



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Instituto de Química



Tese de Doutorado

**NANOMATERIAIS MAGNETO-FLUORESCENTES: SÍNTESE E
APLICAÇÃO NA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES**

CASSIO FERNANDO REIS

Porto Alegre, dezembro de 2023.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Instituto de Química

**NANOMATERIAIS MAGNETO-FLUORESCENTES: SÍNTESE E
APLICAÇÃO NA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES**

Cassio Fernando Reis

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza e co-orientação da Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2023.

Dedico esta tese a minha amada mãe, Noemia (in memoriam), com todo meu amor e gratidão, por todo esforço dedicado a mim ao longo da sua vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e por me guiar e dar forças em todos os momentos difíceis.

Aos meus pais, Roque e Noemia (*in memoriam*), por terem me apoiado e incentivado a estudar e me aperfeiçoar na minha profissão. Em especial à minha querida mãe, por sempre me apoiar diante das dificuldades, renovando minhas esperanças nos momentos mais difíceis; e por não ter medido esforços para me ajudar. Mãe, tu és meu maior exemplo de amor, generosidade e trabalho. Muito obrigado por tudo! Sem você eu não chegaria até aqui!

Aos meus irmãos e minha família, por sempre me apoiarem e motivarem a seguir em frente, e por dividirem tantos momentos de felicidade e de tristeza.

À minha esposa, Andressa, por tudo o que ela representa para mim. Agradeço por sempre me incentivar e por toda motivação ao longo desses anos. Obrigado por tua generosidade e por teu apoio incondicional. Para ti dedico grande parte deste trabalho. Te amo!

À minha Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza, pela confiança, por compartilhar tantos conhecimentos, pela paciência, pelo compartilhamento de conhecimentos e por todas as correções necessárias, Minha gratidão à Profa. Dra. Leandra Campo, pelas oportunidades, pela amizade e pelo forte incentivo à pesquisa. Muito obrigado a vocês!

Agradeço a Diana Finkler, pelas mentorias de meu caminho empreendedor, pelos conselhos para formação profissional, pelas ajudas para vencer os obstáculos em questões burocráticas e por todas as oportunidades geradas.

A todos os meus colegas e amigos, em especial a Elisa Magno, pela prestatividade, pelas ajudas, sugestões, críticas e pelos comentários no decorrer das pesquisas.

Ao Perito Papiloscopista Bernardo, da Polícia Federal de Brasília, por abrir as portas do Instituto Nacional de Identificação, possibilitando a realização de ensaios e a geração de resultados extremamente valiosos, os quais qualificaram os objetivos desta pesquisa. Meus agradecimentos à Perita Papiloscopista Crisle, do Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul, por apoiar e contribuir na avaliação dos resultados. Muito obrigado pelo tempo e atenção que vocês dedicaram à minha pesquisa.

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

*"Aprendi que o caminho para o progresso
não é rápido e nem fácil."*

Marie Curie

RESUMO

A coleta de vestígios que permitam identificar um suspeito é uma das primeiras medidas utilizadas na investigação criminal, pois elas podem fornecer informações sobre cada indivíduo. Neste sentido, tem-se a identificação por meio das impressões digitais, que são únicas e, portanto, individualizadoras. Elas podem ser visíveis ou não, sendo estas últimas denominadas impressões digitais latentes, que, para torná-las visíveis, são aplicadas técnicas químicas e/ou físicas. Nesta pesquisa, apresentou-se uma metodologia para a obtenção de materiais com propriedades magnéticas e fluorescentes, e os testes para avaliação da eficiência desse produto como revelador de impressões digitais latentes. O método proposto consistiu em uma síntese pelo método de coprecipitação de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica, e aplicando a síntese *sol-gel* para a obtenção de estruturas tipo *core-shell*. A funcionalização das nanopartículas com o corante fluorescente 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol foi realizada utilizando o reagente de acoplamento 3-(trietoxissilano)propilisocianato. O material preparado foi processado com uma mistura de ferrita em pó e ácido esteárico. Para os testes de revelação de impressões digitais latentes, foram aplicadas diretrizes internacionais, sendo a eficiência e a eficácia analisadas e comparadas ao material comercial empregado por peritos papiloscopistas do Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul (IGP-RS) e do Instituto Nacional de Identificação da Polícia Federal (INI-PF). Os resultados indicaram que o material desenvolvido apresentou excelente eficiência em até 30 dias, para impressões sebáceas; baixa eficiência, para impressões écrinas; e resultados satisfatórios, para impressões naturais reveladas um dia após a deposição na superfície. Para intervalos de sete e 30 dias, menos de 1/3 das impressões reveladas apresentaram detalhes claros de cristas. Os resultados da avaliação de sensibilidade indicaram que esses intervalos resultaram em redução significativa de sensibilidade. No estudo comparativo, o revelador proposto é mais eficiente, mostrando maior sensibilidade e melhor definição em relação ao comercial (padrão), com 85% das avaliações indicando eficiência comparável entre ambos. O material desenvolvido demonstrou grande potencial para utilização como revelador de impressões digitais, tendo eficiência compatível com o revelador comercial importado pelas polícias técnico-científicas.

