



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DO POTENCIAL DA MOF LUMINESCENTE $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ NA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES E AVALIAÇÃO DA SUA
TOXICIDADE ORAL AGUDA**

ANDRÉ LOPES RUIZ TALHARI

Orientadora: Profa. Dra. INGRID TÁVORA WEBER

Coorientadora: Profa. Dra. FABIANE HIRATSUKA VEIGA DE SOUZA

Brasília, DF

2025

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	ii
AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUÇÃO	1
1.1 Impressões digitais	1
1.1.1 Papiloscopia forense	2
1.1.2 Confronto papiloscópico	5
1.1.3 Classificação das IDs.....	8
1.1.3.1 Composição das IDLs.....	10
1.1.3.2 Fatores de deposição das IDLs	11
1.1.3.3 Tipos de superfícies	12
1.2 Técnicas para revelação de IDs.....	14
1.2.1 Técnicas químicas.....	15
1.2.2 Técnicas físicas	18
1.3 Desenvolvimento de metodologias para revelação de IDLs	23
1.3.1 Desenvolvimento de pós reveladores luminescentes a base de lantanídeos	25
1.3.2 Redes metal-orgânicas a base de lantanídeos (Ln-MOFs)	26
1.3.3 Pós reveladores luminescentes a base de Eu-MOFs.....	29
1.4 Toxicidade.....	30
1.4.1 OECD e GHS.....	35
1.4.2 Toxicidade de técnicas de revelação de IDs.....	36
1.4.3 Toxicidade de MOFs	37
1.4.3.1 Toxicidade do íon európio (Eu).....	38
1.4.3.2 Toxicidade de Eu-MOFs	40
OBJETIVOS.....	42
2.1 Objetivos Específicos	42
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44
3.1 Síntese e caracterização da MOF EuBDC.....	44
3.2 Metodologia geral empregada na revelação de IDLs:	45
3.3 PARTE 1 - EuBDC para revelação de IDLs carregadas	46

3.3.1	Técnica primária para revelação	46
3.3.1.1	Exame de confronto papiloscópico.....	47
3.3.1.2	Teste em sistema AFIS (Automated Fingerprint Identification System).....	47
3.3.2	IDLs envelhecidas	48
3.3.3	Técnica secundária: agente de contraste.....	48
3.4	PARTE 2 - EuBDC para revelação de IDLs naturais	49
3.4.1	Teste de depleção seriada dividida: EuBDC x GREENescent®	49
3.4.2	Técnica primária.....	51
3.4.3	IDLs envelhecidas	51
3.4.4	Técnica secundária: agente de contraste.....	51
3.4.5	Revelação com suspensão de EuBDC.....	52
3.5	Testes de toxicidade	52
3.5.1	Estabilidade em HCl pH 1,6	52
3.5.2	Testes de toxicidade oral aguda em ratos	52
3.5.3	Administração oral da MOF EuBDC.....	54
3.5.4	Período de observação e avaliação dos grupos	54
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	MOF EuBDC	56
4.1.1	Síntese e caracterização.....	56
4.2	PARTE 1 – EuBDC para revelação de IDLs.....	58
4.2.1	Técnica primária.....	58
4.2.1.1	Exame de confronto papiloscópico.....	62
4.2.1.2	Teste em sistema AFIS (Automated Fingerprint Identification System).....	63
4.2.2	IDLs envelhecidas	66
4.2.3	Técnica secundária: agente de contraste.....	71
4.3	EuBDC para revelação de IDLs.....	75
4.3.1	Técnica primária.....	76
4.3.2	Teste de depleção seriada dividida: EuBDC x GREENescent®	78
4.3.3	IDLs envelhecidas	80
4.3.4	Técnica secundária: agente de contraste.....	81
4.3.5	Suspensão de EuBDC.....	82
4.4	Testes de toxicidade	85
4.4.1	Teste de estabilidade em HCl pH 1,6 da MOF EuBDC	85
4.4.2	Avaliação da toxicidade oral aguda em ratos da MOF EuBDC	87
	CONCLUSÕES	94
	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97

APOIO FINANCEIRO.....	97
BIBLIOGRAFIA.....	98
ANEXOS	112
APÊNDICES	114

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a melhor orientadora de todas, Dra. Profa. Ingrid Távora Weber, que se propôs desde o início a um imenso desafio há alguns anos: me orientar no mestrado. E que, mesmo após todas as dificuldades e defeitos que eu apresentei como pesquisador iniciante, mesmo com tantos alunos promissores solicitando a mesma vaga, se propôs a continuar me orientando no doutorado. Foi uma pessoa que nunca mediu esforços seja para ajudar, seja para tirar uma dúvida, seja para dar ótimos conselhos, seja para dar uma bronca ou outra, ou várias (hahaha), seja para comemorar uma simples conquista ou te consolar na sua primeira queda. Por isso, gostaria de deixar registrado meus mais sinceros agradecimentos, honra e orgulho de ter sido orientado por uma mulher tão poderosa e maravilhosa;

Agradeço imensamente a todos os meus colegas do laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) do IQ/UnB por toda a ajuda, colaborações e parcerias antes, durante e depois de todo esse processo de pesquisa científica. Agradecimentos em especial para o Filipe Gabriel Martinez Maurício, Caroline Ribeiro Carneiro, Idio Alves de Sousa Filho e para a Marcella Auxiliadora de Melo Lucena;

Agradecimentos à minha coorientadora e professora Dra. Fabiane Hiratsuka Veiga de Souza, a sua aluna de doutorado (na época) Bruna Rafaela Bezerra Gomes pela parceria com os testes de toxicidade e apoio prestado;

Agradeço aos cortes histopatológicos realizados pela aluna de doutorado (na época) Isabel Luana de Macêdo do laboratório LPV-UnB, sob responsabilidade do professor Dr. Márcio Botelho de Castro;

Agradecimentos mais do que especiais à minha namorada Larissa Nascimento Ribeiro pelo companheirismo, por toda a ajuda, pelas correções, por ter sido essa mulher maravilhosa que esteve ao meu lado sempre que eu precisei;

Agradecimentos a todos os colegas papiloscopistas que de alguma forma contribuíram com as impressões digitais deste trabalho, seja na qualidade, no conhecimento, no aprimoramento, no apoio, ou de qualquer outra forma. Agradecimentos especiais aos peritos papiloscopistas Flávia França Rodrigues, Jéssica Pereira Ribeiro Braz, Walter Santana da

Costa, Osmair de Góis, Tatianne Leite Nascimento, Marcos Nunes Neto e Jully Karoline dos Santos Rosa (estagiária da GIDSNP);

Agradecimentos especiais à servidora Larissa Pinheiro Flores, da secretaria de pós-graduação do IQ/UnB, pois sem ela nenhum dos processos, solicitações, auxílios, dúvidas necessárias, teriam tido o devido andamento;

Agradeço às amigas e aos amigos que de alguma forma fizeram parte dessa história;

Agradeço ao biotério e ao Instituto de Biologia IB-UnB no qual os testes de toxicidade foram realizados, por toda a ajuda durante todos os testes e períodos de avaliações dos animais;

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, a FAPDF pelo fomento à pesquisa e por ter sido bolsista durante parte do programa de doutorado;

Por fim, agradecimentos aos meus tios e tias, primos e primas, comadre e afilhado, e à minha mãe Tania Maria Lopes Ruiz Talhari e paidrasto Luiz Eduardo Alves Ferreira que sempre foram minha base para tudo;

“Segurança e Cidadania começam na ponta dos dedos.”

Institutos de Identificação do Brasil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corte transversal da pele (figura adaptada de Kolarsick et al. ⁶).....	1
Figura 2 - Exemplo de impressão digital do tipo rolada e do tipo batida. Localização das minúcias localizadas por meio do programa AFIS VeriFinger, representada por marcações vermelhas. (Fonte: autor)	4
Figura 3 – Representação dos tipos fundamentais das impressões digitais. Em vermelho, a configuração do núcleo e a localização da região déltica (delta), quando presente, para a classificação dos tipos fundamentais. (Fonte: autor)	6
Figura 4 – Organização do sistema de linhas papilares e a região déltica em um datilograma. (figura extraída de INI ⁷).....	7
Figura 5 – Principais minúcias encontradas em impressões digitais, utilizadas para realização de confrontos papiloscópicos (figura extraída de INI). ⁷	8
Figura 6 – ID visível em tinta preta sobre superfície lisa (A); e IDL em tesoura de metal (B). 9	
Figura 7 – Figura adaptada de Marappa et al. ¹⁶ demonstrando o comportamento dos componentes presentes nas IDs em superfícies porosas (A, B e C); e em superfícies não-porosas (D e E).....	13
Figura 8 - Triângulo da interação.....	14
Figura 9 – Fluxograma relacionando os tipos de superfícies (porosa e não porosa) com as técnicas de revelação de IDs relacionadas.	15
Figura 10 – Impressões digitais reveladas com cianoacrilato em A) garrafa plástica; e B) garrafa de vidro. (Fonte: autor)	16
Figura 11 – Revelação de impressão digital com ninidrina em folha de papel branco A4 comum. (Fonte: autor)	17
Figura 12 – Ampolas de cristais de iodo para revelação de impressões digitais. (Fonte: autor)	18
Figura 13 – Pincel aplicador de pós para revelação de impressão digital, fabricado com pena de marabu. (Fonte: autor).....	19
Figura 14 – Pó magnético para revelação de impressão digital atraído pelo bastão magnético para aplicação. (fonte: autor)	21
Figura 15 – Pincel de aplicação com pó fluorescente verde para revelação de impressões digitais latentes, da marca Sirchie GREENescent® sob luz UV em dispositivo de verificação de autenticidade documental Regula 4205D.03. (Fonte: autor)	22
Figura 16 – Estrutura dos marcadores luminescentes EuBTC, EuDPA e EuBDC respectivamente. Imagem adaptada de Arouca. ⁶²	28
Figura 17 – Esquema exemplificativo do teste de depleção seriada dividida, iniciando com deposições consecutivas (n=7) da IDL do doador entre uma série de lâminas de vidro posicionadas lateralmente 2 a 2, de forma que cada metade da IDL fique em cada lâmina (A); seguido do empoamento de uma metade com EuBDC e da outra metade com Greenescent® (B); visualização de ambas sob luz UV em equipamento apropriado (C); finalizando com a comparação do resultado da revelação da IDL original. (Fonte: autor)	50
Figura 18 – Fluxograma de passos adaptado por Talhari et al. ¹¹² do protocolo da OECD 423.	53
Figura 19 – DRX obtido da amostra sintetizada do marcador EuBDC, e calculado através do CIF disponibilizado por Wan et al. ¹¹³	56

Figura 20 - Espectro de emissão do EuBDC com excitação em 315 nm. A inserção na figura se refere às respectivas coordenadas do diagrama de cromaticidade CIE (do inglês, Commission International De I-Eclairage), derivadas dos espectros de emissão do EuBDC, localizadas na região vermelho-laranja.....	57
Figura 21 – Distribuição do tamanho de partícula da MOF EuBDC.....	58
Figura 22 - (A) Carteira de couro preto empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da IDL escolhida (B) sob luz UV (254 nm), (C) e amplificada; (D) Pedaco de uma pasta de papelão preta plastificado empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da IDL escolhida (E) sob luz UV (254 nm) (F) e amplificada; (G) Tesoura metálica empoada com EuBDC com uma região vermelha marcada da impressão digital (H) sob luz UV (254 nm), (I) e amplificada; (J) Pedaco de papelão empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da impressão digital plana escolhida (K) sob luz UV (254 nm) (L) e amplificada. 60	60
Figura 23 – Confronto papiloscópico, com 12 pontos característicos (indicados pelas linhas azuis no confronto das imagens originais, e pelas linhas vermelhas no confronto das imagens em escala de cinza) entre a impressão digital padrão (do tipo rolada) do polegar esquerdo do doador (direita) e a IDL (do tipo batida) escolhida dos objetos: carteira de couro preto, pasta de papelão preta, tesoura de metal, e pedaco de papelão marrom, respectivamente (esquerda).	63
Figura 24 – Resultados de identificação pelo software VeriFinger do tipo batida/rolada. Fotos tratadas das impressões digitais latentes, da carteira de couro, do pedaco de pasta de papelão plastificado, da tesoura de metal e do pedaco de papelão (todas à esquerda), após revelação com EuBDC, com os resultados correspondentes encontrados no banco de dados do sistema (à direita).	65
Figura 25 - IDLs depositadas em lâminas de vidro de microscopia, envelhecidas e, após o período de envelhecimento, reveladas com EuBDC, sob luz UV.	67
Figura 26 – Imagem comparativa entre uma IDL recente revelada com pó magnético preto (A); e uma IDL envelhecida de 5 dias, revelada com EuBDC, e visualizada novamente 90 dias após sua revelação (B).....	68
Figura 27 – Imagem de visualização dividida entre uma IDL depositada em lâmina de vidro e envelhecida de 5 dias, empoada com EuBDC, avaliada 90 dias após a sua revelação, sob luz branca (A); e sob luz UV (B). Características de uma IDL Nível-3 com classificação de minúcias (C).....	69
Figura 28 – IDLs envelhecidas de 3 doadores (D1, D2 e D3), reveladas após 1 (A, B, C, D, E e F) e 30 dias (G, H, I, J, K e L) com EuBDC e GREENescent®, sob luz UV.....	71
Figura 29 - A) Pedaco de uma pasta de papelão preta plastificado com impressões latentes na superfície fixadas com cianoacrilato empoado com EuBDC; (B) sob luz UV (254 nm); C, D e E) ampliações das impressões digitais das impressões digitais marcadas com os números 1, 2 e 3.....	72
Figura 30 - (A) Placa de petri de vidro transparente com IDLs fixadas na superfície com cianoacrilato e empoadas com EuBDC; (B) sob luz UV (254 nm); (C) amplificação da IDL nº 1; (D) amplificação da IDL nº 2; (E) amplificação da IDL nº 3 sem luz UV; (F) e sob luz UV.	73
Figura 31 - Lata de alumínio multicolorida e reflexiva, com impressões digitais fixadas na superfície com cianoacrilato, e empoadas com EuBDC, sob luz branca (esquerda); e sob luz UV (254 nm) (direita).	74

Figura 32 – ID fixada com cianoacrilato, em uma lata de alumínio multicolorida e reflexiva, empoada com EuBDC, sob luz UV, armazenada por 16 meses.	75
Figura 33 -3 deposições sucessivas de IDLs naturais de 3 doadores diferentes (D1, D2 e D3) em uma lata de alumínio, reveladas com EuBDC, sob luz UV (254 nm).	77
Figura 34 -3 deposições sucessivas de IDLs naturais de 2 doadores diferentes (D1 e D2) em uma garrafa plástica, revelados com EuBDC, sob luz branca (A); e sob luz UV (B). IDLs amplificadas de ambos os doadores (C-H).	78
Figura 35 – Série de depleção seriada dividida de 7 IDLs naturais depositadas sucessivamente, do mesmo dedo do doador, de 3 doadores diferentes, entre 2 lâminas de vidro posicionadas lateralmente. Cada lâmina contendo metade de uma IDL foi revelada com os pós de EuBDC ou GREENescent® (A); Nota individual obtida para cada metade de IDL baseado na tabela 5 (B); Tabela das notas e classificações individuais das IDLs (C).	80
Figura 36 – IDLs naturais envelhecidas (7 dias) de 3 doadores diferentes (D1ag, D2ag e D3ag) reveladas com EuBDC sob luz branca (A, C e E) e luz UV (B, D e F).	81
Figura 37 – IDLs naturais fixadas com cianoacrilato em lâminas de vidro de 3 doadores diferentes (D1c, D2c and D3c) empoadas com EuBDC sob luz UV.	82
Figura 38 – Suspensão de EuBDC sob luz UV (imagem inserida em A); fita adesiva transparente com deposições sucessivas de IDLs naturais de ambos os doadores, D1 e D2 (A e D); sob luz UV (B e E). Ampliação das 3 IDLs de ambos os doadores (C e F).	84
Figura 39 - Teste de estabilidade do marcador EuBDC em solução HCl pH 1,6.	86
Figura 40 – DRX das amostras de EuBDC após terem sido submetidas ao teste de estabilidade em HCL pH 1,6 (amarelo, roxo e verde); do sal de BDC (azul); do marcador puro (vermelho); e da CIF de EuBDC (preto).	87
Figura 41 — a) Evolução do ganho de massa dos grupos; b) Consumo de ração dos grupos; c) Consumo de água dos grupos; d) Média da massa dos órgãos dividida pela massa corporal de cada animal.	90
Figura 42 - Órgãos extraídos dos animais dos grupos GC (preto), EuBDC 1 (vermelho) e EuBDC 2 (azul) e fotografados em papel milimetrado. Fígado, pulmão, coração, baço, rins. As fotos não estão em escala.	91
Figura 43 - Corte histológico do fígado dos ratos dos grupos GC (A, B e C); EuBDC 1 (D, E and F); e EuBDC 2 (G, H e I).	92

Apêndice 1 – IDLs envelhecidas e empoadas com EuBDC, sob luz branca (cima) e sob luz UV (baixo). (A e B) IDLs de 2 dias em envelope de papelão; (C e D) IDLs de 2 dias em pasta de papelão; (E e F) IDLs de 7 dias em papelão ondulado.	114
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes das glândulas humanas encontradas em IDLs (adaptada de Steiner et al. ²⁶).	11
Tabela 2 – Fatores que influenciam a natureza das deposições de IDLs. (tabela adaptada de Sears et al. ²⁵).	12
Tabela 3 – Testes animais para avaliação da toxicidade aguda, adaptada de Chan et al. ⁷³	32
Tabela 4 – Tipo de risco químico, definição e exemplos por exposição pela via inalatória. (tabela extraída de Alegria 2022) ⁹	34
Tabela 5 – Tabela de classificação para avaliação das impressões digitais reveladas (adaptado de Sears et al.). ²⁵	51
Tabela 6 – Compilação das impressões digitais testadas.	84
Tabela 7 – Dose real administrada em cada animal e dose média administrada no grupo	88
Tabela 8 – Tabela de administração das doses nos animais dos grupos GC, EuBDC 1 e 2;. ..	114

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

- ID – Impressão Digital
- IDL – Impressão Digital Latente
- IFRG – *International Fingerprint Research Group*
- AFIS – *Automated Fingerprint Identification System*
- MOF – *Metal Organic Framework*
- Ln-MOF – *Lanthanide Metal Organic Framework*
- Eu-MOF – *Europium Metal Organic Framework*
- Eu – Európio
- H₂BDC – Ácido tereftálico
- Na₂BDC – Benzeno – 1,4 – dicarboxílico de sódio
- EuBTC – Rede metal-orgânica luminescente constituída de centro metálico de európio e ácido trimésico de ligante orgânico
- EuDPA – Rede metal-orgânica constituída de centro metálico de európio e ácido dipicolínico de ligante orgânico
- EuBDC – Rede metal-orgânica constituída de centro metálico de európio e ácido tereftálico de ligante orgânico
- DL₅₀ – Dose letal média capaz de levar 50% dos organismos a óbito
- OECD – *Organisation for Economic Co-operation and Development*
- GHS – *Globally Harmonized System*
- GIMP - *Gnu Image Manipulation Program 2.10*

RESUMO

Impressões digitais são evidências de grande importância para as ciências forenses devido à sua capacidade de identificação de pessoas, dentre elas vítimas e suspeitos envolvidos em uma cena de crime. Apesar de amplamente utilizadas, a revelação de impressões digitais latentes ainda é um desafio, devido às inúmeras características que um ambiente pode apresentar, especialmente em superfícies porosas. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos materiais capazes de revelar essas digitais em locais, superfícies, e objetos diversos é necessário. Neste trabalho, a MOF luminescente $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, chamada de EuBDC foi testada como um pó luminescente revelador de impressões digitais latentes, e avaliada quanto a sua toxicidade aguda oral em ratos, seguindo o protocolo 423 da OECD. Os resultados obtidos deixam claro que esse material pode ser utilizado para revelar impressões latentes em superfícies porosas e não-porosas, em materiais como couro, plástico, metal, vidro, papelão e alumínio com qualidade suficiente para um confronto papiloscópico positivo. Além disso, a qualidade das imagens obtidas permitiu a utilização de sistema AFIS para identificação, resultando em HIT (confirmação positiva) pelo sistema quanto a um possível suspeito. Essa MOF também demonstrou excelentes resultados quando utilizada como agente de contraste em impressões fixadas com cianoacrilato, em materiais de superfície lisa, especialmente em uma superfície multicolorida, estampada, curva e reflexiva. Entretanto, um revelador de impressões não pode ser tóxico pois os peritos em papiloscopia farão uso rotineiramente desse material. No estudo de estabilidade, a MOF se degradou resultando em perda de luminescência. Portanto, a toxicidade oral aguda da MOF foi avaliada. Os resultados mostraram que essa MOF não apresenta toxicidade aguda para a via oral, e nem para a dose selecionada de 2000 mg/kg (a mais alta sugerida pelo protocolo). Também não foram verificadas alterações comportamentais nos animais, nem alterações macroscópicas nos órgãos avaliados, bem como óbitos em nenhum dos animais testados. O fígado dos animais, ao ser avaliado quanto a sua histopatologia também não apresentou sinais condizentes com qualquer tipo de hepatotoxicidade, desta forma, classificando a MOF na categoria 5 da GHS, sendo essa a menos tóxica, com uma $\text{DL}_{50} > 5000$ mg/kg.

PALAVRAS-CHAVE: Impressões digitais latentes; IFRG; suspensão luminescente; rede metal-orgânica; depleção seriada dividida; OECD 423;

ABSTRACT

Fingermarks are highly significant evidence for forensic sciences due to their ability to identify individuals, including victims and suspects involved in a crime scene. Despite their widespread use, revealing latent fingermarks remains a challenge due to the numerous characteristics that an environment can present, especially on porous surfaces. In this sense, the development of new materials capable of revealing these fingerprints on various locations, surfaces, and objects is necessary. In this work, the luminescent MOF $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, called EuBDC, was tested as a luminescent powder for revealing latent fingermarks and evaluated for its acute oral toxicity in rats, following the OECD 423 protocol. The results obtained clearly show that this material can be used to reveal latent fingermarks on both porous and non-porous surfaces, in materials such as leather, plastic, metal, glass, cardboard, and aluminum, with quality for a positive fingerprint match. Additionally, the quality of the images obtained allowed for the use of the AFIS software for identification, resulting in a HIT (positive confirmation) by the software regarding a possible suspect. This MOF also demonstrated excellent results when used as a contrast agent for fingerprints fixed with cyanoacrylate on smooth surface materials, especially on multicolored, patterned, curved, and reflective surface. However, a fingerprint revealing agent cannot be toxic since fingerprint examiners (papilloscopists) will routinely use this material. In the stability study, the MOF degraded, resulting in a loss of luminescence. Therefore, the acute oral toxicity of the MOF was evaluated. The results showed that this MOF does not present acute toxicity for the oral route, nor for the selected dose of 2000 mg/kg (being the highest dose suggested by the protocol). No behavioral changes in the animals were observed, nor macroscopic alterations in the evaluated organs, as well as no deaths in any of the tested animals. The liver of the animals, when evaluated for its histopathology, also showed no signs consistent with any type of hepatotoxicity, thus classifying the MOF in GHS category 5, being the least toxic, with an $\text{LD}_{50} > 5000 \text{ mg/kg}$.

KEYWORDS: Fingerprint; IFRG; luminescent developer powder; metal-organic framework; split-depletion series; OECD 423.

INTRODUÇÃO

1.1 Impressões digitais

As impressões são a reprodução, a transcrição, ou o contato, do desenho papilar (desenho digital) em uma determinada superfície. Os desenhos papilares por sua vez, são padrões formados pelas cristas de fricção, também conhecidas por cristas papilares, que estão separados por sulcos interpapilares, ou intercristais, presentes na epiderme do corpo em regiões específicas. Estes padrões, organizados em fileiras, são combinados às secreções produzidas por glândulas sudoríparas (écrinas e apócrinas), e glândulas sebáceas presentes na derme do corpo (figura 1). Estas secreções correspondem a uma combinação de água, aminoácidos, proteínas, ureia, ácido úrico, ácido láctico, carboidratos, creatinina, juntamente com triglicerídeos, ácidos graxos, dentre outros. Portanto, a combinação entre os padrões papilares e as secreções das glândulas, em contato com uma superfície, produzem as impressões.¹⁻⁵

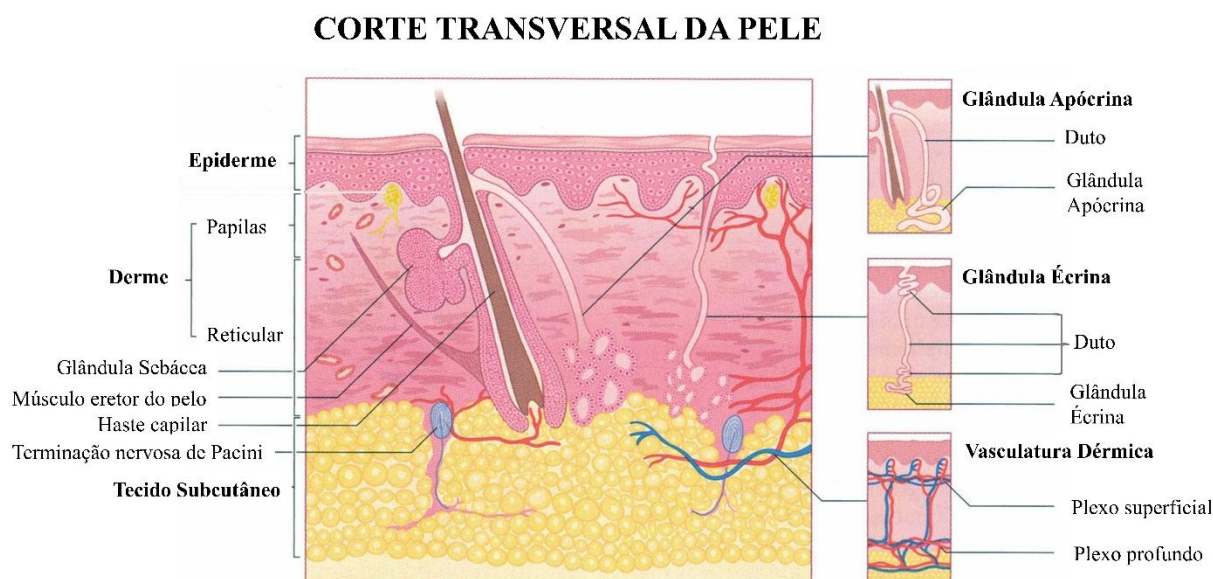


Figura 1 – Corte transversal da pele (figura adaptada de Kolarsick et al.⁶).

De acordo com a localização no corpo humano, as impressões são classificadas em impressões digitais (IDs) (dedos das mãos) ou datilogramas, impressões palmares (palmas das mãos) e impressões plantares (planta dos pés). Cada tipo de impressão é estudado por uma área específica da papiloscopia, sendo elas a datiloscopia, quiroscopia e podoscopia, respectivamente.^{7,8} Este trabalho de papiloscopia teve como foco as IDs.

1.1.1 Papiloscopia forense

A papiloscopia (do grego, *Papilla* – papila, e *Scopêin* – examinar) forense é um ramo das ciências forenses e uma área da criminalística designada como a ciência da identificação humana por meio das papilas dérmicas, ou relevos dermopapilares. É um método técnico-científico comparativo o qual se baseia nos princípios fundamentais da perenidade, imutabilidade, variabilidade e classificabilidade que os desenhos digitais apresentam.^{1-5,7,9}

O princípio da perenidade está relacionado aos desenhos papilares, formados entre o quarto e o sexto mês da vida intrauterina, durarem até a completa putrefação cadavérica.

O princípio da imutabilidade diz respeito aos desenhos papilares manterem a sua forma original, ou seja, não sofrem modificações desde quando foram formados, até a completa putrefação cadavérica, a não ser que essas modificações sejam provocadas (lesões superficiais como cortes, queimaduras, ou lesões permanentes como cicatrizes e amputações) ou no caso de doenças (ceratodermia palmoplantar).

O princípio da variabilidade garante que os desenhos papilares não se repetem, variando entre uma mesma pessoa, entre pessoas diferentes, e até mesmo entre gêmeos univitelinos.

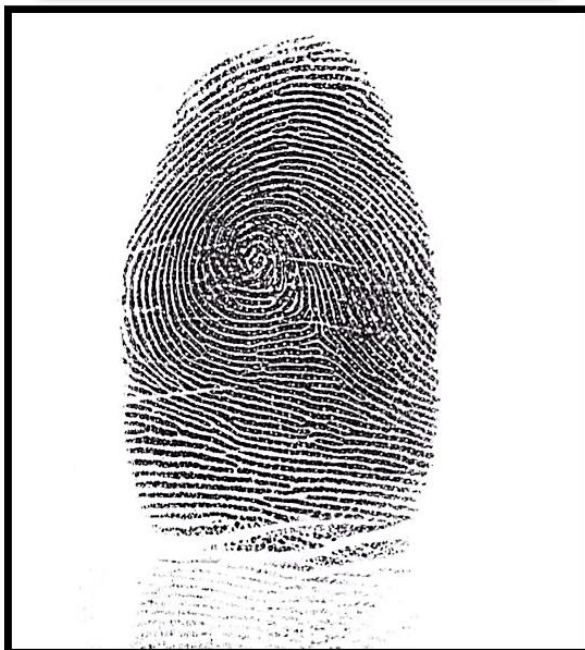
Por fim, o princípio da classificabilidade implica nas variações que ocorrem entre as impressões, estarem dentro de limites classificáveis, ou seja, que permitem uma classificação sistemática, agrupamento e arquivamento, permitindo sua consulta quando necessária.⁷

Neste contexto, a papiloscopia forense desempenha um papel fundamental nas investigações criminais pois visa a identificação humana responsável pela produção dos vestígios papilares encontrados. As IDs são um dos vestígios mais comumente encontrados em uma ampla gama de crimes e têm sido usadas há mais de um século para fins de identificação humana sendo o papiloscopista o perito responsável por identificar e individualizar as pessoas.^{1-5,9}

Por definição, perito papiloscopista é o profissional especializado, responsável pela identificação humana por meio das impressões papiloscópicas e morfologia da face, possuindo outras designações como datiloscopista, papiloscopista, papiloscopista policial, perito técnico ou perito em identificação.¹⁰

O método da identificação por IDs é o mais rápido e barato para identificar pessoas. Essa identificação pode ocorrer nas áreas civil, criminal, antropológica e clínica. A datiloscopia civil é utilizada para fins civis. A identificação é realizada por meio de uma coletânea de dados biográficos, oriundas de documentação comprobatória como registro público de nascimento ou casamento, foto da face, assinatura e a coleta do datilograma completo.¹¹ Os órgãos de identificação civil e criminal realizam a coleta do datilograma completo das pessoas de duas formas: coleta rolada e coleta batida ou pousada. A impressão do tipo rolada apresenta maior área do desenho digital do que a impressão do tipo batida e, conseqüentemente, maior quantidade de pontos característicos (minúcias) possíveis para serem localizados e marcados, até mesmo por sistemas automatizados (figura 2). A impressão do tipo batida é utilizada para verificar a sequência e precisão das impressões do tipo rolada. Esses dois tipos de coletas são realizados com a finalidade de se obter a maior quantidade de informações referente às impressões digitais das pessoas.^{12,13}

ID BATIDA



ID ROLADA



AFIS

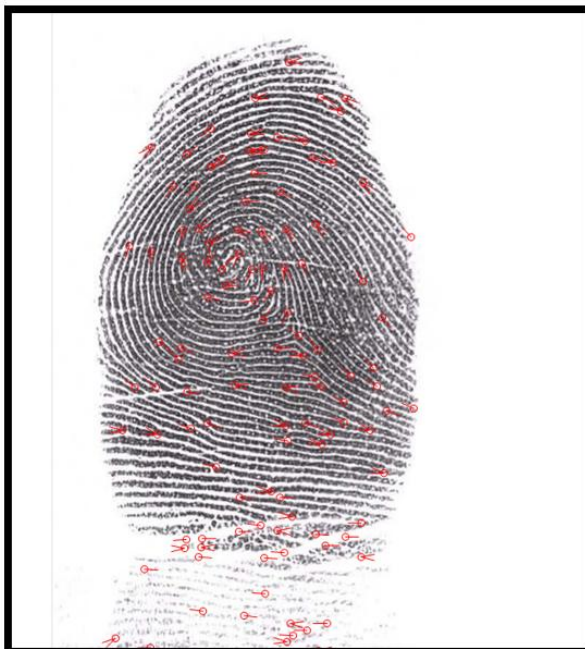


Figura 2 - Exemplo de impressão digital do tipo rolada e do tipo batida. Localização das minúcias localizadas por meio do programa AFIS VeriFinger, representada por marcações vermelhas. (Fonte: autor)

Estes dados irão compor um prontuário civil dos indivíduos, sendo utilizada por diversos órgãos oficiais na expedição de documentos oficiais como carteira de identidade civis (registro geral – RG), militares, carteira de trabalho, título de eleitor e carteira funcional. Documentos estes que identificam as pessoas para quaisquer atos da vida civil, permitindo que estes indivíduos gozem de todos os seus direitos e garantias, além de responderem individualmente por seus atos. Desta forma, a identificação civil garante uma presunção de legitimidade e segurança sobre a identidade de cada indivíduo. Também pode ser utilizada por empresas privadas para fins de identificação de clientes e funcionários.¹¹

Na área criminal, a datiloscopia é uma área fundamental na fase de persecução criminal, inquérito e processo penal, uma vez que não há processo penal sem autoria (saber quem cometeu o ato criminoso) e a vítima desse ato. A identificação pode ocorrer de vítimas de morte violentas, por meio da necropapiloscopia. Esta por sua vez, é uma das perícias realizadas em IMLs (Institutos Médico Legais), que tem por finalidade a individualização (identificação) humana *post mortem*, seja de cadáveres em morte recente, ou em condições especiais (corpos que sofreram processos destrutivos como putrefação e maceração, ou conservativos como mumificação e saponificação), quando possível. A necropapiloscopia garante segurança ao processo de conclusão da morte do indivíduo. A identificação criminal pode ser utilizada também para excluir/incluir um suspeito de um crime, em uma determinada cena de crime, tornando-se uma prova forense valiosa em cenas de crime. Ambas as áreas, civil e criminal, prescindem de padrões para realização das devidas comparações, ou seja, para se realizar uma identificação positiva de uma ID não identificada (intitulada impressão digital questionada). Sendo assim, para se determinar a quem pertence àquela impressão questionada, é realizada uma comparação entre as digitais, ou um confronto papiloscópico. Para essa perícia (confronto papiloscópico), é necessário que a impressão padrão tenha sido coletada previamente (órgãos de identificação civis).^{11,13}

1.1.2 Confronto papiloscópico

O exame de confronto papiloscópico é uma perícia na qual é realizada uma comparação criteriosa da ID questionada, ou aquela que se quer descobrir a identidade, com a ID padrão, ou seja, aquela já existente em banco de dados e conhecida. Tal exame tem por objetivo verificar a existência de características individualizadoras convergentes entre ambas as impressões. Consiste na comparação entre os tipos fundamentais presentes em ambas as

digitais, podendo ser classificados basicamente em: Presilha Interna; Presilha Externa; Verticilo; e Arco, conforme a figura 3 a seguir.

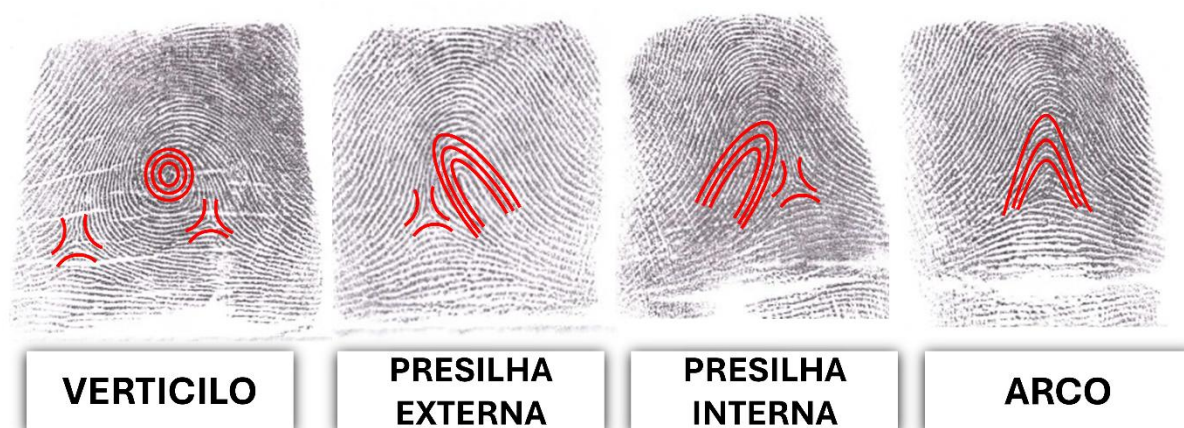


Figura 3 – Representação dos tipos fundamentais das impressões digitais. Em vermelho, a configuração do núcleo e a localização da região déltica (delta), quando presente, para a classificação dos tipos fundamentais. (Fonte: autor)

A classificação depende da organização das linhas papilares, presentes em um datilograma, dispostas em 3 sistemas de linhas: a região basilar, marginal e nuclear, conforme a figura 4. A região basilar se caracteriza por linhas na base das impressões digitais, compreendidas entre a prega interfalângiana até a diretriz basilar, abaixo da região nuclear; a região nuclear por sua vez, se caracteriza por linhas localizadas entre a região basilar, e a marginal, sendo envolvida pelas linhas diretrizes; A região marginal, por fim, são linhas que se sobrepõem ao núcleo, sendo linhas mais externas, situadas a partir da diretriz marginal. As linhas diretrizes mencionadas, são aquelas que limitam os sistemas de linhas (marginal e basilar), envolvendo total ou parcialmente as linhas que formam o núcleo.⁷

A partir da organização das linhas papilares, a localização e posição da região déltica (delta), quando presente, definirá o tipo fundamental.⁷ O delta, frequentemente entendido como “ponto de encontro dos 3 sistemas de linhas”, é um espaço triangular resultante da formação do núcleo, sendo um ponto de divergência das linhas diretrizes e o sistema nuclear (figura 4). Este pode ser apontado frequentemente como um ponto, uma linha, ou até mesmo um grupamento de linhas neutras.

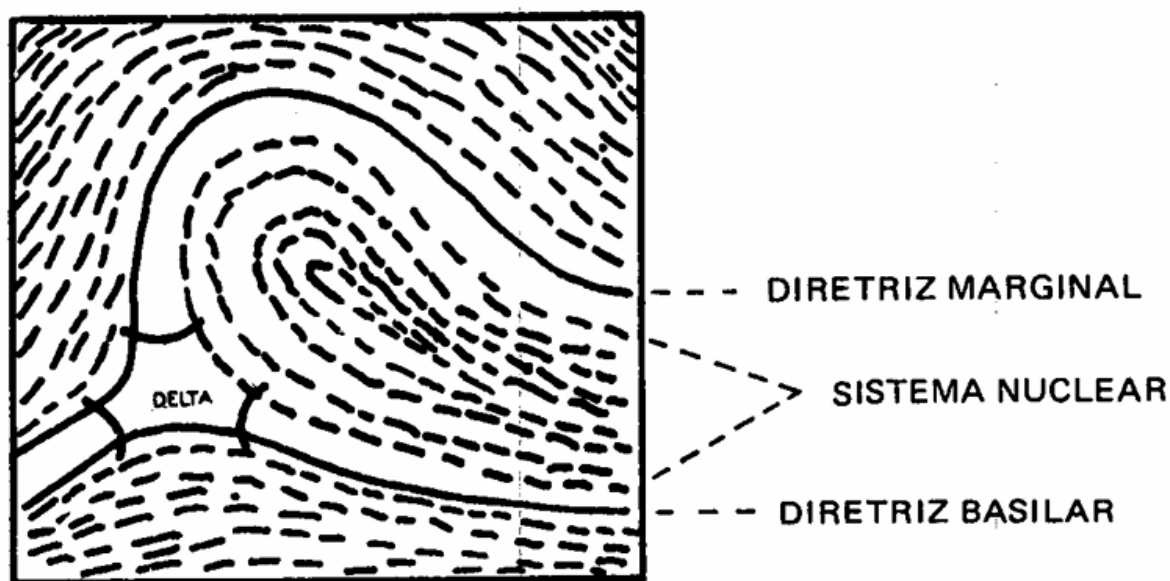


Figura 4 – Organização do sistema de linhas papilares e a região déltica em um datilograma. (figura extraída de INI⁷)

De forma resumida, e sem adentrar em subtipos fundamentais, partindo do ponto de vista do observador, caso o delta esteja presente unicamente na direita da impressão digital, com linhas iniciando a esquerda, curvando-se e retornando para o sentido de origem, a classificação da impressão é uma presilha interna. Caso aconteça o oposto, com um delta a esquerda, e linhas partindo da direita, curvando-se e retornando para o sentido de origem, será classificado com presilha externa. A presença de duas regiões délticas, uma a esquerda e outra a direita do observador, configura um verticilo, e a ausência dessa região configura um arco, um datilograma adéltico.⁷

Após comparados os tipos fundamentais das impressões questionadas com as impressões padrões, sendo esse resultado negativo, verifica-se qualquer possibilidade de falso-negativos. Os falso-negativos podem ocorrer quando um cadastro errôneo de uma determinada impressão digital é feita em dedo distinto a qual ela foi coletada (cadastro da impressão do polegar no dedo indicador, por exemplo), ou até mesmo possíveis duplicidades, como uma única impressão cadastrada em 2 dedos distintos.

