes exógenos e endógenos presentes nas amostras.

**6. CAPÍTULO III - Fingerprint Analysis by Fourier Transform Infrared
Microscopy (μ -FTIR) Using Chemometric Tools**

6.1. Artigo II

A seguir encontra-se disposto o artigo intitulado *Fingermark Analysis by Fourier Transform Infrared Microscopy (μ -FTIR) Using Chemometric Tools*, publicado no periódico *Brazilian Journal of Analytical Chemistry* (doi: 10.30744/brjac.2179-3425.AR-25-2021). Este artigo apresenta o desenvolvimento de um método de espectroscopia no infravermelho para o monitoramento temporal de impressões digitais no período de uma semana.

7. CAPÍTULO IV - Latent Fingermarks Preservation Analysis by Imaging Mass Spectrometry (MALDI – FT – ICR IMS)

7.1. Manuscrito II

A seguir, encontra-se o manuscrito intitulado *Latent Fingermarks Preservation Analysis by Imaging Mass Spectrometry (MALDI – FT – ICR IMS)*, submetido no periódico *Microchemical Journal*). Este trabalho refere-se ao desenvolvimento de método para análise de degradação de impressões por MALDI IMS, com monitoramento dos três íons mais abundantes e intensos presentes nas amostras que possibilitaram a formação de imagens químicas de impressões digitais após cinquenta dias de deposição.

8. DISCUSSÃO GERAL

Esta Tese teve como enfoque o desenvolvimento de métodos instrumentais para análise de impressões digitais, visando a estimar a idade desta evidência forense. A escolha do tema acompanha uma necessidade de melhoria de procedimentos forenses com técnicas robustas para o processamento da prova. Para tanto, extensiva revisão de literatura foi realizada (Capítulo I - Artigo I), comprovando que, apesar de inúmeras pesquisas acerca dos componentes presentes nas impressões digitais, não há, até a presente data, um protocolo analítico unificado de amplo uso para processamento dessa amostra.

A dificuldade de se estabelecer um protocolo unificado dá-se pela complexidade da amostra: pouco material para coleta, o que dificulta a busca por certos analitos, exigindo técnicas mais sensíveis. Mas, o que o torna a impressão digital uma matriz desafiadora é a variabilidade da amostra, seja ela coletada de um mesmo indivíduo ou de indivíduos diferentes. Visto que, as rotinas, os hábitos e as condições de vida são diversas. Seja pelas variações que atuam na amostra previa ou posterior à coleta como a superfície de deposição, as condições ambientais e a passagem do tempo sobre a mesma, até ela ser processada pelos papiloscopistas.

Na duas últimas décadas, diversos grupos de pesquisa têm se preocupado em analisar as impressões digitais como amostra biológica e não, apenas, como fonte de comparação para fins de identificação (FRANCESE, et al. 2020). Entre a seleção de métodos (Artigo I), fez-se uma divisão, de acordo com as classes das técnicas usadas para análise de impressões digitais, em: espectrometria de massas, espectroscopia e outros métodos. A espectrometria de massas possui maior volume de trabalhos e se destaca como possibilidade de uso individual com diferentes fontes de ionização, por exemplo: a dessorção/ionização (DI), o impacto eletrônico (EI) e a ionização química (CI); ou com a possibilidade de uso com outros métodos, como associados como detectores na cromatografia gasosa e líquida. As pesquisas com DI são as principais e estão presentes em estudos de degradação de impressões digitais, estudos de perfil químico, uso de nanopartículas como reveladores de impressões latentes e busca de novas matrizes para aplicação nas amostras. A dessorção/ionização é uma fonte mais branda, chamando atenção para análise de impressões digitais. De modo geral, o preparo de amostra para uso dessas técnicas é pequeno; no entanto, a etapa de otimização analítica e entendimento dos resultados é extremamente complexa.

Os estudos de MALDI MS e MALDI MSI são os mais utilizados e fornecem a

possibilidade de relacionar a informação visual, dada pelo desenho da impressão digital, com a informação química, seja nos espectros de massas ou pela seleção de íons para formação o imageamento. A técnica está estabelecida e a principal análise de componentes écrinos, sebáceos e exógenos (lubrificantes, drogas, explosivos, resíduos alimentares, dermocosméticos, corantes e afins) (GROENEVELD, et al. 2015; FRANCESE, et al. 2013; BRADSHAW, et al. 2012). Os estudos de estimativa temporal de impressões digitais são muito explorados dada a importância do tempo para as Ciências Forenses. De acordo com o delineamento do estudo de MALDI, as amostras são acompanhadas por um período para se verificar a degradação dos componentes presentes, sejam eles endógenos ou exógenos, e, nas condições estabelecidas do estudo, sugerir uma estimativa de idade das amostras.

Os métodos espectroscópicos ocupam o segundo lugar na quantidade de métodos desenvolvidos e envolve principalmente a aplicação de técnicas na região do espectro de Infravermelho (próximo ou médio), Ultravioleta/Visível (UV/Vis) e método de Raman. O preparo de amostra é ínfimo, possibilitando análise direta da superfície em que a impressão digital foi coletada. Porém, o espalhamento do laser que incide na amostra e na superfície onde a mesma está, é um dificultador da otimização da técnica. Isso ocorre porque a impressão digital é uma amostra não contínua, com espaços que compreendem em cristas – onde há o acúmulo de material – e vales, depressões que normalmente não há deposição de material. A superfície de deposição da impressão digital também vai influenciar na qualidade do resultado, pois certos materiais aumentam o espalhamento do feixe de laser, o que pode resultar num espectro com elevado sinal-ruído. O imageamento químico também pode ser realizado pela técnica de espectroscopia e será feito a partir dos sinais resultantes dos grupos funcionais presentes na amostra. A espectroscopia vibracional no Infravermelho é muito usada para análise de perfil químico de impressões digitais, degradação dos componentes ao longo do tempo e diferenciação de idade de doadores por conta das classes de componentes identificados nas amostras. Uma característica desses estudos é a necessidade de discriminação das amostras, o que pode ser feito com ferramentas de análise estatística multivariada (AMD).

Quando a ferramenta de AMD relaciona resultados químicos com uso de técnicas estatísticas e computacionais é denominada Quimiometria. Para as Ciências Forenses, a Quimiometria auxilia na visualização de padrões entre as amostras e faz

uma seleção de variáveis que auxilia na interpretação dos resultados. Para estudos de estimativa temporal de impressões digitais, a quimiometria ajuda a entender a diminuição da intensidade e/ou a formação de novos sinais nos espectros das amostras; separa as amostras por tempo de deposição e ainda observa comportamento de *outliers*, amostras anômalas, dentro de um conjunto amostral.