Palavras-chave: Nanopartículas; Magnética; Fluorescente; Revelador; Impressões digitais.

ABSTRACT

Gathering information to identify a suspect is one of the first steps in a criminal investigation, as they can provide information about each individual. In this sense, identification is achieved through fingerprints, which are unique and, therefore, individualizing the information. They can be visible or not, the latter being called latent fingerprints, which, to make them visible, chemical and/or physical techniques are applied. In this research, a methodology was presented for obtaining materials with magnetic and fluorescent properties and tests to evaluate the efficiency of this product as a latent fingerprint developer. The proposed method consisted of synthesizing core-shell structures using the coprecipitation method to produce iron oxide nanoparticles coated with silica synthesized by the sol-gel process. The functionalization of the nanoparticles with the fluorescent dye 2-(5'-amino-2'-hydroxyphenyl)benzoxazole was carried out using the coupling reagent 3-(triethoxysilane)propylisocyanate. The prepared material was then processed with a mixture composed of ferrite powder and stearic acid. For the latent fingerprint development tests, international guidelines were applied, with efficiency and effectiveness being analyzed and compared to commercial material used by papilloscopist experts from the General Institute of Expertise of Rio Grande do Sul (IGP-RS) and the National Institute Federal Police Identification Card (INI-PF). The results indicated that the material developed showed excellent efficiency in up to 30 days for sebaceous impressions, low efficiency for eccrine prints, and satisfactory results for natural prints developed one day after deposition on the surface. For intervals of seven and 30 days, less than 1/3 of the developed prints showed precise ridge details. The results of the sensitivity assessment indicated that these intervals resulted in a significant reduction in sensitivity. The proposed developer was more efficient in the comparative study with the commercial material (standard), showing greater sensitivity and a better definition for 85% of evaluations, indicating comparable efficiency. The material developed demonstrated outstanding potential for use as a fingerprint developer, with efficiency compatible with the commercial developer imported by the technical-scientific police.

Keywords: Nanoparticles; Magnetic; Fluorescent; Development; Fingerprints.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Níveis de caracterização de impressões digitais. ²¹	12
Figura 2 - Pincel magnético carregado com pó magnético. ¹⁵	18
Figura 3 - Representação de nanopartículas tipo <i>core-shell</i> para aumentar o contraste da revelação de impressões digitais latentes. (Adaptado de Becue, Moret, Champod e Margot ²⁷).	20
Figura 4 - Diagrama simplificado de Perrin-Jablonsk (adaptado de Lakowicz ⁴⁰).	23
Figura 5 - Heterociclos do tipo 2- (2'-hidroxifenil)benzazóis.....	24
Figura 6 - Mecanismo ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	25
Figura 7 - Geometrias da forma enol dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.....	26
Figura 8 - Domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético (a) e variação gradual dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio (b). As setas representam os momentos magnéticos atômicos (adaptado de Callister ⁵⁷).....	28
Figura 9 - Comportamento de densidade de fluxo vs intensidade do campo magnético, para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Configurações de domínio durante vários estágios de magnetizações (a) e ciclo de histerese completo (b) (adaptado de Callister ⁵⁷).....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substâncias excretadas pelas glândulas da pele. ²⁴	15
Tabela 2 - Diferença entre métodos convencionais e nanotecnologia para revelação de impressões digitais (adaptado de Awasthi ⁷).	19