Sendo o resultado dos tipos fundamentais equivalentes entre si, prossegue-se para a análise dos pontos característicos coincidentes (minúcias). Estas por sua vez são singularidades ou estruturas morfológicas específicas das cristas de fricção presentes em toda a extensão dos respectivos campos digitais, cuja presença e disposição espacial (direção e sentido) tornam distintas as impressões entre si, o que gera um padrão individual entre as pessoas (figura 5).

Portanto, tal procedimento confere, a partir de um mínimo estabelecido de coincidências, uma conclusão de identidade.^{7,10}

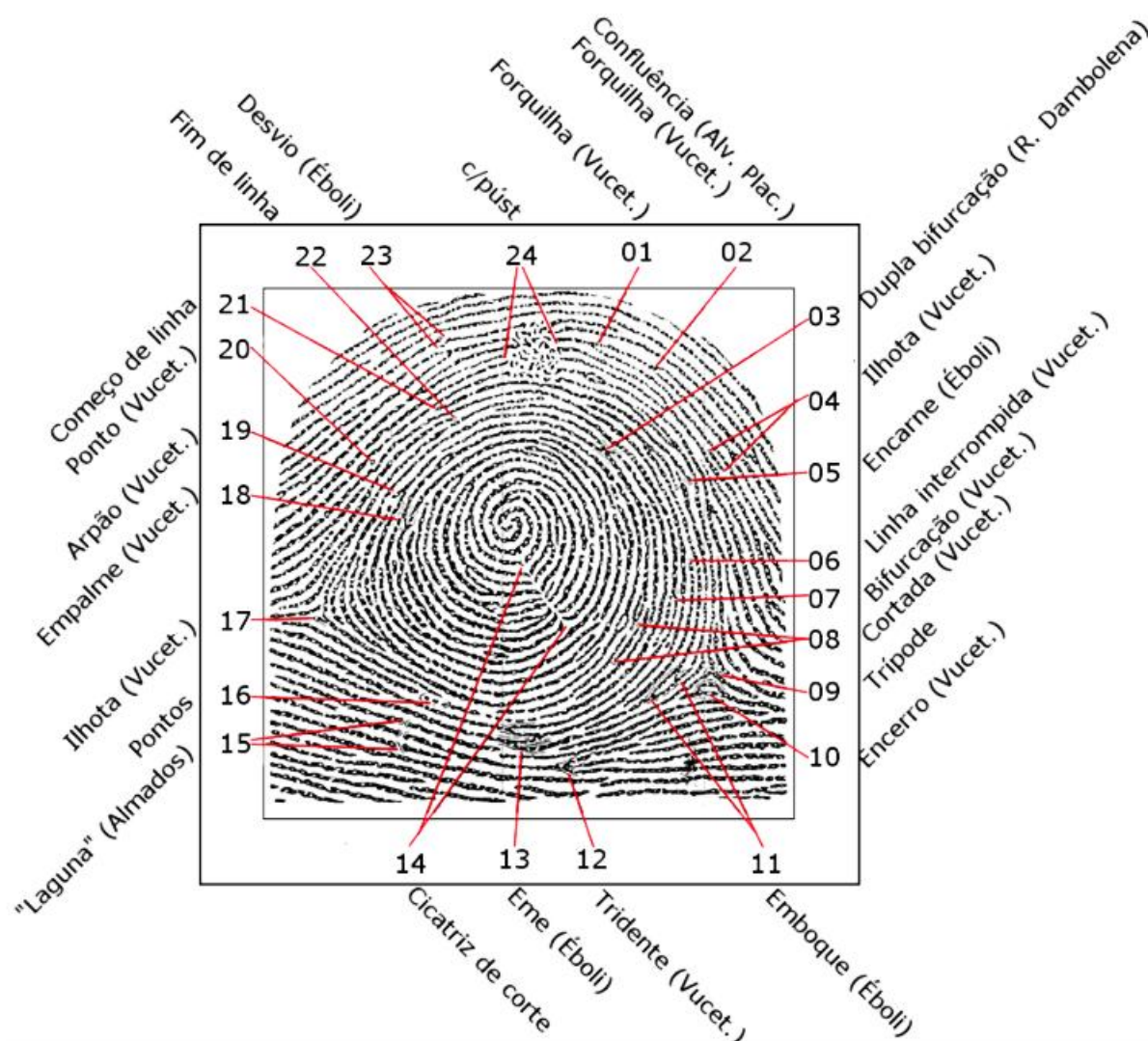


Figura 5 – Principais minúcias encontradas em impressões digitais, utilizadas para realização de confrontos papiloscópicos (figura extraída de INI).⁷

1.1.3 Classificação das IDs

IDs podem ser classificadas em 3 níveis distintos de características. As características de Nível-1 estão relacionadas a pontos singulares como a presença de deltas e núcleos. O Nível-2 está relacionado as minúcias (basicamente a pontas de linhas e bifurcações). A maioria dos sistemas automáticos de identificação de IDs, como o que foi utilizado neste trabalho, utilizam características de Nível-2 para buscas e correspondências em um banco de dados. As características de Nível-3 proporcionam dados quantitativos uma vez que estão relacionados a

presença de poros nas IDs, proporcionando uma identificação mais precisa e sendo utilizada em investigações forenses mais avançadas.^{12,14-16}

Outra classificação da IDs é quanto ao seu tipo. Quando deixadas em locais de crime, podem ser classificadas como plásticas, visíveis ou latentes. IDs plásticas são aquelas produzidas quando o dedo, por exemplo, é pressionado em um substrato maleável, criando um molde, como por exemplo argila ou massa de vidraceiro. IDs visíveis são aquelas que não necessitam do uso de nenhuma técnica para visualização, pois o próprio substrato ou superfície a qual elas se encontram já as torna visível, como sangue, tinta, poeira etc (figura 6A). No entanto, a maioria das IDs necessita de tratamentos químicos e/ou físicos para se tornarem visíveis, sendo denominadas impressões digitais latentes (IDLs) com um exemplo representado na figura 6B. A escolha de uma determinada técnica de revelação dependerá de uma série de fatores, como a composição das IDLs, os fatores de deposição (pré-transferência, transferência e pós-transferência), e os tipos de superfície (porosa e não-porosa), os quais influenciarão diretamente na qualidade da revelação dessas impressões digitais.^{2,3,23,24,4,5,17-22}

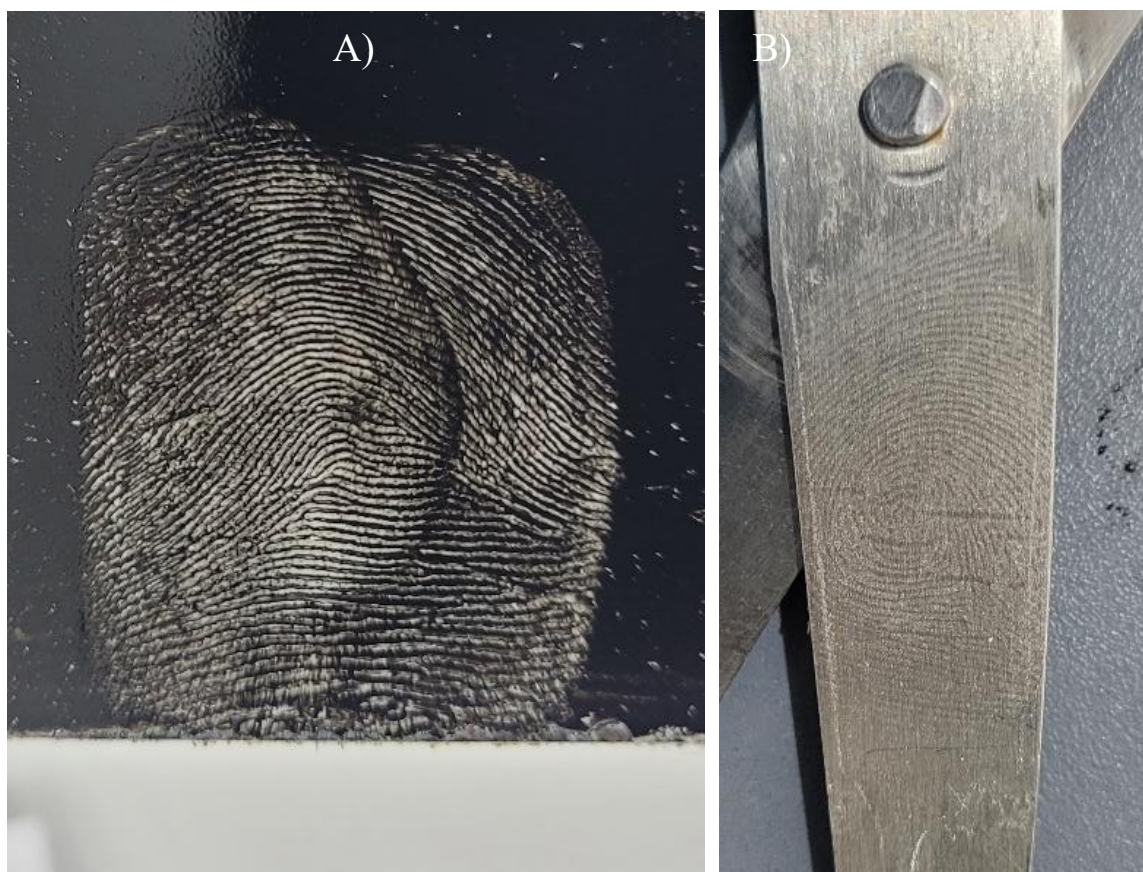


Figura 6 – ID visível em tinta preta sobre superfície lisa (A); e IDL em tesoura de metal (B).

1.1.3.1 Composição das IDLs

Os dedos, as palmas das mãos e a planta dos pés contém exclusivamente glândulas écrinas. Portanto, era de se esperar que a composição das IDLs contivesse apenas substâncias do suor écrino. Contudo, mãos são órgãos que mantêm contato regular com outras partes do corpo, bem como objetos e superfícies variadas. A composição das IDLs, assim, se mistura com substâncias presentes também em glândulas apócrinas e sebáceas, presentes no corpo humano, além de contaminantes externos presentes em objetos, ou nas superfícies na qual o contato foi realizado, gerando uma composição complexa daquela IDL (tabela 1). Essa composição, então, pode sofrer reação e/ou ação ambiental do meio na qual ela foi depositada. Outros fatores também estão relacionados à composição das IDLs como a saúde e o estado de preservação da pele do doador a qual irá variar com a idade, o sexo, a saúde, o metabolismo, a ocupação, os estímulos, hábitos e as substâncias manipuladas pelo doador.²⁵

Tabela 1 - Principais constituintes das glândulas humanas encontradas em IDLs (adaptada de Steiner et al.²⁶).

Glândula	Componentes		Quantidade
Écrina	Inorgânico	Água	>98%
		Sódio	34-266 mEq/l
		Potássio	4,9-8,8 mEq/l
		Cálcio	3,4 mEq/l
		Ferro	1-70 mg/l
		Cloreto	0,52-7 mg/l
		Fluoreto	0,2-1,18 mg/l
		Brometo	0,2-0,5 mg/l
		Iodeto	5-12 µg/l
		Bicarbonato	5-20 mM
		Fosfato	10-17 mg/l
		Sulfato	7-190 mg/l
		Amônia	0,5-8 mM
	Orgânico	Aminoácidos	0,3-2,59 mg/l
		Proteínas	15-25 mg/dl
		Glicose	0,2-0,5 mg/dl
		Lactato	30-40 mM
		Ureia	10-15 mM
		Piruvato	0,2-1,6 mM
Sebácea	Orgânico	Glicerídeos	20-25%
		Ácidos graxos	15-30%
		Ésteres de cera	20-30%
		Esqualeno	10-15%
		Colesterol	1-4%
		Ésteres de colesterol	2-3%
Apócrina	Inorgânico	Água	>98%
		Ferro	Traços
	Orgânico	Proteínas	
		Carboidratos	Traços
		Esteróis	

1.1.3.2 Fatores de deposição das IDLs

Quanto aos fatores de deposição, estes são descritos em 3 condições: as de pré-transferência; as de transferência; e as de pós-transferência. As condições de pré-transferência estão relacionadas à composição das IDLs e às características da própria superfície a ser tocada,

como à área superficial, condensação, contaminantes, textura, resíduos, curvatura e forma. Ou seja, são fatores anteriores à deposição. As condições de transferência dependem de fatores como pressão, forças externas aplicadas sobre a superfície a ser tocada, tempo de contato, quantidade de secreção depositada e ângulo do toque. As condições pós-transferência dependem dos fatores ambientais que envolvem a IDL após a deposição, como água, umidade, temperatura e outros contatos físicos.^{5,19,26} A tabela 2 apresenta alguns dos fatores que podem contribuir para a composição final das IDLs.

Tabela 2 – Fatores que influenciam a natureza das deposições de IDLs. (tabela adaptada de Sears et al²⁵)

Variável	Exemplos
Glandular	Écrina (dedos, palmas das mãos e planta dos pés); sebáceas e apócrinas
Contaminantes	Contato com qualquer objeto ou superfície; poluição
Condições ambientais	Temperatura; umidade; fluxo de ar; iluminação
Fatores intrínsecos aos doadores	Hora do dia/ano; dieta; medicação em uso; drogas recreativas; gênero; idade; estados físicos e mentais; origem racial; regime de higiene pessoal
Deposição	Pressão; ângulo; movimento de deposição
Superfície	Porosidade (proporção porosa para a não-porosa); condições ambientais; características físicas e químicas da superfície; contaminação; temperatura
Biológico	Bactérias; vírus

1.1.3.3 Tipos de superfícies

Quanto aos tipos de superfície, estes são classificados basicamente em superfícies porosas e não porosas.^{5,9,16} Avaliar o tipo de superfície na qual a ID se encontra é muito importante na rotina forense para determinação da técnica de revelação.^{5,16,19}

Superfícies porosas são geralmente encontradas em materiais absorventes como papel, papelão, madeira e outros, o que torna as impressões digitais duráveis, contudo, mais difíceis de localizar e identificar. A dificuldade é devida a rápida migração dos componentes da IDL para dentro do material absorvente (Figura 7A, B e C). A profundidade da penetração depende basicamente da porosidade e do tamanho dos componentes químicos. As condições ambientais também desempenham um papel importante na absorção inicial dos componentes.^{5,16,19}

Superfícies não porosas geralmente não absorvem os componentes da IDL e ainda repelem a umidade, como vidro, plástico, borracha etc (Figura 7D e E). Dessa forma, os componentes hidrossolúveis e lipossolúveis das IDLs podem ficar acessíveis indefinidamente até a sua evaporação ou degradação e, devido a esta exposição, são mais suscetíveis a danos físicos ou ambientais, como também são mais facilmente localizáveis e identificáveis. Uma superfície que apresenta as características de superfícies porosas e não porosas é considerada semiporosa, como filtros, tecidos técnicos, espumas de poliuretano, etc.^{5,16,19}

Tipos de Superfícies

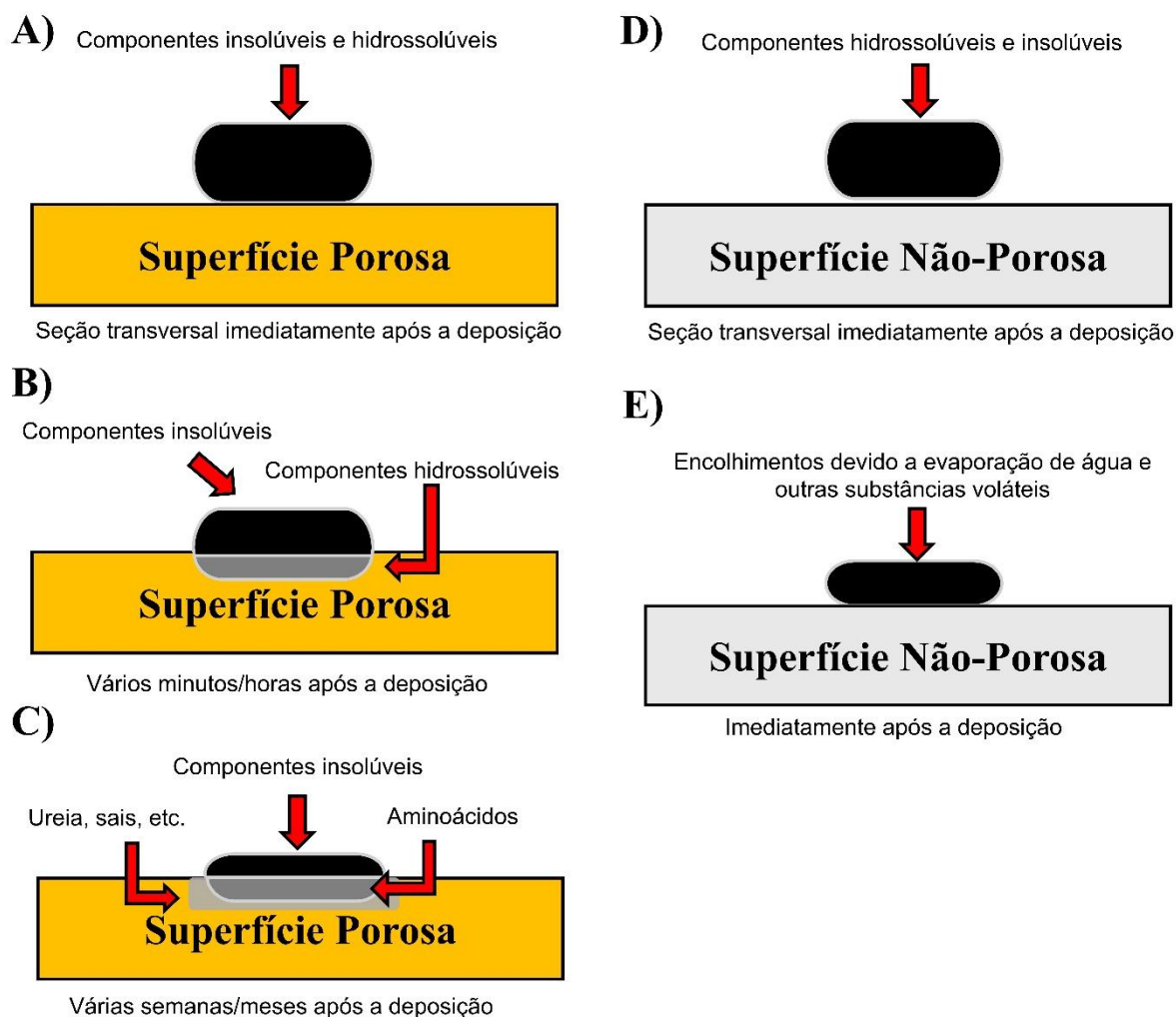


Figura 7 – Figura adaptada de Marappa et al.¹⁶ demonstrando o comportamento dos componentes presentes nas IDLs em superfícies porosas (A, B e C); e em superfícies não-porosas (D e E).

A complexidade da composição das IDLs varia de acordo com o doador, o substrato no qual foi depositada e fatores ambientais que, juntamente com o tempo de envelhecimento a qual a IDL foi exposta, irão influenciar diretamente na qualidade da revelação. Adicionado aos

fatores que influenciam a natureza das deposições, verifica-se que, para uma única IDL, várias técnicas de revelação podem ser aplicadas para revelá-la, seja por interação às substâncias presentes na IDL, seja por outro fator mencionado. A escolha da técnica mais adequada deve levar em consideração o “triângulo da interação” entre os fatores, ou seja, a relação entre a composição das IDLs, a superfície ou substrato ao qual ela foi depositada, e o meio ao qual ela se encontra (condições ambientais),²⁵ de acordo com a figura 8.



Figura 8 - Triângulo da interação.

1.2 Técnicas para revelação de IDs

Para realizar uma revelação de IDL em um determinado tipo de superfície, é necessário o uso de uma técnica adequada, ou de uma sequência de técnicas, visto que se tratam, em geral, de vestígios frágeis e suscetíveis à destruição. A escolha da combinação adequada de técnicas de revelação e a sequência correta, considerando os fatores de deposição e os tipos de superfície, é importante para uma revelação bem-sucedida de uma IDL.^{5,9,19} Em resumo, pode-se dizer que a partir do uso de diversas técnicas de busca, levantamento, análise e confronto de impressões completas ou fragmentos, com o objetivo de determinar quem as produziu, o resultado é a perícia papiloscópica.⁹

As técnicas de revelação baseiam-se em processos físicos e/ou químicos, nos quais os fixadores, os reagentes fluorescentes, as soluções reveladoras, os pós variados, reagem ou se

aderem aos componentes presentes na IDL, como aminoácidos, água, sais, dentre outros. Outras técnicas podem utilizar propriedades adesivas, ópticas, fluorescência, ou até mesmo diferença de propriedades entre as IDLs e o substrato ao qual ela foi depositada.²⁵ Cada técnica é recomendada para um determinado tipo de superfície, sendo ela porosa ou não porosa (figura 9). Entre as técnicas mais comuns estão: uso de reações químicas (iodo, ninidrina, nitrato de prata, violeta de genciana e cianoacrilato); e o uso de reveladores físicos como pós reveladores (regulares, metálicos e luminescentes).^{2,4,28,5,9,18,21–24,27}

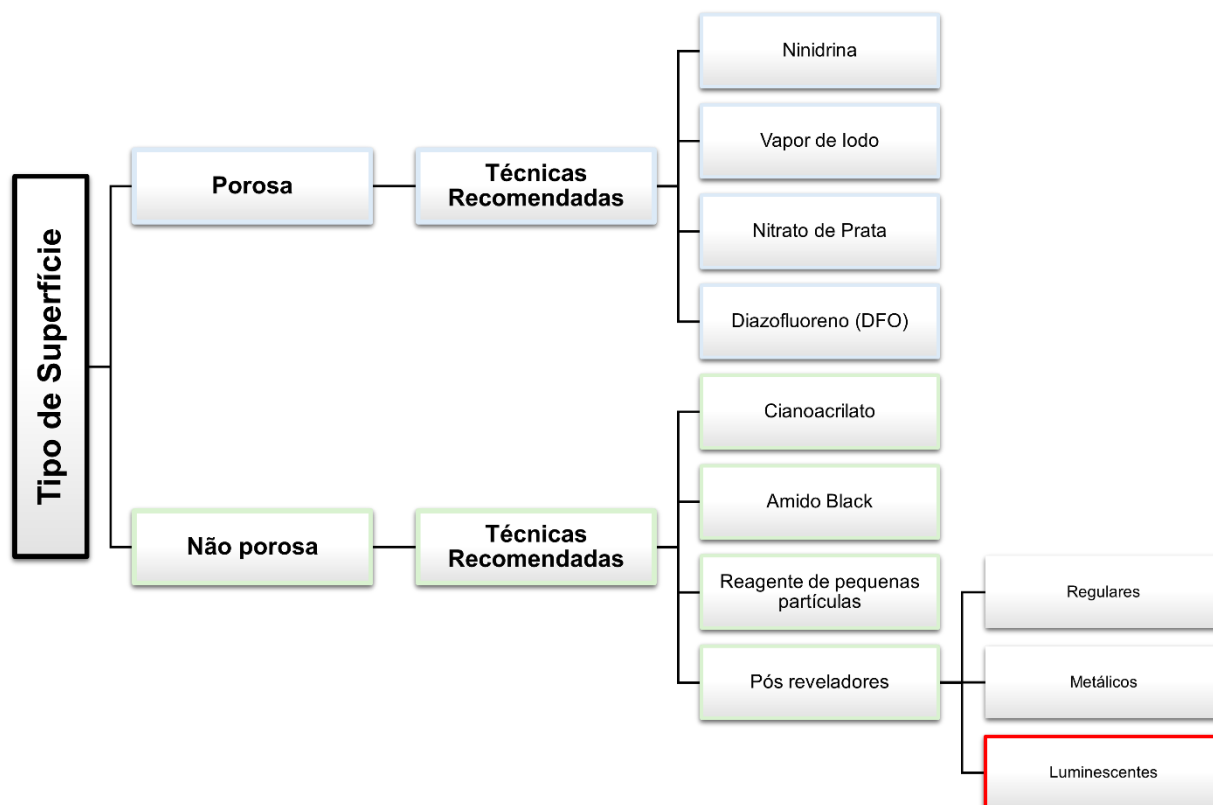


Figura 9 – Fluxograma relacionando os tipos de superfícies (porosa e não porosa) com as técnicas de revelação de IDs relacionadas.

1.2.1 Técnicas químicas

Técnicas químicas para revelação de IDs são aqueles em que ocorre uma reação química entre o revelador e a ID. Existem uma grande variedade de técnicas químicas sendo que alguns exemplos são: violeta de genciana; *amido black* (negro de amido), nitrato de prata; 1,8-diazafluoren-9-ona (diazofluoreno ou DFO); 1,2-indanediona (1,2-IND); cianoacrilato; ninidrina; etc. Das técnicas citadas, as mais comumente utilizadas nas rotinas forenses, devido

a sua alta eficácia em regiões costeiras temperadas, subtropicais e tropicais são principalmente o cianoacrilato e a ninidrina.²⁹

O uso de cianoacrilato (supercola), por exemplo, é uma técnica comprovada e eficaz para detectar impressões digitais latentes em superfícies não porosas. A técnica, baseada na polimerização dos monômeros do éster de cianoacrilato com as aminas hidrossolúveis e grupamentos carboxílicos presentes nas IDLs, forma um policianoacrilato. Este é um sólido branco duro com forma da marca de dedo (figura 10), cujo contraste pode ser opticamente, quimicamente ou fisicamente aprimorado usando técnicas de iluminação, corantes fluorescentes ou pós reveladores, caso necessário, a depender das características da superfície a ser empregado. Corantes comumente utilizados junto ao cianoacrilato são a rodamina 6G, vermelho básico e amarelo básico. Essa técnica, além de muito sensível, é capaz de detectar impressões digitais que poderiam passar despercebidas pelo perito papiloscopista. Entretanto, essa técnica libera gases tóxicos, sendo necessário o uso de câmaras de fumigação para segurança do profissional.^{2,9,18,19,30}

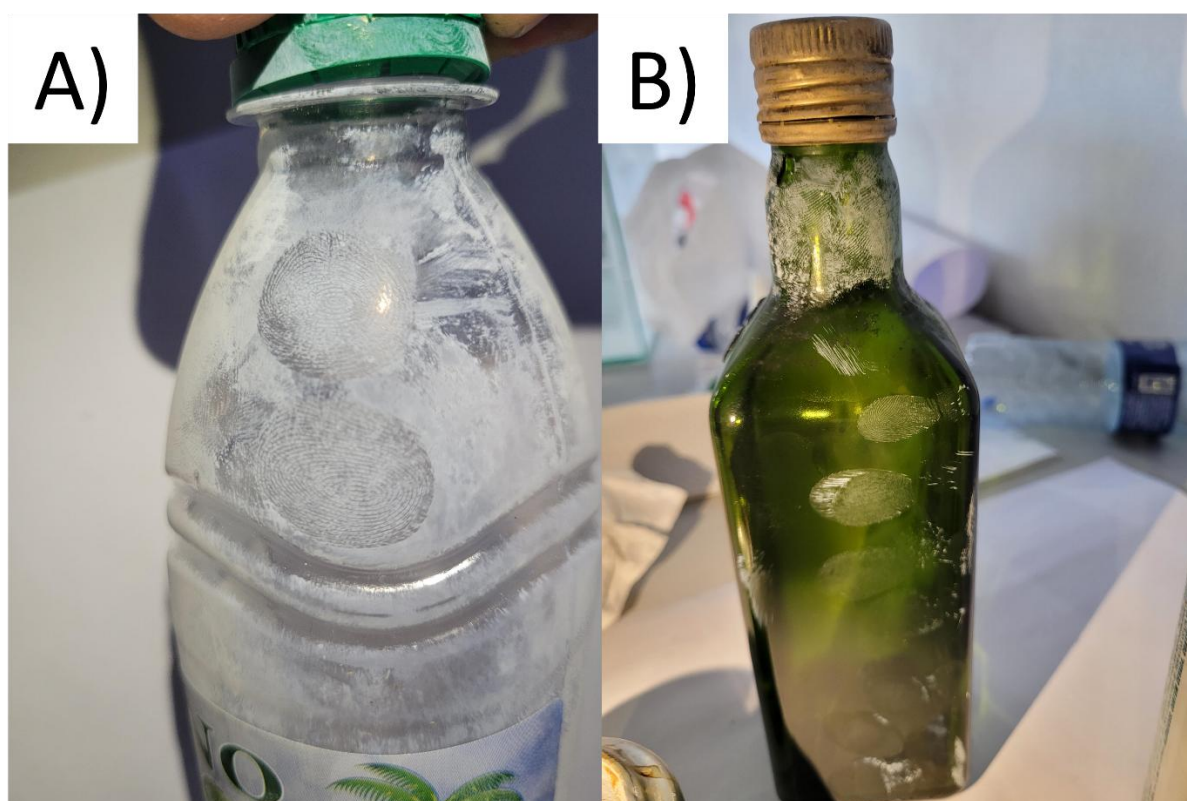


Figura 10 – Impressões digitais reveladas com cianoacrilato em A) garrafa plástica; e B) garrafa de vidro. (Fonte: autor)

A solução de ninidrina é um reagente químico usado na forma de spray. Geralmente seu uso é recomendado para superfícies porosas como papel, cartolina, caixas de papelão, papel-

moeda, madeira bruta e gesso para revelação de digitais. A composição dos aminoácidos tem impacto direto nas revelações utilizando ninidrina, DFO e IND-Zn. Embora esta técnica (ninidrina) apresente boa sensibilidade, as condições para que a reação entre a ninidrina e os aminoácidos presentes nas digitais ocorra (temperatura, acidez e umidade), precisam ser controladas para obtenção de resultados considerados ótimos. Com as condições específicas, é possível revelar impressões com mais de 30 anos de sua produção, devido à alta estabilidade dos aminoácidos. Entretanto, a revelação das digitais pode demorar de 24 a 48 h para ocorrer.^{2,19,29,30}

Além disso, a reação da ninidrina produz impressões visíveis roxas escuras (figura 11), podendo apresentar problemas de contraste dependendo da superfície. Nesse sentido, torna-se necessário um segundo tratamento com metais como zinco e cádmio, sendo o primeiro mais usual e o último tóxico.^{5,30} Quando esse segundo tratamento é realizado e resfriado com nitrogênio líquido, resulta em impressões luminescentes. As impressões reveladas com ninidrina, além de tudo, desaparecem ao longo do tempo devido à presença de luz e oxigênio, o que requer que as impressões digitais sejam fotografadas imediatamente e armazenadas no escuro.^{2,19,30}



Figura 11 – Revelação de impressão digital com ninidrina em folha de papel branco A4 comum. (Fonte: autor)

1.2.2 Técnicas físicas

Os reveladores físicos são aqueles que se baseiam na aderência ou solubilidade dos seus componentes aos das IDs. Dentre os reveladores físicos, podemos mencionar: vapor de iodo; reagente de pequenas partículas; pós reveladores; dispositivo de detecção eletrostática etc.

O vapor de iodo, produzido após a sublimação de cristais de iodo (figura 12), é uma técnica de detecção não destrutiva de IDs diversas, pois pode ser usada em superfícies porosas e não porosas. Consiste em um processo que ocorre por adsorção física, entre o vapor e os compostos lipídicos das IDs, produzindo uma imagem marrom da digital. Contudo, a coloração é instável e tende a desaparecer com o tempo. Adicionalmente, essa técnica tem sensibilidade limitada, com baixo contraste, além do vapor produzido ser tóxico e corrosivo.^{2,5}



Figura 12 – Ampolas de cristais de iodo para revelação de impressões digitais. (Fonte: autor)

Atualmente, a abordagem usual para a detecção das IDLs é por meio do empoamento utilizando pós reveladores, devido a praticidade de aplicação, ao baixo custo, ao tempo rápido de resposta e uso, e a eficácia. A revelação de IDLs usando pós é uma técnica antiga e bem estabelecida, que não requer equipamentos sofisticados. Nesta, é realizada a aplicação de uma fina camada de pó sobre o local onde possa haver IDLs. O sucesso do empoamento depende basicamente do uso de um pincel aplicador adequado (figura 13), da aderência do pó utilizado aos diversos componentes aquosos e oleosos das IDLs, e de corar essa IDL para visualização. Neste sentido, o seu uso é recomendado para superfícies não-porosas, lisas e secas. Seu uso em

superfícies molhadas se torna impraticável, visto que o sucesso do método depende da aderência aos compostos oleosos e úmidos das IDs em superfícies secas.^{2,5,8,18,20}



Figura 13 – Pincel aplicador de pós para revelação de impressão digital, fabricado com pena de marabu. (Fonte: autor)

A técnica é uma das mais empregadas em locais de crime por ser facilmente aplicada, principalmente onde grandes áreas e objetos fixos (janelas, portas, maçanetas, grades etc.) precisam ser processados de forma rápida e completa e, muitas vezes, sem a possibilidade de transporte para um processamento mais adequado em laboratório. Caso haja a possibilidade, segurança e necessidade de transporte, a técnica não passa a ser a mais recomendada, devido a possibilidade de processamento dos vestígios por outras técnicas possivelmente mais eficazes, como a do cianoacrilato.³¹

O tamanho e a forma das partículas do pó desempenham um papel importante na eficácia da adesão. Geralmente são usadas partículas muito finas que vão desde 1 μm de diâmetro até partículas de flocos finos, próximas de 10 μm de diâmetro. Segundo Marappa *et al.*,¹⁶ pós com tamanho de partícula variando entre 0,2 μm e 2 μm não dispersam tão bem sobre a superfície das IDs devido a uniformidade das partículas, interferindo com a visualização dos poros, pois essas partículas poderiam tapá-los diminuindo inclusive a sensibilidade na detecção. Outras características importantes na escolha dos pós são: o tipo; a cor; que ele não reaja ou interaja com a superfície na qual está sendo usado; e que deve proporcionar o melhor contraste, boa

visibilidade e nitidez para facilitar a detecção da impressão digital aprimorando seus detalhes.^{5,19,27}

Estes pós podem ser classificados em: regulares; metálicos; e luminescentes (fluorescentes ou fosforescentes) de acordo com suas características. Os pós regulares são compostos de óxidos metálicos, de polímero resinoso e de algum corante para contraste. O polímero é responsável pela adesão desses pós nos componentes do óleo e umidade do suor. Como exemplo, podemos citar os pós de negro de carbono (negro de carbono 60%, resina 25%, terra de Fuller 15%), Fe_2O_3 (composição: óxido de ferro 50%, resina 25%, negro de carbono 25%), MnO_2 (dióxido de manganês 45%, óxido de ferro 25%, negro de carbono 25%, resina 5%), o TiO_2 (dióxido de titânio 60%, talco 20%, caulim 20%) e o PbCO_3 (carbonato de chumbo 80%, goma arábica 15%, alumínio em pó 3%, negro de carbono 2%). Os três primeiros são comumente conhecidos como “pós negros,” por apresentarem em sua composição o negro de carbono (negro de fumo), a base de carbono, obtido pela combustão incompleta de carvão e outros. Os dois últimos pertencem ao grupo dos “pós brancos.” Em geral, os pós regulares são aplicados em superfícies lisas, pintadas, reflexivas, transparentes e secas como metais, maioria dos plásticos, madeira pintada etc, sendo o pó negro de carbono o mais utilizado em rotinas forenses.^{5,20,27,28,31–33}

Os pós “metálicos” (assim chamados pela aparência brilhosa) possuem em sua base óxidos metálicos, como óxido de ferro, e outros metais como zinco cobre, aço, cobalto, níquel, alumínio (pó prateado), bronze (liga metálica com proporções variadas gerando o pó dourado), dentre outros. Apesar das cores variadas, esses pós (principalmente o prata) geralmente são muito aderentes e granulados, podendo resultar no excesso de pó impregnado na IDL, dificultando sua visualização.^{2,5,31}

Dentre os pós metálicos, destacam-se aqueles com propriedades ferromagnéticas, denominados pós magnéticos. Estes, por sua vez, são menos destrutivos quando comparados aos pós regulares e metálicos em geral, visto que não há contato direto das cerdas do pincel aplicador, uma vez que este é substituído por um bastão magnético de aplicação. Sendo assim, ocorre apenas o contato do próprio pó com a IDL (figura 14). O desperdício do uso desses pós (magnéticos) também é minimizado, visto que o excesso não utilizado pode ser facilmente recolhido e reutilizado posteriormente. Geralmente, são aplicados em superfícies lisas e secas como plásticos, azulejos, vidros, isopor, papéis, papelões, e até mesmo a pele, além de superfícies que apresentam textura. Contudo, seu uso não é recomendado para superfícies

ferrosas, inclinadas e em equipamentos eletrônicos por questões práticas, uma vez que o imã do bastão magnético pode ser atraído para a superfície, podendo causar danos a IDL.^{2,5,31}

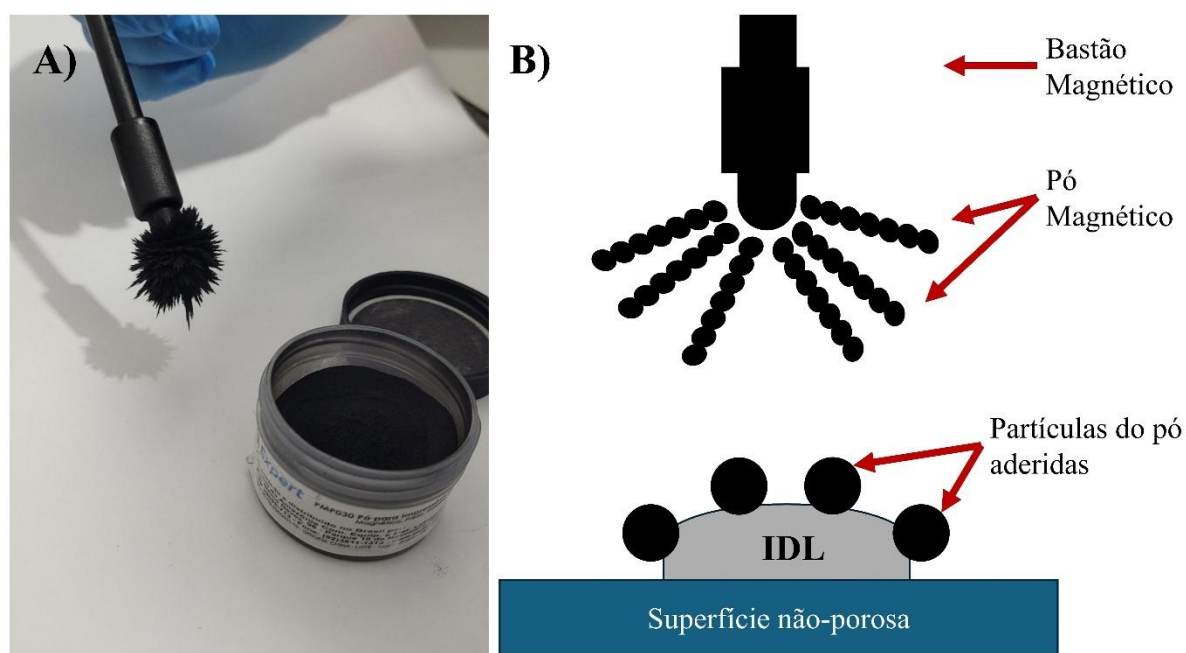


Figura 14 – Pó magnético para revelação de impressão digital atraído pelo bastão magnético para aplicação. (fonte: autor)

No que se refere aos pós luminescentes, estes são capazes de produzir resultados excelentes em uma ampla variedade de superfícies. Suas formulações são geralmente baseadas em derivados naturais ou orgânicos como a acridina, o cristal violeta e a cumarina. Esses derivados apresentam propriedades fluorescentes ou fosforescentes após a exposição a uma fonte de luz, como uma luz ultravioleta (UV) ou luz laser (figura 15). A principal vantagem é a visualização das impressões digitais em superfícies multicoloridas, escuras ou reflexivas, especialmente aquelas em que um pó convencional apresentaria um problema de cor e/ou contraste como mármore, equipamentos eletrônicos etc.^{2,5,19,27,31}



Figura 15 – Pincel de aplicação com pó fluorescente verde para revelação de impressões digitais latentes, da marca Sirchie GREENescent® sob luz UV em dispositivo de verificação de autenticidade documental Regula 4205D.03. (Fonte: autor)

Para superfícies não porosas que estejam úmidas ou molhadas, a técnica mais indicada é o reagente de pequenas partículas. Trata-se de uma solução surfactante de dissulfeto de molibdênio, podendo ser preparada adicionalmente com compostos fluorescentes como a violeta de genciana, rodamina, e amarelo básico. Sua aplicação é geralmente realizada na forma de spray, lavando-se posteriormente o excesso com água, onde micelas são formadas em torno das partículas, pelo surfactante, no processo de revelação de digitais.⁵

Para superfícies adesivas, como fitas adesivas, que são consideradas um tipo de superfície especial e são frequentemente utilizadas em crimes como os de homicídio, sequestro, ataques terroristas e outros, é possível o uso de uma ou uma sequência de técnicas. Dentre elas, uma alternativa é o uso de vapor de iodo ou de cianoacrilato seguido do uso de corantes como a rodamina 6G ou amarelo básico. Outra técnica possível de ser aplicada em superfícies adesivas é o uso de suspensões de pós, como os pós regulares, metálicos e fluorescentes, adicionados a um surfactante, dentre outras técnicas possíveis. O surfactante pode auxiliar a interação entre o pó e os resíduos oleoso das IDLs. Entretanto, a efetividade da técnica depende da composição química da parte adesiva das fitas, além da cor, tipo etc. Essa composição varia entre fabricantes, o que dificulta a recomendação de uma única técnica para revelação de IDLs em fitas adesivas.^{28,34}

O desenvolvimento de novos reveladores versáteis, sensíveis e econômicos vem sendo realizado há muitas décadas,¹⁶ principalmente os luminescentes. Contudo, devido à baixa padronização de protocolos aos quais essas pesquisas empregavam nesse desenvolvimento, fatores como a variabilidade e irreprodutibilidade dos dados geram diversos problemas para a comunidade científica e núcleos operacionais. Visto essas adversidades, foi criado um grupo internacional de pesquisa na área de desenvolvimento de novas metodologias para revelação de IDs, o IFRG.²⁹

1.3 Desenvolvimento de metodologias para revelação de IDLs

O IFRG (do inglês, *International Fingerprint Research Group*) é um grupo de pesquisadores os quais investigam vários aspectos relacionados às IDs na forma de evidências, incluindo o desenvolvimento de novas técnicas.^{26,29,35} Este grupo verificou a grande variabilidade de protocolos empregados no desenvolvimento de novas metodologias para revelação de impressões digitais. Também verificaram que a quantidade e o tipo de produção das impressões utilizadas variam consideravelmente de um teste para outro. Nesse sentido, foram propostas diretrizes para a avaliação de técnicas de revelação de IDs que resultaram em uma forma para padronização das pesquisas e métodos de validação, por meio de 4 fases distintas (fase 1, 2, 3 e 4), com avaliações rigorosas e objetivas dos resultados em cada fase.²⁹

A fase 1, entendida como fase piloto, é uma fase de prova conceitual de novas metodologias para revelação de IDs, inclusive de novos reagentes, técnicas envolvidas ou grandes alterações em metodologias pré-existentes. Em geral, esta fase engloba grande parte das produções acadêmicas das universidades. A fase 2, intitulada como otimização e comparação, engloba uma investigação mais detalhada com avaliação da metodologia proposta. A performance relativa da nova metodologia proposta, após otimização, precisa ser comparada em diversos parâmetros com outras metodologias já estabelecidas e operacionais. Dentre os parâmetros: os substratos testados; o número e a variação de doadores; envelhecimento das IDLs; e etc. Esses parâmetros são comparados em condições controladas não tão restritas. Na fase 3 ocorre a validação. Nesta, os estudos propostos são testados em cenários mais realistas, podendo utilizar material simulado de estudos de caso. Essa fase avalia a performance da nova metodologia proposta em relação à métodos/técnicas existentes e rotineiras, avaliando a possibilidade de implementação do seu uso. Por fim, a fase 4 tem como foco a eventual implementação da nova metodologia proposta em POPs (Procedimento Operacional Padrão). Para isso, a nova metodologia é testada em casos reais.²⁹

A progressão de uma nova metodologia de identificação desde a fase 1 até sua inclusão em um POP vai depender de diversos fatores. Dentre esses: a disponibilidade de recursos, tanto para a pesquisa quanto para o laboratório operacional; caso a metodologia proposta seja impraticável; a possibilidade da performance ser inferior (sensibilidade, qualidade, velocidade etc.) quando comparada a metodologias rotineiras; a possibilidade de apresentar pontos de atenção como alto custo ou risco à saúde; a necessidade de avanços tecnológicos relacionados à instrumentação analítica, como nos casos em que a instrumentação necessite se tornar mais portátil, mais sensível, reduza o custo; etc.²⁹

A padronização para o desenvolvimento de novas metodologias para revelação de IDLs é de suma importância para a comunidade científica, uma vez que a avaliação e comparação dos resultados publicados, obtidos por diferentes grupos de pesquisa, pode gerar conclusões equivocadas a depender de muitos fatores envolvidos nas pesquisas. Dentre esses fatores, podemos citar o uso de poucas IDLs, o uso somente de IDLs carregadas,¹ entre outros.²⁵ Por outro lado, o número de parâmetros que devem ser considerados tornam o processo muito trabalhoso, dispendioso, longo, podendo levar vários anos desde os primeiros estudos até a sua correta implementação em rotinas operacionais.