Os outros métodos selecionados no estudo de revisão de técnicas englobam o uso de nanopartículas e imunoenaios que oferecem um novo caminho para o processamento de impressões digitais de modo a aprimorar os já empregados. Por exemplo: o desenvolvimento de reveladores de baixo custo, menos tóxicos para os profissionais e para o ambiente e que possam ser empregados posteriormente para um método analítico, como servir de matriz para aplicação de MALDI MS.

Como o desenvolvimento de métodos instrumentais para análise temporal de impressões digitais é o principal objetivo dessa tese, fez-se uma proposta de classificação dos tipos de componentes presentes nessas amostras baseado no tipo de estudo de tempo que é empregado (Capítulo II - Manuscrito I).

Os componentes que estão presentes nas impressões digitais podem ser intrínsecos à amostra, relacionados aos componentes endógenos secretados pela pele ou de contaminação por contato em diferentes partes do corpo. Ou extrínsecos, relacionados ao toque e contaminação externos, de fontes variadas. Também é possível separar os componentes em endógenos, quando provenientes de secreção direta do corpo, ou exógenos quando não tem essa origem. Muitas vezes, devido às fontes de contaminação, fica difícil interpretar se, por exemplo, alguns ácidos graxos são de uma contaminação por dermocosméticos, por resíduos alimentares ou se foram secretados pelo organismo do indivíduo. Dadas as variáveis previamente mencionadas, é quase remota a possibilidade de um componente presente na impressão digital se manter inerte após a deposição. À medida que o tempo passa, alguns componentes degradam rapidamente e desaparecem (água), outros vão sendo transformados por reações químicas, podendo ser detectados ao longo do tempo, chegando ou não há uma estabilidade. Assim, surgiu a divisão entre os estudos de degradação, denominados de TAA, com finalidade de acompanhar a evolução temporal e estimar a idade da impressão digital. E os estudos de preservação, TPA, em que a impressão digital pode ser detectada e estar passível de identificação, sem se saber ao certo quanto tempo atuou na transformação da amostra. Detalhe: não

possível controlar quais componentes vão estar presentes na amostra para determinar uma classificação. Mas, de acordo com resultado o analítico, pode-se estimar se a impressão está, ou não, na fase estável.

Componentes como esqualeno, colesterol, ácidos graxos e glicerídeos possuem uma cinética de degradação que pode ser acompanhada na formação de intermediários químicos e que, nas condições do estudo, podem monitorar o tempo desde a deposição da amostra. A água e os componentes de baixo peso molecular estão majoritariamente presentes no suor écrino, e o rápido decaimento instantes após a deposição de impressões digitais por conta da volatilização (mediada principalmente pela temperatura) fazem desses componentes marcadores ruins para estimar a idade de impressão digital. No entanto, a ausência de água pode indicar próximos estágios de degradação das amostras (KEISAR, et al, 2019; KENT, et al, 2016). Proteínas e aminoácidos sofrem com as condições termolábeis, mas alguns estudos sugerem que em altas temperaturas (para simular explosões e incêndios), a pirólise de determinados aminoácidos forme componentes estáveis para detecção depois de certo tempo, enquadrando-se na classificação de TPA. A exemplo, tem-se o ácido aspártico, que decomposto, forma maleimida e 2,5 – furandiona (RICHMOND-AILOR, et al, 2007).

Para fins de datação, os componentes sebáceos são o foco dos estudos e suas transformações são acompanhadas por períodos que variam de horas há meses em diferentes superfícies. Contudo, fica evidente a dificuldade de precisar a idade de uma impressão digital em condições que variam a cada amostra e a todo instante, tornando este tipo de estudo quase irreal. A linha da pesquisa sugere que um método seja testado com poucas amostras (estudo piloto) e depois seja extrapolado para um número maior de amostras para se encontrar um padrão amostral de comportamento de degradação de impressões digitais numa população. Entretanto, ainda que seja necessário um número de amostras considerável para a reprodutibilidade do método, na prática, sugere-se a análise de um perfil individual da impressão digital questionada para se construir a estimativa de idade da amostra, caso a caso (FRICK, et al, 2021).

Os estudos de revisão auxiliaram a triagem de métodos e quais componentes podem ser buscados para estimativas de datação de impressões digitais. Com isso, desenvolveram-se dois métodos: o de espectroscopia no Infravermelho (Capítulo III - Artigo II) associado à quimiometria e o de espectrometria de massas com fonte de

MALDI com formação de imagens químicas (Capítulo IV - Manuscrito II).

O método de μ -FTIR fez monitoramento de amostras de impressões digitais por período de uma semana, não exigiu preparo de amostra e não gerou resíduos prévios ou posteriores às análises. As modificações encontradas nas amostras corroboram com os achados em literatura de sinais de estiramentos C – H, C = O, condizentes para amostras ricas em material sebáceo (JOHNSTON, et al, 2018; GIROD, et al, 20156. A quimiometria permitiu tendência de separação das amostras por tempo e fez a separação de amostras por doador, mesmo todos sendo mesmo sexo. A limitação da técnica foi o suporte de deposição das amostras, pois o feixe de laser não permitiu análises em superfícies de espalhamento difuso. A associação do método de infravermelho com a quimiometria é uma forma de otimizar e economizar recursos analíticos. Ainda que sejam necessários estudos subsequentes, para utilização em um número maior de superfícies, a operação do equipamento é relativamente simples, podendo ser empregado em diferentes órgãos de perícia, mediante treinamento. O uso da quimiometria pode ser feito com softwares de uso livre e exige preparo para uso e interpretação, mas que produzem um resultado visual que proporciona um entendimento mais direto dos resultados.

O desenvolvimento do método de MALDI MS / MSI fez o monitoramento de impressões digitais num período de cinquenta dias. Não foi necessário preparo de amostra e os resíduos gerados foram os papéis com as amostras impregnadas com a matriz CHCA, descartadas seguindo protocolo da UFES (UFES, 2012), local no qual e o estudo foi realizado.

A seleção de sinais nos espectros de massas foi trabalhosa e complexa. A maioria dos sinais atribuídos foi de compostos exógenos, mas esse fator não limita o mérito do trabalho, pois foi possível fazer o acompanhamento temporal das amostras e, principalmente, realizar o imageamento químico a partir dos íons mais abundantes. Como um dos objetivos da formação de imagens químicas para análise de impressões digitais é a possibilidade de visualizar as cristas da impressão digital e relacionar o desenho com a informação química e posterior autoria por comparação de impressão digital padrão, pode-se dizer que, ao observar a figura 10, o mesmo foi atingido.