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES.....	12
2.1.1 Papiloscopia.....	12
2.1.2 Características das impressões digitais.....	13
2.1.2.1 Individualidade e imutabilidade.....	13
2.1.3 Classificação das impressões digitais.....	14
2.1.4 Exame de impressões digitais.....	14
2.1.5 Composição das impressões digitais.....	15
2.1.6 Características das superfícies.....	16
2.1.7 Métodos de revelação de impressões digitais latentes.....	16
2.1.7.1 Método do pó.....	17
2.1.8 Nanomateriais aplicados na revelação de impressões digitais latentes.....	18
2.1.8.1 Nanopartículas de sílica.....	21
2.1.8.2 Nanopartículas magneto-fluorescentes.....	22
2.2 PROPRIEDADES FLUORESCENTES.....	22
2.2.1 Fluorescência.....	22
2.2.1.1 Corantes da classe dos benzazóis.....	23
2.2.1.2 Mecanismo ESIPT.....	24
2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	26
2.3.1 Magnetismo.....	26
2.3.1.1 Nanopartículas magnéticas.....	29
2.3.1.2 Estabilização da superfície.....	31
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

As linhas de fricção encontradas nas falanges distais dos dedos formam desenhos papilares que são únicos. Quando entram em contato com uma superfície, ocorre a aposição dessas marcas, que formarão o que chamamos de impressão digital. A maioria delas não são visíveis ao olho humano, embora estejam presentes na superfície.¹ Esses tipos de impressões são chamadas ‘impressões digitais latentes’.

As impressões digitais são evidências presentes em cenas de crime com importância significativa, uma vez que são aceitas como indicadores universais de identificação humana. O que caracteriza as impressões digitais como únicas são os minúsculos detalhes das cristas, denominados “minúcias” e, como exemplos pode-se citar, bifurcações, pontos, finais de linha, ilhotas, entre outros. A presença, localização e ângulo destas são o que tornam a impressão digital de uma pessoa diferente de outra.²

Como as impressões digitais latentes são invisíveis ao olho humano sob luz natural, a sua revelação e identificação são uma tarefa desafiadora para o perito forense. Há um amplo número de técnicas convencionais usadas para revelar impressões digitais latentes. Pode-se dividir essas técnicas em químicas e físicas: as primeiras podem ser: vaporizar iodo, ninidrina, nitrato de prata, cianoacrilato, entre outras; e da segunda envolvem a aderência de pós para revelação de impressões digitais, os quais podem ser: pós magnéticos, regulares (brancos, pretos, fluorescentes, entre outros).³ No Brasil, não há produção de agentes reveladores de impressões digitais de tipo pós.

A escolha da técnica de revelação de impressão digital depende da superfície onde ela está depositada. A natureza dessa é considerada o principal fator na escolha de uma determinada técnica física ou química, sendo que a maioria dos processos químicos são aplicáveis em superfícies porosas, mas a técnica física do pó, ou empoamento de impressões digitais, é aplicada em superfícies não porosas.⁴

O uso de nanomateriais na análise de impressões digitais mudou a perspectiva de identificação dessas marcas.⁵ Isso porque a nanotecnologia desempenha um papel importante nas ciências forenses, além de ser essencial em muitos outros setores. O avanço mais recente na ciência forense está no ramo conhecido como “Nanotecnologia Forense”, e uma das aplicações inovadoras de nano sensores é a identificação de vestígios latentes, os quais são difíceis de detectar usando as abordagens convencionais.⁴