Nesse sentido, Sears *et al.*²⁵ propuseram um protocolo para a pesquisa e estudo de IDs a fim de estabelecer padrões mínimos de pesquisa na área, de identificar as principais variáveis encontradas durante os estudos, além de propor métodos experimentais que considerem e avaliem essas principais variáveis. Este protocolo foi utilizado neste estudo e será detalhado posteriormente.

Essa padronização se torna essencial para comparar as performances relativa de cada metodologia, garantindo uma consistência mínima entre como os resultados são desenvolvidos e apresentados, e permitindo que seu uso possa ser realizado em ambientes operacionais, visto que essas metodologias já teriam sido testadas previamente e rigorosamente quanto a sua eficácia, produzindo resultados consistentes. Sendo assim, o perito papiloscopista será capaz de identificar qual metodologia, ou quais metodologias, ou qual sequência de técnicas irá utilizar em uma determinada diligência.

¹ IDL carregada são impressões digitais alteradas do “natural”. Não produzidas rotineiramente por uma pessoa. Possuem alteração de forma significativa na sua composição, com o conteúdo lipídico aumentado de forma considerável.

1.3.1 Desenvolvimento de pós reveladores luminescentes a base de lantanídeos

Pós reveladores luminescentes, em especial aqueles à base de lantanídeos, proporcionam várias vantagens, como picos de emissões estreitos e variabilidade química dos ligantes e das matrizes inorgânicas. São capazes de emitir forte fluorescência por excitação em comprimentos de onda específicos. Um dos íons típicos desse tipo de aplicação é o íon Eu^{3+} , emitindo coloração avermelhada.^{2,15,27}

Uma revisão de literatura recente foi dedicada ao uso de pós luminescentes inorgânicos para revelação de digitais em superfícies porosas, não porosas e ásperas.²¹ As impressões foram reveladas em couro, papel, madeira, notas de dinheiro e em folhas ásperas de plástico. Entretanto, as imagens ficaram levemente embaçadas, com pontos clareados, o que tornou difícil a visualização das minúcias. As piores visualizações foram encontradas em impressões reveladas em madeira e couro utilizando SrAl_2O_4 dopado com Eu^{3+} . Problemas também foram encontrados quando pós a base de SrAl_2O_4 dopado com terras raras ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}) foram utilizados sobre um invólucro de um chocolate, na parte do código de barras, devido ao baixo contraste proporcionado entre a impressão revelada e a superfície. Alguns dos melhores resultados em superfícies porosas foram visualizados sobre borracha preta, utilizando para isso um material a base de quantum-dots de cádmio e telureto (CdTe QD).^{36,37}

Diversos trabalhos envolvendo o desenvolvimento de pós luminescentes focam em demonstrar sua aplicabilidade em superfícies porosas e não-porosas, como vidro, papel alumínio, e madeira.^{3,4,20–24,36,38} Freitas *et al.*²⁰ realizaram testes com o material híbrido sólido $\text{Eu}^{3+}/\text{Bipy}/\text{SiO}_2$ (EBS) para revelação de IDLs em superfícies como metal, vidro e MDF. Nas superfícies do metal e do vidro foram obtidas IDLs nítidas. Já no MDF a digital não apresentou tanta nitidez como nas outras superfícies, sendo comum quando uma técnica de empoamento é utilizada para revelação em superfícies porosas. Contudo, os autores ainda conseguiram realizar a marcação de um mínimo de 12 pontos característicos em todas as IDLs, indicando que o uso desse material também pode ser utilizado para superfícies porosas.

Saif *et al.*²³ prepararam $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ incorporando-o a uma matriz nanofosfórica de sílica. Após testar o material para revelação de digitais em superfícies não-porosas, semiporosas e porosas, verificaram que as impressões reveladas possuíam qualidade e contrastes suficientes para identificação, principalmente sobre papel colorido e em uma folha verde de planta recém cortada. Wang *et al.*⁴ prepararam dois tipos de nanomateriais fluorescentes ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$ e $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb), e obtiveram resultados com revelação em

superfícies não-porosas, semiporosas e porosas como vidro, chapas de alumínio, cerâmica, madeira e papel. Os nanomateriais apresentaram alta performance na revelação das IDLs, com baixa interferência de fundo.

Marappa et al.¹⁶ desenvolveram nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, sintetizados a partir de 3 rotas diferentes (ultrassonicação, hidrotermal e combustão), para revelação de IDLs, por meio do empoamento, em superfícies porosas (revista, tampas plásticas, e copos de papel) e não-porosas (vidro, cerâmica, moeda, granito, e outros). Os melhores resultados foram adquiridos pela via de ultrassonicação, na qual as nanopartículas apresentaram picos de emissão intensa na região do vermelho-alaranjado sob luz UV. Os autores revelaram IDLs de alta qualidade, utilizando as nanopartículas na metodologia do empoamento de IDLs que foram classificadas em nível-3,² sob luz branca e UV.

Vários são os estudos que empregam o uso de lantanídeos para revelação de IDLs. Desses estudos, o uso de MOFs (do inglês, *metal-organic frameworks*) tem chamado a atenção devido aos bons resultados e versatilidade dessa classe de material.

1.3.2 Redes metal-orgânicas a base de lantanídeos (Ln-MOFs)

MOFs (do inglês, *metal-organic frameworks*) são polímeros de coordenação que possuem centros metálicos coordenados a ligantes orgânicos multidentados, formando estruturas cristalinas porosas. São um grupo distinto de materiais que possuem como características principais elevada área de superfície, tamanho de poro ajustável e capacidade de funcionalização, sendo uma classe de materiais muito atrativa para uso como sensores, armazenamento de gás, catálise, separação, purificação, carregamento de fármacos etc.³⁹⁻⁴⁵

MOFs com centros metálicos a base de lantanídeos são denominadas Ln-MOFs (do inglês, Ln = *lathanide*), uma subclasse de MOFs. Íons lantanídeos são capazes de formar complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes heterocíclicos, formando redes poliméricas.²⁰ Das Ln-MOFs, podemos destacar as Eu-MOFs (Ln-MOFs a base de európio). Uma revisão da literatura publicada por Mishra *et al.*⁴⁵ compilou estudos envolvendo a aplicação de Eu-MOFs em diversas áreas como: sensores químicos de íons metálicos, de

² Nível de uma impressão digital se refere ao tipo de características possíveis de serem visualizadas. Quanto maior o nível, mais específicas são as características visualizadas.

cátions diversos, de ânions e para detecção de pesticidas; como biossensor de ATP (adenosina trifosfato), de antibióticos, para monitoramento de gás sulfídrico, de antrax, para detecção de câncer e de biomarcadores específicos; como adsorção e separação de gases como CO₂ e hidrocarbonetos; como fase estacionária em cromatografia.

Devido às suas características luminescentes, diversas Ln-MOFs utilizando lantanídeos como Eu (III), Tb (III), Yb (III), (európio, térbio e itérbio, respectivamente) coordenadas à ligantes orgânicos diversos como o H₂DPA (ácido dipicolínico), H₂BDC (ácido tereftálico), H₃BTC (ácido trimésico), já foram reportadas nas ciências forenses como marcadores luminescentes para resíduos de explosivos^{46,47} e resíduos de tiro (GSR, do inglês *gunshot residue*).^{40,42,56,48–55}

Atualmente, 3 marcadores luminescentes de Eu-MOFs (Ln-MOFs a base de európio), ([EuBTC], [Eu(DPA)(HDPa)], e [Eu₂(BDC)₃(H₂O)₂]_n) (figura 16), desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa, vêm sendo avaliados tanto quanto ao potencial uso em ciências forenses quanto em relação à toxicidade. Essas redes serão denominadas EuBTC, EuDPA e EuBDC durante o restante deste trabalho. O uso desses marcadores luminescentes permitiu a rápida identificação dos locais de coleta de GSR, como mãos do atirador, arma, cartucho e mesmo em locais não convencionais (como nariz, testa e objetos), apenas utilizando uma lâmpada UV ($\lambda=254$ nm) portátil, assim como foi capaz de determinar a posição do atirador e a trajetória do disparo. Além disso, a composição do marcador foi capaz de se ligar a parte dos resíduos gerados, produzindo uma partícula de composição única, podendo ser utilizada para caracterização inequívoca de GSR.^{39–41,51,52,57–61}

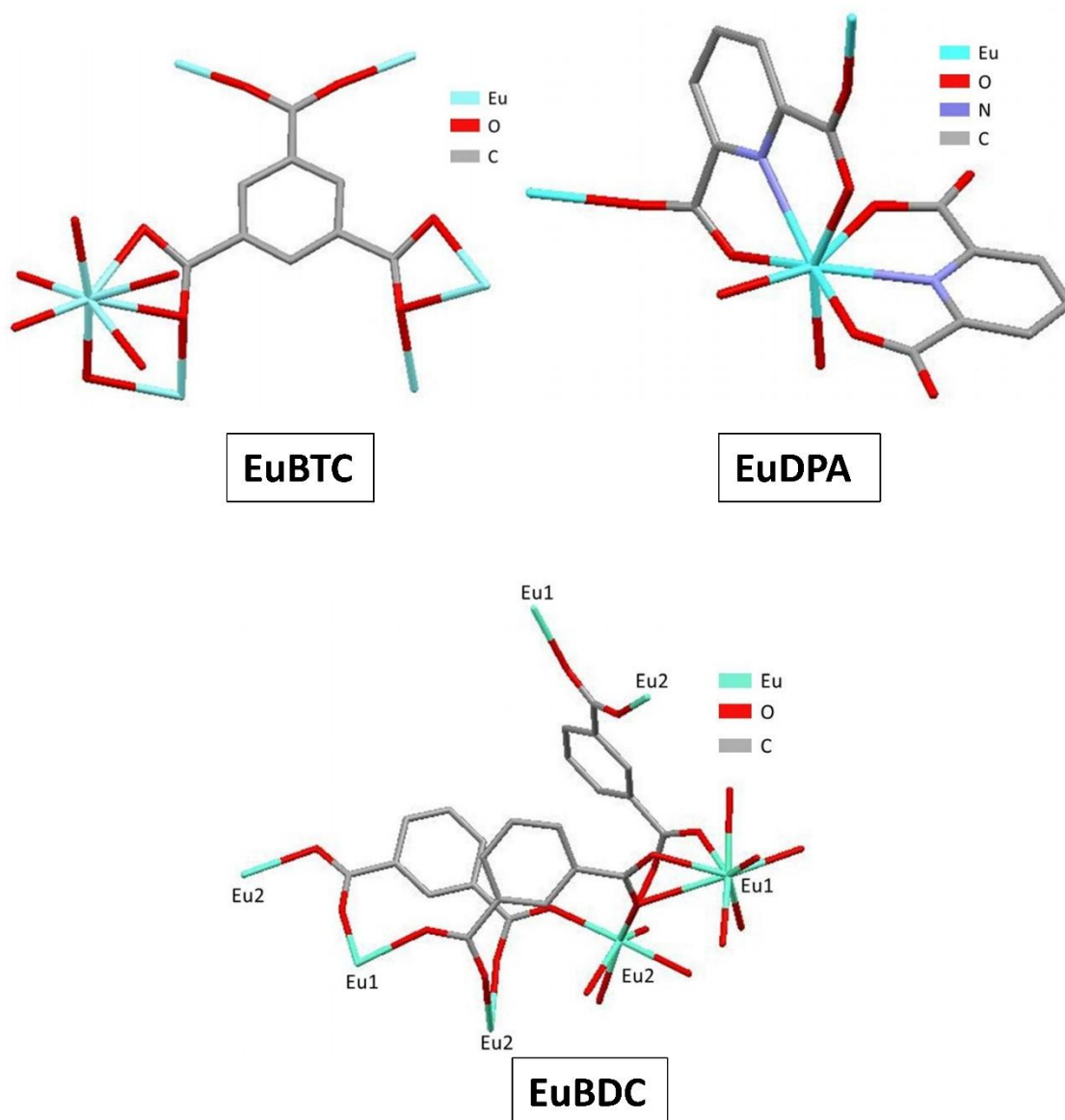


Figura 16 – Estrutura dos marcadores luminescentes EuBTC, EuDPA e EuBDC respectivamente. Imagem adaptada de Arouca.⁶²

Vale ressaltar que o custo adicional para a adição desses marcadores nas munições foi baixo comparado aos benefícios reportados, acrescentando cerca de US\$ 0.20 (à época) por unidade de munição.⁶³ Também foi verificado a possibilidade de transferência secundária e terciária do LGSR de pessoa pra pessoa, permitindo assim identificar se a pessoa é o atirador, ou se esteve em contato com uma pessoa que atirou.^{59,64} Somado a isso, verificou-se a persistência dos marcadores nas mãos do atirador, por até 16 lavagens de mãos consecutivas. Uma vez que a persistência e baixa toxicidade também são características desejadas para se trabalhar com revelação de impressões digitais, estes materiais são promissores para esta aplicação.^{20,60}

1.3.3 Pós reveladores luminescentes a base de Eu-MOFs

O uso de Eu-MOFs para revelação de IDLs tem sido reportado devido a esses materiais possuírem excelentes propriedades como elevada estabilidade química e térmica em ambientes diversos (água, solventes orgânico, uma ampla variação de pH), e ópticas, o que torna esses materiais bons candidatos para pesquisa na área.⁴⁵

Sun *et al.*⁶⁵ testou a Eu-MOF $[\text{Eu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{NDC})_3(\text{HCOO})_3]$ como revelador em pó. Foram obtidas linhas vermelhas com fluorescência intensa de IDLs, reveladas sob luz ultravioleta, em superfícies complexas de vidro, plástico preto, superfície lisa branca e sobre superfície reflexiva vermelha.

Liang *et al.*⁶⁶ propuseram o uso de uma solução precursora contendo Eu ou Tb, juntamente com o ligante ácido tereftálico (EuBDC e TbBDC). Essa solução biomimetizou uma cristalização proteica induzida da MOF. Ou seja, a MOF seria formada a partir da presença de substâncias presentes nas IDLs, como proteínas e aminoácidos. Os autores revelaram IDLs depositados em plástico, metal, vidro e em IDLs envelhecidas por mais de 2 meses. As revelações foram replicadas sem perda de qualidade das IDLs, com apenas 30 segundos de espera de secagem da solução precursora, sem a necessidade do uso de temperatura ou vácuo, ou de quaisquer outras técnicas ainda que comum em um laboratório forense. Essa técnica agiu como um biossensor a base de MOF.

Jong *et al.*⁶⁷ utilizaram a mesma solução precursora proposta por Liang *et al.*, que agiu como biossensor de IDLs, contendo EuBDC, e otimizaram a metodologia. Inicialmente, os autores verificaram que a solução não apresentava bons resultados em superfícies não-porosas como alumínio e vidro. Foi observado que cristais da solução precursora aderiram à superfície de alumínio, mesmo sem a presença de IDLs, deixando o substrato manchado. Também perceberam que nenhuma IDL foi visualizada em superfícies de vidro, provavelmente devido às substâncias presentes nas IDLs estarem sendo lavadas devido à aplicação da solução precursora. Essa observação foi confirmada com a detecção por imagens de microscopia eletrônica de varredura de partículas de 15 μm da MOF, presentes na solução removida por lavagem. Entretanto, ao realizarem um pré-tratamento das IDLs com cianoacrilato, as IDLs foram reveladas com pouca interferência visual de fundo (manchas de fundo). Quando a solução foi aplicada à IDL depositada na parte adesiva de uma fita adesiva transparente, também foi possível a revelação. Além disso, o uso dessa MOF apresentou maior contraste,

menor toxicidade, maior estabilidade (revelação preservada por 12 meses) do que reagentes tradicionais para revelação em fitas adesivas, como a violeta de genciana, o qual perde o contraste após alguns dias.

Um estudo publicado por Moret *et al.*,⁶⁸ baseado na solução de precursores de MOF de Liang *et al.*, avaliaram diferentes aplicações dessa solução, utilizando tereftalato de térbio. Os autores obtiveram bons resultados em IDLs carregadas, visto que os resíduos poderiam desencadear a formação da MOF, tornando as IDLs visíveis. Também obtiveram resultados positivos em IDs ricas em proteínas, como as IDs em marcas de sangue. Contudo, ao comparar com técnicas rotineiras como o uso do cianoacrilato seguido de coloração com rodamina 6G ou amarelo ácido 7 (para IDLs em sangue), para revelação de IDLs naturais, o processo utilizando os precursores se mostrou não sendo tão sensível para revelação. Ao fim, afirmaram que as MOFs se mostraram com uma alternativa promissora para revelação, caso sejam otimizadas para tal finalidade.

Várias pesquisas, como as abordadas neste texto, mostram o interesse das características da rede EuBDC para pesquisa científica. Dentre elas: luminescência intensa na região do vermelho; alta porosidade; alta estabilidade térmica; e morfologia microcristalina.⁶⁹ Apesar das vantagens apresentadas pelos reveladores luminescentes a base de Ln-MOFs, em especial da rede EuBDC, uma grande preocupação deve ser levada em consideração quanto a sua toxicidade visto que, em geral, as pesquisas realizadas na área focam na qualidade e sensibilidade da técnica em revelar IDLs, e não na segurança de seu uso pelos papiloscopistas.²⁵

1.4 Toxicidade

Todas as substâncias são potencialmente tóxicas, dependendo da quantidade. A toxicidade de uma substância pode ser descrita como a medida do seu potencial tóxico, ou como a capacidade de danificar um sistema biológico.^{70,71} Sendo assim, qualquer substância com potencial de ser prejudicial aos seres vivos pode ser considerada tóxica.⁴⁴ Esse potencial pode sofrer influência de parâmetros como a dose da substância administrada, a duração e a frequência de exposição a essa substância. Outros parâmetros que também exercem influência na toxicidade são as vias de exposição, o tipo e as próprias características e propriedades da substância estudada (tamanho de partícula, composição química, bioestabilidade, dentre outros). Dentre as principais vias de exposição, podemos destacar a ingestão (oral), inalação (inalatória) e o contato com a pele (dérmica). Além disso, as características e o estado de um

organismo quando exposto à substância, a capacidade de absorção daquela substância e outros fatores como distribuição, eliminação e biotransformação também podem influenciar no potencial tóxico.^{44,71-75}

A toxicidade pode ser classificada de acordo com a duração ou período de exposição e frequência, com a severidade dos efeitos adversos provocados e com a reversibilidade desses efeitos⁷⁰. Em relação a severidade, a toxicidade pode ser classificada em leve, moderada e severa. Quanto aos sinais de toxicidade, esses podem ser imediatos, retardados, reversíveis ou irreversíveis.^{74,75} Quanto ao período de exposição, a toxicidade pode ser classificada principalmente em aguda, subcrônica ou crônica. A toxicidade aguda consiste em estudos nos quais o período de exposição geralmente é de uma única exposição (ou dose) ou múltiplas exposições (ou múltiplas doses), por qualquer via de administração, dentro de um curto período (até 24 h). Essa exposição, ou exposições, são frequentemente de doses grandes de agentes físicos, biológicos, químicos, ou de algum tipo de energia como radiação ultravioleta. Esses estudos são conduzidos no intuito de averiguar algum efeito adverso resultante das exposições mencionadas.^{73,76-79} Lesões patológicas, modificações bioquímicas, fisiológicas, morfológicas, ou outros efeitos adversos ocasionados por esse tipo de exposição são respostas do organismo exposto e recebem o nome de efeitos agudos, pois tendem a aparecer no período compreendido entre as primeiras 24 h após a exposição até os 14 dias subsequentes.^{44,73,79-81} A tabela 3 esquematiza os principais testes de toxicidade aguda realizados em animais, com seus objetivos e tempo de exposição e duração.

Tabela 3 – Testes animais para avaliação da toxicidade aguda, adaptada de Chan et al.⁷³

Teste	Descrição	Tempo de estudo
Letalidade	DL ₅₀ (CL ₅₀) ou valor estimado	24 h
	Animais sobreviventes: a observação de perto permite a determinação ou duração da toxicidade; recuperação; desenvolvimento de toxicidade secundária; mudanças hematológicas, química do sangue, urinálise; mudanças em órgãos e funções teciduais	14 dias
Irritação primária	Pele	4 – 24 h
	Exposição	24, 48, 72 h
	Avaliação	
	Olho	
	Exposição	1,0 s
	Avaliação	1, 24, 48 e 72 h
Sensibilização	Aplicação dérmica repetida (5 dias/semana)	14 dias
	Período de descanso de 10 – 14 dias	
	Dose de desafio nos dias 28 – 30	
	Avaliação	24, 48, 72 h
Reações fotoalérgicas e fototóxicas	Tratamento repetido (oral, intravenoso, dérmico) por 10 – 14 dias	
	Período de descanso de 14 – 21 dias	
	Retratamento com luz UV em remendo de pele raspada	24, 48, 72 h
	Avaliação	

Abreviações: CL₅₀, concentração letal 50%; DL₅₀, dose letal 50%; UV, ultravioleta

Estudos de toxicidade subcrônica e crônica, por sua vez, expõem o organismo ao contato repetitivo de uma determinada substância. Essa exposição pode ser desde o uso periódico de um medicamento ao consumo de água contaminada por um período prolongado. As doses envolvidas são relativamente menores do que as capazes de promover efeitos tóxicos agudos ou fatais. Entre estudos de toxicidade subcrônica e crônica, a diferença básica está no período de exposição. No primeiro, a exposição se dá em menos de um período da vida útil de um organismo (quando roedor, entre 28 e 90 dias), enquanto a crônica se dá em uma porção significativa ou até um período inteiro da vida útil do organismo (6 meses, caso o organismo seja um roedor).^{44,81} Esses tipos de estudos são realizados para identificar possíveis efeitos adversos causados pela acumulação, ou por mecanismos de ação (em órgãos, tecidos, células),

ou até mesmo por biotransformação de produtos que venham a ocorrer a partir de exposições repetidas a baixas concentrações de determinada substância, que não são possíveis de ser detectadas em estudos de toxicidade aguda. Geralmente, os resultados obtidos nos estudos de toxicidade subcrônica justificam o prosseguimento dos estudos com a avaliação da toxicidade crônica daquela substância.⁸¹

O parâmetro morte ainda é tradicionalmente muito utilizado na determinação da toxicidade de substâncias. Para isso, são realizados experimentos com intuito de se estimar as concentrações (CL₅₀) ou as doses (DL₅₀ ou DL₁₀) letais médias. A CL₅₀ é a concentração estimada no ar ou na água capaz de causar a morte de até 50% de determinados organismos, enquanto a DL₅₀ e a DL₁₀ são as doses estimadas, fornecidas toda de uma vez, capazes de causarem a morte de até 50% e 10% (respectivamente) de determinados organismos, que geralmente são camundongos e ratos. Esses estudos são frequentemente utilizados como um primeiro teste de segurança de uma substância nova.^{44,71,73,74,78–80,82,83} Outros parâmetros muito utilizados em estudos de toxicidade são os indicadores biológicos ou biomarcadores. Esses indicadores são utilizados para avaliar a suscetibilidade ou efeitos tóxicos em partes de um organismo e podem ser medidos em diversos fluidos biológicos como urina, sangue, células bucais, linfócitos, ou até mesmo fezes e em estruturas como cabelos e unhas. Além desses, muito frequentemente é feito o acompanhamento da evolução da massa corpórea, além do consumo de água e de alimento, os quais são parâmetros simples, não invasivos e não apresentam riscos aos organismos e auxiliam a inferir sobre o bem estar e bom funcionamento do organismo.^{72,81}

Os efeitos tóxicos, ou efeitos biológicos adversos, são uma resposta do organismo a uma determinada substância em uma concentração definida. Em geral, esses efeitos estão diretamente relacionados à dose administrada da substância. Em doses baixas, não necessariamente haverá uma manifestação clínica ou resposta mensurável no organismo estudado, sendo esse período chamado de NOAEL (do inglês, *No Observed Adverse Effect Level*). Com o aumento progressivo da dose, ou concentração, surgem os primeiros efeitos adversos, sendo esse período chamado de LOAEL (do inglês, *Lowest Observed Adverse Effect*). Sendo assim, o parâmetro dose/resposta é de extrema importância nos estudos de toxicidade, uma vez que é possível relacionar a intensidade de uma resposta biológica ou efeito adverso no organismo à concentração administrada de uma substância. Nesse sentido, pode-se inferir uma dose fundamentada na observação dos efeitos adversos e considerando, de certa forma, seguro ou de “risco aceitável” as exposições a valores abaixo dessa dose.^{73,81,84}

A probabilidade de um pesquisador/trabalhador sofrer um dano devido à sua atividade laboral e a gravidade desse dano por exposição a uma determinada substância, é chamado de risco ocupacional, que está relacionado diretamente à saúde e à segurança deste agente. Esse risco pode ser classificado em 3 tipos de acordo com o material de exposição: físico, químico e biológico. O risco químico está relacionado com uma possível interação entre o trabalhador com substâncias químicas, seja essa interação pelas vias respiratórias, dérmica ou oral (ingestão). Os principais riscos químicos por via respiratória são poeiras, fumos, vapores, névoas, gases, entre outros. Em relação às poeiras, são subdivididas em poeiras minerais, vegetais e alcalinas. Quanto aos vapores, gases, névoas, estes são classificados em irritante, asfixiante e anestésicos. A exemplo, a técnica de empoamento para revelação de IDs se enquadra como risco químico do tipo poeira, e a revelação com cianoacrilato se enquadra como fumo. A tabela 4 a seguir exemplifica bem a definição dos tipos de riscos químicos com alguns exemplos.⁹

Tabela 4 – Tipo de risco químico, definição e exemplos por exposição pela via inalatória. (tabela extraída de Alegria 2022)⁹

Risco químico por via respiratória	Definição	Exemplos
Poeira	Partícula sólida gerada por ruptura de partículas maiores	Sílica, calcário
Fumo	Partículas sólidas produzidas por condensação de vapores metálicos	Fumo de óxido de zinco (soldagem)
Névoa	Partículas líquidas resultantes da condensação de vapores ou da dispersão mecânica de líquidos	Pintura à pistola
Gases	Estado natural de moléculas no ar que podem condensar-se para formar líquidos ou sólidos	Gás liquefeito de petróleo, hidrogênio
Vapores	Dispersões de moléculas no ar que podem condensar-se para formar líquidos ou sólidos	Gasolina, naftalina
Neblinas	Partículas líquidas formadas pela condensação de vapores de substâncias líquidas à temperatura normal	Neblina de ácidos como o clorídrico, crômico, sulfúrico
Substâncias, compostos e produtos químicos em geral	Combinação química de átomos/substâncias	Cloro, água, sangue

Estudos de toxicidade devem ser conduzidos antes de seres humanos serem expostos a determinadas substâncias. Em geral, estes testes utilizam modelos animais. Camundongos e ratos são utilizados rotineiramente para estudos de toxicidade aguda de novas substâncias, principalmente para avaliar a administração pelas vias oral e inalatória. Antigamente, era empregado um grande número de animais (ratos e camundongos) para determinar tanto as

concentrações, quanto às doses letais médias. Porém, esses estudos proporcionavam poucas informações além do parâmetro morte, além de exigir o sacrifício de uma grande quantidade de animais. Por esta razão, os protocolos de condução de estudos de toxicidade aguda foram otimizados para um protocolo em etapas, o que permitiu utilizar menos animais e extrair mais informações. As informações se baseiam no monitoramento, além do parâmetro morte, de alterações bioquímicas no sangue; alterações na morfologia dos órgãos avaliados após a eutanásia; taxa de recuperação dos efeitos tóxicos visíveis (comportamentais, febre, escoriações, etc.), dentre outros.^{73,77,78,80}

1.4.1 OECD e GHS

Protocolos contendo metodologias apropriadas com princípios e regras bem definidas, com uso de boas práticas laboratoriais, que respeitem a especificidade de cada estudo e que sejam capazes de produzir dados confiáveis, relevantes, e reprodutíveis são de extrema importância.^{77,85-87} Atualmente, protocolos como estes são publicados pela OECD (do inglês, *Organization for Economic Cooperation and Development*) e são extensamente utilizados em estudos de toxicidade por diversas agências reguladoras ao redor do mundo. Esses protocolos tendem a ser revisados periodicamente de forma a aumentar a confiabilidade e reduzir o sofrimento dos animais, além de estimular boas práticas laboratoriais e evitar duplicidade de testes. Os protocolos são específicos para avaliar a toxicidade por diversos períodos de exposição (agudo, subagudo, subcrônico e crônico) e por diversas vias de exposição (oral, inalatória, dérmica, dentre outras). Dentre os protocolos desenvolvidos pela OECD, podemos destacar aquele que trata do teste clássico de toxicidade aguda oral, intitulado como protocolo nº 423, o qual foi utilizado para os testes de toxicidade deste trabalho.⁸⁸

Outro fator importante é a harmonização dos dados existentes a respeito da segurança do uso de determinadas substâncias, pois se houver inconsistência nos dados aferidos e/ou divulgados a cerca de uma determinada substância, pode haver confusão e incerteza quanto à segurança de usos.^{73,77,78,81,87} Para evitar estes problemas, a GHS (do inglês, *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals*) foi criada. A GHS é um sistema com objetivo de globalizar e unificar regras e padrões para classificação de riscos físicos, ambientais e da toxicidade de produtos químicos, produzindo informações e classificações internacionalmente reconhecidas, de saúde e segurança, a respeito desses produtos. Seguir os critérios da GHS é uma forma de reduzir a probabilidade de ocorrência de acidentes com produtos químicos.^{9,73,78,80,81,86,89} Através do GHS, é possível classificar as

substâncias em 5 categorias de risco de acordo com a sua toxicidade aguda oral, dérmica ou inalatória, sendo a categoria 5 a menos tóxica e a categoria 1 a mais tóxica. Para ser classificada em uma dessas categorias, é necessário obter informações confiáveis sobre DL₅₀ ou CL₅₀. Os protocolos da OECD estão de acordo com a GHS.

1.4.2 Toxicidade de técnicas de revelação de IDs

A exemplo de toxicidade de técnicas de revelação de IDs, temos o vapor de iodo, o qual é corrosivo e tóxico.^{2,5,90} A violeta de genciana deve ser usado com cautela devido à toxicidade do fenol.² Estudos também relataram alta toxicidade da ninidrina (DL₅₀ 250 mg/kg) além de causar irritações das membranas mucosas, tosse e dificuldade para respirar.^{33,91} O cianoacrilato superaquecido pode produzir cianeto de hidrogênio (tóxico), e seus vapores podem causar danos agudos aos olhos, pele, membrana mucosa e trato respiratório.^{19,33,92}

Técnicas de revelação tradicionais são capazes de ter um efeito destrutivo na qualidade das revelações, podem não proporcionar o devido contraste sobre um determinado substrato, ou mesmo não apresentar a devida sensibilidade para revelar IDs depletadas e envelhecidas, bem como apresentarem alta toxicidade.^{15,16} Vale ressaltar que, apesar de bem desenvolvidas, algumas técnicas tradicionais, como o pó negro de carbono e os pós metálicos, também apresentam problemas de toxicidade aos seus usuários, principalmente em exposições a longo prazo.^{23,27,93} Por exemplo, o tradicional pó negro de fumo teve sua DL₅₀ oral em ratos definida como >8000 mg/kg (peso corporal) pelo protocolo n.º 401 da OCDE, o que significa baixa toxicidade. Já o mesmo pó é classificado pela GHS como categoria 2 de carcinogenicidade, sendo suspeito de causar câncer (dérmico e oral).^{33,94} Além disso, esse pó também é responsável por doenças respiratórias como pneumoconioses.⁹⁵

Os componentes metálicos, como metais pesados, dos pós metálicos podem causar efeitos tóxicos aos profissionais da área, sendo um problema de saúde para usuários frequentes desses tipos de pós inorgânicos.^{20,27} Por exemplo, Rabjerg *et al.*⁹⁶ verificaram que a concentração de chumbo no sangue (0,97 µl/l) dos especialistas em impressões digitais era maior do que a média da população. Por isso, as formulações em pó à base de chumbo e mercúrio já se tornaram obsoletas.⁹³ Souter *et al.*⁹⁷ encontraram um aumento significativo de distúrbios cutâneos e visuais em policiais após exposição ocupacional à pós reveladores de impressão digital. Nesse sentido, alguns estudos também associam o uso de pós reveladores de IDs ao desenvolvimento de doenças de origem ocupacional.^{95,98} Medidas administrativas

como a substituição do produto utilizado por outro menos tóxico, medidas de proteção coletiva como o uso de EPCs (equipamentos de proteção coletiva), e medidas de proteção individual como o uso de EPIs (equipamentos de proteção individual) devem ser adotados a fim de amenizar os efeitos nocivos causados pelos riscos químicos.⁹

A fim de superar os problemas de toxicidade apresentados, uma variedade de reveladores de impressões digitais tiveram sua toxicidade avaliada como carbon dots,³ nanomateriais fluorescentes,²⁴ ou materiais dopados com íons lantanídeos^{4,20,22,23} como as Eu-MOFs. Todos os materiais mencionados adicionam propriedades luminescentes aos reveladores que ajudam a superar a alta interferência de fundo fornecida por cores complexas ou padrões complicados de objetos e superfícies e apresentaram baixa toxicidade. No entanto, poucos estudos, *in vitro* e *in vivo*, a respeito da toxicidade de MOFs, e especificamente de Ln-MOFs, encontram-se disponíveis na literatura.^{44,58,99–101} A seguir, serão apresentados os estudos mais recentes sobre a toxicidade desses materiais.

1.4.3 Toxicidade de MOFs

Wiśniewska *et al.*¹⁰² publicaram uma revisão de toxicidade de MOFs. Neste estudo, avaliaram separadamente fatores que impactam diretamente na toxicidade como os íons metálicos, os ligantes orgânicos, o tamanho de partícula, a morfologia, o potencial zeta e agregação de partículas. A exemplo, quando verificado o impacto dos metais na toxicidade das MOFs, foram avaliados aproximadamente 50 estudos de IC₅₀ (concentração inibitória em relação a uma função biológica) de diferentes MOFs. Os autores verificaram que, em geral, o metal foi o determinante da toxicidade. Para isso, consideraram vários estudos nos quais o tipo do metal das MOFs foi a única variável. Segundo os autores, em termos de biossegurança, estruturas contendo Cu e Mn foram classificadas como toxicidade alta, estruturas com Zn, Fe, Co e Al foram classificadas como toxicidade média e aquelas com Cr, Zr e Mg foram classificadas como baixa toxicidade. Portanto, concluíram que os íons metálicos têm grande relevância na toxicidade das MOFs. Ao analisarem a parte orgânica das MOFs, pontuaram que nem sempre a toxicidade da MOF corresponde à toxicidade do ligante. Contudo, verificaram um papel importante causado pelos ligantes na biodistribuição e adsorção seletiva. Em relação ao tamanho de partícula, MOFs de tamanho nanométrico tendem a ser mais biocompatíveis quando comparada às de tamanho micrométrico. Contudo, abaixo de 200 nm foi verificado um aumento da toxicidade proporcional à diminuição do tamanho das MOFs. Em resumo, os autores verificaram que o conjunto destes fatores exemplificados determinam de forma

significativa a biocompatibilidade de MOFs, sendo um deles a liberação dos íons metálicos das MOFs.¹⁰²

1.4.3.1 Toxicidade do íon európio (Eu)

Devido a importância do metal para a toxicidade da MOF, foi feito um levantamento sobre a toxicidade do európio. O estudo da toxicidade de metais deve levar em consideração a exposição mínima necessária e a exposição das pessoas, àqueles metais, a uma quantidade considerada tóxica. Os metais existem na natureza como óxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos, complexos etc., além da forma metálica. A forma de apresentação do metal pode levar a diferentes propriedades químicas e toxicológicas. Nesse sentido, a determinação da especiação do metal é um passo importante na determinação do seu potencial toxicológico. Doses excessivas de íons metálicos, mesmo aqueles essenciais aos sistemas biológicos, podem resultar em desequilíbrio de funções no organismo, além de resultar em mecanismos toxicológicos ou respostas imunológicas. Além disso, a averiguação do seu potencial carcinogênico, alergênico, mutagênico, bem como mecanismos de ação no organismo, são de grande importância na determinação do risco à saúde humana.^{44,70,103}

Devido às possibilidades de uso de lantanídeos na área de biomateriais (em especial sondas luminescentes) e carreadores de fármacos, a toxicidade desses metais no corpo vem sendo estudada. Os efeitos dos lantanídeos em funções celulares e em processos bioquímicos podem perturbar uma estrutura específica, ou função e regulação de células, tecidos e órgãos. Além disso, seus subprodutos (interações resultantes com fluidos biológicos, ou subprodutos originados do material inicial, dentre outros), bem como os próprios lantanídeos podem se acumular em tecidos podendo causar problemas sérios de saúde.¹⁰⁴

Bruce *et al.*¹⁰⁵ conduziram um estudo de toxicidade em ratas e camundongos fêmeas envolvendo óxidos e nitratos de 15 terras raras, dentre eles o európio. Em ratas, observaram que para o nitrato de európio a DL_{50} foi 210 mg/kg, >5000 mg/kg e 30-60 mg/kg respectivamente para as vias intraperitoneal, oral e intravenosa. Após realizarem um ensaio para analisar a toxicidade do íon nitrato, verificaram que o íon metálico era o maior responsável pela toxicidade envolvendo terras raras. Tais resultados indicaram que o nitrato de európio administrado por via oral causou baixa ou nenhuma toxicidade aos animais, possivelmente devido à baixa absorção. Contudo, quando administrado em camundongos pela via

intraperitoneal, obteve-se DL_{50} de 320 mg/kg, 52% maior do que a DL_{50} obtida em ratas, indicando que ratos são mais suscetíveis ao nitrato de európio do que camundongos.

Trifuoggi *et al.*¹⁰⁶ realizaram um estudo de toxicidade de 7 íons lantanídeos (incluindo o európio) em embriões de 3 espécies diferentes de ouriços-do-mar. Os estudos de toxicidade com ouriços-do-mar são utilizados para determinação de diversos pontos críticos em eventos biológicos (dano genético, diferenciação e divisão celular) podendo auxiliar na melhor compreensão de potenciais modos de ação e exposição a xenobióticos. Para os testes, foi utilizado o sal de európio $EuCl_3$ com concentração de 10^{-7} a 10^{-4} mol·L⁻¹. Como resultado, eles verificaram que o európio foi capaz de causar defeitos no desenvolvimento de mais de 50% dos embriões em uma das concentrações mais altas (10^{-5} mol·L⁻¹).