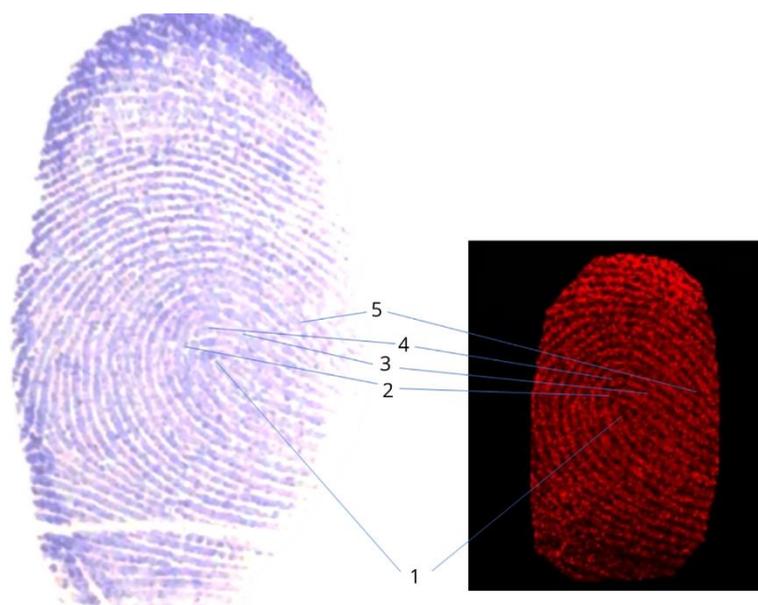


Figura 10. Confronto papiloscópico entre impressão digital coletada em tinta (à esquerda – padrão) e a impressão digital proveniente de imageamento químico por MALDI MSI (à direita – questionada).

Ainda que não haja unanimidade nos estudos e na escolha de métodos instrumentais, todos os trabalhos convergem para um interesse comum: o de estabelecer mais um recurso robusto na produção da prova pericial. Os estudos de estimativa temporal de impressões digitais não têm a finalidade de dizer precisamente o momento de deposição de uma impressão digital num local de crime, mas sim a de estabelecer a possibilidade de presença de determinado indivíduo num local de crime em determinado momento na linha do tempo de investigação e, de repente, a ainda ter componentes químicos que liguem o suspeito à ocorrência do fato.

Assim, os métodos analíticos propostos inovam ao considerar as impressões digitais como matrizes biológicas fornecedoras de informações relevantes para inteligência forense. As informações reunidas nesse trabalho introduzem o interesse científico pelos estudos de estimativa temporal de impressões digitais como alicerce nas investigações, instigando a proposição de novos procedimentos na perícia brasileira.

9. CONCLUSÕES

Esta Tese elaborou duas metodologias capazes de auxiliar a transposição das impressões digitais de provas físicas para fontes de inteligência química com possibilidade de associação à estimativa temporal desta evidência. A pesquisa foi fundamentada em duas revisões bibliográficas, a primeira, já publicada, sobre os métodos instrumentais para análise de impressões digitais e a segunda, em fase de publicação, sobre os principais componentes que respondem pelo envelhecimento das impressões digitais.

A seleção analítica escolhida para o desenvolvimento de métodos instrumentais baseou-se nos resultados de revisão bibliográfica e foram escolhidos levando em conta: (i.) os equipamentos viáveis de serem encontrados nos institutos de perícia do Brasil e/ou que estivessem disponíveis à serviço desses órgãos; (ii.) pouco ou nenhum preparo de amostra, para facilitar a adaptação aos casos reais; (iii.) implementação de treinamento de recursos humanos para uso; (iv.) custos de elaboração e manutenção e (v.) pouca geração de resíduos.

O método de μ -FTIR (Artigo II) associado à ferramenta quimiométrica de LDA foi de baixo custo (não levando em conta a aquisição do equipamento), de geração nula de resíduos e de relativa facilidade na aquisição dos dados espectrais; no entanto, exigiu interpretação apurada das bandas na região de interpretação do espectro (região de identidade química) e, empenho nas análises multivariadas para seleção das ferramentas que levaram a diferenciação das amostras. Mesmo com o monitoramento de apenas uma semana em amostras de doadores do mesmo sexo, houve a tendência de separação temporal e a diferenciação de doadores. A técnica de MALDI MSI desenvolvida (Manuscrito II) não exigiu preparo de amostra, apenas a pulverização da matriz CHCA antes das análises. O método foi de fácil execução, mas exigiu muito conhecimento na aquisição de imagens químicas e na interpretação dos espectros de análise. O método possibilitou o monitoramento de amostras de até cinquenta dias tanto nos espectros e, principalmente, pela formação de imagens digitais com as cristas fricção visíveis para confronto papiloscópico.

Os resultados adquiridos deste trabalho contribuirão para adaptação de protocolos para realidade pericial, sendo necessário, ainda, aumentar o número de amostras e extrapolar o método para superfícies de deposição condizentes com casos reais.

As impressões digitais são a evidência forense mais presentes em locais de crime e a responsáveis pela identificação inequívoca dos indivíduos há mais de um século. Assim, essa Tese demonstrou relevância científica ao abordar o tema e ofereceu o desenvolvimento de métodos analíticos para a melhoria dos procedimentos periciais. Este trabalho contribui para o aprimoramento da Papiloscopia, apresentando possibilidades analíticas passíveis de serem adaptadas para rotina forense; eleva os resíduos de impressão digital a um patamar de vestígio bioquímico, fornecendo mais informações que podem servir de alicerce em investigações e oferece qualificação de recursos humanos, demonstrando aplicação prática da ciência para elucidação de crimes.

10. REFERÊNCIAS

ANTOINE, K.M.; MORTAZAVI, S.; MILLER, A.D.; MILLER, L.D. Chemical differences are observed in children's versus adults' latent fingerprints as a function of time. *J Forensic Sci* 2010;55(2):513–8.

ARAÚJO, N. et al. LDI and MALDI-FT-ICR imaging MS in: Cannabis leaves: Optimization and study of spatial distribution of cannabinoids. *Analytical Methods* 11(13) (2019)

ARCHER N.E.; CHARLES Y.; ELLIOT J.A.; JICKELLS S. *Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface. Forensic Science International* 154:224-239, 2005.

BALL, P. *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature*; Oxford University Press: New York, 1999.

BALLABIO, D. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2015, 149 (Part B), pp 1–9

BARROS, R. M.; FARIA, B. E. F; KUCKELHAUS, S. A. Morphometry of latent palmprints as a function of time. *Sci Justice* 2013;53(4):402–8.

BECUÉ A. Emerging Field in Fingermark (meta)Detection – a Critical Review. *Anal Methods* 2016 Dec; 8 (45): 7975 – 8110. doi 10.1039/C6AY02496C.

BELDA J. R. W.; CHIACCHIO, N. D.; CRIADO, P. R. *Tratado De Dermatologia*, 2 Edição, 2014 ISBD: 9788538805380 2

BHARGAVA, R.; PERLMAN, R.S.; FERNANDEZ, D.C.; LEVIN, I.W.; BARTICK, E.G. Noninvasive detection of superimposed latent fingerprints and inter-ridge trace evidence by infrared spectroscopic imaging. *Anal Bioanal Chem* 2009;394(8):2069–75.