As características e funções dos objetos na escala nanométrica, ou seja, das nanopartículas, são únicas e muito diferentes daquelas dos materiais em escala maior. Seu pequeno tamanho e sua reatividade da superfície permitem a adição de diferentes funcionalizantes e multifuncionalidades, proporcionando riqueza e novas oportunidades com seu uso. Além disso, sua aderência nas impressões digitais é muito maior do que aquela desenvolvida pelos pós clássicos, e a quantidade necessária destes que é utilizada para a revelação também é muito menor quando são empregadas nanopartículas.⁶

Existem vários nanomateriais que têm sido usados para o desenvolvimento de reveladores de impressões digitais, como nanopartículas de ouro, prata, sílica, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de alumínio⁷, porém, com o passar do tempo, inúmeros novos materiais foram explorados e desenvolvidos. A busca por materiais inovadores continua sendo significativa, incluindo nanopartículas de carbono, metais de terras raras, pontos quânticos, entre outros.⁸ Esses novos nanomateriais são eficazes em superfícies de natureza de contrastes difíceis, apresentam, por exemplo, melhor seletividade, maior contraste de fundo e maior sensibilidade, quando comparados aos materiais clássicos.

Nesta pesquisa, apresenta-se a rota de síntese para obtenção de um novo nanomaterial revelador de impressões digitais latentes, magnético-fluorescente. O revelador é composto por nanopartículas *core-shell*, de magnetita e sílica, as quais foram funcionalizadas *in situ* com um corante fluorescente benzazólico, com emissão de fluorescência na região verde, mediante excitação com lanternas de radiação UV, de comprimento 365 nm.

Na sequência, esse nanomaterial foi processado em uma mistura composta de ferrita em pó e ácido esteárico, visando a obtenção de propriedades adequadas para a aplicação como revelador de impressões digitais. Foram utilizadas diretrizes internacionais (metodologias padronizadas para a aplicação e avaliação das digitais reveladas)⁹, para o estudo de sua eficiência, por meio da parceria com Peritos Papiloscopistas do Instituto Nacional de Identificação/Polícia Federal (INI/PF) e do Instituto Geral de Perícias/Rio Grande do Sul (IGP/RS).

Foram avaliadas as revelações frente a diferentes composições de impressões digitais (conteúdo natural, écrino e sebáceo), em diferentes tempos de envelhecimento e tipos de superfície, e avaliada a sensibilidade do reagente proposto. Por fim, o nanomaterial foi avaliado comparativamente com um produto comercial padrão empregado por especialistas na área, em estudo *split impression*, utilizando impressões naturais em diferentes superfícies e tempos de envelhecimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

2.1.1 Papiloscopia

Papiloscopia ou datiloscopia é o termo usado para descrever a ciência que trata da identificação humana por meio das papilas dérmicas existentes nas extremidades distais: dedos, palmas das mãos e planta dos pés. Sua aplicação está baseada em três níveis de características: (1) tipo fundamental, (2) minúcias e (3) morfologia de cumes e poros (Figura 1). Embora os sistemas automatizados de identificação, baseados em computadores, sejam quase universalmente empregados em todo o mundo, o protocolo de análise para identificação de uma impressão digital envolve quatro etapas: Análise, Comparação, Avaliação e Verificação (ACE-V do inglês, *Analyse, Comparison, Evaluation e Verification*). Estas são realizadas por, no mínimo, dois papiloscopistas (peritos especialistas em impressões digitais), em função da necessidade de expertise e experiência que é exigida.¹⁰