Grzyb *et al.*¹⁰⁷ realizaram um estudo de citotoxicidade de fluoreto de Gd (gadolínio) nanocristalino (GdF_3^- , $NaGdF_4^-$ e $BaGdF_5^-$) dopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} . Nesse estudo, ficou demonstrado que esses materiais podem se ligar a membrana de eritrócitos, podendo modificar suas funções e propriedades. Contudo, os autores sugeriram que as nanopartículas eram potencialmente não tóxicas, uma vez que elas não alteraram nem a forma das células (eritrócitos), nem a estrutura ou a permeabilidade da membrana nas concentrações de 0,05 mg/ml a 5 mg/ml.

Destefani *et al.*¹⁰⁰ realizaram um estudo de toxicidade aguda oral do complexo $Eu(PIC)_3(NMK)_3$, utilizado para marcação de resíduos de tiro. O estudo foi realizado em camundongos fêmeas utilizando o protocolo 423 da OECD, no qual foram testadas 3 doses diferentes (50, 300 e 2000 mg/kg), sendo uma dessas doses a mais alta recomendada pelo protocolo (2000 mg/kg). Quando as duas doses mais baixas (50 e 300 mg/kg) foram administradas nos animais, não houve a ocorrência de óbitos principalmente. Contudo, foram observados sinais característicos de toxicidade durante as primeiras 4h após a administração da dose de 300 mg/kg. Esses sinais foram observados em dois dos três animais testados, sendo eles: atividade motora reduzida; desorientação; perda de coordenação motora; respiração acelerada; taquicardia; e tremores. Ao administrar a dose mais alta recomendada pelo protocolo (2000 mg/kg), foi verificado um aumento em efeitos neurotóxicos e apenas um animal sobreviveu aos testes após 14 dias de observação. Com isso, o marcador foi classificado na categoria 4 da GHS com uma DL_{50} de 1000 mg/kg de massa corporal.

1.4.3.2 Toxicidade de Eu-MOFs

As principais vias de exposição dos peritos em impressões digitais, ao utilizarem reveladores na forma de pós, são a via oral, a dérmica e a via inalatória.^{73,89,101} Segundo Lan et al.,⁴³ a via oral é uma via de exposição comum da MOF em organismos tanto em aplicações biomédicas, quanto em estudos de toxicidade. Nesse sentido, estudos de toxicidade de Eu-MOFs, para fins forenses, que envolvam as principais vias de exposição, como a oral por exemplo, são de extrema importância.

Lucena *et al.*⁹⁹ avaliaram a toxicidade aguda oral, em ratas *Wistar*, da MOF EuBTC, utilizada para marcação de resíduos de tiro, seguindo o protocolo 423 da OECD. Nesse estudo, foram testadas duas concentrações de doses do marcador em grupos diferentes de animais, sendo que uma das doses foi a mais alta recomendada pelo protocolo. A administração foi realizada em dose única e os animais foram observados durante um período de 14 dias. Nesse período, diversos parâmetros foram avaliados, dentre eles: a evolução da massa dos animais, consumo de ração e de água e a temperatura corporal. Após o período de observação, os animais foram eutanasiados e a massa dos órgãos (coração, fígado, baço e rins) também foi medida, assim como análises bioquímicas do soro do sangue para mediar a ureia e a TGP (transaminase glutâmica pirúvica). Como resultados, verificou-se que nenhum animal morreu, e que todos os parâmetros avaliados se mantiveram dentro da normalidade. Ao final, o marcador EuBTC foi classificado na categoria 5 da GHS com uma DL₅₀ de 5000 mg/kg (sendo essa categoria e dose, as menos tóxicas), indicando uma grande margem de segurança para a implementação dessa MOF como marcador.⁹⁹

Talhari *et al.*¹⁰¹ avaliaram a toxicidade aguda oral e por inalação, em ratas *Wistar*, da MOF EuDPA, também utilizada para marcação de resíduos de tiro, também seguindo o protocolo 423 da OECD para avaliação da toxicidade aguda oral e o protocolo OECD 436 para avaliação da toxicidade aguda por inalação. A partir dos testes de inalação, verificou-se que o tamanho médio de partícula dessa rede (aproximadamente 32 µm) fazia com que a maior parte do marcador ficasse retido nas vias aéreas superiores e fosse posteriormente deglutido - portanto a via oral torna-se a mais relevante. Assim sendo, foram realizados testes de toxicidade aguda oral, os quais mostraram que parte desse material estava sendo eliminado pelas fezes. Além disso, nenhum animal veio a óbito, e todos os parâmetros avaliados (evolução da massa corporal, consumo de água e ração, massa dos órgãos após a eutanásia e parâmetros bioquímicos como as medidas de TGO, TGP, GGT, proteínas totais, globulina, albumina,

creatinina e ureia) apresentaram valores considerados tipicamente normais. Ao final, essa rede foi classificada na categoria 5 da GHS com DL_{50} de 5000 mg/kg, demonstrando assim que marcadores luminescentes para resíduos de tiro a base de MOFs contendo o íon európio como centro metálico são opções promissoras, em se tratando da saúde dos policiais.¹⁰¹

Quando analisado somente os ligantes puros utilizados para formar as redes EuBTC e EuDPA já mencionadas, o ligante BTC é capaz de causar irritações respiratórias, aos olhos e a pele.¹⁰⁸ Já o ligante DPA é capaz de causar irritações na pele, nos olhos, irritação respiratória e danos severos aos olhos.¹⁰⁹ Um detalhe importante das MOFs é a sua característica híbrida (inorgânica-orgânica).

Considerando esse cenário, algumas redes metal-orgânicas contendo íons de európio já demonstraram ter baixa toxicidade, sendo produzidas por métodos sintéticos.^{99,101} Diferentemente das outras duas MOFs (EuBTC e EuDPA), os quais já possuem estudos de toxicidades aguda realizados, nada se sabe ainda sobre a toxicidade aguda da MOF EuBDC por nenhuma via de exposição. De início, sabe-se que o ligante BDC utilizado na composição do EuBDC também é capaz de causar irritações respiratórias, aos olhos e a pele.¹¹⁰ E sabe-se também que a incorporação de vários grupos funcionais neste ligante apresentou melhora do ponto de vista da biossegurança.¹⁰²

Sabendo da importância de garantir a segurança e saúde de papiloscopistas ao utilizarem desta MOF, e dando continuidade aos estudos das toxicidades dos marcadores luminescentes,^{99,101} neste trabalho, avaliou-se o potencial da MOF luminescente $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$, EuBDC, como pó revelador de IDLs de fase 1, empregando-o como técnica primária de alto contraste, alta seletividade e baixa interferência de fundo, em múltiplas superfícies, por diferentes períodos de envelhecimentos, bem como o utilizando como agente de contraste e sendo o primeiro estudo da toxicidade aguda oral da rede EuBDC em ratas *Wistar* fêmeas.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da MOF luminescente $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, intitulada neste trabalho como EuBDC, como reveladora em pó de impressões digitais latentes, em diversos parâmetros: tipos de superfícies; tipos de impressões; tempo de envelhecimento; tipos de doadores; e avaliar a sua toxicidade aguda oral.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o potencial na revelação de IDLs em superfícies diversas;
- Avaliar o potencial na revelação de tipos diferentes de IDLs (carregadas e IDLs naturais);
- Avaliar o potencial de confronto papiloscópico das IDLs luminescentes;
- Avaliar a qualidade da revelação em níveis 1, 2 ou 3 das IDLs;
- Avaliar o potencial das IDLs reveladas em pesquisa no sistema AFIS;
- Avaliar o potencial como agente de contraste em impressões digitais fixadas com cianoacrilato;
- Avaliar o potencial na revelação de IDLs envelhecidas;
- Investigar, qualificar e comparar a sensibilidade relativa da revelação de IDLs depletadas, com outro pó revelador luminescente de rotina;
- Avaliar o potencial de revelação da suspensão de EuBDC;
- Avaliar a estabilidade em meio estomacal simulado (pH 1,6);
- Definir a DL_{50} administrada por via oral;
- Classificar em uma das categorias de acordo com a *Globally Harmonised System* (GHS);
- Avaliar possíveis efeitos tóxicos nos animais, sobre uma ampla variedade de aspectos fisiológicos, morfológicos (aspectos físicos, evolução da massa corporal, consumo de água e de ração), e sobre os órgãos (fígado, rins, baço, coração, estômago e pulmão);

Todos os experimentos com animais realizados neste estudo foram previamente e devidamente aprovados pelo Comitê de Ética no Uso de Animais (CEUA) da UnB sob o nº do protocolo 133/2019 (anexo 1).

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Síntese e caracterização da MOF EuBDC

A síntese da MOF EuBDC seguiu o procedimento utilizado por Arouca *et al.*⁶² e Carneiro *et al.*,⁵⁶ e se inicia com a preparação de nitrato de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do sal Na_2BDC (benzeno – 1,4 – dicarboxílico de sódio). O nitrato de európio foi obtido a partir da adição de óxido de európio (Sigma Aldrich, 99,5%) e ácido nítrico (70%) em água destilada. Após ter sido gerado uma mistura quase incolor, esta foi aquecida a 100 °C. Após sucessivas evaporações e adições de água destilada, foi atingido o pH ideal (pH = 5,0). Posteriormente, foi efetuada a evaporação da solução até a cristalização.

A segunda etapa é a preparação do sal de BDC (Na_2BDC) que seguiu o procedimento descrito por Wanderley *et al.*¹¹¹ O Na_2BDC foi produzido a partir da adição de 10 mmols de 1,4- H_2BDC (Sigma Aldrich, 95%) em 100 mL de água sob agitação magnética e aquecimento. Em seguida, foi feita a adição lenta de 20 mmols de NaOH (Vetec, 97%), disperso em 10 ml, à mistura. Após um terço do volume ter sido evaporado, foram adicionados 20 ml de etanol para que ocorresse a precipitação do sal, e a solução foi seca a temperatura ambiente.

Para a síntese da MOF, foi realizada a adição de 1,4 mmols de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 2,1 mmols de Na_2BDC em um reator de quartzo com capacidade para 30 ml. No reator foi adicionado 15 ml de água destilada, e levado ao micro-ondas (Monowave 300 da Anton Paar), a 160°C e 100W, durante 20 min, sob agitação magnética. Foi efetuada lavagem do produto obtido com água destilada para remoção do excesso de reagentes, posteriormente com acetona e, por fim, seco em estufa a 100 °C por 24 h.

Por fim, o material resultante foi caracterizado por difração de raios X, utilizando para isso um difratômetro de raios X de pó Rigaku/Miniflex 300, contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite. A análise foi feita em modo θ -2 θ , com varredura de 5 a 50° e passo de 0,1 °/min. Os difratogramas foram comparados com padrões na literatura encontrados em arquivos CIF (do inglês, *Crystallographic Information File*). A distribuição do tamanho de partícula foi obtida por meio do equipamento Mastersizer 2000 utilizando água como dispersante e a faixa de tamanho avaliada foi de 0,020 a 2000,000 μm . As medidas de fotoluminescência foram realizadas por meio do fluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3, usando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 450 W e um tubo de xenônio de

UV, com detecção por meio de fotomultiplicadora Hamamatsu R 928 P. A correção espectral foi feita pela resposta espectral dos monocromadores, utilizando-se uma referência de fotodiodo de silício para monitorar e compensar a potência de saída da lâmpada de xenônio, com espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante.

3.2 Metodologia geral empregada na revelação de IDLs:

Para todos os testes, a MOF foi utilizada sem nenhum tratamento adicional além de sua síntese.

Fase 1 IFRG: Esse trabalho seguiu as diretrizes do protocolo de fase 1 da IFRG para a avaliação de técnicas de revelação de impressões digitais²⁹ com a finalidade de avaliar o potencial da MOF sintetizada como revelador em pó de IDLs. Este protocolo sugere o uso de 3 a 5 doadores de IDLs, para garantir a variabilidade entre os doadores nos testes. Também sugere o uso de um pequeno grupo de substratos comuns (1 a 3) com pouca interferência de fundo, a não ser que o objetivo do trabalho tenha estes materiais como foco. Como o material testado neste trabalho apresenta propriedades luminescentes, e estas são recomendadas principalmente para revelação em materiais com interferência de fundo, logo, o uso desses materiais foi um dos focos do trabalho. A conclusão a partir de resultados positivos deve englobar que o material possui potencial para investigações mais aprofundadas, sendo necessária sua otimização e validação em fases 2, 3 e 4.

A fase 1 do protocolo foi dividida em 2 partes (parte 1 e parte 2) as quais serão descritas nos próximos tópicos. Na parte 1 foram utilizadas IDLs do tipo carregadas. Já na parte 2 foram utilizadas IDLs do tipo naturais. Os tipos de IDLs serão explicados em cada uma das partes. Os doadores seguiram instruções específicas para produção das IDLs testadas.

Tempo de envelhecimento padrão: As IDLs foram envelhecidas por este período mínimo (24 h) antes de sua revelação, a não ser em poucos testes especificados no procedimento experimental. Esse período é sugerido pelo protocolo, por geralmente ser improvável que uma IDL seja revelada em menos de 24 h de sua ocorrência em uma cena de crime.²⁹

Revelação: Para a revelação das IDLs foi utilizado um pincel de pena de marabu previamente carregado de pó de EuBDC, no qual foram realizados movimentos suaves e uniformes para o empoamento das IDLS. Este procedimento foi realizado por papiloscopistas.

Fotografias: Todos os testes deste trabalho foram fotografados utilizando o dispositivo de verificação de autenticidade documental Regula 4205D.03. As fotografias do equipamento foram realizadas sob luz branca e UV (254 nm).

Avaliação das IDLs: Todas as IDLs deste trabalho foram avaliados por pelo menos 1 papiloscopista.

3.3 PARTE 1 - EuBDC para revelação de IDLs carregadas

3.3.1 Técnica primária para revelação

Inicialmente, foram conduzidos testes com IDL carregadas. Esse tipo de impressão foi utilizado para os testes da parte 1 deste trabalho, utilizando as instruções sugeridas por IFRG e Sears *et al.*^{25,29}

Por IDL carregada, entende-se ser aquelas impressões digitais alteradas do “natural” que a mesma pessoa produziria em sua rotina diária de vida. Ao esfregar os dedos em regiões como testa e nariz, antes da deposição da ID, altera de forma significativa a composição das IDLs, aumentando de forma considerável o conteúdo lipídico, favorecendo o resultado de algumas técnicas.²⁵ Como o intuito deste trabalho foi verificar o potencial da MOF EuBDC como revelador de IDLs, os testes iniciais foram favorecidos para a revelação por empoamento. Logo, foram utilizadas IDLs carregadas para verificar se esta MOF apresentaria boa resposta na revelação, interação etc., para posteriormente ser avaliada em testes mais específicos.

Para obtenção de IDLs carregadas, os doadores foram instruídos inicialmente a lavarem as mãos. Após a lavagem, estes foram instruídos a esfregar gentilmente o dedo escolhido sobre a testa, a fim de que os dedos ficassem carregados de substâncias écrinas e sebáceas presentes no suor. O nariz não foi utilizado para essa finalidade por produzir substâncias quase que exclusivamente sebáceas. Por fim, foram instruídos a depositarem a ID, do tipo batida, sobre os substratos, com a mesma força que utilizam para pegar um objeto ou apagar a luz. A pressão sobre o substrato permaneceu durante cerca de 1 segundo, na tentativa de manter uma certa constância nas deposições.

IDLs foram depositadas nos seguintes objetos: (a) carteira de couro preta (3 IDLs) (superfície porosa e áspera); (b) pasta de papelão preta da marca Polycart (3 IDLs) (superfície não-porosa e lisa); (c) tesoura de metal (1 IDL) (superfície não porosa e lisa); (d) pedaço de papelão ondulado marrom (4 IDLs) (superfície porosa e áspera). Os objetos “a”, “b” e “c”

foram previamente limpos com etanol para remoção de contaminantes. Os objetos “b” e “d” foram cortados em tamanhos de fácil manuseio para realização dos testes. As IDLs nas superfícies “a” e “d” foram reveladas e fotografadas logo após a deposição. As IDLs nas superfícies “b” e “c” foram envelhecidas por 24 h, no escuro, à temperatura ambiente (laboratório) e posteriormente reveladas e fotografadas.

Foi realizado um teste complementar para verificar a sensibilidade na revelação de impressões digitais envelhecidas em materiais porosos. Para isso, foi utilizado um envelope de papelão, um pedaço de pasta de papelão e um pedaço de papelão ondulado marrom. 3 IDLs foram depositadas nessas superfícies. Os períodos de envelhecimento foram de 2 dias para o envelope de papelão e para a pasta de papelão, e de 7 dias para o papelão ondulado. Posteriormente, as IDLs foram reveladas e fotografadas.

3.3.1.1 Exame de confronto papiloscópico

As imagens obtidas no teste anterior foram carregadas no programa GIMP (*Gnu Image Manipulation Program 2.10*) para tratamento das imagens e marcação das 12 minúcias utilizadas no confronto papiloscópico. Para o aprimoramento, as imagens foram modificadas para escala de cinza, e as cores invertidas, para que as linhas das cristas presentes nas impressões ficassem na cor preta, ao invés de vermelhas. O mesmo procedimento foi utilizado para pesquisa no sistema AFIS (*Automated Fingerprint Identification Search*) posteriormente, sendo um requisito para o funcionamento do AFIS em questão.

A impressão digital padrão (do tipo rolada) do polegar esquerdo do doador foi coletada para realização do confronto papiloscópico e busca do sistema AFIS, utilizando tinta (grade “A” fingerprint slab ink, preta, da marca Tritechforensics), e a imagem escaneada em arquivo de 600 dpi.

3.3.1.2 Teste em sistema AFIS (Automated Fingerprint Identification System)

Para simulação do AFIS, foi utilizado o programa *VeriFinger 6.5/Mega Matcher 4.3 Identification Technology Algorithm* (versão 12.3.0.0). O banco de dados do programa foi produzido com as 10 impressões digitais do doador para identificação.

3.3.2 IDLs envelhecidas

Para avaliar o potencial do marcador para revelação de IDLs envelhecidas, o protocolo sugere os tempos de envelhecimento de 1 dia, 1 semana e 1 mês. Para obter maiores informações sobre a revelação com EuBDC, as IDLs carregadas foram produzidas em lâminas de vidro de microscopia e deixadas em temperatura ambiente por 1, 5, 10, 15 e 30 dias. Cada lâmina, após seu tempo de envelhecimento, foi então revelada e fotografada. Além disso, as lâminas foram verificadas quanto à persistência da luminescência do EuBDC após 90 dias e fotografadas para comparação.

Para comparar os resultados, foi utilizado um pó comercial luminescente verde (GREENescent®). 3 doadores diferentes depositaram 4 IDs cada em lâminas de vidro, as quais foram deixadas em temperatura ambiente durante 1 e 30 dias. Após cada período de envelhecimento, as lâminas foram então empoadas separadamente, uma com EuBDC e a outra com GREENescent®, de cada doador, e fotografadas.

3.3.3 Técnica secundária: agente de contraste

IDLs carregadas foram depositadas nos seguintes objetos previamente limpos com etanol: (a) lata de alumínio multicolorida e reflexiva; (b) placa de petri; (c) pasta de papelão laminado preta da marca Polycart. Estes objetos foram então colocados em uma câmara de vidro com 50 cm de comprimento, 25 cm de largura e 35 cm de altura, e previamente umidificada. Aproximadamente 1 g de cianoacrilato foi colocado em um container posicionado acima de uma lâmpada incandescente, para que fosse aquecido e evaporado durante 20 min. Finalizado o tempo, os objetos foram então retirados da câmara, revelados com a MOF EuBDC utilizando a técnica de empoamento, e fotografados.

As IDLs nos objetos foram posteriormente decalcadas com fita para levantamento de impressões digitais (Sirchie). Após o decalque, a lata de alumínio contendo as IDLs reveladas foi armazenada por 16 meses para verificação da persistência da luminescência e qualidade das IDLs, sendo as IDLs, após o período armazenado, novamente fotografadas, avaliadas e classificadas.

3.4 PARTE 2 - EuBDC para revelação de IDLs naturais

IDLs carregadas são pouco representativas quando comparadas àquelas encontradas no ambiente operacional. Neste sentido, na parte 2 deste trabalho foram utilizadas IDLs naturais, recomendadas para estudo e validação de novas metodologias para revelação de IDLs.²⁹

Por IDL natural entende-se por aquelas impressões digitais produzidas por doadores conduzindo atividades normais em sua rotina diária.²⁵ Para a obtenção das IDLs naturais, os doadores foram instruídos inicialmente a lavagem das mãos. Após a lavagem, estes foram instruídos a manterem atividades de trabalho normalmente, evitando o uso de cosméticos, e ao contato com partes do corpo como rosto, braços, pescoço, durante um período de 30 minutos. Antes da deposição, doadores foram instruídos a homogeneizar as substâncias das mãos esfregando-as uma na outra. Por fim, foram instruídos a depositarem a ID, do tipo batida, sobre os substratos, com a mesma força que utilizariam para pegar um objeto ou apagar a luz, durante 1 segundo, na tentativa de manter uma certa constância nas deposições.

3.4.1 Teste de depleção seriada dividida: EuBDC x GREENescent®

Conforme recomendado pelo protocolo da IFRG para o estudo de fase 1,²⁹ foi realizada uma comparação preliminar da sensibilidade na revelação de IDLs do EuBDC com um material comercial já disponível na rotina forense, o pó luminescente verde (GREENescent®). Nesta comparação, foi realizado um teste de depleção seriada dividida para avaliação da sensibilidade relativa dos materiais selecionados na revelação das IDLs.

Para isso, foi utilizada a metodologia proposta por Sears *et al.*²⁵ Sendo assim, um conjunto de 14 lâminas de vidro de microscopia foram separadas em 7 pares e posicionadas lateralmente, para cada doador. Um total de 3 doadores foram selecionados para esse teste. Cada doador foi então orientado a realizar uma série de 7 deposições consecutivas de IDLs, do mesmo dedo, no meio de cada par de lâminas, conforme esquema apresentado na figura 17A. Desta forma, cada lâmina de vidro continha metade de uma IDL (figura 17B). Essas lâminas foram então armazenadas no escuro, à temperatura ambiente. Ao final, uma sequência de 7 meias IDLs foi revelada com EuBDC, e a outra sequência de 7 meias IDLs foi revelada com GREENescent®. Ambas as sequências foram posicionadas lateralmente novamente, formando a IDL completa, e fotografadas (figura 17C).

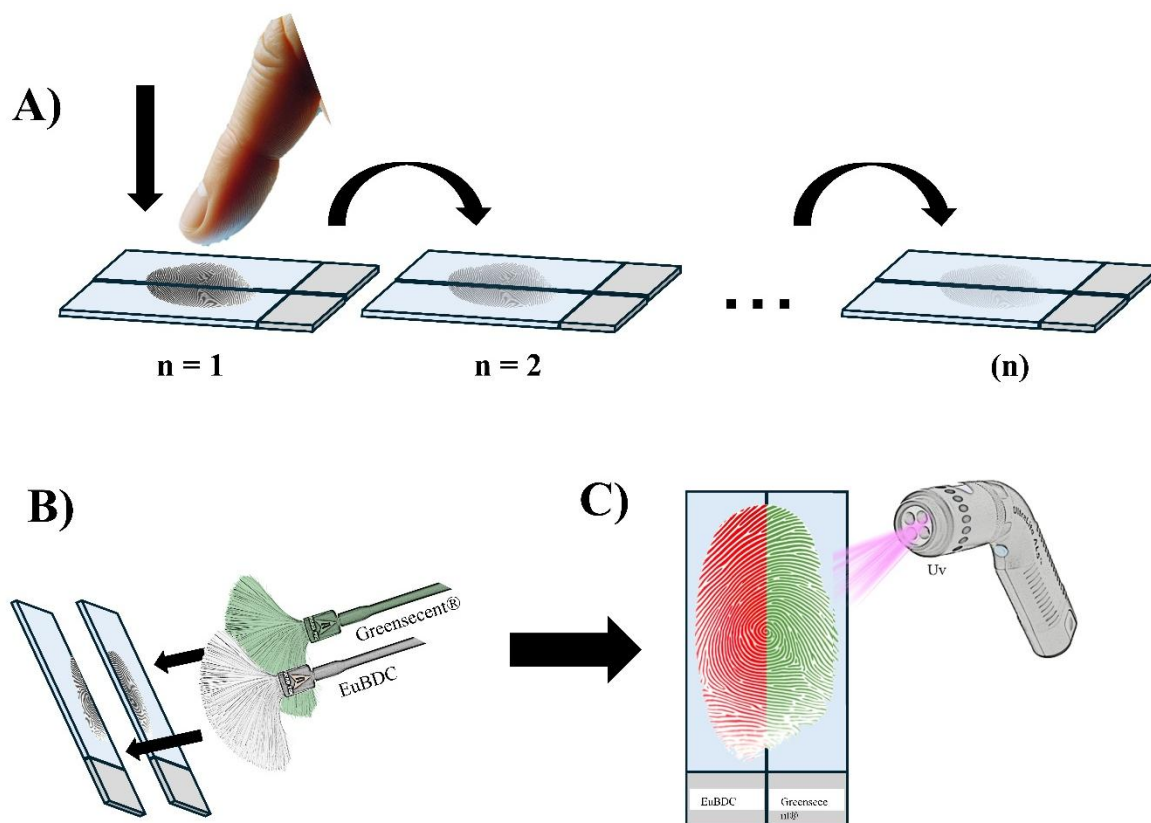


Figura 17 – Esquema exemplificativo do teste de depleção seriada dividida, iniciando com deposições consecutivas ($n=7$) da IDL do doador entre uma série de lâminas de vidro posicionadas lateralmente 2 a 2, de forma que cada metade da IDL fique em cada lâmina (A); seguido do empoamento de uma metade com EuBDC e da outra metade com Greenescent® (B); visualização de ambas sob luz UV em equipamento apropriado (C); finalizando com a comparação do resultado da revelação da IDL original. (Fonte: autor)

Estas 42 metades de IDLs foram então avaliadas individualmente quanto a sua qualidade, por 6 papiloscopistas diferentes, de acordo com a tabela de classificação (tabela 5). A avaliação foi realizada para verificar a eficácia da revelação, por meio das notas obtidas de acordo com a média, classificando as digitais em 3 grupos distintos: bom (nota 3-4); médio (nota 2-3); e ruim (nota 0-2). Para uma maior representatividade dos testes, foram selecionados doadores de ambos os sexos (masculino e feminino), com idades entre 20 e 36 anos (doador #1, 36 anos; doador #2, 34 anos; doador #3, 20 anos).

Tabela 5 – Tabela de classificação para avaliação das impressões digitais reveladas (adaptado de Sears et al.).²⁵

Nota	Qualidade	Nível de detalhe
0	Ruim	Sem evidência de contato
1	Ruim	Revelação fraca. Evidência de contato, mas sem detalhes das cristas.
2	Médio	Revelação limitada. Cerca de 1/3 das cristas estão presentes, mas provavelmente não podem ser utilizadas para fins de identificação.
3	Bom	Revelação forte. Entre 1/3 e 2/3 das cristas estão presentes. ID identificável.
4	Bom	Revelação muito forte. Cristas presentes em sua totalidade. ID identificável.

3.4.2 Técnica primária

Para verificar a capacidade do material na revelação simples de IDLs naturais em substratos comuns, o EuBDC foi testado em uma série curta de depleção seriada de IDLs. Nesta série, 3 doadores diferentes realizaram 3 deposições sucessivas de IDLs naturais, em uma lata de alumínio, e outra sequência de deposições em uma garrafa plástica (ambas superfícies não-porosas). As IDLs foram então reveladas e fotografadas.

3.4.3 IDLs envelhecidas

Para verificar o potencial do material na revelação de IDLs naturais envelhecidas, 3 doadores diferentes depositaram uma IDL cada sobre lâminas de vidro de microscopia. As IDLs foram envelhecidas por 7 dias, ao abrigo de luz, a temperatura ambiente, reveladas e fotografadas.

3.4.4 Técnica secundária: agente de contraste

Para verificar a resposta do material como agente de contraste em impressões naturais fixadas com cianoacrilato, 3 doadores depositaram, cada um, uma IDL do tipo natural em lâminas de vidro. As IDLs foram colocadas na câmara de cianoacrilato, seguindo o mesmo procedimento da câmara da parte 1, reveladas e fotografadas.

3.4.5 Revelação com suspensão de EuBDC

Uma suspensão de EuBDC foi preparada misturando 20 mg do pó de EuBDC com 20 ml de álcool 70%. Depois, 2 doadores depositaram 4 e 3 IDLs naturais, respectivamente, na parte adesiva de uma fita adesiva transparente. Posteriormente, os mesmos doadores depositaram 3 IDLs em uma fita adesiva marrom (50mm X 45m). Após as deposições, as revelações foram realizadas inicialmente vertendo-se álcool 70% sobre as IDLs, em seguida vertendo a suspensão de EuBDC (enquanto a fita ainda estava molhada de álcool), e por fim, novamente vertendo-se álcool 70% para remoção do excesso de EuBDC na fita. As IDLs foram então fotografadas sob luz UV.

3.5 Testes de toxicidade

3.5.1 Estabilidade em HCl pH 1,6

Para o teste de estabilidade em HCl, foi preparada uma solução de HCl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com $\text{pH}=1,6$, para simular o meio estomacal em situação de jejum, segundo Marques *et al.*¹¹² A correção do pH foi realizada com solução de NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Este teste serviu para simular uma situação possível de deglutição de partículas contendo a MOF EuBDC. Sendo assim, foram adicionados aproximadamente 272 mg de EuBDC a 300 mL da solução de HCl e o sistema foi mantido sob agitação baixa e constante, em temperatura ambiente, durante 165 min. O volume escolhido foi padronizado e simula o volume total disponível no estômago humano, muito utilizado em testes *in vivo* de liberação de fármacos.¹¹² O tempo foi determinado para simular uma condição de esvaziamento gástrico.

Posteriormente, o pó de EuBDC remanescente foi recuperado, lavado com H_2O destilada e seco em estufa à 100°C por 24 h. O material foi então analisado por difração de Raio X. Foi utilizado, para essas análises, um difratômetro de raios X de pó Rigaku/Miniflex 300, contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, em modo θ - 2θ , com varredura de 5 a 50° e passo de $0,1^\circ/\text{min}$.

3.5.2 Testes de toxicidade oral aguda em ratos

Para o estudo de toxicidade aguda oral em ratos da MOF EuBDC, foram utilizados ratos Wistar fêmeas provenientes do Centro Multidisciplinar para Investigação Biológica na Área de

Ciência de Animais de Laboratório (CEMIB) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A escolha do modelo animal foi baseada no protocolo da OECD nº 423, o qual foi utilizado para a realização dos testes.

Esse protocolo é baseado em um sistema de passos, no qual o resultado de um passo determina os próximos passos a serem tomados, como por exemplo o aumento ou a diminuição da dose a ser administrada no próximo grupo de animais. Esse aumento ou diminuição depende da mortalidade dos animais testados, uma vez que mortalidade é um ponto crucial na determinação dos próximos passos (figura 18). Além disso, o protocolo também sugere que 2 a 4 passos sejam suficientes para se estabelecer uma boa estimativa quanto a DL_{50} da substância a ser testada. Para cada passo, foram utilizados um total de 3 animais. A dose inicial dos materiais testados foi de 2000 mg/kg. A partir dessa dose inicial, os passos seguintes foram determinados de acordo com os resultados obtidos de acordo com o fluxograma da figura 18.

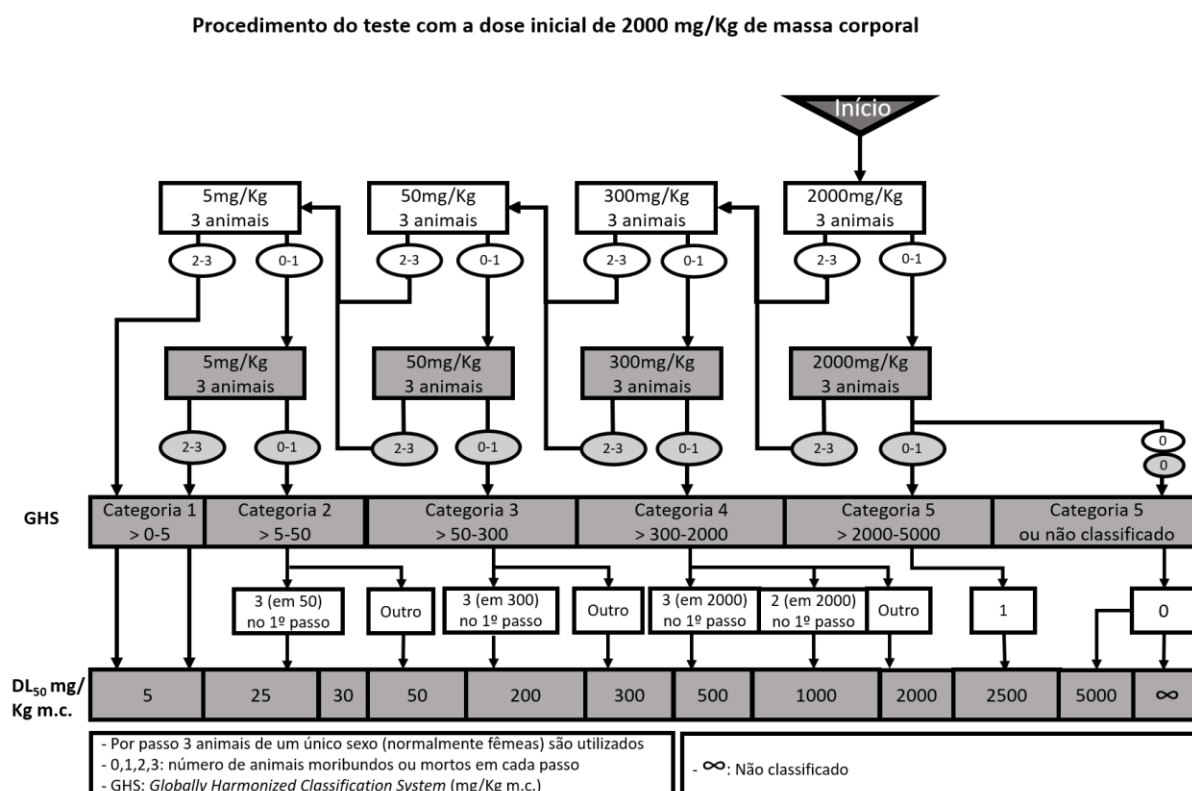


Figura 18 – Fluxograma de passos adaptado por Talhari et al.¹¹³ do protocolo da OECD 423.

Os animais chegaram à Universidade de Brasília (UnB) com aproximadamente 8 semanas de idade, foram pesados, separados em grupos de 3 e intitulados GC (grupo controle), EuBDC 1 e EuBDC 2. O grupo contendo o nº 2 no nome indica que aquele grupo foi testado

após um período de 2 dias do primeiro grupo correspondente. Foi dado aos animais o período de uma semana para aclimação antes da administração das doses, como sugere o protocolo.

No dia anterior à administração, os animais foram colocados em jejum por um período de 12 h para início dos testes. Os animais foram imobilizados manualmente e foi realizado a gavagem com uma cânula de polietileno (PE-50, com aproximadamente 4 cm de comprimento) pela via oral. A cânula estava conectada a uma seringa de plástico de 5 ml. Para a administração do grupo GC foi utilizado apenas soro fisiológico.

3.5.3 Administração oral da MOF EuBDC

Para administração oral nos grupos EuBDC 1 e 2, foram preparadas suspensões de EuBDC em soro fisiológico com a concentração de 100 mg/ml cada. As suspensões, antes de serem administradas, foram levadas ao banho ultrassônico por 4 min e a um agitador vórtex durante 1 min para homogeneização. Esse processo foi realizado duas vezes. Foi calculado o volume de suspensão a ser administrado com base no peso de cada animal. Esse volume foi então transferido para a seringa. O agitador vórtex foi utilizado sempre que necessário para melhorar a homogeneidade da suspensão na cânula de administração. Tal procedimento foi adotado tanto por Lucena *et al.*⁹⁹ quanto por Talhari *et al.*¹⁰¹ nos testes *in vivo* de outros dois marcadores luminescentes (EuBTC e EuDPA, respectivamente). A administração da MOF ocorreu em dose única e o volume médio administrado por animal foi de aproximadamente 3,9 ml da suspensão. Em decorrência da sedimentação de partículas sólidas da suspensão, a massa restante na cânula foi recuperada e medida a fim de possibilitar cálculos mais precisos das doses administradas aos grupos.

3.5.4 Período de observação e avaliação dos grupos

Posteriormente à administração das doses aos grupos, e de soro fisiológico ao grupo GC, os animais foram mantidos em jejum e com restrição hídrica durante um período de observação de 4 horas. Esse período serve para avaliar qualquer sinal de toxicidade e/ou alteração de comportamento que o animal possa apresentar em consequência da administração da substância. Ao final desse período, a ração e a água foram novamente fornecidas aos animais, os quais foram avaliados mais uma vez no mesmo dia pelos mesmos sinais já mencionados.

Terminada a última avaliação, os animais foram mantidos em gaiolas padrão e devolvidos ao biotério da UnB. Adicionalmente, os animais do grupo EuBDC 2 foram colocados em gaiola metabólica durante as primeiras 48h após a administração para verificar a presença de fezes luminescentes e, após esse período, também foram devolvidos ao biotério da UnB. A sala do biotério possuía luminosidade controlada alternando entre ciclos de claro e escuro de 12 em 12 horas, e os animais eram avaliados em um mesmo período do dia quanto à evolução de suas massas, ao consumo de água e de ração durante 14 dias consecutivos posteriores à administração.

Concluído o período de 14 dias de observação, todos os animais foram eutanasiados com cetamina (120 mg/kg) e xilazina (20 mg/kg), dobro da dose anestésica, pela via intraperitoneal, e os órgãos (coração, fígado, baço, rins, suprarrenais, estômago e pulmão) foram coletados, avaliados macroscopicamente, pesados e armazenados em formol 10% para análises posteriores.

As avaliações de evolução da massa corpórea, consumo de água e de ração de todos os animais de todos os grupos foram realizadas. Os dados tanto de evolução de massa, consumo de água e ração foram submetidos à análise de variância *One Way ANOVA*, e teste *post hoc* de *Tukey* com $P < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MOF EuBDC

4.1.1 Síntese e caracterização

A síntese seguiu os procedimentos previamente estudados pelo grupo em outros estudos.^{56,62} Os padrões de difração das amostras sintetizadas foram coincidentes com o padrão calculado (CIF) e apresentaram picos finos, indicando a obtenção de um material cristalino (figura 19).

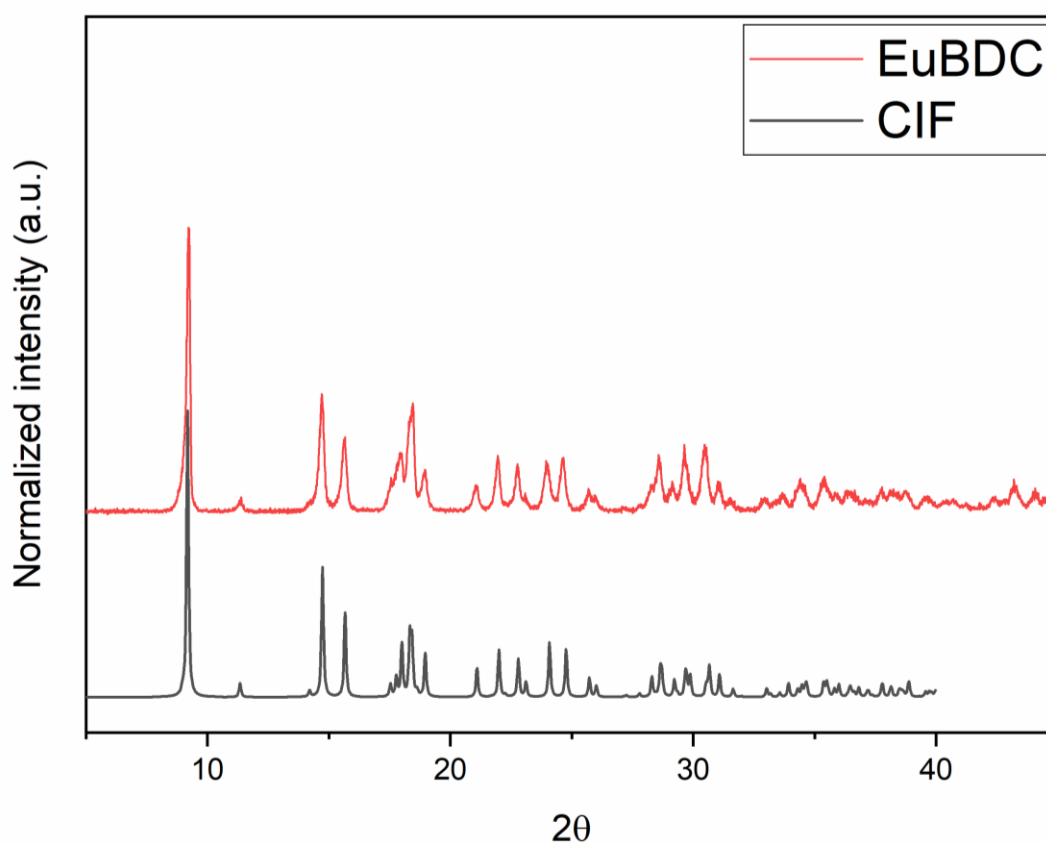


Figura 19 – DRX obtido da amostra sintetizada do marcador EuBDC, e calculado através do CIF disponibilizado por Wan *et al.*¹¹⁴

Na figura 20, os espectros de emissão do EuBDC mostram picos estreitos intensos em 578 nm, 592 nm, 615 nm e 698 nm associados às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ Eu³⁺.^{114,115} A cor vermelho alaranjada característica foi relacionada à combinação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm), resultando nas coordenadas de cor CIE X 0,65 e Y 0,35 que podem ser vistas na inserção da figura 20.