BRADSHAW, R.; RAO, W.; WOLSTENHOLME, R.; CLENCH, M.R.; BLEAY, S.; FRANCESE, S. Separation of overlapping fingermarks by matrix assisted laser desorption ionisation mass spectrometry imaging. *Forensic Sci Int.* 2012 Oct 10;222(1-3):318-26.

BRASIL. DECRETO Nº 10.977 de 23 de fevereiro de 2022. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2022/Decreto/D10977.htm#:~:text=Art.%201%C2%BA%20A%20Carteira%20de%20Identifica%C3%A7%C3%A3o%20do%20Cidad%C3%A3o%20%2D%20CE

FIC. Acesso em 25 de fevereiro de 2022

BRERETON, R.G. A short history of chemometrics: A personal view. *Journal of Chemometrics*, 2014.28 (10), 749-760.

BRITO, J. B.G. ; BUCCO, G. B. ; JOHN, D. K. ; FERRÃO, M. F. ; ORTIZ, R. S. ;MARIOTTI, K. C. ; ANZANELLO, M. J. . Wavenumber selection based on Singular Value Decomposition for sample classification. *Forensic Science International*, v. 309, p. 110191, 2020.

CADD S., ISLAM M., MANSON P. AND BLEAY S. *Fingerprint composition and aging: A literature review. Science & Justice 55(4):219-238, 2015.*

CADD, S.; BLEAY, S.; SEARS, V. Evaluation of the solvent black 3 fingermark enhancement reagent: part 2 — investigation of the optimum formulation and application parameters, *Sci. Justice 53 (2) (2013) 131–143.*

CASALE, M., MALEGORI, C., OLIVERI, P., LIBERTO, E., RUBIOLO, P., BICCHI, C., CORDERO, C. Chapter 10: Chemometrics: Basic principles and applications (2020) *Food Chemistry, Function and Analysis*, 2020, (17), 403-451.

CAST - The Home Office Centre for Applied Science and Technology. The 'Fingermark Visualisation Manual' in January 2014. This guidance replaces the widely used 'Manual of Fingerprint Development Techniques' 2nd Edition.

CHAMPOD, C.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004. 183.

CHEN, T.; SCHULTZ, Z.D.; LEVIN, I.W. Infrared spectroscopic imaging of latent fingerprints and associated forensic evidence. *Analyst 2009;134 (9):1902–4.*

CLEMENTS, W. W. *Study of Latent fingerprints: A Science*. C.C. Thomas, 1987. 136p. (ISBN 0398052905, 9780398052904)

CONSONNI, V.; BACCOLO, G.; GOSETTI, F.; TODESCHINI, R.; BALLABIO, D. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2021, 213

CROXTON, R. S.; BARON, M. G.; BUTLER, D.; KENT, T.; SEARS, V. G. Development of a GC-MS Method for the Simultaneous Analysis of Latent Fingerprint Components. *J. of Forensic Sciences*. 51(6), 1329-1333, 2006.

De ALCARAZ-FOSSOUL J.; MESTRES, P. C.; BARROT, F.C.; MCGARR, L.; BRANDELLI, D.; STOW, K. Latent fingermark aging patterns (part I):

minutiae count as one indicator of degradation. *J Forensic Sci* 2016;61 (2):322–333 a.
DE ALCARAZ-FOSSOUL J., BARROT FEIXAT C., C. ZAPICO S., MCGARR L., CARRERAS-MARIN C., TASKER J. AND GENÉ BADIA M. Latent Fingerprint Aging Patterns (Part IV): Ridge Width as One Indicator of Degradation. Journal of Forensic Sciences 64(4):1057-1066, 2019.

DE ALCARAZ-FOSSOUL J.; BARROT, F. C.; TASKER, J.; MCGARR, L.; STOW, K.; CARRERAS-MARIN, C.; TURBANY, O. J.; GENÉ, B. M. Latent Fingerprint Aging Patterns (Part II): Color Contrast Between Ridges and Furrows as One Indicator of Degradation. *J Forensic Sci.* 2016 Jul;61(4):947-58 b.

DE ALCARAZ-FOSSOUL J.; BARROT, F.C.; CARRERAS-MARIN, C.; TASKER, J.; ZAPICO, S.C.; GENÉ, B.M. Latent Fingerprint Aging Patterns (Part III): Discontinuity Index as One Indicator of Degradation. *J Forensic Sci.* 2017

DE PAOLI G., LEWIS SR. S.A., SCHUETTE E.L., LEWIS L.A., CONNATSER R.M. AND FARKAS T. Photo- and Thermal-Degradation Studies of Select Eccrine Fingerprint Constituents. Journal of Forensic Sciences 55(4):962-969, 2010.

DORAKUMBURA B.N., BUSETTI F. AND LEWIS S.W. Analysis of squalene and its transformation by products in latent fingerprints by ultrahigh-performance liquid chromatography-high resolution accurate mass Orbitrap™ mass spectrometry. Forensic Chemistry 17:100193, 2020.

DORAKUMBURA B.N., BUSETTI F. AND LEWIS S.W. Investigations into sampling approaches for chemical analysis of latent fingerprint residue. Forensic Chemistry 14:100166, 2019.

DORAKUMBURA, B.N.; BECKER, T.; LEWIS, S.W. Nanomechanical mapping of latent fingerprints: A preliminary investigation into the changes in surface interactions and topography over time. *Forensic Sci Int.* 2016 Oct;267:16-24.

DRAPEL, V.; BECUÉ, A.; CHAMPOD, C.; PIERRE, M. Identification of promising antigenic components in latent fingerprint residues. *Forensic Science International* 184 (2009) 47–53.

FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*. 1. ed. Editora da Unicamp: Campinas, 2015.

FIGINI, A. R. L. *Datilosopia e Revelação de Impressões digitais*. Millenium Editora,

2012.

FRANCESE, S. (editor). *Emerging Technologies for the Analysis of Forensic Traces*. Springer. 1st ed. 2019, XXII, 275 p. 84

FRANCESE, S.; BRADSHAW, R.; FERGUSON, L. S.; WOLSTENHOLME, R.; CLENCH, M. R.; Bleay, S. Beyond the ridge pattern: multi-informative analysis of latent fingerprints by MALDI mass spectrometry. *Analyst* 2013;138 (15):4215–28.

FRANCESE, S.; BRADSHAW, R.; FLINDERS, B.; MITCHELL, C.; BLEAY, S.; CICERO, L.; CLENCH, M. R. *Curcumin: A Multipurpose Matrix for MALDI Mass Spectrometry Imaging Applications* *Anal. Chem.* 2013, 85, 10, 5240–5248. 2013

FRICK A.A. e WEYERMANN C. *An untargeted lipidomic approach for qualitative determination of latent fingerprint glycerides using UPLC-IMS-QToF-MSE*. *Analyst* 144(11):3590-3600, 2019.