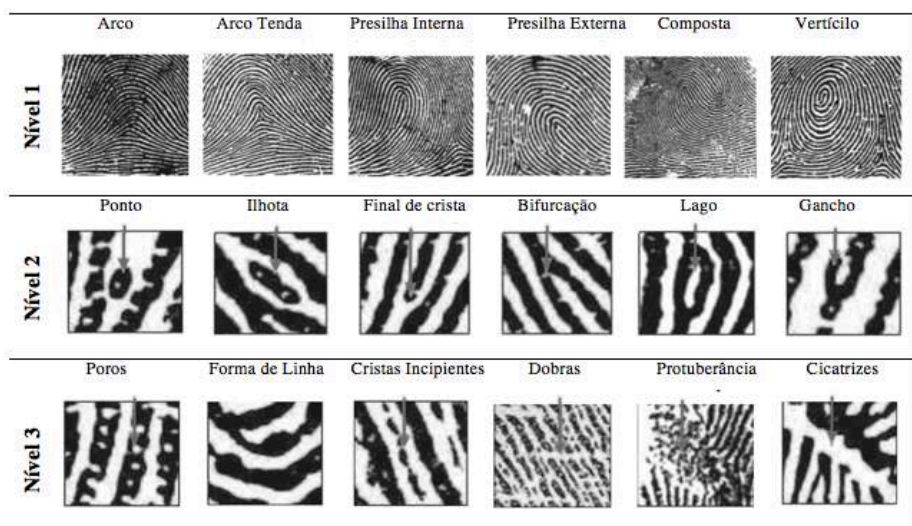


Figura 1 - Níveis de caracterização de impressões digitais.²¹

Conforme apresentado na Figura 1, apesar de o primeiro nível de caracterização não possuir elementos suficientes para individualização de um indivíduo, ele pode ser utilizado para restringir a busca, pois os detalhes macroscópicos como arcos, verticilos e presilhas, ocorrem em média de 5, 30 e 65% na população, respectivamente. Esse nível é

conhecido pelos padrões de impressões digitais ou tipos fundamentais. O segundo nível é formado pelas minúcias, que são pontos característicos que se formam pela disposição das cristas papilares, levando a classificações como bifurcações, ilhotas, finais de linha etc. O terceiro e último nível inclui os atributos dimensionais das cristas papilares, como largura, contorno, poros, presença de cicatrizes e os detalhes permanentes.^{21; 22} A identificação de um indivíduo é feita pela comparação das minúcias e/ou outros elementos de uma impressão digital coletada e arquivada.

2.1.2 Características das impressões digitais

Entender a estrutura e funcionamento da pele é fundamental para a compreensão das características das impressões digitais. A pele pode ser dividida em duas camadas distintas: uma fina camada externa de tecido epitelial (epiderme), que fornece uma barreira protetora; e uma camada densa de tecido conjuntivo (derme), que fornece suporte e nutrição.^{11; 12} Somente danos na camada basal da pele resultam em alterações permanentes na epiderme e, conseqüentemente, em uma alteração do padrão das cristas.¹³

2.1.2.1 Individualidade e imutabilidade

O anatomista alemão Johann Mayer foi o primeiro a descrever, em suas pesquisas, sobre a singularidade das impressões digitais^{14; 15}, que, mais tarde, foram consolidadas pelas contribuições dos cientistas William James Herschel e Henry Faulds. Enquanto este concebeu a ideia de utilizar as impressões digitais para identificar indivíduos em um crime, esse foi o primeiro a descobrir a sua perenidade ao longo da vida. O conceito de individualidade das impressões digitais está baseado na ideia geral de singularidade biológica, ou seja, não há dois organismos idênticos. A morfogenia das cristas é interdependente dos processos ambientais que ocorrem durante a gravidez.¹⁶ A permanência do padrão resultante da anatomia e da fisiologia da pele de cada pessoa é definida como a imutabilidade, uma das propriedades fundamentais das impressões digitais que permite a sua utilização forense, enquanto a unicidade é determinada durante a gestação.^{17; 18; 19}

2.1.3 Classificação das impressões digitais

Para que um sistema de armazenamento de impressões digitais identifique com sucesso um indivíduo específico e o isole das impressões dos demais, ele deve apresentar formas de classificação necessárias para a individualização. O primeiro sistema de classificação, desenvolvido por Edward Henry, utilizava as dez impressões digitais (dos dez dedos da mão), atribuindo valores numéricos para cada dedo e indicando a presença ou a ausência de verticilos.²⁰ Esse sistema é usado até hoje nos Estados Unidos da América (EUA) e na Europa. Francis Galton foi o primeiro a definir detalhes específicos de minúcias, reconhecendo o papel delas para a individualização.^{13; 20} Iván Vucetich, após tomar conhecimento dos trabalhos de Galton, inventou o seu próprio sistema de arquivamento e identificação das impressões digitais, o qual foi adotado no Brasil por meio de um decreto e é utilizado até hoje, tendo como base quatro grandes grupos: arcos, presilhas internas, presilhas externas e verticilos. Na Figura 1, ilustra-se três níveis de caracterização para as impressões digitais, sendo empregados os níveis 2 e 3 para a individualização das impressões.