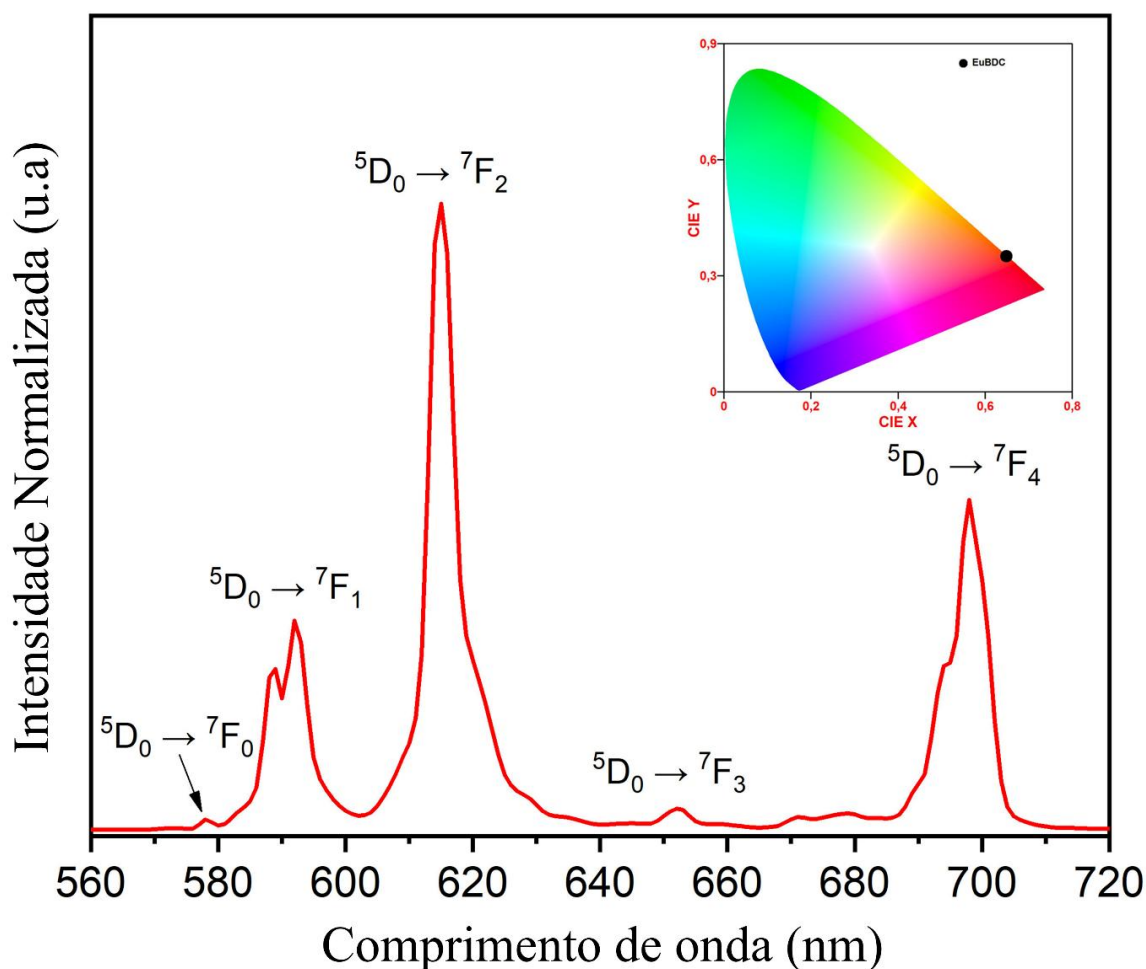


Figura 20 - Espectro de emissão do EuBDC com excitação em 315 nm. A inserção na figura se refere às respectivas coordenadas do diagrama de cromaticidade CIE (do inglês, Commission International De l'Eclairage), derivadas dos espectros de emissão do EuBDC, localizadas na região vermelho-alaranjado.

A distribuição granulométrica do marcador foi medida e 77,4% das partículas variaram entre 0,1 e 10 μm (figura 21). De acordo com a literatura, esta faixa é ideal para revelação de impressões digitais utilizando pós, devido à eficácia da adesão à impressão digital.²⁷ Entretanto, deve-se levar em consideração o tamanho do material particulado que pode ficar suspenso no ar, pois tendem a impactar diretamente na saúde humana. Em geral, quanto menor a partícula, maior sua capacidade de penetração pelo trato respiratório. Partículas menores que 10 μm podem penetrar o trato respiratório com mais facilidade, sendo que entre 5 e 10 μm são geralmente depositadas na árvore traqueobrônquica, enquanto as partículas entre 1 e 5 μm são depositadas nos bronquíolos e alvéolos e podem afetar as trocas gasosas ali efetuadas e acabarem entrando na corrente sanguínea. Já as partículas maiores que 10 μm tendem a ser retidas na respiração nasal, pelas barreiras naturais ali presentes (como cílios e muco), ou se

alojam na garganta. Espirros e tosse são consequências da reação natural de defesa do corpo para eliminar essas partículas ali retidas.¹¹⁶

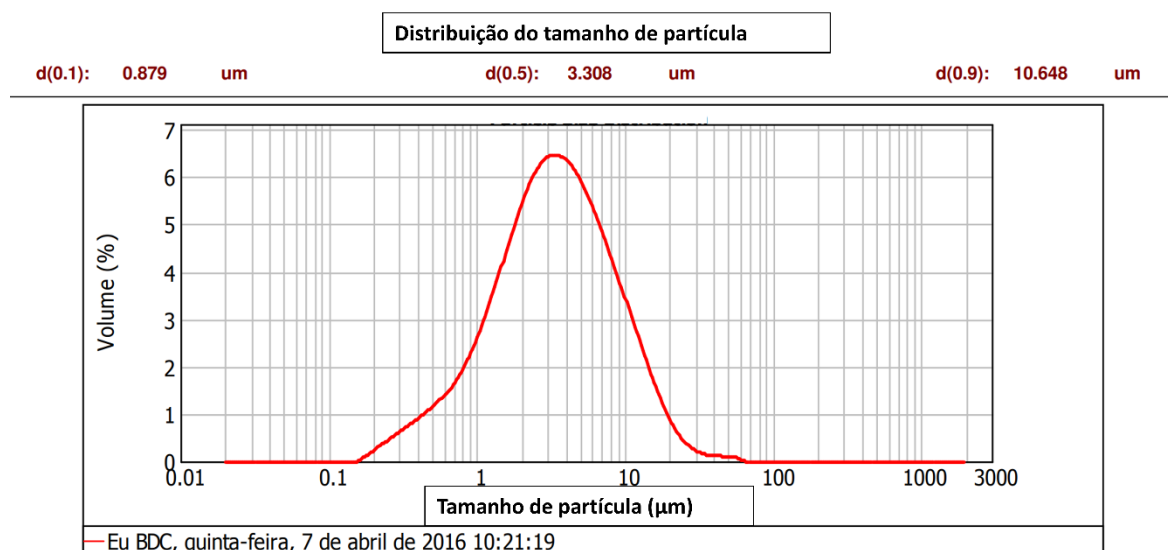


Figura 21 – Distribuição do tamanho de partícula da MOF EuBDC.

4.2 PARTE 1 – EuBDC para revelação de IDLs

4.2.1 Técnica primária

A MOF EuBDC foi avaliada quanto ao seu potencial de aplicação como revelador de IDL. É comum em cenas de crime que os infratores não deixem impressões digitais completas (roladas), manuseando de forma rápida e descuidada objetos e superfícies. Quando os papiloscopistas se deparam com essas situações, encontram impressões do tipo batida, ou apenas fragmentos de impressões.

Nesse sentido, a coleta da ID padrão para os testes foi realizada de forma rolada, enquanto as IDLs questionadas, deixadas nos objetos a serem testados, foram do tipo batida, para melhor simular uma situação real da rotina de um papiloscopista.

Como ponto inicial para este trabalho, foram utilizadas IDLs carregadas para avaliar o potencial inicial do EuBDC como revelador em pó, utilizando a técnica de empoamento. A escolha do pincel para a realização do empoamento é determinante para boas revelações, uma vez que se for realizado de forma imprecisa, os detalhes das cristas das IDLs podem sair borradas ou até mesmo serem destruídas durante a revelação. É preferível o uso de pincel que apresente maior maciez, área de cobertura e uma distribuição uniforme do pó utilizado. Sendo

assim, para este trabalho foi utilizado um pincel de pena branca de marabu. Este pincel foi escolhido para revelação das IDLs em virtude de Marappa *et al.*¹⁶ terem revelado IDLs utilizando nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e verificado que a qualidade da revelação foi superior quando utilizado o pincel de marabu em comparação com outros tipos de pincéis.

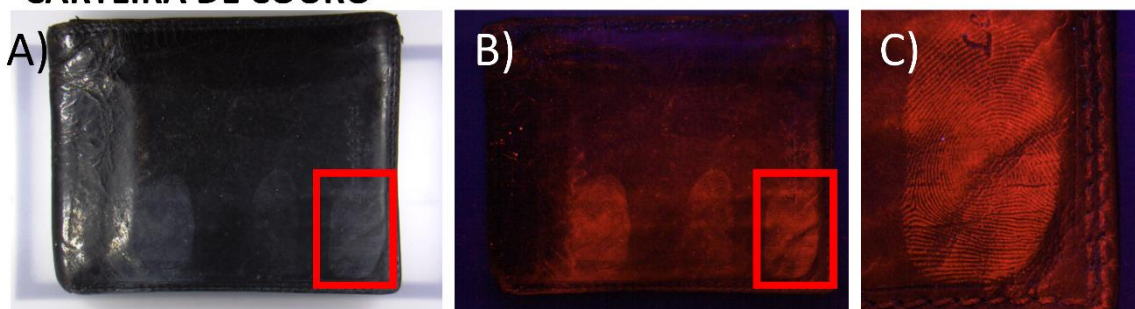
As IDLs foram depositadas sobre 4 objetos diferentes (carteira de couro preta, pasta de papelão plastificada preta, tesoura de metal e papelão marrom), a fim de explorar o potencial do EuBDC em superfícies representativas e texturas diferentes, uma vez que estes são fatores importantes na decisão da técnica de revelação correta a ser utilizada. Em geral, são testadas de 5 a 6 tipos de superfícies diferentes.²⁵ A 5ª superfície (vidro) foi utilizada nos testes posteriores.

Após a revelação das IDLs, ficou evidente a capacidade deste pó em se aderir aos componentes presentes na impressão, além de possibilitar a visualização na maioria das superfícies de fundo escuro, uma vez que as impressões ficaram esbranquiçadas sob luz branca na carteira, no papelão plastificado, e na tesoura (figuras 22A, D e G, respectivamente), sendo que no pedaço de papelão marrom isso não ocorreu (figura 22J).

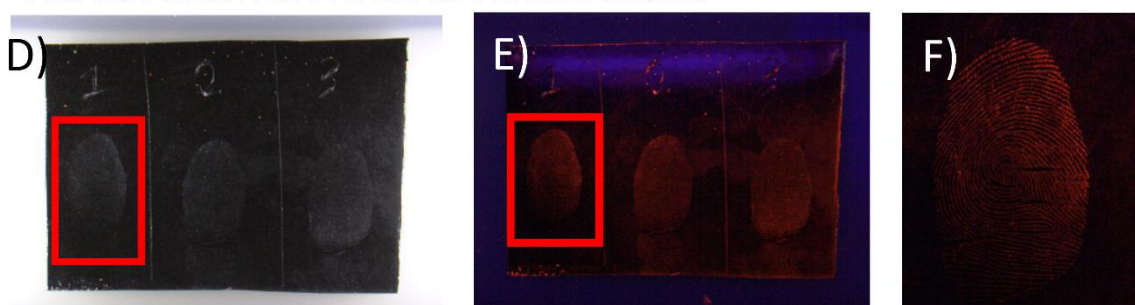
Posteriormente, os objetos contendo as IDLs foram colocados sob luz ultravioleta (254 nm), fazendo com que as impressões ficassem luminescentes. As impressões luminescentes foram classificadas como Nível-3 em características de detalhes (com exceção do papelão), uma vez que as cristas, o delta, o núcleo, e vários tipos de minúcias e poros foram claramente visualizados e classificados. As IDLs também apresentaram qualidade suficiente para o confronto papiloscópico e identificação posterior (figuras 22B, C, E, F, H, I).

Além disso, chama atenção para este trabalho o fato de a IDL luminescente da carteira de couro ter apresentado boa qualidade, permitindo clara observação das minúcias (figura 22C). Também foi possível a visualização das impressões digitais no pedaço de papelão, ainda que as mesmas não estivessem visíveis a olho nu, mesmo após o empoamento (figuras 22K, L). As IDLs apresentaram qualidade suficiente para confronto papiloscópico, o que não é comum quando técnicas de empoamento são utilizadas para revelação em materiais porosos, já que as partículas dos pós também adentram nos poros.^{5,37}

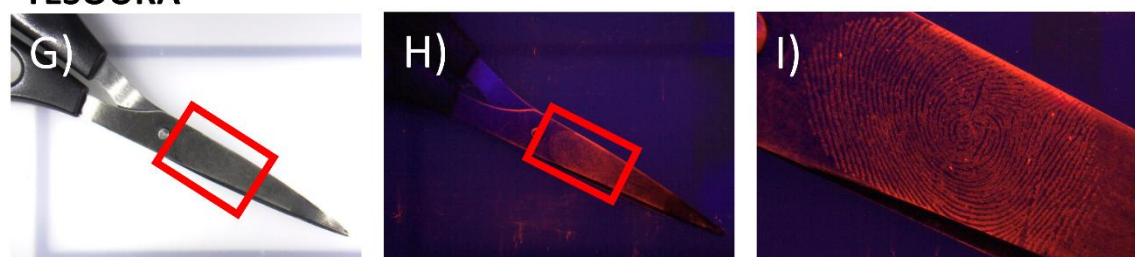
CARTEIRA DE COURO



PASTA PRETA DE PAPELÃO PLASTIFICADA



TESOURA



PAPELÃO

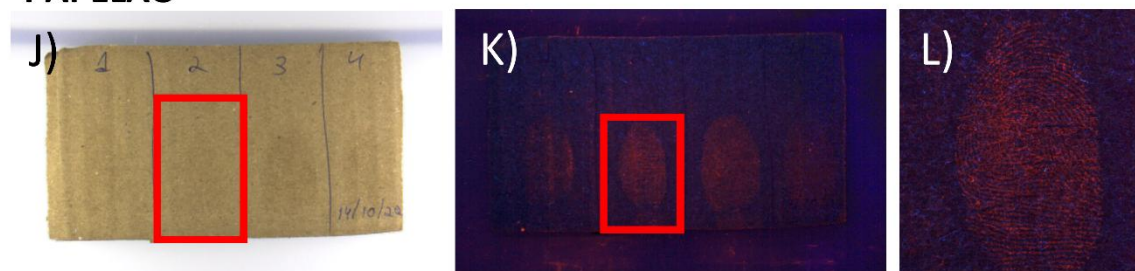


Figura 22 - (A) Carteira de couro preto empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da IDL escolhida (B) sob luz UV (254 nm), (C) e amplificada; (D) Pedaco de uma pasta de papelão preta plastificado empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da IDL escolhida (E) sob luz UV (254 nm) (F) e amplificada; (G) Tesoura metálica empoada com EuBDC com uma região vermelha marcada da impressão digital (H) sob luz UV (254 nm), (I) e amplificada; (J) Pedaco de papelão empoado com EuBDC com uma região quadrada vermelha da impressão digital plana escolhida (K) sob luz UV (254 nm) (L) e amplificada.

O teste complementar, no qual as IDLs foram avaliadas 2 e 7 dias após a sua deposição em 3 pedaços diferentes de papelão, não apresentou resultados com qualidade suficiente para confronto e identificação. Consequentemente, os autores deste trabalho não foram capazes de marcar pontos característicos devido à baixa qualidade das IDLs reveladas (apêndice 1).

Materiais porosos, como papelão e papel, são em sua maioria absorventes, o que faz com que os compostos presentes nas impressões digitais migrem para os materiais. Assim sendo, o uso de técnicas que utilizam pós não são recomendados para esse tipo de superfície, uma vez que apresentam problemas de aplicabilidade devido à necessidade de adsorção de partículas de pó sobre componentes oleosos das IDLs.⁵ Portanto, nesses tipos de superfície, recomenda-se o uso de reagentes que possam interagir com os componentes presentes nas IDLs, como aminoácidos. O IND-Zn ainda é a técnica rotineira para revelação de IDLs em superfícies porosas, sendo que é mais provável de se obter IDLs de alta qualidade quando utilizado.¹¹⁷

Entretanto, a presença das IDLs e localização foi marcada pela alta concentração de EuBDC, evidenciando as IDLs com a forte luminescência vermelha. Apesar de não ser possível o confronto papiloscópico na revelação obtida, o EuBDC atuou como um sensor de IDLs, podendo auxiliar os peritos papiloscopistas a entenderem a dinâmica dos fatos em uma cena de crime e localizar as IDLs que provavelmente passariam despercebidas. A vantagem de utilizar este procedimento de “scanning” de IDLs é a facilidade e rapidez do empoeamento frente a outras técnicas, como o uso de IND-Zn.

IDLs em materiais porosos, como papel e papelão, são de difícil detecção e geralmente requerem o uso de solução de ninidrina, o que demanda condições específicas e tempo para ser usada.¹¹⁸ Além disso, a solução de ninidrina já foi relatada como altamente tóxica,⁹¹ o que torna essa técnica não trivial para uso. A possibilidade de detectar impressões digitais latentes em materiais não-porosos e porosos, simultaneamente, utilizando técnicas de empoeamento não-tóxicas podem ser muito atrativas para papiloscopistas devido a facilidade de uso, não ser necessário o uso de reagentes ou instrumentação sofisticada, além de uma resposta quase imediata.

Neste trabalho, o EuBDC foi eficaz para revelação de IDLs carregadas em superfícies porosas e não porosas, como tesoura de metal e carteira de couro. Apesar de não ter revelado as IDLs envelhecidas em papelão, atuou como um sensor facilitando sua localização. Vale ressaltar também que nenhum tipo de filtro foi necessário para visualização das digitais, como necessário no caso do uso do amarelo básico utilizado como agente de contraste.

4.2.1.1 Exame de confronto papiloscópico

As imagens obtidas das IDLs luminescentes foram, posteriormente, carregadas no programa de melhoramento de imagem (GIMP) para confronto papiloscópico.

Neste trabalho, o confronto papiloscópico foi realizado com sucesso com resultado positivo em todos os objetos analisados (carteira de couro preta, pedaço de pasta de papelão plastificada preta, tesoura de metal e no pedaço de papelão marrom). O tipo fundamental foi classificado como verticilo, e um mínimo de 12 pontos característicos foi marcado entre a impressão digital padrão e as impressões digitais questionadas de todos os materiais, de acordo com a recomendação da Polícia Federal do Brasil.¹¹⁹ Os pontos só poderiam ter sido marcados de forma coincidentes, caso o tipo fundamental fosse igual entre os datilogramas. Dentre as minúcias marcadas, foram selecionadas pontas de linhas, bifurcações, deltas, confirmando que as impressões questionadas foram produzidas pelo doador da impressão padrão (figura 23).

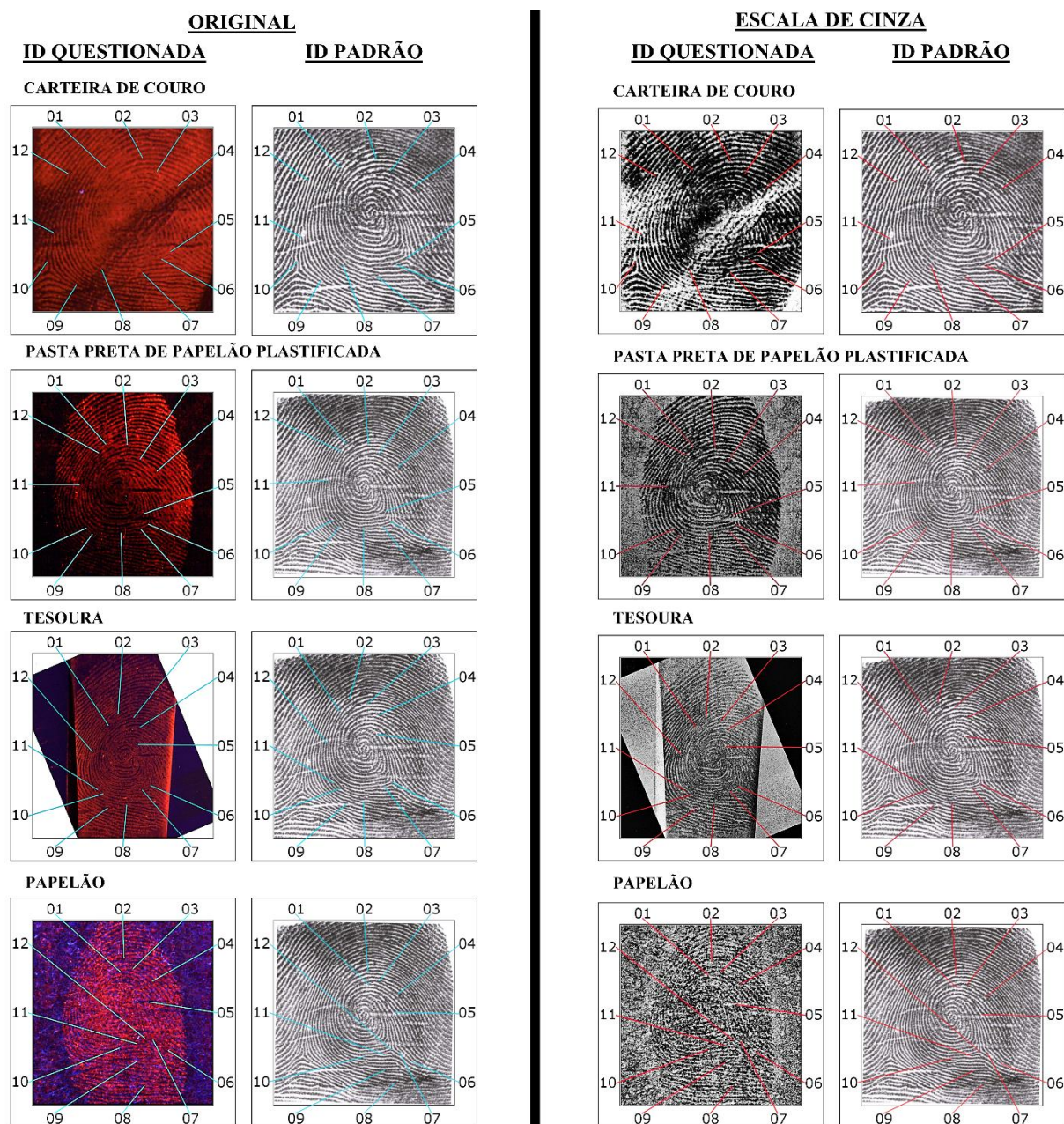


Figura 23 – Confronto papiloscópico, com 12 pontos característicos (indicados pelas linhas azuis no confronto das imagens originais, e pelas linhas vermelhas no confronto das imagens em escala de cinza) entre a impressão digital padrão (do tipo rolada) do polegar esquerdo do doador (direita) e a IDL (do tipo batida) escolhida dos objetos: carteira de couro preto, pasta de papelão preta, tesoura de metal, e pedaço de papelão marrom, respectivamente (esquerda).

4.2.1.2 Teste em sistema AFIS (Automated Fingerprint Identification System)

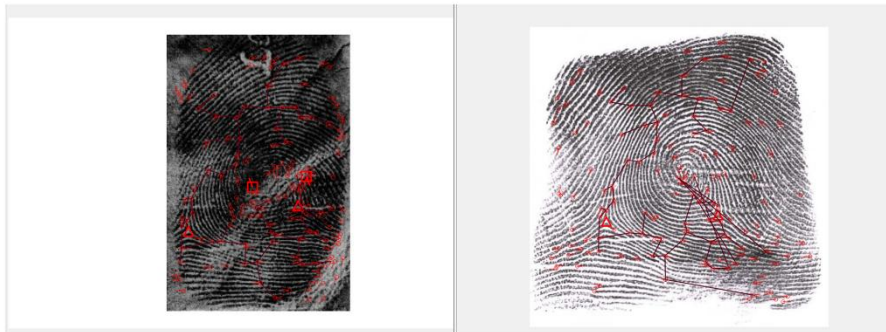
Seguindo com o trabalho, as imagens das digitais, após o tratamento necessário, foram submetidas ao AFIS. AFIS é um software de computador que preserva, acelera, e melhora as buscas e confrontos de impressões digitais em uma base de dados, sendo de grande ajuda em rotinas forenses.²¹ Esse tipo de software é muito utilizado em casos em que não há suspeito para confronto de uma impressão digital específica. Sendo assim, o programa, por meio de

algoritmos próprios, realiza uma busca em um banco de dados de milhares ou milhões de impressões por uma impressão padrão já existente que corresponda à impressão questionada, o que acelera o processo de busca e identificação por papiloscopistas.¹²

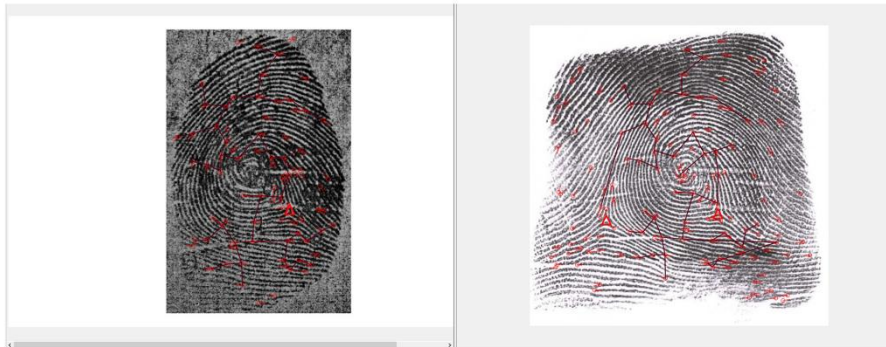
O software Neurotechnology VeriFinger® usado neste trabalho permite buscar correspondências entre impressões digitais do tipo batidas, do tipo roladas, ou do tipo batida com o tipo rolada, com digitais presentes em um banco de dados, com alto grau de confiabilidade e precisão. A correspondência positiva (intitulada HIT) pode ocorrer para uma ou mais possibilidades em um banco de dados, dependendo do algoritmo e das configurações do software. Em qualquer caso, um HIT deve ser confirmado posteriormente através de confirmação por um perito papiloscopista. Esses tipos de softwares facilitam e agilizam as buscas para a investigação.

O HIT neste trabalho foi obtido para as impressões digitais depositadas na carteira de couro, no pedaço de pasta de papelão plastificado e na tesoura de metal (figura 24). O software não foi capaz de processar as minúcias presentes na impressão digital plana encontrada no papelão devido à baixa qualidade da impressão na imagem.

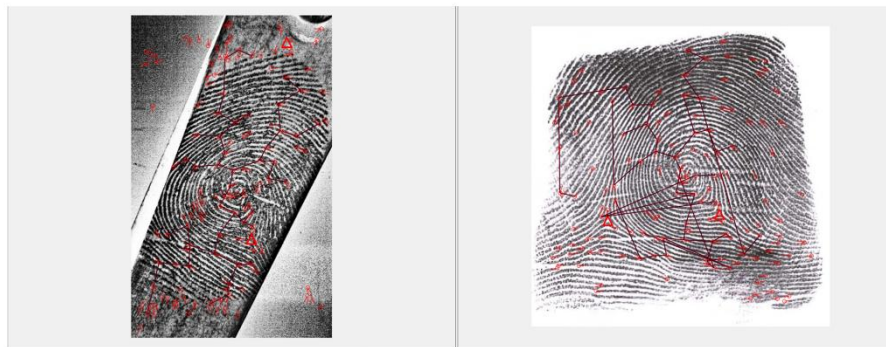
CARTEIRA DE COURO



PASTA PRETA DE PAPELÃO PLASTIFICADA



TESOURA



PAPELÃO



**RESULTADO
NEGATIVO**

Figura 24 – Resultados de identificação pelo software VeriFinger do tipo batida/rolada. Fotos tratadas das impressões digitais latentes, da carteira de couro, do pedaço de pasta de papelão plastificado, da tesoura de metal e do pedaço de papelão (todas à esquerda), após revelação com EuBDC, com os resultados correspondentes encontrados no banco de dados do sistema (à direita).

4.2.2 IDLs envelhecidas

Em geral, a composição das IDLs pode ser separada em 2 grupos: a composição inicial, na qual os constituintes químicos presentes nos dedos são transferidos para a superfície; e a composição envelhecida, contendo os constituintes iniciais e produtos de degradação.¹⁶ A revelação utilizando a composição inicial das IDLs já foi conduzida. Logo, nessa parte do trabalho, foi avaliada a composição envelhecida das IDLs.

A variação química (perda de umidade e outros compostos voláteis, reações de oxidação, e etc) e física (como tamanho, altura e largura das cristas) em IDLs ao longo do tempo são ocorrências normais e esperadas, mas que podem dificultar o processo de revelação.^{15,25,37,120} A extensão e intensidade dessa variação são influenciadas por fatores diversos que incluem nível de exposição direta a luz solar, temperatura do ambiente, umidade, fluxo de ar, tipo e condições da superfície depositada, dentre outros. Portanto, o uso de IDLs recém-depositadas (menos de 24 h) em estudos com reveladores não é recomendado, uma vez que, em uma situação real, as IDLs podem vir a ser reveladas após vários dias, semanas e até meses. Idealmente, uma técnica é esperada para funcionar independentemente do tempo de envelhecimento de uma IDL, embora isto nem sempre ocorra.²⁵ Logo, um material versátil capaz de revelar IDLs recentes e envelhecidas é essencial.

Para testar a versatilidade do EuBDC, um conjunto de IDLs foram depositadas em lâminas de vidro de laboratório, e deixadas envelhecendo expostas a condições ambientais de laboratório por 1, 5, 10, 15 e 30 dias. As IDLs envelhecidas foram reveladas, tornando-se esbranquiçadas sob luz branca, e luminescentes sob luz UV (figura 25). As IDLs apresentaram qualidade suficiente para comparação e identificação, mesmo após 30 dias de deposição, demonstrando que o material não apresenta problemas na revelação de impressões envelhecidas até o período testado.

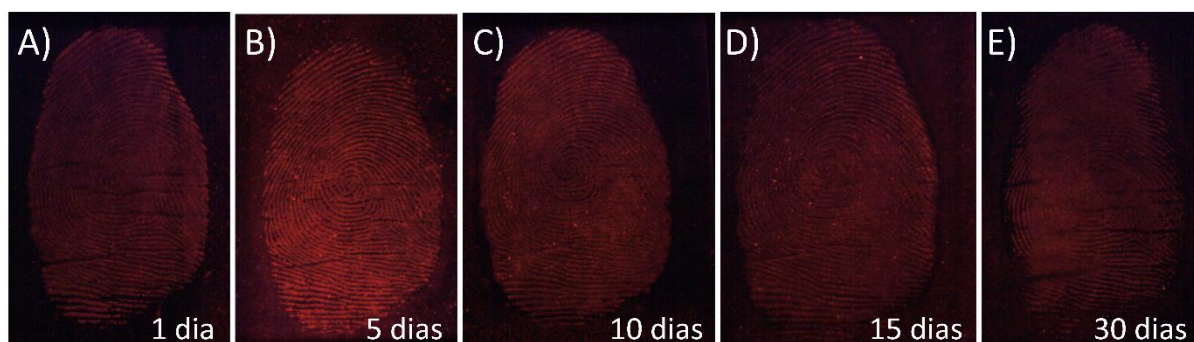


Figura 25 - IDLs depositadas em lâminas de vidro de microscopia, envelhecidas e, após o período de envelhecimento, reveladas com EuBDC, sob luz UV.

Além da capacidade de revelar IDLs envelhecidas, também é desejável que o pó revelador mantenha a luminescência ao longo do tempo para permitir o reteste das IDLs quando necessário. Por exemplo, Tang *et al.*¹²¹ testaram $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:0,20\text{Eu}^{3+}$ para revelação de IDLs em uma variedade de substratos não-porosos (folha de alumínio, lâmina de vidro, cédula de dinheiro com propriedades fluorescentes e plástico com QR code) e os armazenaram por 1 dia e por 6 meses após a revelação. Os autores afirmaram que não foram verificadas grandes diferenças entre a qualidade das revelações, demonstrando que o material testado apresentou luminescência intensa mesmo após longo período de armazenamento. Essa propriedade é uma característica desejada em materiais luminescentes utilizados como evidências forenses que podem vir a ser questionadas em juízo eventualmente.

Portanto, além de testar a capacidade de revelação de IDLs envelhecidas até 30 dias, também foi testado a persistência da luminescência do EuBDC, após a revelação. Para isso, a IDL envelhecida e revelada foi armazenada sob temperatura ambiente, e sua luminescência foi avaliada após 90 dias. Foi realizada também uma comparação da qualidade da IDL armazenada com uma IDL revelada recente, utilizando pó magnético preto (figura 26).



Figura 26 – Imagem comparativa entre uma IDL recente revelada com pó magnético preto (A); e uma IDL envelhecida de 5 dias, revelada com EuBDC, e visualizada novamente 90 dias após sua revelação (B).

A revelação com pó magnético proporciona resultados excelentes, visto que não há contato físico do pincel magnético com a IDL. Apenas o pó entra em contato com a IDL, o que reduz danos a impressão. Nesta comparação, ficou evidenciado que a IDL revelada com EuBDC não apresentou perda de luminescência que fosse capaz de gerar perda de qualidade visual da IDL. Por fim, as impressões envelhecidas e reveladas do teste foram classificadas como Nível-3 tanto sob luz branca quanto sob luz UV (figura 27).

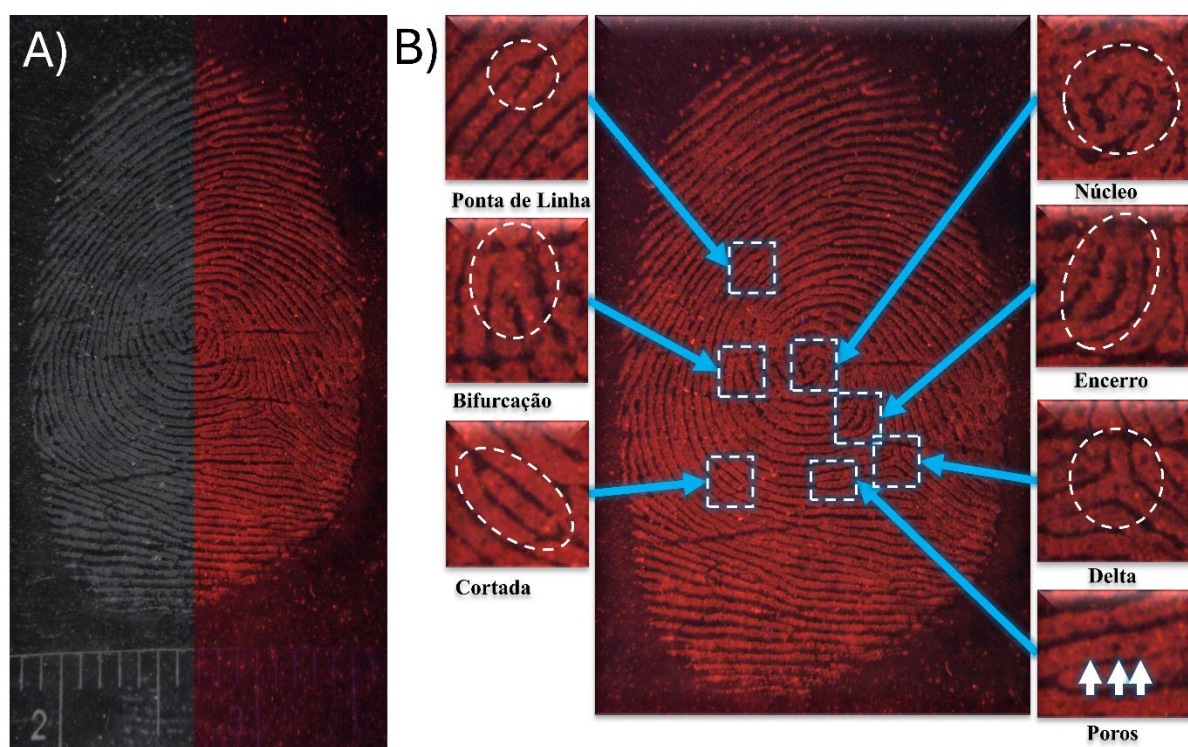


Figura 27 – Imagem de visualização dividida entre uma IDL depositada em lâmina de vidro e envelhecida de 5 dias, empoada com EuBDC, avaliada 90 dias após a sua revelação, sob luz branca (A); e sob luz UV (B). Características de uma IDL Nível-3 com classificação de minúcias (C).

Os resultados apresentados até o presente momento indicaram que o EuBDC apresenta grande potencial como revelador de IDLs em uma ampla gama de substratos (plástico, couro, vidro, etc). Entretanto, até este ponto do trabalho, foram utilizados apenas as IDLs de um único doador. O uso de apenas um doador pode não produzir resultados realistas da performance do material testado, segundo o protocolo da IFRG, sendo sugerido o uso de pelo menos 3 doadores. A variabilidade de IDLs depositadas por doadores diferentes, bem como o período de envelhecimento da digital dos mesmos doadores, são parâmetros importantes a serem avaliados em novas metodologias sendo propostas para reveladores de IDLs. Caso essa variabilidade não seja levada em consideração, uma falsa impressão da eficácia do revelador

pode ocorrer. Além disso, o protocolo também sugere que seja realizado uma comparação entre o material testado e métodos rotineiros relevantes.^{25,29}

Nesse sentido, em virtude dos bons resultados demonstrados pelo EuBDC, nós realizamos a comparação da qualidade da revelação do EuBDC com um pó luminescente comercial disponível no laboratório forense (GREENescent®). Nessa revelação, não foi verificada diferença na qualidade nas imagens em função do pó utilizado (figura 28A, B, C, D, E, F). A utilização de ambos os pós foi capaz de revelar IDLs com alta qualidade, e ambos poderiam ser utilizados para fins de identificação humana nessa situação. As IDLs dos doadores, envelhecidas por 24 h, foram classificadas quanto ao seu tipo fundamental como presilha externa, verticilo e verticilo, para os doadores D1, D2 e D3, respectivamente, utilizando ambos os pós.

O pó verde apresentou luminescência mais intensa, facilitando a visualização das linhas. Já a revelação com EuBDC apresentou qualidade suficiente para confronto em todas as IDLs envelhecidas de 30 dias. IDLs intituladas D1-30_EuBDC e D1-30_Green (figura 28G e H) foram classificadas no Nível-3 devido à alta qualidade da revelação. Perda de qualidade na revelação se torna evidente nas digitais D2-30_Green, D3-30_EuBDC e D3-30_Green (figura 28J, K L), nas quais a visualização do núcleo foi prejudicada. Para estas IDLs, não foi possível a correta classificação dos tipos fundamentais, o que pode prejudicar também a identificação positiva em um caso real. Contudo, o problema foi observado com ambos os pós.

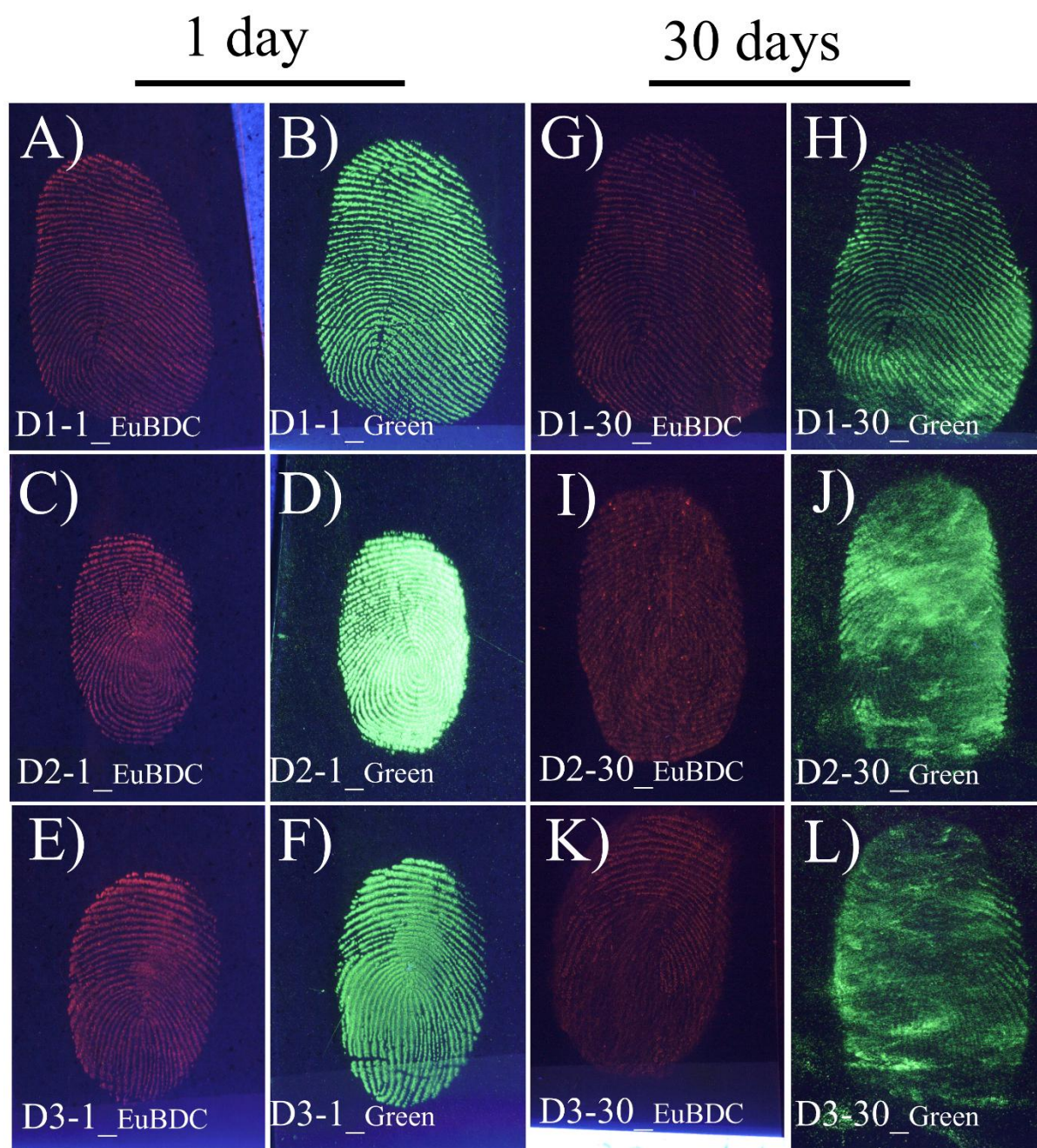


Figura 28 – IDLs envelhecidas de 3 doadores (D1, D2 e D3), reveladas após 1 (A, B, C, D, E e F) e 30 dias (G, H, I, J, K e L) com EuBDC e GREENescent®, sob luz UV.