FRICK A.A., CHIDLOW G., GOODPASTER J.V., LEWIS S.W. AND VAN BRONSWIJK W. *Monitoring compositional changes of the lipid fraction of fingerprint residues deposited on paper during storage*. *Forensic Chemistry* 2:29-36, 2016.

FRICK A.A., FRITZ P. AND LEWIS S.W. *Chemistry of Print Residue*. In: Siegel J.A., Saukko P.J. and Houck M.M. (Eds), *Encyclopedia of Forensic Sciences (Second Edition)*. Academic Press, Waltham, 2013, pp. 92-97.

FRICK A.A., KUMMER N., MORALEDA A. AND C. W. *Changes in latent fingerprint glyceride composition as a function of sample age using UPLC-IMS-QToF-MSE*. *In preparation*, 2020.

FRITZ, P.; VAN BRONSWIJK, W.; LEPKOVA, K.; LEWIS, S.W.; LIM, K.F.; MARTIN, D.E. *Infrared microscopy studies of the chemical composition of latent fingerprint residues*. *Microchem J* 2013;111:40–6.

GIROD A., RAMOTOWSKI R., LAMBRECHTS S., MISRIELAL P., AALDERS M. AND WEYERMANN C. *Fingerprint age determinations: Legal considerations, review of the literature and practical propositions*. *Forensic Science International* 262:212-226, 2016.

GIROD, C. WEYERMANN, *Lipid composition of fingerprint residue and donor classification using GC/MS*, *Forensic Sci. Int.* 238 (2014) 68–82.

GIROD, R. RAMOTOWSKI, C. WEYERMANN, *Composition of fingerprint residue: a qualitative and quantitative review*, *Forensic Sci. Int.* 223 (1) (2012) 10–24.

GORZIZA, R. P.; CARVALHO, C. M. B. ; GONZÁLEZ, M. ; LEAL, L. B. ; KORNDÖRFER, T. ; ORTIZ, R. S. ; TREJOS, T. ; LIMBERGER, R. P. . Blue and Black Ballpoint Pen Inks: a Systematic Review for Ink Characterization and Dating Analysis. *Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics*, v. 8, p. 113-138, 2019.

GROENEVELD, G., DE PUIT, M., BLEAY, S. *et al.* Detection and mapping of illicit drugs and their metabolites in fingermarks by MALDI MS and compatibility with forensic techniques. *Sci Rep* 5, 11716 (2015).

HAUPT, R. L., *Practical Genetic Algorithms*. John Wiley & Sons, Inc, 2004.

HAZARIKA, P. ; RUSSELL, D.A. *Advances in Fingerprint Analysis*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012 1, 3524 – 3531

HINNERS, P., O'NEILL, K.C. & LEE, Y.J. Revealing Individual Lifestyles through Mass Spectrometry Imaging of Chemical Compounds in Fingerprints. *Sci Rep* 8, 5149 (2018).

HIRSCH, W. Biological Aspects of Finger Prints, Palms, and Soles. Fingerprint and Ident. Mag. 1964, 3–17.

HOFFMANN, E. *et alii.* *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3 ed. John Wiley & Sons Inc, London, 2007.

HOLDER, E.H.; ROBINSON, C.; LAUB, J. *The Fingerprint Sourcebook*. National Institute of Justice: Washington, 2011.

HOSSAIN, M.; LIMBACH, P. A. *Electrospray and MALDI Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, Practicalities, and Biological Applications*. Chapter 7 A Comparison of MALDI Matrices. Second Edition, 2010. doi: 10.1002/9780470588901.ch7.

IFRG – International Fingerprint Research Group. Guidelines for the Assessment of Fingerprint Detection Techniques. *Journal of Forensic Identification* 64 (2), 2014 174 – 200.

JASKOLLA, T. W.; LEHMANN, W. D.; & KARAS, M. (2008). 4-Chloro-alpha-cyanocinnamic acid is an advanced, rationally designed MALDI matrix. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(34), 12200–

12205. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803056105>

JELLY, R; PATTON, E. L.; LENNARD, C.; LEWIS, S.W.; LIM, K.F. The detection of latent fingerprints on porous surfaces using amino acid sensitive reagents: a review. *Anal Chim Acta*. 2009 Oct 12;652(1-2):128-42.

JOHNSTON, A.; ROGERS, K. A study of the intermolecular interactions of lipid components from analogue fingerprint residues. *Science & Justice* 58 (2018) 121–127.

KAMATA, T. et al, Time-Course Mass Spectrometry Imaging for Depicting Drug Incorporation into Hair Anal. *Chem*. 2015, 87, 11, 5476–5481

KAPLAN-SANDQUIST K.; LEBEAU, M.A.; MILLER. M.L. Chemical analysis of pharmaceuticals and explosives in fingerprints using matrix-assisted laser desorption ionization/time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Sci Int*. 2014 Feb;235:68-77.

KEISAR O., COHEN Y., FINKELSTEIN Y., KOSTIRYA N., BEN-DAVID R., DANON A., PORAT Z.E. AND ALMOG J. Measuring the water content in freshly-deposited fingerprints. *Forensic Science International* 294:204-210, 2019.

KENT, T. Water content of latent fingerprints – Dispelling the myth. *For Sci Int* 266:134-138(2016)

KENT, T. Standardizing Protocols for Fingerprint Reagent Testing. *Journal of Forensic Identification*; Vol. 60, Ed. 3, (2010): 371-37.

KOBUS, H. J.; KIRKBRIDE, K. P.; RAYMOND, M. A. Identification: Fingerprints a Key Parameter – Detection, Identification and Interpretation. *Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine (Second Edition)*. 2016, Pages 65-73.

KUMAR, R.; HARMA, V. Chemometrics in forensic science. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Volume 105, August 2018, Pages 191-201.

LAUZON, N.; CHAURAND, P. Detection of exogenous substances in latent fingerprints by silver-assisted LDI imaging MS: perspectives in forensic sciences. *Analyst*, 2018,**143**, 3586-3594

MALI, N.; MANISHA KARPE, M.; KADAM, V. A review on biological matrices and analytical methods used for determination of drug of abuse *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 01 (06); 2011: 58-65

MARIOTTI, K. C.. Perícia Papiloscópica: Métodos Espectrométricos e

Espectroscópicos Aplicados à Análise Química de Impressões Digitais. Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics, v. 9, p. 210-228, 2020.

MCDONNELL, L.A.; HEEREN, R.M. Imaging mass spectrometry. Mass Spectrom. (2007). Rev., 26: 606-643.

MERKEL, R.; DITTMANN, J.; VIELHAUER, C. Approximation of a mathematical aging function for latent fingerprint traces based on first experiments using a chromatic white light (CWL) sensor and the binary pixel aging feature, Communications and Multimedia Security, Springer, Berlin Heidelberg, 2011. 59–71 a.