4.2.3 Técnica secundária: agente de contraste

O EuBDC foi testado como agente de contraste, após fixação das impressões digitais com cianoacrilato em objetos variados (figuras 29 - 31). IDs em superfícies não porosas são frágeis e podem ser removidas facilmente. O cianoacrilato, além de ser uma técnica de revelação, também fixa as impressões digitais nos objetos, evitando que elas se degradem

aumentando sua estabilidade.³⁷ Por outro lado, a revelação de IDLs forma um polímero branco, que pode apresentar problemas de contraste dependendo da superfície onde a IDL foi depositada. Portanto, agentes de contraste, como os reagentes Ardrex, amarelo básico 40, Rhodamine 6G e 4-(4-metoxibenzilamina)-7-nitrobenzofurazan (MBD), que são compostos fluorescentes, são usados para ajudar a encontrar ou visualizar melhor as impressões digitais.^{5,15} Corantes fluorescentes são muito utilizados em impressões latentes de cenas de crime, mas se degradam rapidamente devido a sua composição e sensibilidade à luz. Seu uso requer secagem posterior da IDL, o que demanda tempo.²¹

Depois de fixar as impressões digitais nos objetos com cianoacrilato, e empoá-las com EuBDC, foi possível localizar visualmente as impressões digitais em todos os materiais testados. No pedaço de pasta de papelão plastificado, utilizando apenas a luz ambiente, as IDLs foram inicialmente visualizadas devido ao contraste do cianoacrilato com a superfície preta do material. As IDLS se tornaram mais visíveis após o empoamento, visto que o pó é branco, o que intensificou o contraste com a superfície preta (figura 29A). Mesmo assim, quando o objeto foi colocado no equipamento, sob luz UV (254 nm), houve melhora na visualização das impressões digitais (figura 29B, C, D e E).

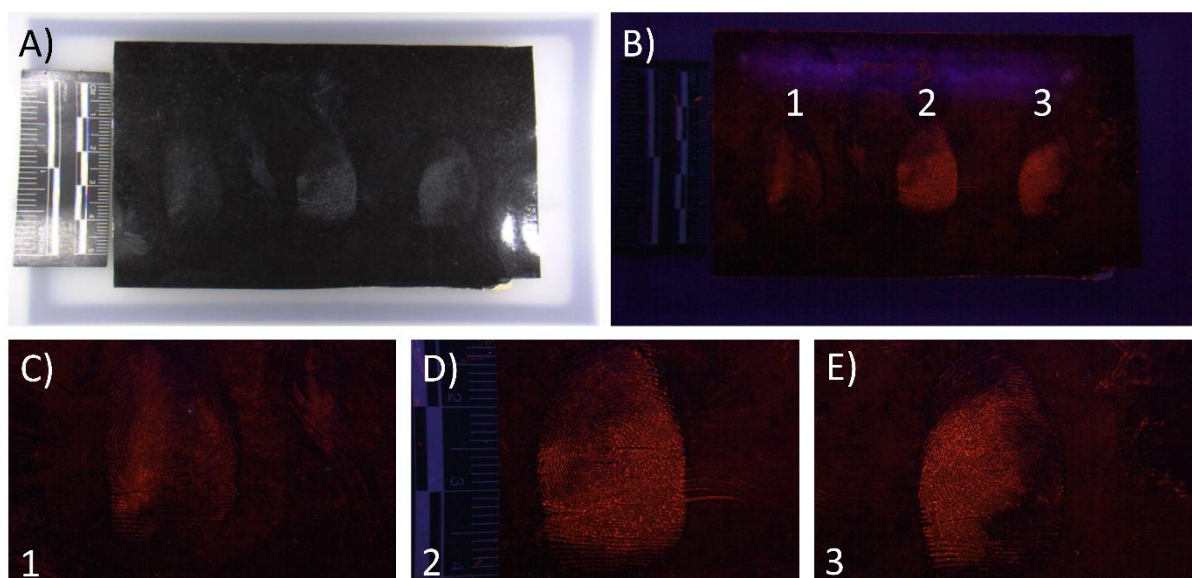


Figura 29 - A) Pedaço de uma pasta de papelão preta plastificado com impressões latentes na superfície fixadas com cianoacrilato empoado com EuBDC; (B) sob luz UV (254 nm); C, D e E) ampliações das impressões digitais das impressões digitais marcadas com os números 1, 2 e 3.

Quando a placa de Petri foi empoada, devido a transparência do material (vidro), as impressões foram facilmente identificadas, ao olhar a placa contra a luz. Entretanto, a visualização das IDLs na luz branca se tornou difícil, devido ao fundo branco do próprio

equipamento fotográfico (figura 30A e E). Este problema poderia ser facilmente resolvido utilizando-se um anteparo escuro. Mas, mesmo sem o anteparo escuro, sob luz UV, as impressões se tornaram evidentes (figura 30B, C, D e F), o que facilitou ainda mais suas localizações.

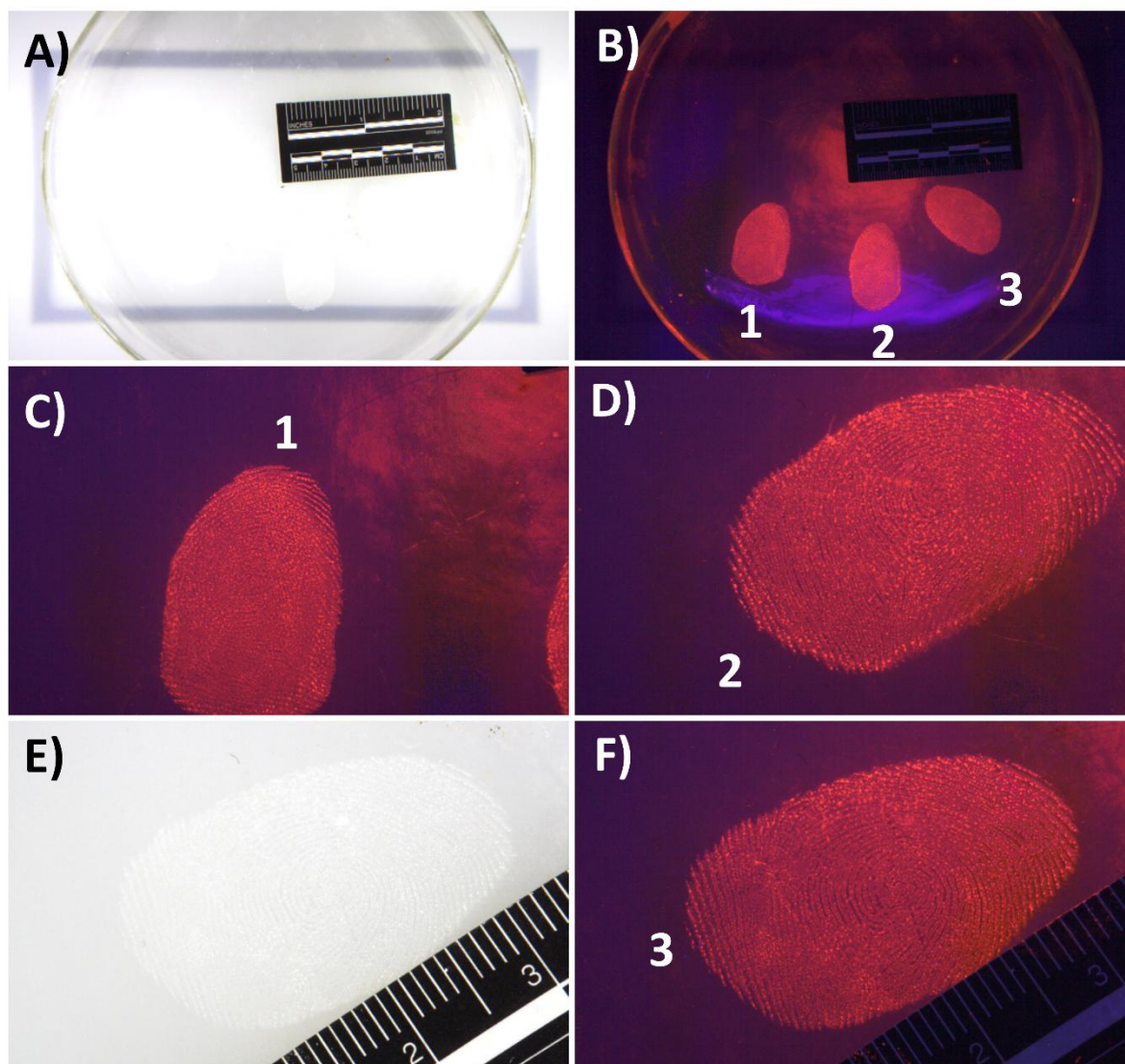


Figura 30 - (A) Placa de petri de vidro transparente com IDLs fixadas na superfície com cianoacrilato e empoadas com EuBDC; (B) sob luz UV (254 nm); (C) amplificação da IDL nº 1; (D) amplificação da IDL nº 2; (E) amplificação da IDL nº 3 sem luz UV; (F) e sob luz UV.

Na lata de alumínio, diversos analistas tentaram localizar visualmente as IDLs, sendo que poucos conseguiram, sem muita clareza da quantidade e qualidade. Mesmo utilizando uma fonte de luz branca incidente, as digitais estavam pouco evidentes (figura 31A, C e E). A superfície multicolorida, estampada e reflexiva, contribuiu para esse cenário. Ao posicionar o

objeto no equipamento fotográfico sob luz UV, as IDLs se tornaram facilmente visíveis (figura 31B, D e F), com qualidade suficiente para uma possível identificação.

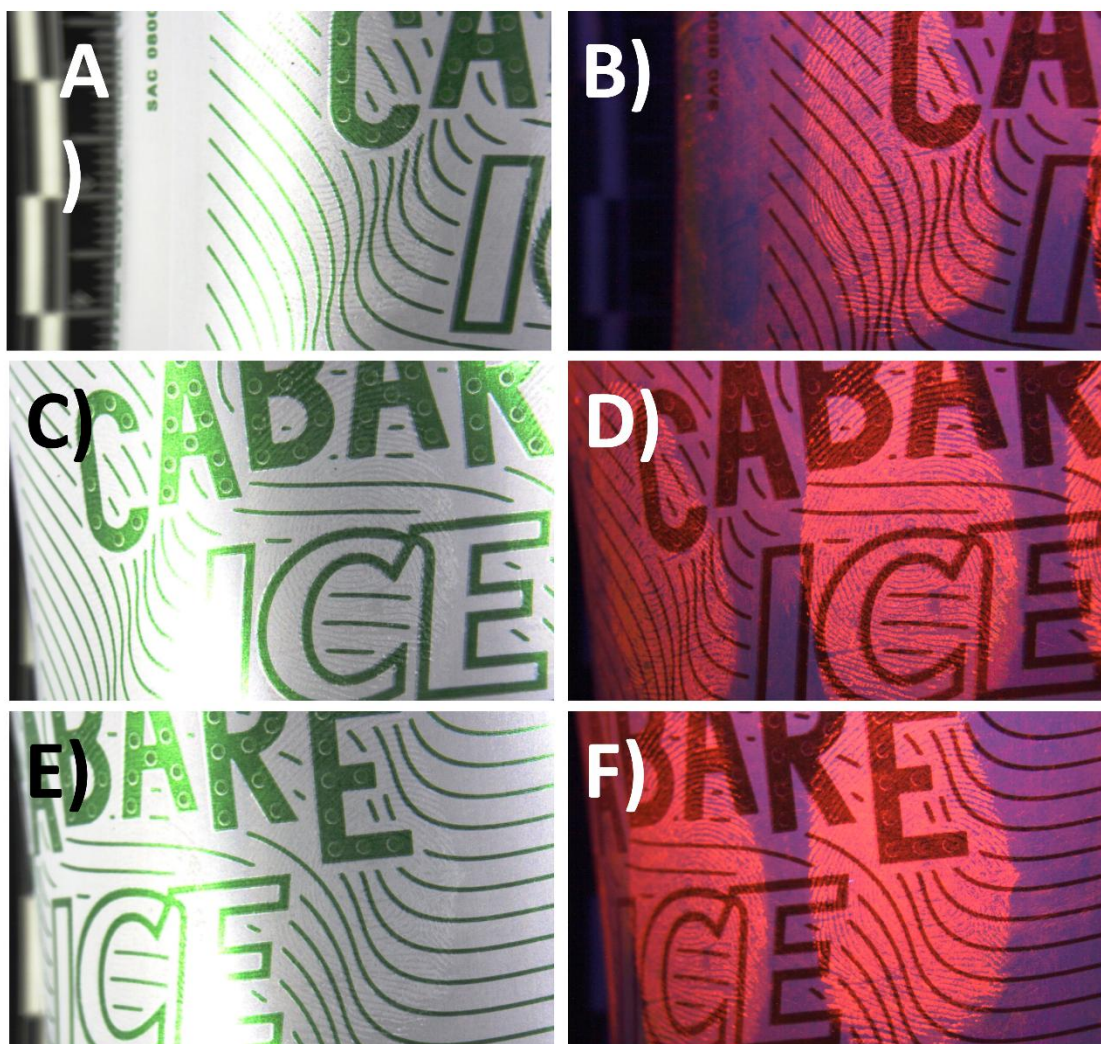


Figura 31 - Lata de alumínio multicolorida e reflexiva, com impressões digitais fixadas na superfície com cianoacrilato, e empoadas com EuBDC, sob luz branca (esquerda); e sob luz UV (254 nm) (direita).

Posteriormente, foi realizado o decalque da IDL na lata de alumínio, com a finalidade de simular uma IDL encontrada em um objeto em local de crime que não possa ser transportado para o instituto de identificação para processamento. O decalque é uma técnica de transferência de impressão digital de um suporte para outro, como ficha de vestígios por exemplo, por meio de levantadores (fitas adesivas específicas).¹⁰ O decalque realizado não apresentou resultados satisfatórios, visto que a fita levantadora de IDs absorve parte da luz UV impedindo a excitação do EuBDC, o que afetou sua visualização.

Por outro lado, mesmo após o decalque, foi verificada a persistência da luminescência do EuBDC na lata de alumínio. Esta lata foi armazenada por um período de 16 meses e durante todo esse período a luminescência se manteve. A digital apresentou boa qualidade durante todo o período de armazenamento, visto que foi possível a visualização das cristas, minúcias e poros, sendo classificada como Nível-3 (figura 32).

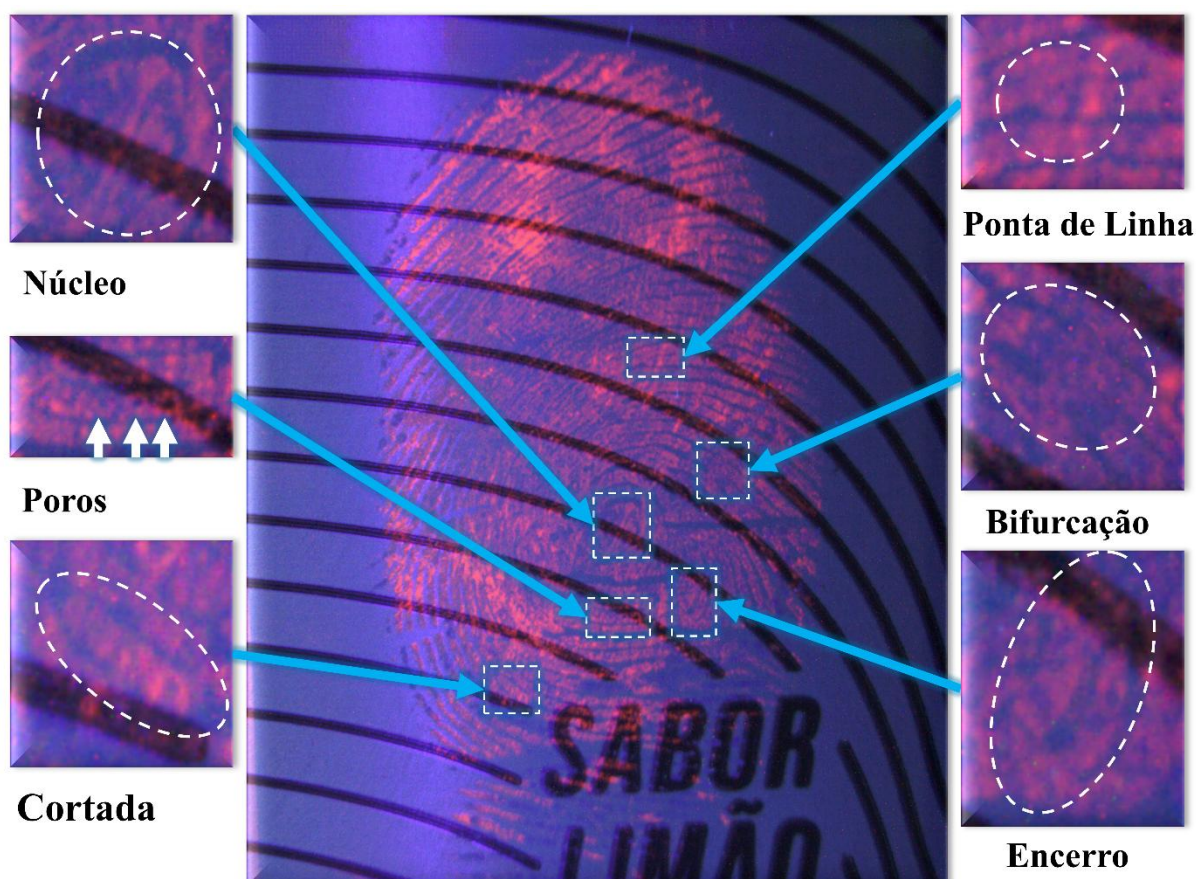


Figura 32 – ID fixada com cianoacrilato, em uma lata de alumínio multicolorida e reflexiva, empoada com EuBDC, sob luz UV, armazenada por 16 meses.

4.3 EuBDC para revelação de IDLs

A MOF EuBDC mostrou alto desempenho como revelador de impressões carregadas. Contudo, o uso de IDLs naturais é preferível para estudo e validação de novas metodologias para revelação de IDLs. Esta preferência se dá em virtude dos resultados tendenciosos que o uso de IDLs carregadas podem fornecer ao ser utilizado uma técnica específica. Neste contexto, a próxima etapa do trabalho foi a utilização apenas de IDLs naturais, conforme preconizado por IFRG e Sears *et al.*^{25,29}

4.3.1 Técnica primária

Para um cenário mais real, uma série de depleção seriada de 3 deposições sucessivas de IDLs naturais foi testada em diferentes objetos, como lata de alumínio e garrafa de plástico transparente. Os resultados obtidos mostram que com o uso do EuBDC foi possível a visualização e classificação das minúcias até a 2ª deposição de cada doador (figura 33, E e H). Mesmo em superfícies reflexivas e com baixo contraste, como no caso da digital D2-2, foi possível obter uma revelação de qualidade para confronto. Contudo, como já mencionado, a deposição sucessiva causa a depleção das substâncias presentes nas digitais, o que prejudica a obtenção de IDLs reveladas com qualidade pelos materiais. Isto foi percebido na 3ª deposição de cada doador (figura 33C, F e I).

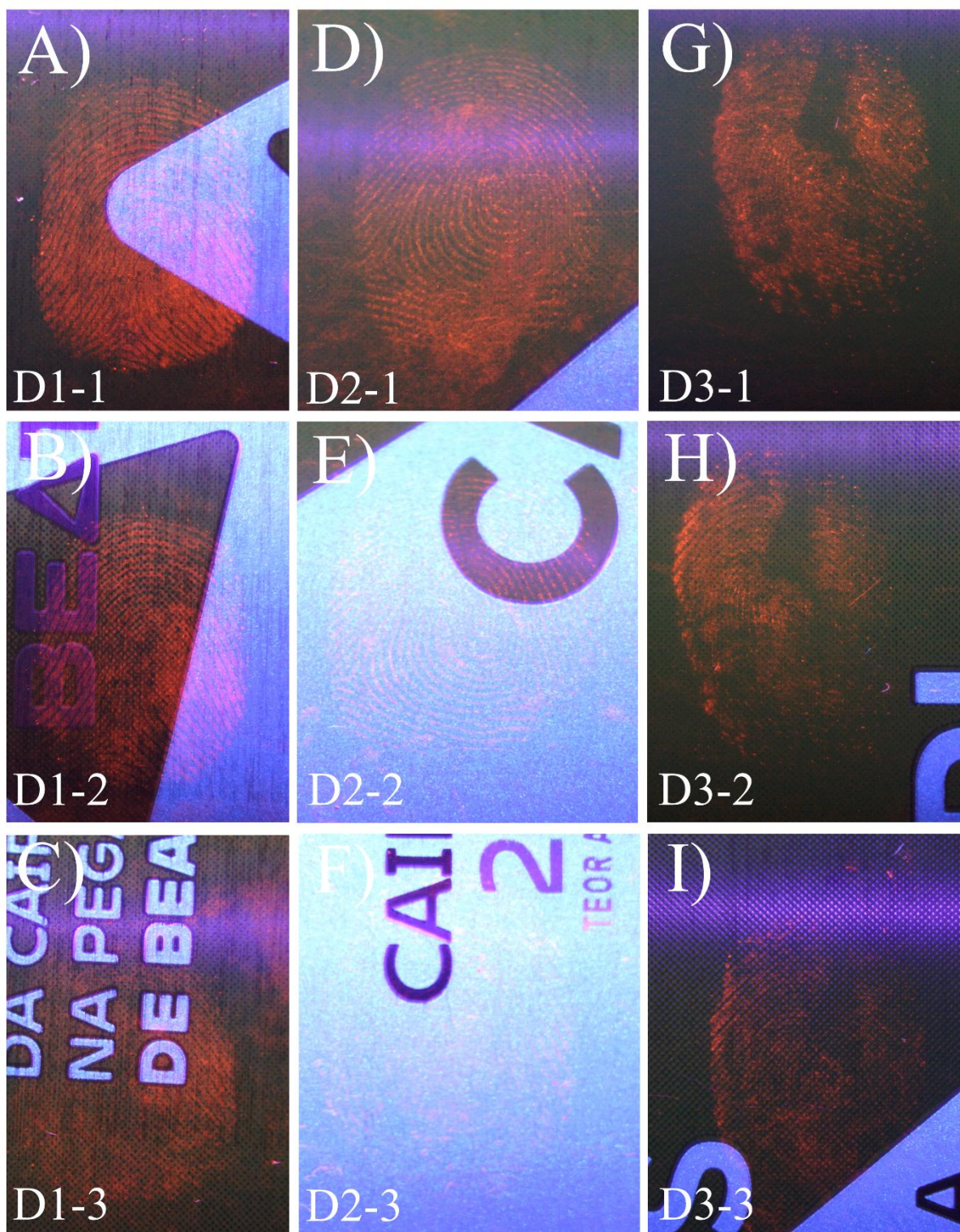


Figura 33 -3 deposições sucessivas de IDLs naturais de 3 doadores diferentes (D1, D2 e D3) em uma lata de alumínio, reveladas com EuBDC, sob luz UV (254 nm).

A visualização das IDLs também foi possível na garrafa plástica transparente, onde foi realizada 3 séries de deposições com 3 doadores (figura 34). Foi verificado que o EuBDC manchou a superfície da garrafa com mais facilidade do que em outros objetos verificados

neste estudo. Na série de deposições do 1º doador, a IDL D1-1 não foi revelada devidamente, provavelmente devido ao empoamento inadequado (figura 34C), uma vez que a 2ª e 3ª deposição apresentaram digitais com poros visíveis (figura 34D e E). Na série de deposições do 2º doador, apenas a IDL D2-3 apresentou pouca evidência de contato com a superfície, sendo difícil a correta identificação do doador (figura 34H). A série de deposição do 3º doador não foi revelada por razões não investigadas neste trabalho, uma vez que podem variar desde a quantidade de substâncias presentes na IDL depositada, a força aplicada na deposição, o dedo utilizado, e outros fatores que podem ter influenciado negativamente nos resultados.

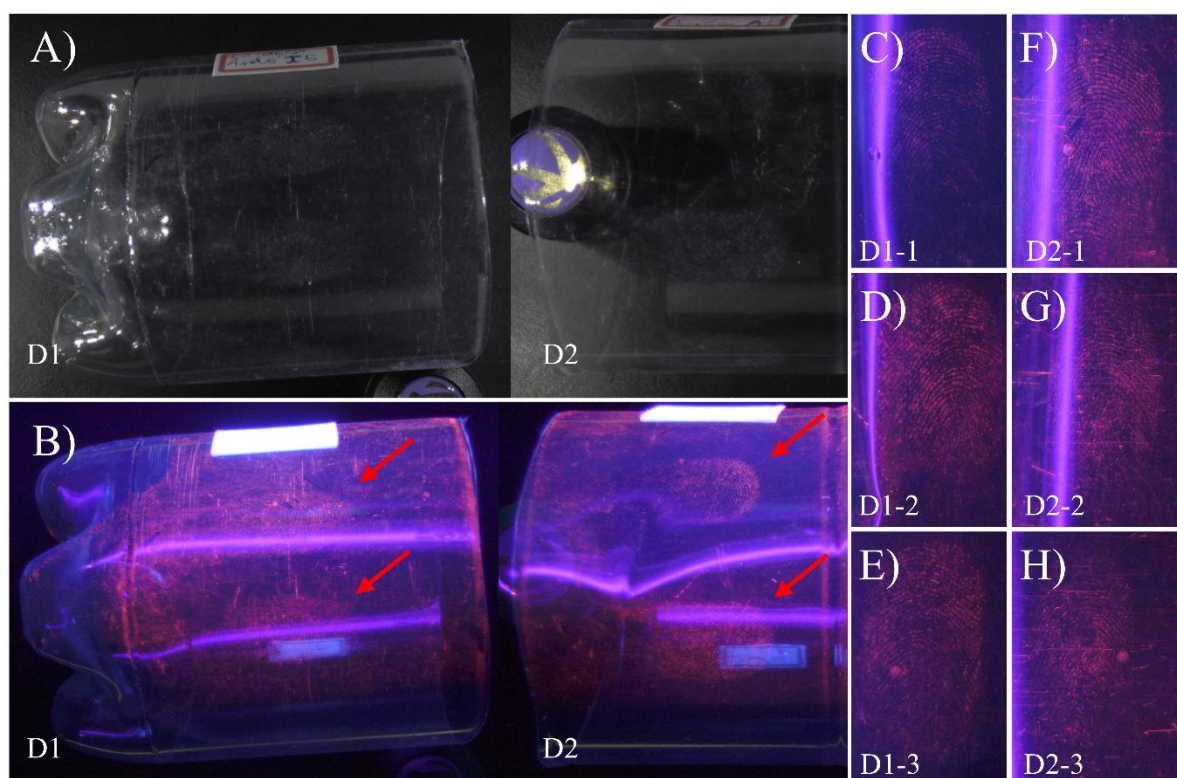


Figura 34 -3 deposições sucessivas de IDLs naturais de 2 doadores diferentes (D1 e D2) em uma garrafa plástica, revelados com EuBDC, sob luz branca (A); e sob luz UV (B). IDLs amplificadas de ambos os doadores (C-H).

4.3.2 Teste de depleção seriada dividida: EuBDC x GREENescent®

Os pós de EuBDC e GREENescent® foram utilizados para revelação de IDLs em um teste de depleção seriada dividida. IDLs depletadas são aquelas em que o sujeito faz a deposição sequencial de diversas IDs, sem haver reposição do material sebáceo ao dedo, ou seja, sem que haja contato do dedo com partes do corpo naturalmente ou propositalmente. Após sucessivas deposições, a quantidade de resíduos presentes na IDL diminui progressivamente, o que

dificulta sua revelação. Sendo assim, quanto mais deposições sucessivas uma técnica é capaz de revelar, mais sensível é a técnica.²⁵

A vantagem dessa metodologia de comparação de IDLs é devida a possibilidade de comparação direta de IDLs com a mesma composição química, quantidade de resíduos, pressão utilizada na deposição etc, utilizando técnicas de revelação diferentes. Neste caso, as variáveis para comparação são minimizadas e a capacidade do revelador é enaltecida, possibilitando uma comparação menos enviesada, ou seja, mais realista.²⁵

Neste teste, uma sequência de 7 deposições sucessivas de IDLs naturais, de 3 doadores diferentes, foram depositadas em lâminas de vidro (figura 35A) e reveladas (uma metade com o EuBDC e a outra metade com o pó comercial GREENescent®). Em teoria, a cada deposição menos resíduo é deixado sobre as lâminas de vidro. Por outro lado, quanto mais sensível um revelador, menos resíduo deixado na IDL é necessário para uma boa revelação.

Posteriormente, as IDLs foram classificadas quanto aos seus tipos fundamentais, sendo verticilo, presilha externa e verticilo para os doadores D1, D2 e D3 respectivamente (figura 35A). A qualidade das IDLs também foi avaliada e classificada, de acordo com a tabela 5 (materiais e métodos). Em geral, classificações de IDLs presentes em pesquisas científicas não são realizadas por peritos em identificação humana (como papiloscopistas).²⁵ No entanto, para este trabalho, a classificação foi realizada por 5 papiloscopistas, garantindo uma avaliação mais objetiva e menos tendenciosa de apenas um dos pós.

Nesta série de depleção dividida, os pós de EuBDC e GREENescent® foram capazes de revelar todas as sequências de 7 deposições de todos os 3 doadores, com exceção da digital D3-7 na revelação com o GREENescent® (figura 35A), a qual não obteve nota de classificação mínima (nota >1) (figura 35C). No geral, o desempenho de ambos os pós foi relativamente equivalente, contudo, o EuBDC teve avaliação melhor que o GREENescent® em 13 medidas, contra 1 em que o GREENescent® obteve avaliação superior ao EUBDC. Além disso o EuBDC teve desempenho médio igual a BOM, enquanto o GREENescent® teve desempenho médio igual a MÉDIO.

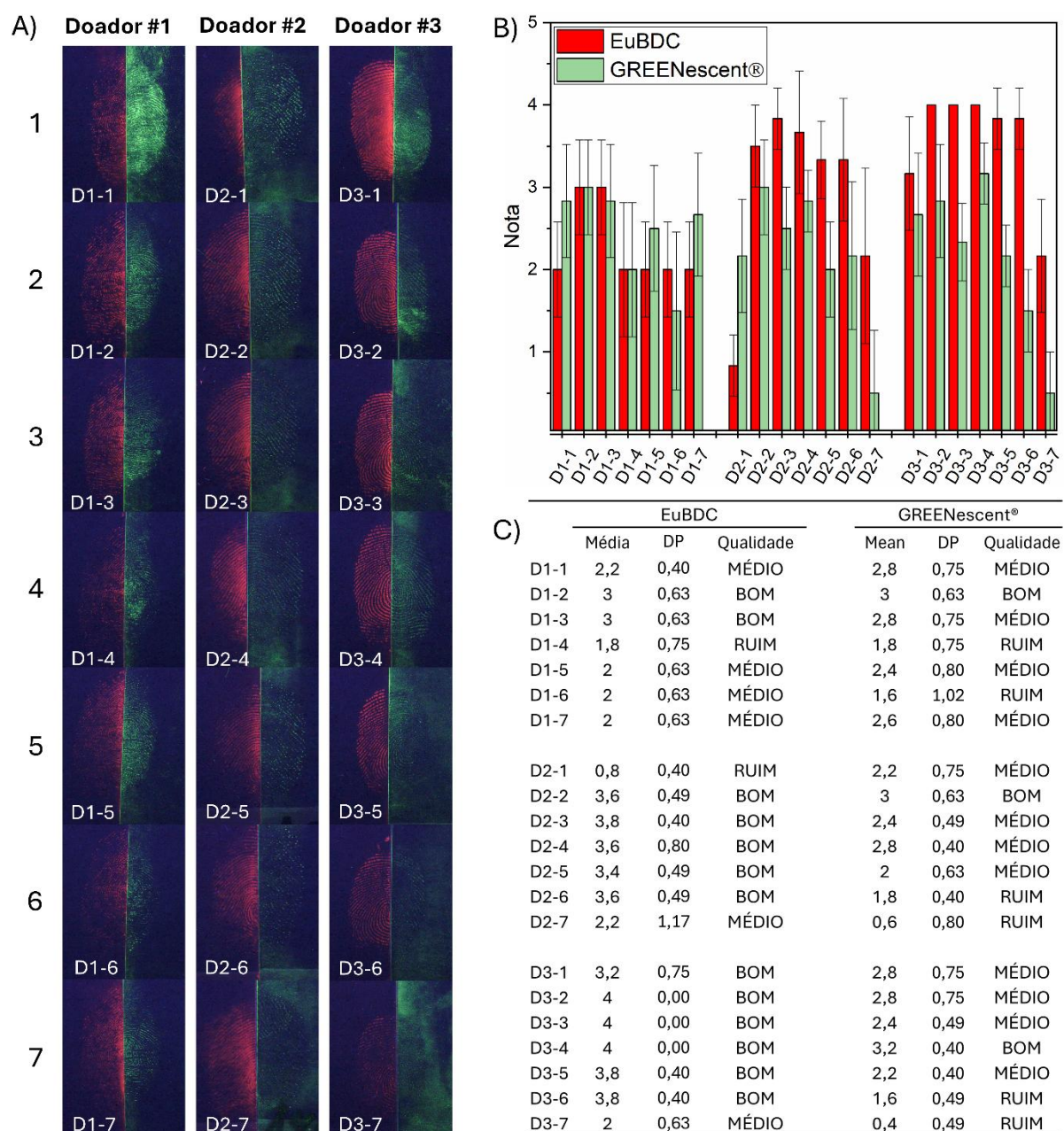


Figura 35 – Série de depleção seriada dividida de 7 IDLs naturais depositadas sucessivamente, do mesmo dedo do doador, de 3 doadores diferentes, entre 2 lâminas de vidro posicionadas lateralmente. Cada lâmina contendo metade de uma IDL foi revelada com os pós de EuBDC ou GREENescent® (A); Nota individual obtida para cada metade de IDL baseado na tabela 5 (B); Tabela das notas e classificações individuais das IDLs (C).

4.3.3 IDLs envelhecidas

Para o teste de IDLs envelhecidas, 3 IDLs naturais de 3 doadores diferentes foram depositadas em lâminas de vidro e, em seguida, envelhecidas no escuro sob temperatura controlada de 22°C, por 7 dias. Como esperado, as IDLs envelhecidas ficaram esbranquiçadas após empoadas com EuBDC e luminescentes sob luz UV (figura 36). As IDLs luminescentes apresentaram qualidade suficiente para confronto e identificação, sendo classificadas no nível-

3 de características, mesmo após 7 dias de sua deposição. A parte inferior da digital D3ag7_EuBDC não foi revelada corretamente (figura 36F), prejudicando a visualização completa da digital. Situação que pode ter ocorrido devido à baixa quantidade de resíduos deixado pelo doador no contato com a superfície.

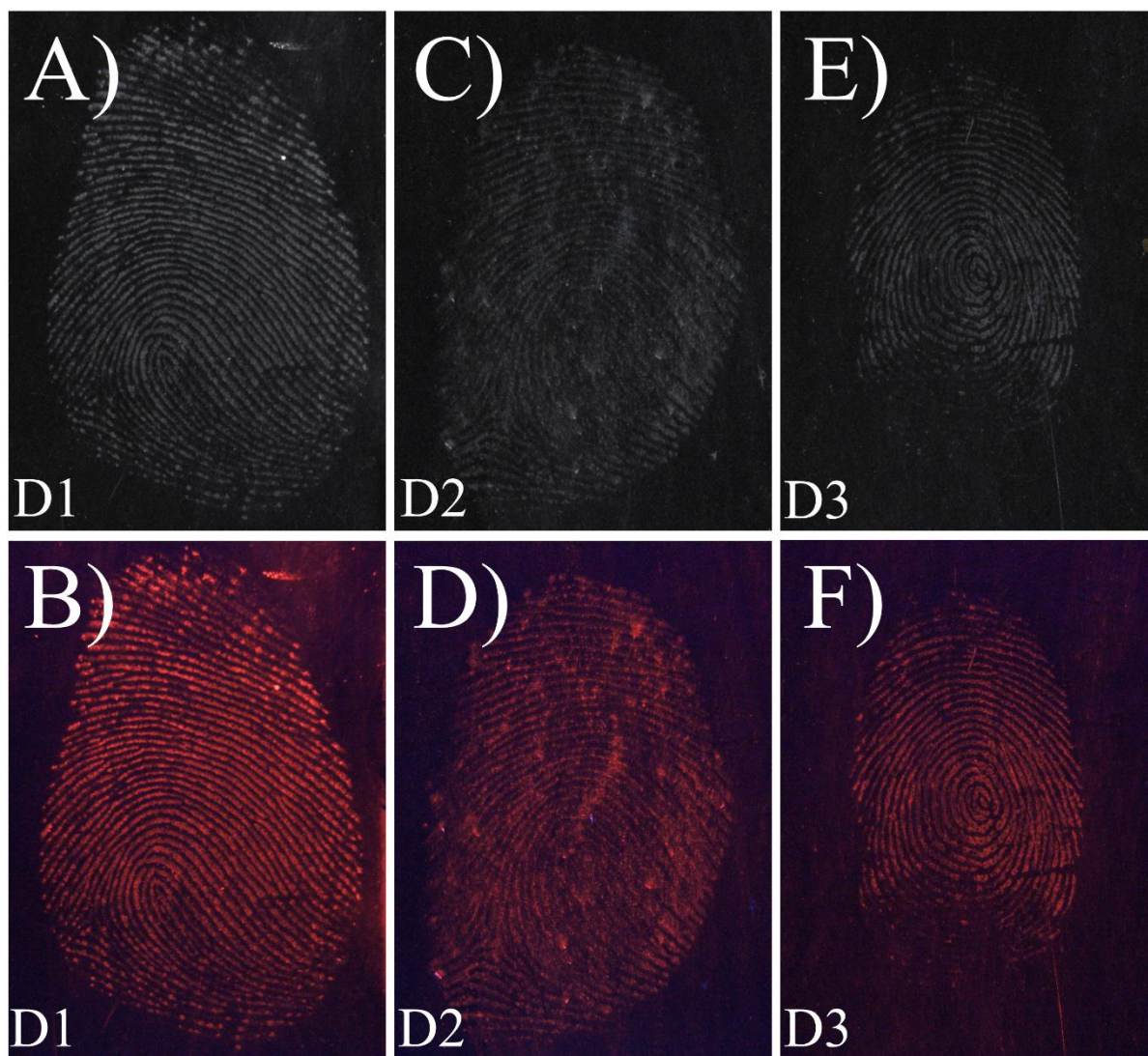


Figura 36 – IDLs naturais envelhecidas (7 dias) de 3 doadores diferentes (D1ag, D2ag e D3ag) reveladas com EuBDC sob luz branca (A, C e E) e luz UV (B, D e F).

4.3.4 Técnica secundária: agente de contraste

Um conjunto de 3 IDLs naturais foram deixadas sobre lâminas de vidro, fixadas com cianoacrilato e reveladas com EuBDC. Todas as 3 IDLs apresentaram qualidade suficiente para confronto e identificação. Os tipos fundamentais das digitais foram classificados em: verticilo; presilha externa; e verticilo, respectivamente (figura 37A, B e C) sendo todas classificadas em nível-3. A lâmina da IDL D3c apresentou manchas que não estão relacionadas a IDL, sendo

provavelmente contaminação durante o processo de vaporização dentro da câmara de cianoacrilato, possivelmente H₂O. Foi possível verificar novamente borrões causados pelo empoamento na lâmina, sendo que não interferiram com a qualidade das impressões.