MERKEL, R.; GRUHN, S.; DITTMANN, J.; VIELHAUER, C.; BRAUTIGAM, A. On

MORAIS, C.L.M., LIMA, K.M.G., SINGH, M., MARTIN, F.L. Tutorial: multivariate classification for vibrational spectroscopy in biological samples. Nature Protocols, 2020. 15 (7), 2143-2162.

MOU, Y.; RABALAIS, J.W. Detection and identification of explosive particles in fingerprints using attenuated total reflection-fourier transform infrared spectromicroscopy. J Forensic Sci 2009;54(4):1902–4.

non-invasive 2D and 3D Chromatic White Light image sensors for age determination of latent fingerprints, Forensic Sci. Int. 222 (1–3) (2012) 52–70 b.

OONK S., SCHUURMANS T., PABST M., DE SMET L.C.P.M. AND DE PUIT M. Proteomics as a new tool to study fingermark ageing in forensics. Scientific Reports 8(1):16425, 2018.

PFRS. Estatísticas anuais do Grupo de Identificação da /superintendência Regional da Polícia Federal. Porto Alegre, 2019.

RAMOTOWSKI, R. S. Composition of Latent Print Residue. Advances in Fingerprint Technology. CRC Press. 2nd Ed. 2001.

Richmond-Aylor A, Bell S, Callery P et al (2007) Thermal degradation analysis of amino acids in fingerprint residue by pyrolysis GC-MS to develop new latent fingerprint developing reagents. J For Sci 52(2):380-382

ROMÃO, W. *Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense*. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SAUZIER, G.; VAN BRONSWIJK, W.; LEWIS, S. W. Chemometrics in forensic science: approaches and applications *Analyst*, 2021,146, 2415-2448

SEARS, V.; BLEAY, S.; BANDEY, H.; BOWMAN, V. A methodology for finger mark research, *Sci. Justice* 52 (3) (2012) 145–160

SILVERSTEIN, R. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. JohnWiley & Sons; 8ª Ed. 2005. 464 p.

SONG, X.Z., TANG, G., ZHANG, L.D., XIONG, Y.M., MIN, S.G. Research Advance of Variable Selection Algorithms in Near Infrared Spectroscopy Analysis Disponível em http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotál-GUAN201704012.htm Acesso em 10 de setembro de 2020.

UFES. Protocolo de descarte de resíduos químicos. 2012. Disponível em: https://quimica.vitoria.ufes.br/sites/quimica.vitoria.ufes.br/files/field/anexo/qui09704-tratamento_de_residuos_e_meio_ambiente.pdf. Acesso em 13 de janeiro de 2022.

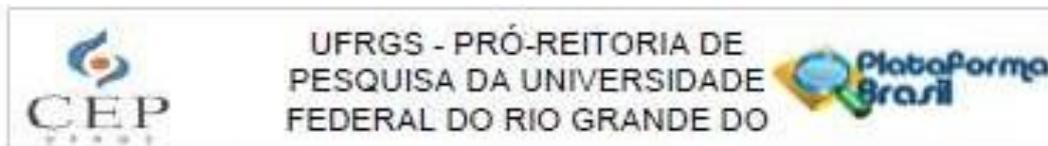
WERTHEIM, K.; MACEO, A. The Critical Stage of Friction Ridge Pattern Formation. *J. Forensic Ident.* 2002, 52 (1), 35–85.

WEYERMANN, C. E GIROD-FRAIS, A. Estimating the Age of Fingermarks: Relevance, Potential Approaches, and Perspectives n book: *Technologies for Fingermark Age Estimations: A Step Forward* (pp.59-83) 2021

WEYERMANN, C.; RIBAU, O. Situating forensic traces in time, *Sci. Justice* 52 (2) (2012) 68–75.

WEYERMANN, C.; ROUX, C.; CHAMPOD, C. Initial results on the composition of fingerprints and its evolution as a function of time by GC/MS analysis. *J Forensic Sci* 2011;56(1):102–8.

ANEXO 1 – Parecer de aprovação no Comitê de Ética em Pesquisa



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: ANÁLISE DO PERFIL DE DEGRADAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS PRÉ E PÓS-REVELAÇÃO: UMA ESTIMATIVA TEMPORAL DA EVIDÊNCIA FORENSE

Pesquisador: Renata Pereira Limberger

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 06198919.9.0000.5347

Instituição Proponente: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Patrocinador Principal: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 3.198.582

Apresentação do Projeto:

Trata-se do projeto de pesquisa que tem como pesquisador responsável Renata Pereira Limberger, intitulado "ANÁLISE DO PERFIL DE DEGRADAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS PRÉ E PÓS-REVELAÇÃO: UMA ESTIMATIVA TEMPORAL DA EVIDÊNCIA FORENSE" a ser executado de 03/2019 a 02/2022 e que pretende "desenvolver um modelo para análise do perfil de degradação de impressões digitais pré e pós-revelação a fim de estivar a datação da evidência forense."

Foi apresentada uma fundamentação teórica bem estruturada, considerando aspectos relativos coleta de impressões digitais e métodos de análise.

Objetivo da Pesquisa:

Como objetivo geral os pesquisadores informam "desenvolver um modelo para análise do perfil de degradação de impressões digitais pré e pós-revelação a fim de estivar a datação da evidência forense."

Como objetivos específicos:

- Avaliar a influência de fatores ambientais (temperatura, umidade e iluminação) em dois tipos suportes diferentes - vidro e papel - no perfil de envelhecimento de impressões digitais;

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - Sala 317 do Prédio Anexo 1 da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fátima CEP: 90.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3306-3738 Fax: (51)3306-4085 E-mail: etica@propesq.ufrgs.br



Continuação do Parecer: 3.196.592

Em relação aos voluntários serem exclusivamente do sexo masculino, os pesquisadores informam que a literatura aponta diferenças entre perfis de materiais secretados entre homens, mulheres e crianças. No entanto, esta pesquisa é uma proposta inicial que visa ser ampliada em futuros estudos. Desse modo, considerando a realidade estatística do Brasil em que apenas 5% da população carcerária do país é composta por mulheres e que, em nível mundial, 95% dos crimes hediondos são cometidos por homens, faremos a coleta apenas de voluntários homens maiores de idade. (PENDÊNCIA ATENDIDA)

De que forma os voluntários serão contatados? Haverá divulgação através de cartaz (se sim, incluir)? No retorno de pendência, informam que serão selecionados por sua afiliação com instituições parceiras, leia-se Labtóxico (UFRGS) e Grupo de Identificação da Polícia Federal do Rio Grande do Sul (GID/RS). Assim, não haverá divulgação por meio de cartazes, e-mails e redes sociais. (PENDÊNCIA ATENDIDA)

Ainda "para obter amostras o mais próximo da realidade possível, os doadores serão orientados a não lavar as mãos e a não utilizar cosméticos 30 minutos antes do processamento da coleta, bem como não ter friccionado, propositalmente, as mãos pela região da face, rica em produtos sebáceos. Antes da deposição, será solicitado aos doadores que esfreguem suas mãos uma contra outra, a fim de obter resíduo o mais uniforme possível através dos dedos."