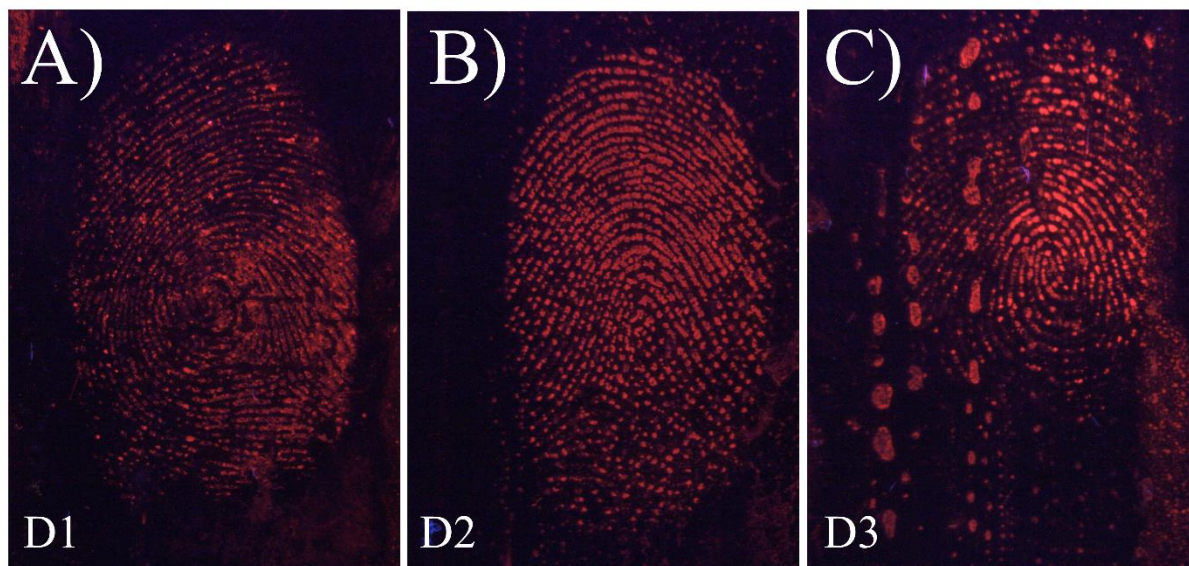


Figura 37 – IDLs naturais fixadas com cianoacrilato em lâminas de vidro de 3 doadores diferentes (D1c, D2c and D3c) empoadas com EuBDC sob luz UV.

4.3.5 Suspensão de EuBDC

O EuBDC foi testado como uma suspensão reveladora. As suspensões mais tradicionais, devido à sua simplicidade e efetividade, utilizam pó regular preto (a base de carbono) para revelação em fitas brancas e claras, ou pó branco (a base de dióxido de titânio) para revelação em fitas escuras e pretas. Estes pós não apresentam risco significativo à saúde, mas sua aplicação gera muita sujeira e não apresentam luminescência capaz de eliminar qualquer interferência de fundo quando necessário.³⁴

Neste teste, inicialmente, foi avaliada a luminescência e estabilidade da suspensão. Depois, foi avaliada a sua eficácia na revelação de IDLs. Como esperado, a suspensão de EuBDC luminesceu (figura 38A inserida), mas apresentou rápida sedimentação devido à ausência de surfactante. Mesmo assim, foi possível revelar IDLs com alta qualidade de ambos os doadores (IDLs D1-2 e D2-2, da figura 38E e F) em fita adesiva transparente, com poucas partes borradas ao fundo. Apesar de ter sido possível visualizar facilmente as IDLs do primeiro doador, o contraste entre a IDL e a superfície não foi alto, o que dificulta o confronto papiloscópico. A revelação do segundo doador não apresentou a mesma intensidade visual de

luminescência como do primeiro doador, dificultando a sua visualização em relação ao primeiro doador (figura 38F). No entanto, em ambas as digitais reveladas, o confronto foi positivo e as digitais classificadas em nível-2, visto que os poros não foram facilmente identificados.

Quando comparado com a suspensão de pó preto tradicional, não foi verificada nenhuma vantagem no uso da MOF. É possível que se otimizando a suspensão (ex. concentração de sólidos, uso de surfactante, variabilidade de tipos de fitas e composições químicas) seja possível obter uma melhor revelação das IDLs e melhor visualização das minúcias. Em fitas adesivas marrons, os resultados obtidos também não foram satisfatórios. A suspensão com EuBDC não foi capaz de revelar IDLs ou proporcionar indicativos da presença de IDLs na superfície adesiva, visto que o pó da suspensão aderiu tanto as IDLs quanto ao material adesivo. O uso de suspensão de pó branco ainda é o recomendado para esse tipo de revelação em fitas marrons.³⁴

Neste trabalho, um total de 125 IDLs foram testadas, sendo 96 (77%) reveladas com condições mínimas para confronto, além de devidamente discutidas. Os dados deste trabalho foram compilados na tabela a seguir com todos os testes realizados, os tipos e as quantidades de IDLs utilizadas para cada teste, bem como o tipo de material testado, para que possa ser utilizado como referência para trabalhos futuros (tabela 6).

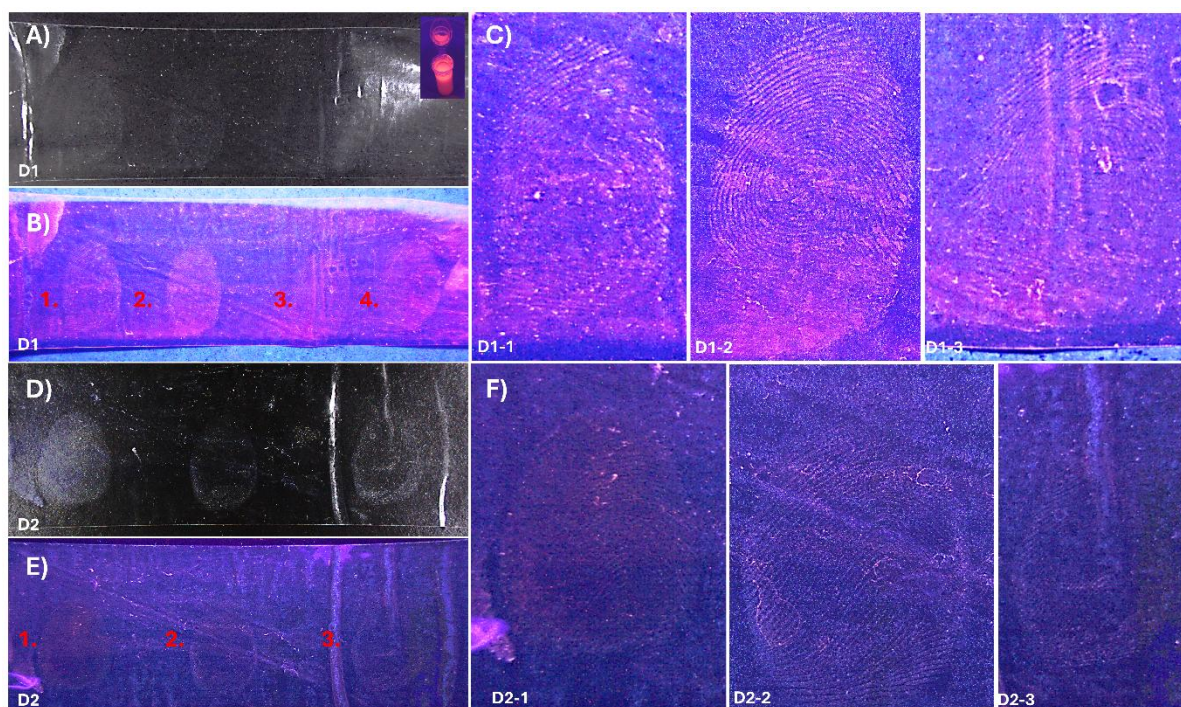


Figura 38 – Suspensão de EuBDC sob luz UV (imagem inserida em A); fita adesiva transparente com deposições sucessivas de IDLs naturais de ambos os doadores, D1 e D2 (A e D); sob luz UV (B e E). Ampliação das 3 IDLs de ambos os doadores (C e F).

Tabela 6 – Compilação das impressões digitais testadas.

EuBDC – Parte 1			EuBDC – Parte 2		
Teste	Impressões Digitais	Substrato	Teste	Impressões Digitais	Substrato
Técnica Primária	ID padrão (1); IDLs em objetos diversos (11); teste complementar (9);	Papel branco; couro; metal; plástico; papelão	Técnica Primária	IDLs em lata de alumínio (9); e garrafa plástica (9)	Metal; plástico
IDLs Envelhecidas	1 dia (7); 5 dias (1); 10 dias (1); 15 dias (1); e 30 dias (7)	Vidro	IDLs Envelhecidas	7 dias (3)	Vidro
Agente de Contraste	IDLs de cianoacrilato (10)	Vidro; plástico; metal	Agente de Contraste	IDLs de cianoacrilato (3)	Vidro
			Depleção Seriada Dividida	Depleção seriada EuBDC (21) / GREENescent® (21)	Vidro
			Suspensão de EuBDC	IDLs em fita adesiva transparente (7); e fita adesiva marrom (4)	Parte adesiva
Total IDs	48			77	

*ID – Impressão Digital

*IDL – Impressão Digital Latente

Para a realização deste trabalho, foi utilizado menos de 1g para revelar todas as IDLs. Além disso, o EuBDC não é um material de custo elevado, já que o ligante utilizado é o ácido tereftálico (baixo custo) e o método de síntese empregado não emprega um alto consumo de energia, muito menos de tempo, sendo o Eu^{3+} o elemento mais caro dessa MOF. Para a produção de 1g da MOF, sem variações na sua proporção, levando em conta somente os valores dos reagentes principais (R\$ 296,00 para 5g de BDC e R\$ 1.863,00 para 5g de óxido de európio, ambos Sigma Aldrich), e um rendimento de 80% na produção desta MOF,⁵⁶ apresentaria um custo aproximado de R\$ 241,00, ou USD 41,00, podendo ser reduzido em sínteses otimizadas.

Como o EuBDC mostrou potencial para ser utilizado na revelação de impressões digitais com alta qualidade, entendemos que o benefício de seu uso justifica analisar sua toxicidade. A baixa toxicidade deveria ser um requisito de todo pó revelador, uma vez que os especialistas em impressões digitais estão constantemente em contato com as névoas produzidos pelos póis no empoamento.

4.4 Testes de toxicidade

4.4.1 Teste de estabilidade em HCl pH 1,6 da MOF EuBDC

Sabe-se que nem todas as partículas inaladas atingem o pulmão. Parte desse material particulado ($>5\ \mu\text{m}$) acaba ficando retido nas vias aéreas superiores, sendo absorvido ou deglutido.¹²² Por essa razão, foi avaliada a estabilidade da MOF EuBDC em meio similar ao meio estomacal. Para isso, amostras da MOF EuBDC foram submetidas à solução de HCl (pH 1,6) por 3 horas. Durante o teste, a luminescência do marcador foi periodicamente avaliada sob lâmpada UV ($\lambda=254\ \text{nm}$). Observou-se a perda da luminescência logo após a 1 hora de teste, o que indica a degradação da MOF, já que o íon Eu^{3+} não coordenado apresenta fraca luminescência (figura 39).

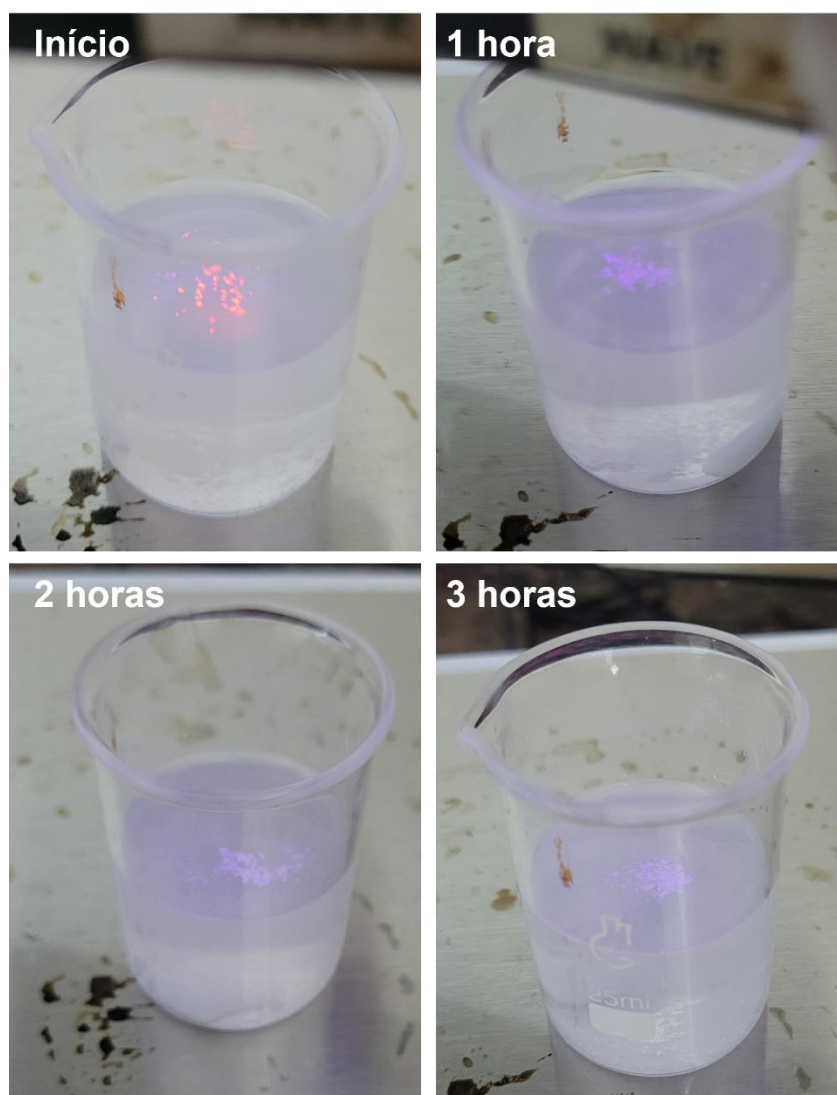


Figura 39 - Teste de estabilidade do marcador EuBDC em solução HCl pH 1,6.

Após o teste, a amostra resultante foi filtrada, seca, sua luminescência verificada com lâmpada UV ($\lambda=254$ nm), e sua estrutura avaliada por DRX. Após a avaliação por DRX, foi comprovada a degradação da rede EuBDC. A amostra recuperada ao final do teste apresentou padrão de difração semelhante ao sal do ligante (Na_2BDC) utilizado na síntese do marcador, sugerindo que o ligante esteja sendo liberado na solução e formando o sal Na_2BDC , e que o íon metálico do marcador (Eu^{3+}) possa estar formando o EuCl_3 , que é pouco luminescente (figura 40).

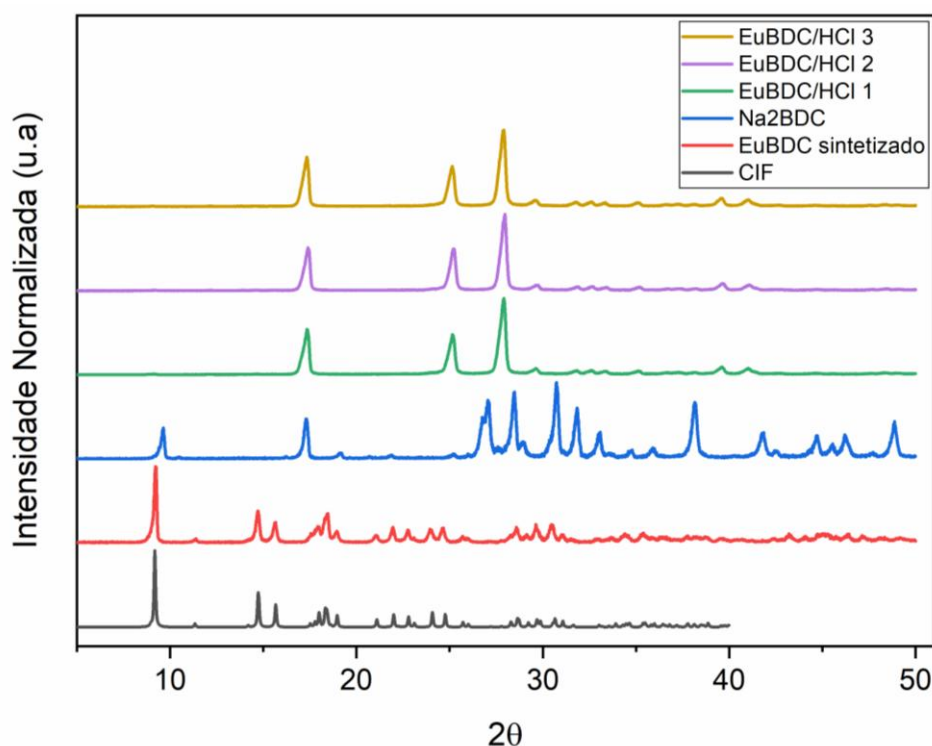


Figura 40 – DRX das amostras de EuBDC após terem sido submetidas ao teste de estabilidade em HCL pH 1,6 (amarelo, roxo e verde); do sal de BDC (azul); do marcador puro (vermelho); e da CIF de EuBDC (preto).

Ao ser irradiada com luz UV, a amostra não apresentou luminescência após 1 hora de teste em meio ácido, reforçando a hipótese de degradação da MOF. Apesar da MOF EuBDC ter sido degradada em meio ácido, vale ressaltar que a absorção de substâncias pelo organismo é afetada por diversos fatores. Dentre os fatores fisiológicos, podemos destacar a composição do fluido gástrico, a capacidade de tamponamento dos fluidos, enzimas digestivas, microbiota intestinal, fluidos intestinais, padrões de contração, e o estado geral do trato gastrointestinal.¹¹² Ou seja, mesmo com a liberação de seus constituintes no organismo, não necessariamente haverá efeitos tóxicos. Para confirmar essa hipótese, foi realizado um teste *in vivo* de toxicidade aguda oral e avaliação histopatológica em ratos. Testes *in vivo* são capazes de revelar a absorção, distribuição e comportamento de uma determinada substância em um organismo permitindo avaliar o seu risco potencial.

4.4.2 Avaliação da toxicidade oral aguda em ratos da MOF EuBDC

Materiais contendo Eu^{3+} , testados para revelação de IDLs, já foram relatados na literatura devido à sua baixa toxicidade. Por exemplo, Kumar *et al.*¹²³ sintetizaram várias concentrações de materiais de Quantum Dots de SnO_2 dopados com Eu^{3+} e conduziram um

estudo de citotoxicidade em linhagens celulares de fibroblastos de camundongos (L929). Como resultado, os autores confirmaram que o material $\text{Eu}^{3+}(0,3 \text{ mol}\%):\text{SnO}_2$ QDs não era proliferativo nem citotóxico, sem danos diretos observáveis à membrana celular (nas microimagens). Estas são características desejáveis em termos de segurança humana.

Sendo assim, para garantir uma maior segurança dos papiloscopistas, a avaliação da toxicidade oral aguda em ratos da MOF EuBDC foi realizada em dois grupos de fêmeas (EuBDC 1 e EuBDC 2), além de um grupo controle (GC). Este estudo foi conduzido a partir da dose mais alta (2000 mg/kg) sugerida pelo protocolo 423 da OECD como dose inicial, quando o risco de toxicidade aguda é relativamente baixo, mas que possa apresentar risco. Uma vez que Lucena *et al.*⁹⁹ e Talhari *et al.*¹⁰¹ já haviam conduzido estudos prévios de toxicidade em materiais similares (EuBTC e EuDPA respectivamente), tendo como resultado de ambos os testes a classificação na categoria 5 da GHS, que é a mais segura. Estes dados prévios de toxicidade com materiais similares permitem que este estudo fosse conduzido a partir da dose mais alta (2000 mg/kg), visando reduzir a quantidade de animais empregados.

A dose média administrada nos dois grupos variou entre $1646,76 \pm 11,52$ mg/kg para o grupo EuBDC 1 e $1518,28 \pm 18,51$ mg/kg para o grupo EuBDC 2, segundo a tabela 7 e a tabela 8 (apêndice). A dose abaixo de 2000 mg/kg é resultado da sedimentação rápida da suspensão, uma vez que a MOF é insolúvel. Com isso, parte do sólido acaba retida na saída e no corpo das seringas e cânulas utilizadas para a administração. Apesar disso, as doses administradas representaram aproximadamente 82% e 76%, respectivamente, da dose inicial de 2000 mg/kg.

Tabela 7 – Dose real administrada em cada animal e dose média administrada no grupo

Grupo	Animal	Dose real (mg/kg)	Dose média do grupo (mg/kg)
EuBDC 1	1	1642,7	1646,8 $\pm$ 11,5
	2	1635,1	
	3	1662,5	
EuBDC 2	4	1531,4	1518,3 $\pm$ 18,5
	5	1492,1	
	6	1531,4	

Após a administração, os animais foram observados durante 4h para averiguar o aparecimento de quaisquer sinais de toxicidade. Posteriormente, os animais foram observados diariamente durante um período de 14 dias. Nesse período, não foram observados sinais de toxicidade e alterações no comportamento dos animais. Nenhum animal veio a óbito ou apresentou efeito adverso que necessitasse ser eutanasiado. Aspectos fenotípicos como olhos,

pele, pelos, assim como sistemas como o respiratório, nervoso central e periférico não tiveram alterações perceptíveis.

Curiosamente, não foi verificado a presença de fezes luminescentes na maravalha dos animais na gaiola do grupo EuBDC 1 nas primeiras 24 h. Em farmacologia, verifica-se 4 critérios básicos que influenciam na cinética de exposição dos tecidos a uma determinada substância, sendo eles: absorção/administração; distribuição; metabolismo; e excreção.⁴⁴ Neste trabalho, o fato da MOF não ter apresentado luminescência na excreção (fezes) dos animais, chamou a atenção. Essa observação corrobora com os resultados obtidos no teste de estabilidade em meio ácido, onde foi verificada a redução da luminescência da MOF. Por este motivo, o grupo EuBDC 2 foi colocado em gaiola metabólica, após a administração, para possibilitar uma melhor observação da presença de fezes luminescentes. Contudo, também não foi possível observar a presença das fezes luminescentes nesse grupo. Talhari *et al.*¹⁰¹ observaram a presença de fezes luminescentes nas primeiras 24 h após a administração da MOF EuDPA, o que sugeriu a excreção da MOF relativamente inalterada. Esse fenômeno não foi observado para a MOF EuBDC, sugerindo que a MOF pode ser degradada e/ou absorvida ao longo do trato digestivo.

Os animais também foram avaliados quanto ao ganho de massa (figura 41a), consumo de ração (figura 41b) e consumo de água (figura 41c). Não foi observada nenhuma alteração na evolução do ganho de massa corporal quando comparados ao grupo controle. A evolução da massa corporal é considerada um indicador que, apesar de simples, indica o bem-estar do animal.⁸¹ Quando ocorre uma queda na evolução do ganho de massa dos animais (que estão em fase de crescimento), pode significar uma depressão no apetite relacionado à substância administrada ou apenas aversão ao gosto da substância em testes de toxicidade subcrônica e crônica. Essa queda é normalmente observada nas primeiras 24 h no consumo de água e de ração, que são parâmetros correlacionados.⁸¹ Neste trabalho, em relação ao consumo de ração e de água, os grupos não apresentaram anomalias quando comparadas ao o grupo controle (figura 41b e c). Após a eutanásia, a massa dos órgãos extraídos (fígado, coração, baço, pulmão e rins) foi aferida (figura 41d) e não apresentou nenhuma variação significativa quando comparada ao grupo controle.

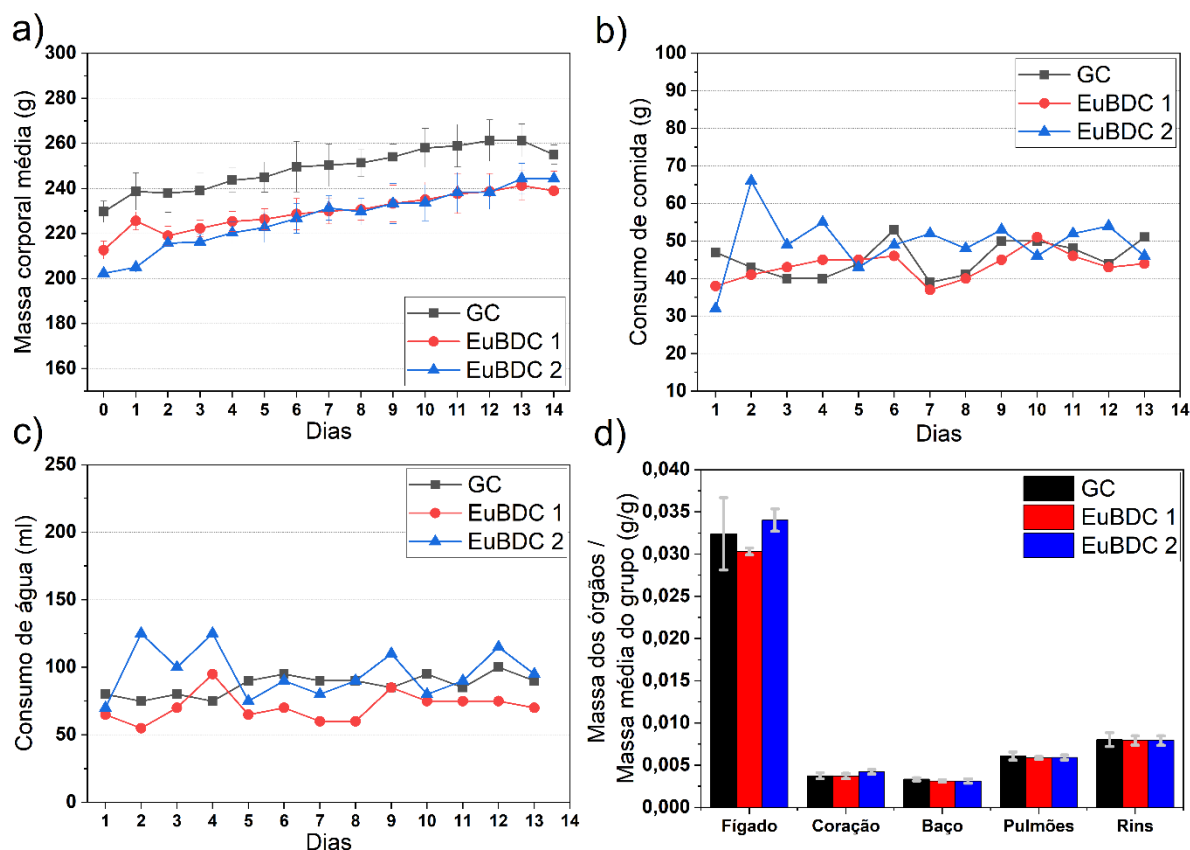


Figura 41 — a) Evolução do ganho de massa dos grupos; b) Consumo de ração dos grupos; c) Consumo de água dos grupos; d) Média da massa dos órgãos dividida pela massa corporal de cada animal.

Os órgãos foram macroscopicamente comparados ao grupo controle (figura 42). O pulmão da rata de número 1 do grupo EuBDC 1 acabou sendo segmentado durante a extração. Em estudos de toxicidade *in vitro* e *in vivo* de nanopartículas da MOF-74(Co), Lan *et al.*⁴³ verificaram um acúmulo de íons de Co, após administração pela via oral, em órgãos como coração, fígado, baço, pulmões, rins, intestino e estômago, sendo que os acúmulos mais expressivos foram verificados no fígado e rins. Entretanto, esse acúmulo não afetou o ganho de massa dos animais bem como não desencadeou qualquer outro sinal de toxicidade.

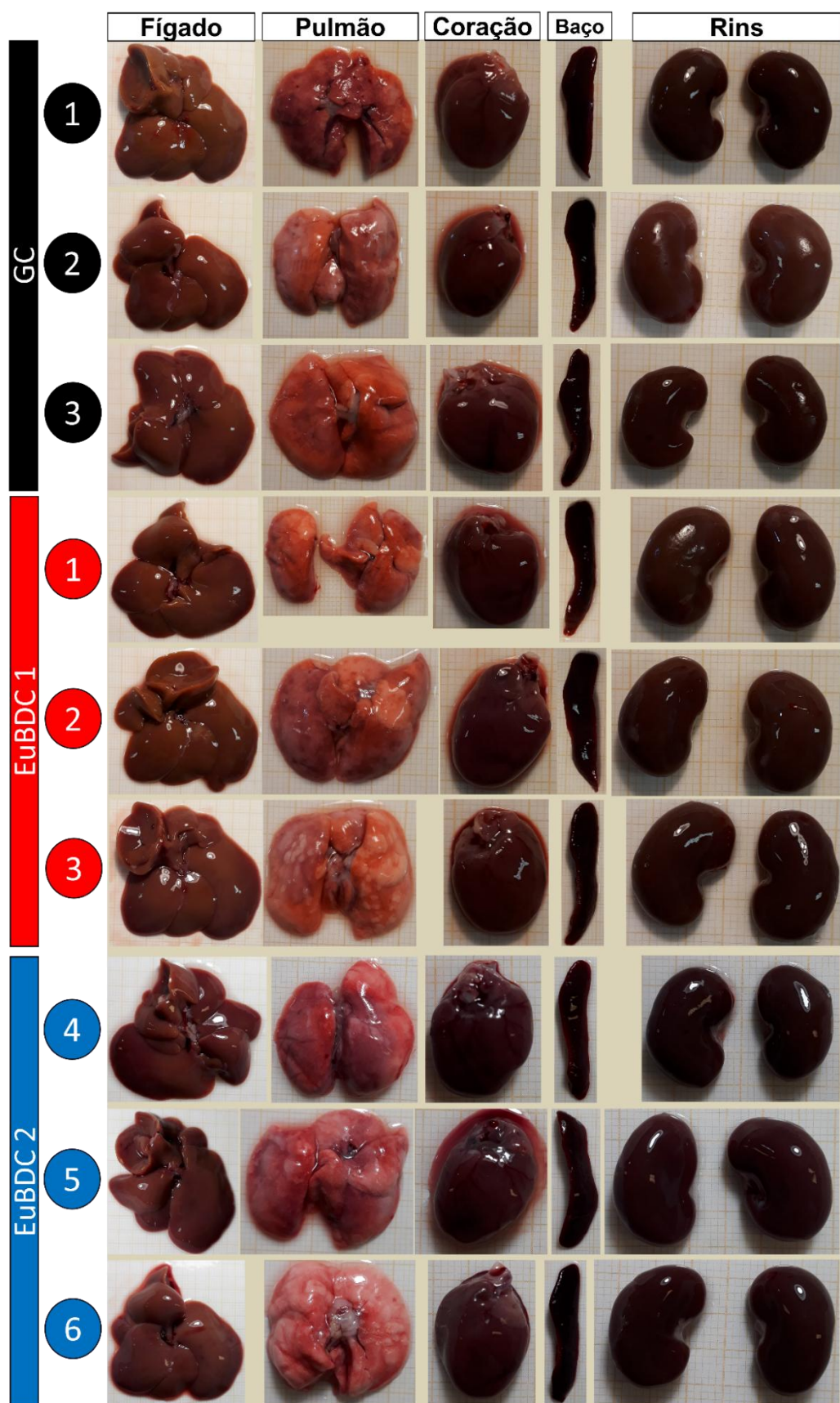


Figura 42 - Órgãos extraídos dos animais dos grupos GC (preto), EuBDC 1 (vermelho) e EuBDC 2 (azul) e fotografados em papel milimetrado. Fígado, pulmão, coração, baço, rins. As fotos não estão em escala.

O fígado tende a ser o órgão-alvo de testes de toxicidade, uma vez que se trata do órgão de grande importância para o metabolismo no corpo. Neste estudo, o fígado extraído dos animais foi avaliado histopatologicamente. As observações são condizentes com os outros dados analisados neste trabalho, não demonstrando sinais de dano hepatológico no tecido em comparação com os grupos controle. A estrutura típica do tecido hepático foi verificada sem indicação de inflamações ou qualquer tipo de dano (figura 43), indicando funções hepáticas normais. Uma vez que o fígado é considerado o principal órgão-alvo de estudos de toxicidade envolvendo MOFs,⁴³ e nenhuma alteração foi verificada neste estudo, os outros órgãos extraídos não foram submetidos a avaliação histopatológica.

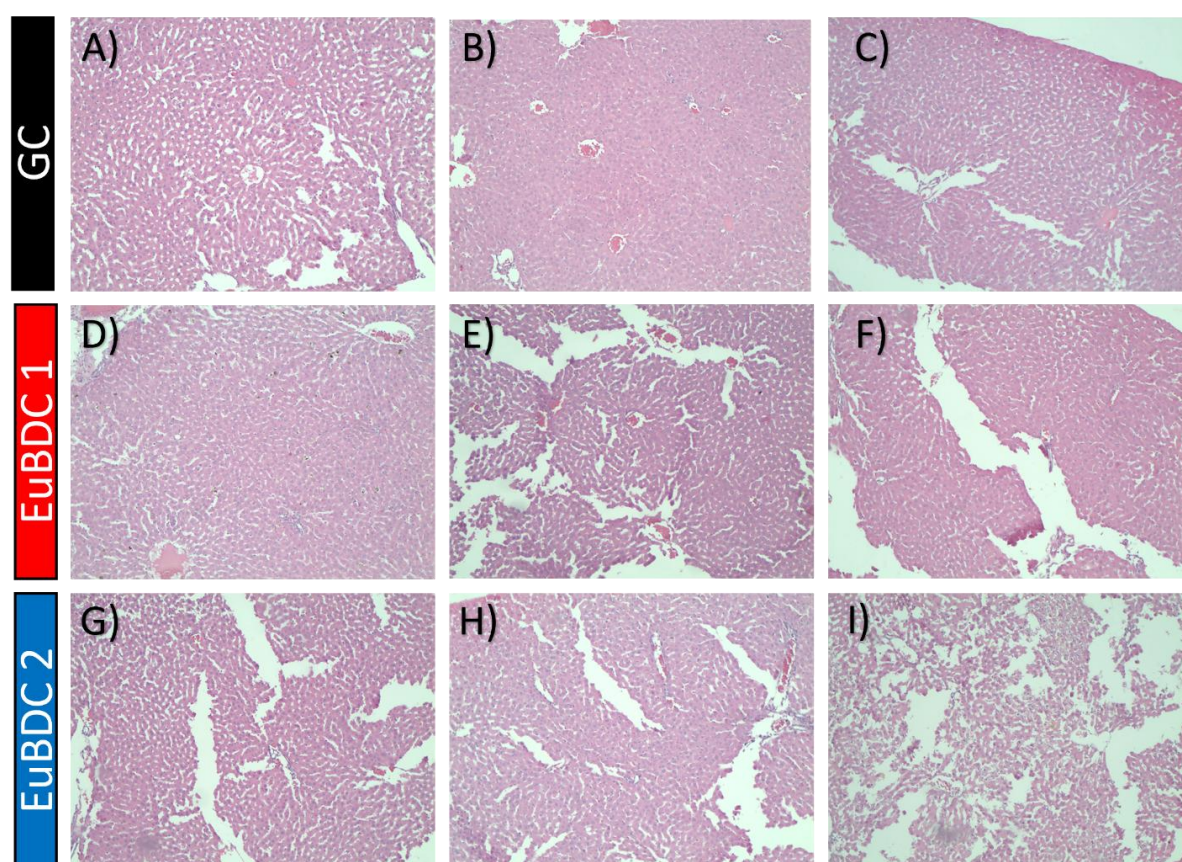


Figura 43 - Corte histológico do fígado dos ratos dos grupos GC (A, B e C); EuBDC 1 (D, E and F); e EuBDC 2 (G, H e I).

Vale ressaltar que o organismo humano é um sistema biológico de alta complexidade composto de trilhões de células, agrupados em tecidos, órgãos e sistemas, e que a interação nos vários níveis hierárquicos é regulada de forma que o organismo tente manter sua homeostase.⁴⁴

A princípio, a luz UV se mostrou como sendo o único problema encontrado relacionado ao uso do EuBDC na revelação de IDLs até o momento, devido aos danos possíveis de serem provocados aos olhos e pele dos operadores caso utilizada de forma indevida.¹⁶

Por fim, essa pesquisa foi publicada no artigo científico:

Talhari, A. L. R.; Mauricio, F. G. M.; Gomes, B. R. B.; Carneiro, C. R.; Filho, I. A. S.; Veiga-Souza, F. H.; Weber, I. T. An Alternative Approach to the Detection of Latent Fingermarks Using $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, a Luminescent Non-Toxic MOF Powder. *J. Forensic Sci.* 2025, 70 (2), 531–549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1556-4029.15691>.

CONCLUSÕES

A MOF EuBDC foi sintetizada e avaliada seguindo o protocolo da IFRG de fase 1, quanto ao seu potencial para revelação de impressões digitais latentes em múltiplas superfícies, em tempos de envelhecimento variados (1 – 30 dias), em tipos de IDLs diferentes (preparadas e naturais), como técnica primária e secundária, em testes comparativos com outro revelador (GREENescent®), variando até 3 doadores, como pó e como suspensão, bem como sua toxicidade aguda oral foi avaliada.

Foi produzido um pó de cor branca, com tamanho de partícula variando principalmente entre 0,1 e 10 μm , sendo um material cristalino, monofásico, concordando com a literatura referente a fase $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, além de ter apresentado boa repetibilidade, com rendimento de síntese de 80%.

O trabalho de avaliação da fase 1 foi dividido em duas partes. Na primeira, quando o EuBDC foi aplicado como técnica primária para revelação de IDLs do tipo preparada, em superfícies variadas, demonstrou um grande potencial, uma vez que o uso desse pó luminescente auxiliou na rápida visualização e localização das IDLS revelações, além de terem sido obtidas revelações com qualidade para confronto papiloscópico em superfícies porosas (couro e papelão) e não-porosas (plástico e metal).

O confronto foi realizado com um mínimo de 12 minúcias entre cada IDL, com a ID padrão correspondente, inclusive na IDL no papelão (quando a IDL foi produzida e, logo após, empoada). Já as IDLs depositadas há 2 e 7 dias no papelão, não foi possível a realização do confronto, apenas as suas localizações, fazendo o EuBDC agir como um sensor que pode vir a ser útil em uma cena de crime no entendimento da dinâmica dos fatos. As imagens tratadas das IDLs não apresentaram problemas para utilização em sistema AFIS, resultando em HIT (comparação positiva) a partir do banco de dados do programa, com exceção da IDL presente no papelão (NO HIT).

O EuBDC também foi capaz de revelar IDLs carregadas e envelhecidas por um período de até 30 dias. A luminescência da IDL revelada se manteve ativa mesmo após o seu armazenamento por 90 dias. A revelação também foi possível quando o EuBDC foi utilizado como agente de contraste em IDLs fixadas com cianoacrilato em todos os materiais testados (pasta de papelão plastificada, placa de petri e lata de alumínio). Não foi verificado nenhum

tipo de interferência de fundo, principalmente quando utilizado em uma superfície arredondada, multicolorida, reflexiva e estampada (lata de alumínio), considerada um tipo de superfície de difícil visualização de IDLs. Também não houve a necessidade do uso de filtros ou de tempo adicional de espera com secagem, como ocorre com o uso de outros materiais como o amarelo básico, o que torna o EuBDC um pó revelador versátil, podendo ser utilizado em situações diversas.

Na segunda parte, como técnica primária, o EuBDC foi capaz de revelar IDLs do tipo natural em superfícies como plástico, vidro e metal, mesmo após a 3ª deposição consecutiva, com exceção na superfície de plástico, no qual as IDLs de um dos doadores não foram reveladas. O teste de depleção seriada dividida demonstrou que ambos os reveladores (EuBDC e GREENescent®) são capazes de revelar IDLs depletadas, mas somente o EuBDC foi capaz de revelar de todos os 3 doadores até a 7ª deposição sequencial com nota maior que 1.

Em relação à revelação das IDLs naturais e envelhecidas por 7 dias, e a utilização do EuBDC como agente de contraste em IDLs fixadas com cianoacrilato, todas permitiram o confronto papiloscópico. Por outro lado, o uso na forma de suspensão para revelação em fita adesiva transparente não proporcionou IDLs com luminescência intensa (como ocorreu em outros testes), resultando em uma visualização com baixo contraste, apesar do confronto positivo. A otimização do processo, como por exemplo a concentração da suspensão e uso de surfactante, precisa ser estudada para obtenção de melhores resultados na revelação de IDLs. Já a revelação em fita adesiva marrom não foi possível.

Adicionalmente, as IDLs luminescentes deste trabalho, em sua maioria, foram classificadas em nível-3 de características, o que proporcionou identificações mais acuradas. As exceções foram: as IDLs depositadas em papelão (parte 1); a 3ª deposição em plástico e alumínio (parte 2); as IDLs D1-4, D1-6, D2-6, D2-7, D3-6, D3-7 reveladas com GREENescent®, e as IDLs D1-4 e D1-6 reveladas com EuBDC, do teste de depleção seriada dividida (parte 2), que foram avaliadas com baixa qualidade; e as IDLs reveladas em fita adesiva transparente no teste de suspensão da MOF (parte 2).

A estabilidade em meio estomacal simulado e a toxicidade oral aguda da MOF EuBDC foi avaliada para garantir a segurança dos profissionais no seu manuseio. Observou-se que a MOF degrada em meio ácido, perdendo sua luminescência principalmente, mas que não apresenta sinais de toxicidade oral aguda. Os resultados gerados permitem classificar esta MOF na categoria 5 da GHS, com uma $DL_{50} > 5000$ mg/kg, inferindo uma elevada margem de

segurança. A classificação na categoria 5 agrupa essa MOF junto a outros marcadores luminescentes (EuBTC e EuDPA) desenvolvidos pelo grupo LIMA/UnB também classificados na categoria 5 da GHS para toxicidade aguda oral.

As análises histopatológicas do fígado não demonstraram alterações. Verifica-se a necessidade de outros testes de toxicidade (toxicidade sub-crônica e crônica oral, bem como os testes de toxicidade por inalação) para se elevar a margem de segurança para os profissionais da identificação e a possibilidade de aplicação em outras áreas forenses, como a identificação criminal *in vivo* e necropapiloscopia. Não se descarta a necessidade do uso de EPIs básicos, como máscaras e óculos de proteção, uma vez que os peritos papiloscopistas estariam expostos rotineiramente a esse material, caso ele venha a ser integrado à rotina forense.