A partir da coleta, todas as etapas serão laboratoriais:

- Revelação das Impressões Coletadas;
- Avaliações Morfométricas;
- Avaliação Espectroscópica no Infravermelho;
- Avaliação Cromatográfica;

Os procedimentos anteriormente citados serão realizados nos laboratórios do Grupo de Identificação da Superintendência Regional de Polícia Federal no Rio Grande do Sul (GID/RS) e no Setor Técnico-Científico da Superintendência Regional de Polícia Federal no Rio Grande do Sul (SETEC/RS) e LABTOXICO/UFRGS. Os Termos de Concordância em participar do projeto foram incluídos. (PENDÊNCIA ATENDIDA)

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - Sala 317 do Prédio Anexo 1 da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fariópolis CEP: 90.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: edica@propeq.ufrgs.br



Continuação do Parecer: 3.196.502

- Avaliar o perfil morfométrico, utilizando câmera fotográfica para captura de imagens e software Photoshop® para tratamento das imagens, de impressões papilares reveladas durante o período de cinco meses;
- Avaliar o perfil morfométrico, utilizando comparador espectral de vídeo (Video Spectral Comparator - VSC 5000 - Foster & Freeman Ltd., UK) e varreduras entre 400 – 1000 nm para captura de imagens de impressões papilares reveladas durante o período de cinco meses;
- Estabelecer metodologia para avaliar o perfil de degradação/envelhecimento de impressões papilares pré e pós-revelação ao longo de cinco meses por meio de TF-IV;
- Estabelecer metodologia para análise do perfil de compostos orgânicos por CG/EM ao longo do período de tempo avaliado;
- Traçar um perfil cinético do padrão de degradação dos vestígios papilares;
- Tratar os dados obtidos empregando estatística multivariada de dados;
- Desenvolver protocolo analítico e implementá-lo na PF/RS;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras reais (obtidas em locais de crime).

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Na nova versão, os pesquisadores informam que "como sempre há possibilidade de riscos, mesmo que mínimos, ressaltamos o constrangimento durante a coleta, disponibilidade de um turno livre para coleta, cansaço (devido ao tempo para coleta de todas as amostras) e possibilidade de desistência da pesquisa." Em caráter educativo, ressalta-se que os riscos referem-se ao participante e não ao projeto. Para próximos projetos, atentar para este ponto. (PENDÊNCIA ATENDIDA)

Como benefícios, os pesquisadores relatam que "ampliar o leque de análise em Ciências Forenses no Brasil e otimizar os protocolos existentes no GID/RS para haver mais aporte científico dos pareceres técnicos provendo maior celeridade das investigações."

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

Segundo os pesquisadores, "o estudo será realizado com múltiplos doadores de uma mesma população. Serão recrutados, aleatoriamente dentro de uma amostra de conveniência, 20 voluntários homens com idades e ocupações variadas (SEARS et al., 2012), dos quais serão coletadas impressões digitais do dedo polegar e do dedo indicador da mão dominante. Para avaliação serão utilizados dois tipos de suporte: papel (poroso) e vidro (não-poroso)."

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - Sala 317 do Prédio Anexo 1 da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fátima CEP: 91.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: etica@propeq.ufrgs.br



Continuação do Parecer 3.196.582

O cronograma apresentado está adequado.

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Foi apresentado projeto de pesquisa, folha de rosto assinada, parecer do Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacéuticas e da Compesq.

Em relação ao TCLE apresentado (PENDÊNCIAS ATENDIDAS):

- foram retirados a parte de dados de identificação do participante do início do documento e adicionar no final, somente sendo necessário espaço para nome e assinatura do participante e do pesquisador;
- foram acrescentados riscos;
- foi retirado campo de assinatura para responsáveis já que não está previsto a participação de menores de 18 anos
- foram adicionados dados de contato do CEP UFRGS bem como dos pesquisadores.

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

O projeto de pesquisa encontra-se em condições de aprovação, de acordo com os aspectos éticos (CNS Resolução 466/12).

Considerações Finais a critério do CEP:

Aprovado.

Este parecer foi elaborado baseado nos documentos abaixo relacionados:

Tipo Documento	Arquivo	Postagem	Autor	Situação
Informações Básicas do Projeto	PB_INFORMAÇÕES_BÁSICAS_DO_PROJETO_1262210.pdf	14/02/2019 21:45:24		Aceito
TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência	termodeconcordanciaIabtoxico.pdf	14/02/2019 21:45:04	Renata Pereira Limberger	Aceito
TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência	termodeconcordanciaGIDRS.pdf	08/02/2019 09:53:39	Renata Pereira Limberger	Aceito

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - Sala 317 do Prédio Anexo 1 da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fátima CEP: 90.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: etica@propeq.ufrgs.br



Continuação do Parecer: 3.196.502

Outros	pendencias.pdf	07/02/2019 20:58:41	Renata Pereira Limberger	Aceito
TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência	tgcle_modificadofev2019.pdf	07/02/2019 20:50:50	Renata Pereira Limberger	Aceito
Projeto Detalhado / Brochura Investigador	ProjetoDOCMarinaGonzalez_aprovadoP PGCF.pdf	07/02/2019 20:50:28	Renata Pereira Limberger	Aceito
Folha de Rosto	fohadierostofinal.pdf	23/01/2019 11:07:13	Renata Pereira Limberger	Aceito
Outros	parecerconsubstanciadiocompesq.pdf	09/01/2019 19:18:40	Renata Pereira Limberger	Aceito
Declaração do Patrocinador	deciaracaofapergs.pdf	09/01/2019 18:53:58	Renata Pereira Limberger	Aceito
Outros	ParecerProjetoAprovado.jpeg	09/01/2019 18:50:26	Renata Pereira Limberger	Aceito

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

PORTO ALEGRE, 14 de Março de 2019

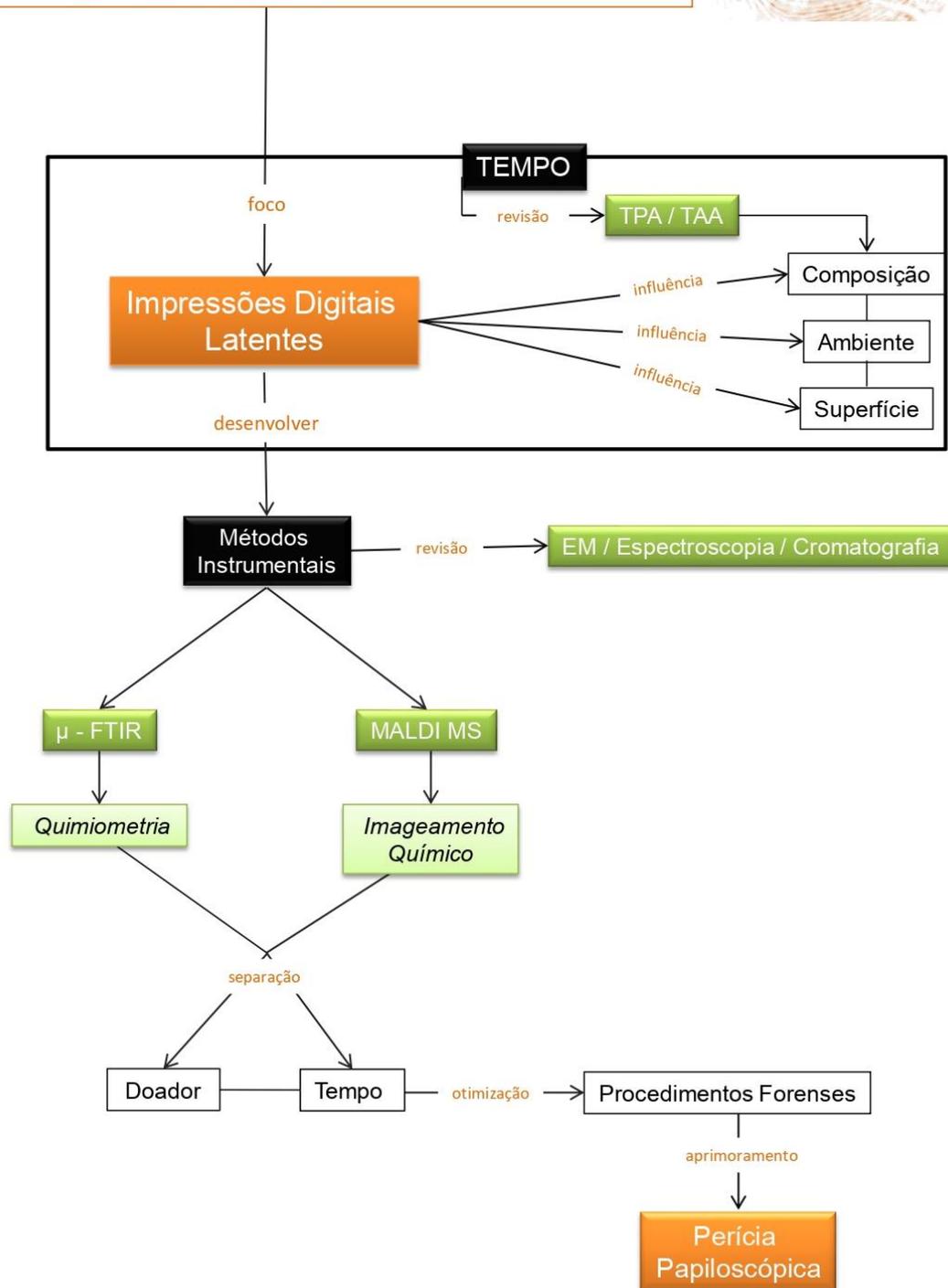
Assinado por:

MARIA DA GRAÇA CORSO DA MOTTA
(Coordenador(a))

Endereço: Av. Paulo Gama, 110 - Sala 317 do Prédio Anexo 1 da Reitoria - Campus Centro
Bairro: Fátima CEP: 90.040-060
UF: RS Município: PORTO ALEGRE
Telefone: (51)3308-3738 Fax: (51)3308-4085 E-mail: etica@propeq.ufrgs.br

ANEXO 2 – Fluxograma da Tese

*Estimativa Temporal de Impressões Digitais Latentes:
Desenvolvimento de Métodos Espectroscópicos com Aplicação
Quimiométrica e de Imageamento Químico por Espectrometria de
Massas para a Rotina Forense*



Marina González é graduada em Toxicologia Analítica (UFCSPA/2014), Especialista em Perícia Criminal e Ciências Forenses (IPOG/2018) e Mestre em Ciências Farmacêuticas (UFRGS/2018). Durante a graduação, foi estagiária na Seção de Revelação de Latentes do Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul, onde teve o primeiro contato com a perícia em impressões digitais e iniciou os estudos mais aprofundados das Ciências Forenses. Atualmente, possui experiência como Perita Judicial em Toxicologia e Papiloscopia. É membro da Sociedade Brasileira de Ciências Forenses e afiliada à Academia Brasileira de Ciências Forenses.

Além das publicações incluídas nesta Tese, foi colaboradora nos artigos relacionados às Ciências Forenses:

1. A systematic review of quantitative analysis of cannabinoids in oral fluid.

Autores: GORZIZA, ROBERTA PETRY ; DUARTE, JONATHALINE APOLLO; GONZÁLEZ, MARINA ; ARROYO'MORA, LUIS E. ; LIMBERGER, RENATA PEREIRA .

Periódico: JOURNAL OF FORENSIC SCIENCES **JCR**, v. 1, p. 1556-4029, 2021.

2. Chemometric Approaches in Questioned Documents. Brazilian Journal of Analytical Chemistry

Autores: GORZIZA, ROBERTA ; GONZÁLEZ, MARINA ; DE CARVALHO, CARINA ; ORTIZ, RAFAEL ; FERRÃO, MARCO ; LIMBERGER, RENATA .

Periódico: BrJAC (Online), v. 9, p. 1, 2021.

3. Blue Ballpoint Pen Inks Differentiation using Multivariate Image Analysis of Digital Images Captured with PhotoMetrix PRO®

Autores: GORZIZA, R. P. ; CARVALHO, C. M. B. ; GONZÁLEZ, M. ; ORTIZ, R. S. ; HELFER, G. A. ; FERRÃO, M. F. ; LIMBERGER, R. P. ., v. 9, p. 331-355, 2020.

Periódico Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics

3. Application of Multivariate Analysis on Digital Images of Cannabis sativa L. Extracts

Autores: DUARTE, J. A. ; GONZÁLEZ, M. ; GORZIZA, R. P. ; CAFFARATE, L. M. ; SANTOS, L. C. V. ; BUTTENBENDER, S. L. ; Ramos, M.F. ; CAMARGO, F. A. ; PEREIRA LIMBERGER, RENATA ; FERRÃO, M.F. .

Periódico: REVISTA BRASILEIRA DE CIENCIAS POLICIAIS, v. 11, p. 25-48, 2020.

4. Blue and Black Ballpoint Pen Inks: a Systematic Review for Ink Characterization and Dating Analysis

Autores: GORZIZA, R. P. ; CARVALHO, C. M. B. ; GONZÁLEZ, M. ; LEAL, L. B. ; KORNDÖRFER, T. ; ORTIZ, R. S. ; TREJOS, T. ; LIMBERGER, R. P. .

Periódico: Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics, v. 8, p. 113-138, 2019.