Devido aos resultados positivos obtidos em uma ampla variedade de testes com o uso dessa MOF na revelação da IDLs, estudos de fase 2, 3 e 4 podem e devem ser conduzidos para uma melhor investigação do potencial da EuBDC. O desenvolvimento de materiais capazes de realizar revelações desafiadoras (como IDLs envelhecidas ou depletadas), ou que aprimorem ou auxiliem sua revelação é de grande valia para a área forense.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Padronização ou redução da faixa do tamanho de partícula;
- Testes utilizando um maior número amostral de doadores (>15);
- Testes com tempo de envelhecimento maior (6 meses ~ 1 ano);
- Testes comparativos mais densos (20 deposições ou mais) e comparação com uma maior variedade de reveladores;
- Execução das fases 2, 3 para sua possível implementação na rotina forense após a fase 4 (IFRG);
- Otimização do EuBDC como suspensão reveladora;
- Realização de testes de toxicidade por inalação, além de testes mais avançados como sub-crônicos e crônicos;
- Avaliação dos demais parâmetros de toxicidade pendentes para garantir a segurança do uso do EuBDC como pó revelador;
- Aplicação do EuBDC na identificação de cadáveres especiais (necropapiloscopia);

APOIO FINANCEIRO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Gino, S.; Omedei, M. Effects of the Most Common Methods for the Enhancement of Latent Fingerprints on DNA Extraction from Forensic Samples. *Forensic Sci. Int. Genet. Suppl. Ser.* **2011**, 3 (1), e273–e274. <https://doi.org/10.1016/j.fsigs.2011.08.133>.
- (2) Lennard, C. Fingerprint Detection: Current Capabilities. *Aust. J. Forensic Sci.* **2007**, 39 (2), 55–71. <https://doi.org/10.1080/00450610701650021>.
- (3) Niu, X.; Song, T.; Xiong, H. Large Scale Synthesis of Red Emissive Carbon Dots Powder by Solid State Reaction for Fingerprint Identification. *Chin Chem. Lett.* **2021**, 32 (6), 1953–1956. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.006>.
- (4) Wang, M.; Li, M.; Yu, A.; Wu, J.; Mao, C. Rare Earth Fluorescent Nanomaterials for Enhanced Development of Latent Fingerprints. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (51), 28110–28115. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09320>.
- (5) G. Ferreira, R.; B. A. Paula, R.; A. Okuma, A.; M. Costa, L. Fingerprint Development Techniques: A Review. *Rev. Virtual Química* **2021**, 13 (6), 1278–1302. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210083>.
- (6) Kolarsick, P. A. J.; Kolarsick, M. A.; Goodwin, C. Anatomy and Physiology of the Skin. *J. Dermatol. Nurses. Assoc.* **2011**, 3 (4), 203–213.
- (7) INI, I. N. de I. *Identificação Papiloscópica*; Ministério da Justiça, Departamento de Polícia Federal: Brasília, 1987.
- (8) de Farias, R. F. *Introdução à Química Forense*; Átomo, Ed.; Editora Átomo, 2007.
- (9) Luyet Alegria, P. Os Riscos Químicos Aos Quais Os Papiloscopistas Estão Expostos e Seus Respectivos Equipamentos de Proteção Individuais e Coletivos. *Rev. Bras. Crim.* **2022**, 11 (2), 38–47. <https://doi.org/10.15260/rbc.v11i2.354>.
- (10) Filho, A. M. A. *Peritos Em Papiloscopia e Identificação Humana: Volume III*; Editora Kelps, 2021.
- (11) Santos Filho, E.; Barreto, A.; Almeida, M. *Identificação Humana, A Papiloscopia Como Instrumento de Cidadania e Justiça, Atigo-Livro 1-Capítulo 23*; 2018.
- (12) Valdes-Ramirez, D.; Medina-Pérez, M. A.; Monroy, R.; Loyola-González, O.;

- Rodríguez, J.; Morales, A.; Herrera, F. A Review of Fingerprint Feature Representations and Their Applications for Latent Fingerprint Identification: Trends and Evaluation. *IEEE Access* **2019**, *7*, 48484–48499. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2909497>.
- (13) FBI, F. B. of I. *Recording Legible Fingerprints*. <https://le.fbi.gov/science-and-lab/biometrics-and-fingerprints/biometrics/recording-legible-fingerprints> (accessed 2024-05-11).
- (14) Zaeri, N. Minutiae-Based Fingerprint Extraction and Recognition. In *Biometrics*; InTech, 2011; p 266. <https://doi.org/10.5772/17527>.
- (15) Assis, A. M. L.; Costa, C. V.; Alves, M. S.; Melo, J. C. S.; de Oliveira, V. R.; Tonholo, J.; Hillman, A. R.; Ribeiro, A. S. From Nanomaterials to Macromolecules: Innovative Technologies for Latent Fingerprint Development. *WIREs Forensic Sci.* **2023**, *5* (2), e1475. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wfs2.1475>.
- (16) Marappa, B.; Rudresha, M. S.; Basavaraj, R. B.; Darshan, G. P.; Prasad, B. D.; Sharma, S. C.; Sivakumari, S.; Amudha, P.; Nagabhushana, H. EGCG Assisted Y2O3:Eu3+ Nanopowders with 3D Micro-Architecture Assemblies Useful for Latent Finger Print Recognition and Anti-Counterfeiting Applications. *Sens Actuators B Chem.* **2018**, *264*, 426–439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.133>.
- (17) Balsan, J.; Rosa, B.; Pereira, C.; Santos, C. Desenvolvimento de Metodologia de Revelação de Impressão Digital Latente Com Chalconas. *Quim. Nova* **2019**. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170399>.
- (18) Hazarika, P.; Russell, D. A. Advances in Fingerprint Analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (15), 3524–3531. <https://doi.org/10.1002/anie.201104313>.
- (19) Eric H. Holder, J.; Robinson, L. O.; Laub, J. H. *The Fingerprint Sourcebook*; McRoberts, A., Ed.; U.S Department of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice: Washington, DC, 2011.
- (20) Freitas, A. C. B.; Barrado, C. M. Síntese e Caracterização de Material Híbrido Luminescente à Base de Sílica Para Revelação de Impressões Digitais Latentes. *Rev. Process. Químicos* **2020**, *13* (26), 43–50. <https://doi.org/10.19142/rpq.v13i26.537>.
- (21) Chávez, D.; Garcia, C. R.; Oliva, J.; Diaz-Torres, L. A. A Review of Phosphorescent and Fluorescent Phosphors for Fingerprint Detection. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (1), 10–41.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.259>.

- (22) Darshan, G. P.; Premkumar, H. B.; Nagabhushana, H.; Sharma, S. C.; Prashanth, S. C.; Prasad, B. D. Effective Fingerprint Recognition Technique Using Doped Yttrium Aluminate Nano Phosphor Material. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *464*, 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.025>.
- (23) Saif, M.; Shebl, M.; Nabeel, A. I.; Shokry, R.; Hafez, H.; Mbarek, A.; Damak, K.; Maalej, R.; Abdel-Mottaleb, M. S. A. Novel Non-Toxic and Red Luminescent Sensor Based on Eu³⁺:Y₂Ti₂O₇/SiO₂ Nano-Powder for Latent Fingerprint Detection. *Sens Actuators B Chem.* **2015**, *220*, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.040>.
- (24) Bhati, K.; Bajpai Tripathy, D.; Kumaravel, V.; Sudhani, H. P. K.; Ali, S.; Choudhary, R.; Shukla, S. Sensitive Fingerprint Detection Using Biocompatible Mesoporous Silica Nanoparticle Coating on Non-Porous Surfaces. *Coatings* **2023**, *13* (2), 268. <https://doi.org/10.3390/coatings13020268>.
- (25) Sears, V. G.; Bleay, S. M.; Bandey, H. L.; Bowman, V. J. A Methodology for Finger Mark Research. *Sci. Justice* **2012**, *52* (3), 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.10.006>.
- (26) Steiner, R.; Roux, C.; Moret, S. Controlling Fingermark Variability for Research Purposes: A Review. *Wiley Interdiscip. Rev. Forensic Sci.* **2019**, *1* (4), e1338. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wfs2.1338>.
- (27) Sodhi, G. S.; Kaur, J. Powder Method for Detecting Latent Fingerprints: A Review. *Forensic Sci. Int.* **2001**, *120* (3), 172–176. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00465-5](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00465-5).
- (28) Friesen, J. B. Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (3), 497–504. <https://doi.org/10.1021/ed400597u>.
- (29) International Fingerprint Research Group, I. Guidelines for the Assessment of Fingermark Detection Techniques. *J. Forensic Identif.* **2014**, *64*, 174–200.
- (30) Exline, D. L.; Wallace, C.; Roux, C.; Lennard, C.; Nelson, M. P.; Treado, P. J. Forensic Applications of Chemical Imaging: Latent Fingerprint Detection Using Visible Absorption and Luminescence. *J. Forensic Sci.* **2003**, *48* (5), 1047–1053.
- (31) Silva, B. R. S.; Nogueira Júnior, C. A.; Perilo, F. F. L.; Frizon, J.; Santos, C. O. S.

- Levantamento Papiloscópico: Revisão Bibliográfica, Avaliação Cotidiana e Determinação de Melhores Métodos Químicos de Revelação Utilizados No Setor de Criminalística Da Superintendência Regional de Polícia Científica de Fronteira Em Chapecó. *Rev. Bras. Crim.* **2023**, 12 (4 SE-IDENTIFICAÇÃO HUMANA), 63–80. <https://doi.org/10.15260/rbc.v12i4.685>.
- (32) Chemello, E. Ciência Forense: Impressões Digitais. *Química Virtual* **2006**.
- (33) Gomes, F. M.; de Pereira, C. M. P.; de Cássia Mariotti, K.; Magaiver Pereira, T.; dos Santos, N. A.; Romão, W. Study of Latent Fingerprints – A Review. *Forensic Chem.* **2023**, 35, 100525. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.forc.2023.100525>.
- (34) Palak, G. S. B. Trends in Developing Latent Fingermarks on Adhesive Tapes: A Review. *Probl. Forensic Sci.* **2019**, 120, 279–299.
- (35) IFRG. *IFRG*. <https://ifrg.unil.ch/>.
- (36) Gao, F.; Han, J.; Zhang, J.; Li, Q.; Sun, X.; Zheng, J.; Bao, L.; Li, X.; Liu, Z. The Synthesis of Newly Modified CdTe Quantum Dots and Their Application for Improvement of Latent Fingerprint Detection. *Nanotechnology* **2011**, 22 (7), 075705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075705>.
- (37) Truccolo, G.; Boseley, R. E.; Lewis, S. W.; Gee, W. J. Chapter 313 - Forensic Applications of Rare Earths: Anticounterfeiting Materials and Latent Fingerprint Developers. In *Including Actinides*; Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K. B. T.-H. on the P. and C. of R. E., Eds.; Elsevier, 2020; Vol. 57, pp 45–117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2020.07.001>.
- (38) Rajan, R.; Zakaria, Y.; Shamsuddin, S.; Nik Hassan, N. F. Fluorescent Variant of Silica Nanoparticle Powder Synthesised from Rice Husk for Latent Fingerprint Development. *Egypt. J. Forensic Sci.* **2019**, 9 (1), 50. <https://doi.org/10.1186/s41935-019-0155-1>.
- (39) Albino de Carvalho, M.; Talhavini, M.; Pimentel, M. F.; Amigo, J. M.; Pasquini, C.; Junior, S. A.; Weber, I. T. NIR Hyperspectral Images for Identification of Gunshot Residue from Tagged Ammunition. *Anal. Methods* **2018**, 10 (38), 4711–4717. <https://doi.org/10.1039/C8AY01341A>.
- (40) Melo Lucena, M. A.; Rodrigues, M. O.; Gatto, C. C.; Talhavini, M.; Maldaner, A. O.; Alves, S.; Weber, I. T. Synthesis of [Dy(DPA)(HDPa)] and Its Potential as Gunshot

- Residue Marker. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 697–700.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.010>.
- (41) Oliveira, F. F. de S.; Weber, I. T.; Lucena, M. A. de M. Estudo Da Deposição de GSR Em Indivíduos Presentes Em Uma Cena de Crime Por Meio Da Análise de Partículas Luminescentes, Universidade de Brasília, 2020.
<https://repositorio.unb.br/handle/10482/40299>.
- (42) Júnior, J. C. A.; dos Santos, G. L.; Colaço, M. V; Barroso, R. C.; Ferreira, F. F.; dos Santos, M. V; de Campos, N. R.; Marinho, M. V; Jesus, L. T.; Freire, R. O.; Marques, L. F. New EuIII Pyromellitic Metal–Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (18), 9996–10006. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01374>.
- (43) Lan, S.; Zhang, J.; Li, X.; Pan, L.; Li, J.; Wu, X.; Yang, S.-T. Low Toxicity of Metal–Organic Framework MOF-74(Co) Nano-Particles In Vitro and In Vivo. *Nanomaterials* **2022**, *12* (19), 3398. <https://doi.org/10.3390/nano12193398>.
- (44) Ettlinger, R.; Lächelt, U.; Gref, R.; Horcajada, P.; Lammers, T.; Serre, C.; Couvreur, P.; Morris, R. E.; Wuttke, S. Toxicity of Metal–Organic Framework Nanoparticles: From Essential Analyses to Potential Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (2), 464–484. <https://doi.org/10.1039/D1CS00918D>.
- (45) Mishra, S.; Shiva; Rakshit, S.; Goel, N. Analytical Applications of Europium Metal–Organic Frameworks: A Brief Overview. *Talanta Open* **2024**, *9*, 100329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100329>.
- (46) Mauricio, F. G. M.; Pralon, A. Z.; Talhavini, M.; Rodrigues, M. O.; Weber, I. T. Identification of ANFO: Use of Luminescent Taggants in Post-Blast Residues. *Forensic Sci. Int.* **2017**, *275*, 8–13.
- (47) Xu, H.; Liu, F.; Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. A Luminescent Nanoscale Metal–Organic Framework for Sensing of Nitroaromatic Explosives. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3153–3155. <https://doi.org/10.1039/C0CC05166G>.
- (48) Lucena, M. a M.; De Sá, G. F.; Rodrigues, M. O.; Alves, S.; Talhavini, M.; Weber, I. T. ZnAl₂O₄-Based Luminescent Marker for Gunshot Residue Identification and Ammunition Traceability. *Anal. Methods* **2013**, *5* (3), 705–709.

<https://doi.org/10.1039/c2ay25535a>.

- (49) Filho, E. V.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; Weber, I. T.; Lucena, M. A. M.; Luz, P. P. New Luminescent Lanthanide-Based Coordination Compounds: Synthesis, Studies of Optical Properties and Application as Marker for Gunshot Residues. *J. Lumin.* **2018**, *202*, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.012>.
- (50) Weber, I. T.; Terra, I. A. A.; Melo, A. J. G. de; Lucena, M. A. de M.; Wanderley, K. A.; Paiva-Santos, C. de O.; Antônio, S. G.; Nunes, L. A. O.; Paz, F. A. A.; Sá, G. F. de; Júnior, S. A.; Rodrigues, M. O. Up-Conversion Properties of Lanthanide-Organic Frameworks and How to Track Ammunitions Using These Materials. *RSC Adv.* **2012**, *2* (7), 3083–3087. <https://doi.org/10.1039/C2RA01214F>.
- (51) Lucena, M. A. M.; Arouca, A. M.; Talhavini, M.; Alves-Júnior, S.; Weber, I. T. Ammunition Encoding by Means of Co-Doped Luminescent Markers. *Microchem. J.* **2019**, *145*, 539–546. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2018.09.013>.
- (52) Weber, I. T.; de Melo, A. J. G.; Lucena, M. A. de M.; Rodrigues, M. O.; Alves Junior, S. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (12), 4720–4723. <https://doi.org/10.1021/ac200680a>.
- (53) Destefani, C. A.; Motta, L. C.; Vanini, G.; Souza, L. M.; A Filho, J. F.; Macrino, C. J.; Silva, E. M.; Greco, S. J.; Endringer, D. C.; Romão, W. Europium–Organic Complex as Luminescent Marker for the Visual Identification of Gunshot Residue and Characterization by Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Microchem. J.* **2014**, *116*, 216–224.
- (54) Silva, M. A.; de Campos, N. R.; Ferreira, L. A.; Flores, L. S.; Júnior, J. C. A.; dos Santos, G. L.; Corrêa, C. C.; dos Santos, T. C.; Ronconi, C. M.; Colaço, M. V.; Simões, T. R. G.; Marques, L. F.; Marinho, M. V. A New Photoluminescent Terbium(III) Coordination Network Constructed from 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid: Synthesis, Structural Characterization and Application as a Potential Marker for Gunshot Residues. *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *495*, 118967. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118967>.
- (55) Barbosa, A. A.; Júnior, S. A.; Mendes, R. L.; de Lima, R. S.; de Vasconcelos Ferraz, A. Multifunctional Hydroxyapatite with Potential for Application in Theranostic

- Nanomedicine. *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *116*, 111227. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111227>.
- (56) Carneiro, C. R.; Weber, I. T.; Silva, C. S. Avaliação Da Diferenciação de MOFS e LGSR Por Meio Dos Espectros de Luminescência Do Eu³⁺ Utilizando Técnicas Quimiométricas, Universidade de Brasília, 2019. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/36980>.
- (57) Lucena, M. A. M.; Ordoñez, C.; Weber, I. T.; Torre, M.; García-Ruiz, C.; López-López, M. Investigation of the Use of Luminescent Markers as Gunshot Residue Indicators. *Forensic Sci. Int.* **2017**, *280*, 95–102.
- (58) Harshey, A.; Das, T.; Srivastava, A. Analytical Contributions of Lanthanide Based Metal-Organic Frame Works as Luminescent Markers: Recent Trends in Gunshot Residue Analysis. *Microchemical Journal*. Elsevier Inc. May 1, 2020, p 104597. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104597>.
- (59) Arouca, A. M.; Lucena, M. A. M.; Rossiter, R. J.; Talhavini, M.; Weber, I. T. Use of Luminescent Gunshot Residues Markers in Forensic Context—Part II. *Forensic Sci. Int.* **2017**, *281*, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.09.022>.
- (60) Weber, I. T.; Melo, A. J. G.; Lucena, M. A. M.; Consoli, E. F.; Rodrigues, M. O.; de Sá, G. F.; Maldaner, A. O.; Talhavini, M.; Alves, S. Use of Luminescent Gunshot Residues Markers in Forensic Context. *Forensic Sci. Int.* **2014**, *244*, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.09.001>.
- (61) Carneiro, C. R.; Silva, C. S.; Pimentel, M. F.; Talhavini, M.; Weber, I. T. Application of Luminescent Markers to Ammunition Encoding in Forensic Routine Using a Video Spectral Comparator (VSC). *Microchem. J.* **2020**, *159*, 105362. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105362>.
- (62) Arouca, A. M.; Weber, I. T. Estudo Da Aplicabilidade de Marcadores Luminescentes de Disparos de Arma de Fogo, Universidade de Brasília - UnB, 2016. <https://www.repositorio.unb.br/handle/10482/22787>.
- (63) Serwy, I. B.; Wanderley, K. A.; Lucena, M. A. M.; Maldaner, A. O.; Talhavini, M.; Rodrigues, M. O.; Weber, I. T. [Ln₂(BDC)₃(H₂O)₄] : A Low Cost Alternative for GSR Luminescent Marking. *J. Lumin.* **2018**, *200*, 24–29.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.039>.

- (64) Charles, S.; Geusens, N.; Vergalito, E.; Nys, B. Interpol Review of Gunshot Residue 2016–2019. *Forensic Sci. Int. Synerg.* **2020**, *2*, 416–428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2020.01.011>.
- (65) Sun, L.; Zhang, Y.; Lv, X.; Li, H. A Luminescent Eu-Based MOFs Material for the Sensitive Detection of Nitro Explosives and Development of Fingerprint. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *156*, 111267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111267>.
- (66) Liang, K.; Carbonell, C.; Styles, M. J.; Ricco, R.; Cui, J.; Richardson, J. J.; Maspoeh, D.; Caruso, F.; Falcaro, P. Biomimetic Replication of Microscopic Metal–Organic Framework Patterns Using Printed Protein Patterns. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (45), 7293–7298. <https://doi.org/10.1002/adma.201503167>.
- (67) de Jong, R.; de Puit, M. Fluorescent Metal Organic Frameworks for the Visual Enhancement of Latent Fingermarks. *Forensic Sci. Int.* **2018**, *291*, 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.033>.
- (68) Moret, S.; Scott, E.; Barone, A.; Liang, K.; Lennard, C.; Roux, C.; Spindler, X. Metal–Organic Frameworks for Fingerprint Detection — A Feasibility Study. *Forensic Sci. Int.* **2018**, *291*, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.08.005>.
- (69) Calado, C. M. S.; da Silva, K. R. M.; dos Santos, T. V.; da Silva Viana, R.; Meneghetti, S. M. P.; do Espírito Santo Barbosa, C. D. A. Green and Facile Synthesis of EuBDC Coordination Polymer: Effects of Ultrasound and Stabilizing Agent on Morphological, Structural and Photophysical Properties. *Opt. Mater. (Amst)*. **2022**, *125*, 112107. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112107>.
- (70) Mikulewicz, M.; Chojnacka, K.; Szyrkowska, M. I. How Toxicology Impacts Other Sciences; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 746–749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00456-5>.
- (71) CETESB, C. A. do E. de S. P. *Toxicologia*. <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/aspectos-gerais/toxicologia/>.
- (72) Costa, S.; Teixeira, J. P. Toxicology; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 718–720. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12->

386454-3.00440-1.

- (73) Chan, P. P. K.; Kruger, C. L.; Hayes, A. W. Toxicity, Acute; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 617–625. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00069-5>.
- (74) Timbrell, J. *Principles of Biochemical Toxicology*; CRC Press, 1999.
- (75) Fundação Oswaldo Cruz. FIOCRUZ. *Toxicidade*. http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/toxidade.html (accessed 2016-04-15).
- (76) Baran, K. P. Toxicity Testing, Dermal; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 652–655. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00951-9>.
- (77) Organisation for Economic Co-operation and Development OECD. *Guidance Document on Considerations for Waiving or Bridging of Mammalian Acute Toxicity Tests*; OECD Series on Testing and Assessment; OECD, 2017. <https://doi.org/10.1787/9789264274754-en>.
- (78) Nations, U. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 8^o revised.; New York and Geneva, 2019.
- (79) Nordberg, M.; Duffus, J. H.; Templeton, D. M. Explanatory Dictionary of Key Terms in Toxicology (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79 (9), 1583–1633.
- (80) Swanson, M. B.; Davis, G. A.; Kincaid, L. E.; Schultz, T. W.; Bartmess, J. E.; Jones, S. L.; George, E. Lou. A Screening Method for Ranking and Scoring Chemicals by Potential Human Health and Environmental Impacts. *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, 16 (2), 372–383. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.5620160237>.
- (81) Hulla, J. E.; Navarro, L.; Kruger, C. L.; Hayes, A. W. Toxicity, Subchronic and Chronic; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 626–633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00070-1>.
- (82) Timbrell, J. *Introduction to Toxicology*; CRC Press, 2001.
- (83) Hodgson, E.; Levi, P. E. *A Textbook of Modern Toxicology*; Wiley Online Library, 2010.

- (84) Calabrese, E. J. Dose–Response Relationship; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 224–226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00991-X>.
- (85) Genter, M. B.; Borghoff, S. J.; Eidemiller, B. J.; Woolley, A. Toxicology, Education and Careers; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 721–726. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00441-3>.
- (86) Pleus, R. C. Toxicity Testing, Standards and Guidelines; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 698–702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01042-3>.
- (87) Organisation for Economic Co-operation and Development OECD. *Test No. 402: Acute Dermal Toxicity*; OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 4; OECD, 2017. <https://doi.org/10.1787/9789264070585-en>.
- (88) OECD. Test No. 423: Acute Oral Toxicity - Acute Toxic Class Method. *Oecd Guidel. Test. Chem.* **2002**, No. December, 1–14. <https://doi.org/10.1787/9789264071001-en>.
- (89) Baran, K. P. Toxicity Testing, Inhalation; Wexler, P. B. T.-E. of T. (Third E., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 669–672. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00952-0>.
- (90) Jasuja, O. P.; Singh, G. Development of Latent Fingermarks on Thermal Paper: Preliminary Investigation into Use of Iodine Fuming. *Forensic Sci. Int.* **2009**, *192* (1–3), e11–e16. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.08.005>.
- (91) Joullié, M. M.; Thompson, T. R.; Nemeroff, N. H. Ninhydrin and Ninhydrin Analogs. Syntheses and Applications. *Tetrahedron* **1991**, *47* (42), 8791–8830. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)80997-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)80997-2).
- (92) Fung, T. C.; Grimwood, K.; Shimmon, R.; Spindler, X.; Maynard, P.; Lennard, C.; Roux, C. Investigation of Hydrogen Cyanide Generation from the Cyanoacrylate Fuming Process Used for Latent Fingerprint Detection. *Forensic Sci. Int.* **2011**, *212* (1–3), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.06.004>.
- (93) Vadivel, R.; Nirmala, M.; Anbukumaran, K. Commonly Available, Everyday Materials as Non-Conventional Powders for the Visualization of Latent Fingerprints. *Forensic Chem.* **2021**, *24*, 100339. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100339>.

- (94) Sirchie Finger Print Laboratories. *DNA101L HiFi Volcano Latent Print Powder, Silk Black Safety Data Sheet*; Youngsville, 2016. https://www.sirchie.com/media/resourcecenter/item//d/n/dna101l_2.pdf.
- (95) Malik, P.; Singh, G. Health Considerations for Forensic Professionals: A Review. *Forensic Sci. Policy Manag. An Int. J.* **2011**, *2* (1), 1–4. <https://doi.org/10.1080/19409044.2010.516794>.
- (96) Rabjerg, L.; Jennum, P. J.; Mørck, H. I. White Lead Exposure among Danish Police Officers Employed in Fingerprint Detection. *Scand. J. Work. Environ. Health* **1983**, *9* (6), 511–513.
- (97) Souter, F. C. G.; Van Netten, C.; Brands, R. Morbidity in Policemen Occupationally Exposed to Fingerprint Powders. *Int. J. Environ. Health Res.* **1992**, *2* (2), 114–119. <https://doi.org/10.1080/09603129209356739>.
- (98) Van Netten, C.; Teschke, K. E.; Souter, F. Occupational Exposure to Elemental Constituents in Fingerprint Powders. *Arch. Environ. Heal. An Int. J.* **1990**, *45* (2), 123–127. <https://doi.org/10.1080/00039896.1990.9935936>.
- (99) Lucena, M. A. M.; Oliveira, M. F. L.; Arouca, A. M.; Talhavini, M.; Ferreira, E. A.; Alves, S.; Veiga-Souza, F. H.; Weber, I. T. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (5), 4684–4691. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13474>.
- (100) Destefani, C. A.; Motta, L. C.; Costa, R. A.; Macrino, C. J.; Bassane, J. F. P.; Filho, J. F. A.; Silva, E. M.; Greco, S. J.; Carneiro, M. T. W. D.; Endringer, D. C.; Romão, W. Evaluation of Acute Toxicity of Europium–Organic Complex Applied as a Luminescent Marker for the Visual Identification of Gunshot Residue. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 195–200. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2015.08.021>.
- (101) Talhari, A. L. R.; Lucena, M. A. M.; Mauricio, F. G. M.; Oliveira, M. F. L.; Veiga-Souza, F. H.; Junior, S. A.; Weber, I. T. Luminescent Marker for GSR: Evaluation of the Acute Oral and Inhalation Toxicity of the MOF [Eu(DPA)(HDPa)]. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3* (5), 3049–3056. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00107>.
- (102) Wiśniewska, P.; Haponiuk, J.; Saeb, M. R.; Rabiee, N.; Bencherif, S. A. Mitigating

- Metal-Organic Framework (MOF) Toxicity for Biomedical Applications. *Chem. Eng. J.* **2023**, 471, 144400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144400>.
- (103) Järup, L. Hazards of Heavy Metal Contamination. *Br. Med. Bull.* **2003**, 68 (1), 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>.
- (104) Wieszczycka, K.; Staszak, K.; Woźniak-Budych, M. J.; Jurga, S. Lanthanides and Tissue Engineering Strategies for Bone Regeneration. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 388, 248–267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.003>.
- (105) Bruce, D. W.; Hietbrink, B. E.; DuBois, K. P. The Acute Mammalian Toxicity of Rare Earth Nitrates and Oxides. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1963**, 5 (6), 750–759. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(63\)90067-X](https://doi.org/10.1016/0041-008X(63)90067-X).
- (106) Trifuoggi, M.; Pagano, G.; Guida, M.; Palumbo, A.; Siciliano, A.; Gravina, M.; Lyons, D. M.; Burić, P.; Levak, M.; Thomas, P. J.; Giarra, A.; Oral, R. Comparative Toxicity of Seven Rare Earth Elements in Sea Urchin Early Life Stages. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24 (25), 20803–20810. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9658-1>.
- (107) Grzyb, T.; Mrówczyńska, L.; Szczeszak, A.; Śniadecki, Z.; Runowski, M.; Idzikowski, B.; Lis, S. Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity in Human Erythrocytes of Multifunctional, Magnetic, and Luminescent Nanocrystalline Rare Earth Fluorides. *J. Nanoparticle Res.* **2015**, 17 (10), 399. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3191-2>.
- (108) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 11138, 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3_5-Benzenetricarboxylic-acid (accessed 2021-03-24).
- (109) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 10367, 2,6-Pyridinedicarboxylic acid*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_6-Pyridinedicarboxylic-acid (accessed 2021-03-24).
- (110) National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 7489, Terephthalic acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Terephthalic-acid> (accessed 2021-03-24).
- (111) Wanderley, K. A.; Júnior, S. A.; Paiva-Santos, C. de O. Síntese Hidrotermal Assistida

- Por Micro-Ondas Como Metodologia Sintética Eficiente Para Obtenção Da Rede Metalorgânica [ZN(BDC)(H₂O)₂]N. *Quim. Nova* **2011**, 34 (3), 6. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300013>.
- (112) Marques, M. R. C.; Loebenberg, R.; Almukainzi, M. Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing. *Dissolution Technol.* **2011**, 18 (August), 15–28. <https://doi.org/10.1002/jps.23029>.
- (113) Talhari, A. L. R.; Weber, I. T.; Veiga-Souza, F. H. Estudo Da Toxicidade de Marcadores Luminescentes Para Resíduos de Tiro: Avaliação Da Estabilidade, Da Toxicidade Aguda Por Inalação e Oral Da MOF ∞[Eu(DPA)(HDPA)], Universidade de Brasília - UnB, 2017.
- (114) Wan, Y.; Jin, L.; Wang, K.; Zhang, L.; Zheng, X.; Lu, S. Hydrothermal Synthesis and Structural Studies of Novel 2-D Lanthanide Coordination Polymers with Phthalic Acid. *New J. Chem.* **2002**, 26 (11), 1590–1596. <https://doi.org/10.1039/B206280C>.
- (115) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (8), 1651–1657. <https://doi.org/10.1021/ja983577d>.
- (116) Kim, K.-H.; Kabir, E.; Kabir, S. A Review on the Human Health Impact of Airborne Particulate Matter. *Environ. Int.* **2015**, 74, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>.
- (117) Chadwick, S.; Moret, S.; Jayashanka, N.; Lennard, C.; Spindler, X.; Roux, C. Investigation of Some of the Factors Influencing Fingerprint Detection. *Forensic Sci. Int.* **2018**, 289, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.06.014>.
- (118) Allred, C. E.; Menzel, E. R. A Novel Europium-Bioconjugate Method for Latent Fingerprint Detection. *Forensic Sci. Int.* **1997**, 85 (2), 83–94. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(96\)02080-4](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(96)02080-4).
- (119) Araújo, C. J. de; Morais, J. A. P. de. *Técnicas de Papiloscopia*; Ministério da Justiça; Secretaria Nacional de Segurança Pública; Instituto Nacional de Identificação, 2007.
- (120) Carneiro, C. R.; Silva, C. S.; Weber, I. T. A Preliminary Study of Fingerprint Aging Using near Infrared Hyperspectral Imaging (NIR-HSI). *Anal. Methods* **2023**, 15 (46), 6451–6459. <https://doi.org/10.1039/D3AY01386C>.

- (121) Tang, R.; Kong, J.; Zheng, L.-L.; Wang, Z.; Guo, J.; Jin, X.; Hu, X.; Gong, N.; Deng, B.; Yu, R. Various Visualization of Latent Fingerprints with Eu³⁺-Activated CaBi₂Nb₂O₉ Fluorescent Labeling Agent. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *154*, 111925. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111925>.
- (122) Andrade-Lima, M.; Pereira, L. F. F.; Fernandes, A. L. G. Pharmaceutical Equivalence of the Combination Formulation of Budesonide and Formoterol in a Single Capsule with a Dry Powder Inhaler. *J. Bras. Pneumol.* **2012**, *38* (6), 748–756.
- (123) Naveen Kumar, K.; Dagupati, R.; Lim, J.; Choi, J. Bright Red Luminescence from Eu³⁺-Activated Noncytotoxic SnO₂ Quantum Dots for Latent Fingerprint Detection. *Ceram. Int.* **2022**, *48* (12), 17738–17748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.044>.

ANEXOS



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
Eu BDC

Sample Source & type:
Supplier = Eu BDC

Sample bulk lot ref:
Eu BDC

SOP Name:

Measured by:
laboratorio

Result Source:
Measurement

Measured:

quinta-feira, 7 de abril de 2016 10:21:19

Analysed:

quinta-feira, 7 de abril de 2016 10:21:20

Particle Name:
Fraunhofer

Particle RI:
0.000

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000MU (A)

Absorption:
0

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 μm

Weighted Residual:
0.426 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
32.66 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0108 %Vol

Specific Surface Area:
3.12 m^2/g

Span :
2.953

Surface Weighted Mean D[3,2]:
1.925 μm

Uniformity:
0.953

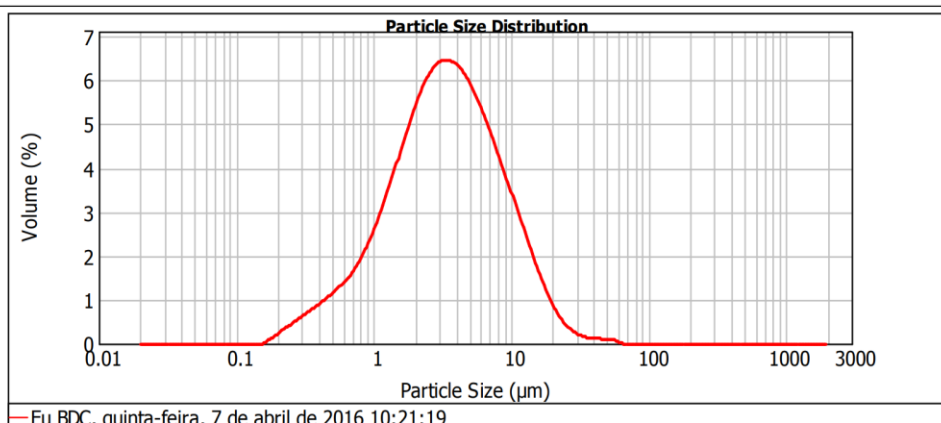
Vol. Weighted Mean D[4,3]:
4.889 μm

Result units:
Volume

d(0.1): 0.879 μm

d(0.5): 3.308 μm

d(0.9): 10.648 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	2.85	11.482	2.36	120.226	0.00	1258.925	0.00		
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	1.25	13.183	1.86	138.038	0.00	1445.440	0.00		
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	3.38	15.136	1.41	158.489	0.00	1659.587	0.00		
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	3.92	17.378	1.00	181.970	0.00	1905.461	0.00		
0.017	0.00	0.182	0.05	1.905	4.47	19.953	0.67	208.930	0.00	2167.762	0.00		
0.020	0.00	0.209	0.16	2.188	4.96	22.909	0.42	239.883	0.00	2511.886	0.00		
0.023	0.00	0.240	0.31	2.512	5.37	26.303	0.25	275.423	0.00	2884.032	0.00		
0.026	0.00	0.275	0.43	2.884	5.66	30.200	0.15	316.228	0.00	3311.311	0.00		
0.030	0.00	0.316	0.55	3.311	5.81	34.674	0.11	363.078	0.00	3801.894	0.00		
0.035	0.00	0.363	0.67	3.802	5.71	39.811	0.10	416.869	0.00	4365.158	0.00		
0.040	0.00	0.417	0.79	4.365	5.49	45.709	0.09	478.630	0.00	5011.872	0.00		
0.046	0.00	0.479	1.05	5.012	5.17	52.481	0.07	549.541	0.00	5754.399	0.00		
0.052	0.00	0.550	1.22	5.754	4.79	60.256	0.01	630.957	0.00	6606.934	0.00		
0.060	0.00	0.631	1.42	6.607	4.35	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00		
0.069	0.00	0.724	1.68	7.586	3.87	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00		
0.079	0.00	0.832	2.00	8.710	3.38	91.201	0.00	954.993	0.00	10000.000	0.00		
0.091	0.00	0.955	2.39	10.000	2.86	104.713	0.00	1096.478	0.00				
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226	0.00	1258.925	0.00				

Operator notes: André - Eu BDC



Universidade de Brasília
Instituto de Ciências Biológicas
Comissão de Ética no Uso Animal

Brasília, 11 de dezembro de 2019.

DECLARAÇÃO

Declaramos que o projeto intitulado "ESTUDO DA TOXICIDADE DA MOF $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ DA HIDROXIAPATITA HAp:Eu E DO

HIDROGEL G-Eu", Protocolo n.º 133/2019, sob responsabilidade da Professora Inarid Távora Weber, foi avaliado e aprovado pela

Comissão de Ética no Uso Animal (CEUA) da Universidade de Brasília. Este projeto foi aprovado para utilização de: *Rattus norvegicus* (36 fêmeas). A presente declaração é válida pelo período de 11/12/2019 a 27/11/2020.

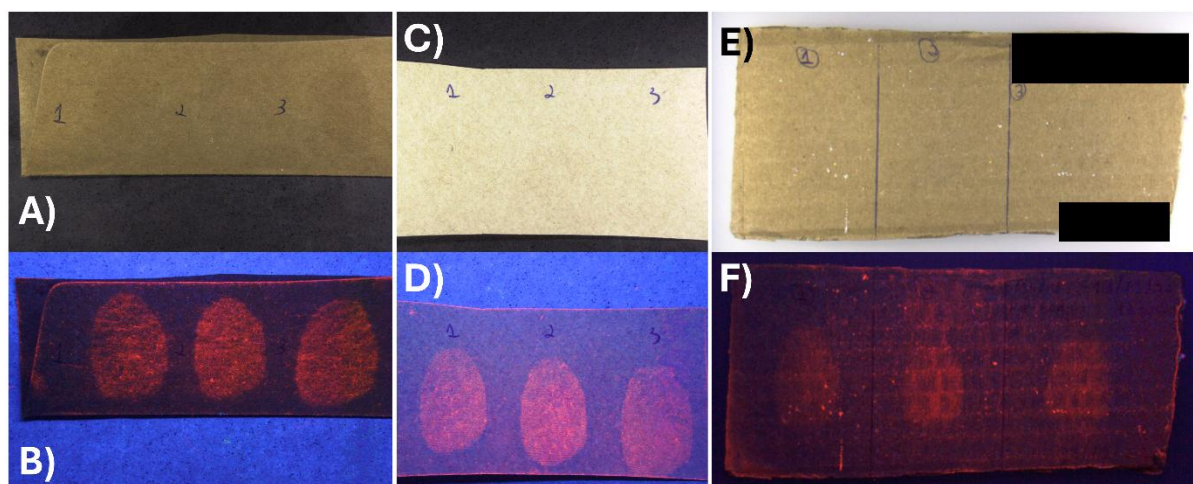
Dr. José Luiz Jivago de Paula Rólo

Coordenador da CEUA – UnB



*Este documento se restringe à avaliação ética do projeto supracitado e não substitui outras licenças e permissões que porventura se façam necessárias.

APÊNDICES



Apêndice 1 – IDLs envelhecidas e empoadas com EuBDC, sob luz branca (cima) e sob luz UV (baixo). (A e B) IDLs de 2 dias em envelope de papelão; (C e D) IDLs de 2 dias em pasta de papelão; (E e F) IDLs de 7 dias em papelão ondulado.

Tabela 8 – Tabela de administração das doses nos animais dos grupos GC, EuBDC 1 e 2;

Animal	Massa corporal (g)	Massa necessária (mg) (C = 2000 mg/kg)	Administração (ml)	Massa residual (mg)	Dose real (mg/kg)	Tipo administrado
GC 1	223		3,0			Soro fisiológico
GC 2	233		3,0			Soro fisiológico
GC 3	233		3,0			Soro fisiológico
EuBDC 1	215	430	3,9		1642,7	Suspensão (1)
EuBDC 2	216	432	3,9	252,7	1635,1	Suspensão (1)
EuBDC 3	207	414	3,8		1662,5	Suspensão (1)
EuBDC 4	203	406	3,9		1531,4	Suspensão (1)
EuBDC 5	201	402	3,8	328,8	1492,1	Suspensão (1)
EuBDC 6	203	406	3,9		1531,4	Suspensão (1)

*Valores já acrescidos de 10% da massa necessária

**Os valores possuem duas casas decimais de precisão, pois foram pipetados para dentro da seringa. (vide procedimentos experimentais)

(1) Suspensão – Marcador EuBDC suspenso em soro fisiológico com concentrações de 90,6 mg/ml para o grupo EuBDC 1 e 79,7 mg/ml para o grupo EuBDC 2.

(2) Suspensão preparada individualmente com a dose respectiva de cada animal, com volume máximo de 4 ml

As cores estão condizentes com os gráficos apresentados neste trabalho.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 13 de Julho de 2025.

 Documento assinado digitalmente
ANDRE LOPES RUIZ TALHARI
Data: 16/07/2025 18:16:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: _____

Programa: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Nome completo: ANDRÉ LOPES RUIZ TALHARI

Título do Trabalho: ESTUDO DO POTENCIAL DA MOF LUMINESCENTE $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ NA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES E AVALIAÇÃO DA SUA TOXICIDADE ORAL AGUDA

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: INGRID TÁVORA WEBER