2.1.4 Exame de impressões digitais

Como visto na seção 2.1.1, o método científico ACE-V, aplicado ao exame de impressões digitais, consiste na análise inicial, na qual o examinador avalia a impressão desconhecida para determinar se ela é ou não adequada para comparação. Isso envolve a avaliação preliminar de vários fatores, como, por exemplo, o padrão básico de linhas e a identificação das minúcias. Na próxima etapa, o papiloscopista analisa e compara os atributos característicos das impressões coletadas com as conhecidas, buscando em sistemas automatizados de identificação de impressões digitais (AFIS – *Automated Fingerprint Identification System*). Na terceira etapa, ele avalia as impressões pareadas como individualização (correspondência), exclusão (não correspondência) ou inconclusiva, com base nas comparações anteriores. A etapa final de verificação é essencialmente uma replicação dos três primeiros passos e envolve o reexame independentemente das digitais por um ou dois peritos diferentes. A repetição desse processo, que é feita por um segundo perito, garante a aplicação adequada do método e confirma os resultados do primeiro examinador.^{10; 23}

2.1.5 Composição das impressões digitais

A pele humana apresenta três glândulas secretoras, as écrinas e as apócrinas - que são sudoríparas -, e as sebáceas. As glândulas sudoríparas são responsáveis pela produção e pela composição do suor humano. Os poros presentes nas cristas da pele das mãos e da sola dos pés são alimentados apenas por glândulas sudoríparas écrinas.¹² O resíduo secretado por essas glândulas consiste em 98% de água, e os outros 2% são uma mistura complexa e altamente variável de substâncias orgânicas e inorgânicas¹¹ (Tabela 1). Contudo, compreender o conteúdo do resíduo de qualquer marca de dedo é complicado, por uma série de variáveis pré e pós-deposição. Frequentemente, as impressões apresentam contaminações com compostos secretados por glândulas sebáceas que, apesar de não estarem presentes nas palmas das mãos e nas plantas dos pés, encontram-se na face (ou rosto) e nos cabelos e são incorporados ao material que compõe a impressão digital pelo toque nestas regiões do corpo.

Tabela 1 - Substâncias excretadas pelas glândulas da pele.²⁴

Tipos de Glândulas	Substâncias Excretadas	
	Compostos Orgânicos	Compostos Inorgânicos
Écrinas	Aminoácidos	
	Ácido láctico	Água
	Açúcares	Amônia
	Ácido úrico	Íons metálicos
	Glicogênio	Cloretos
	Creatinina	Fosfatos
	Uréia	Sulfatos
	Vitaminas	Fluoretos
	Enzimas	Bicarbonatos
	Imunoglobulinas	
Sebáceas	Ácidos graxos	
	Colesterol	
	Ésteres de colesterol	_____
	Triglicerídeos	
Apócrinas	Carboidratos	
	Colesterol	Ferro
	Proteínas	
	Esteróides	

Também deve ser considerado que a idade, o sexo, a dieta e o estilo de vida de um indivíduo afetam a composição das secreções. Outros fatores que podem alterá-la e que devem ser considerados são as condições ambientais e as propriedades do substrato onde são localizadas as digitais.¹⁵

2.1.6 Características das superfícies

Entender a porosidade da superfície é de extrema importância para a escolha da técnica de revelação, pois ela determina, as técnicas de revelação que podem ser utilizadas.¹³ A natureza da superfície é considerada o principal fator na escolha de uma determinada técnica física ou química. As superfícies em que podem ser encontradas impressões digitais são geralmente divididas em: porosas, semi porosas e não porosas.

As superfícies porosas são normalmente absorventes e incluem materiais como papel, papelão e madeira. Para as quais são utilizadas técnicas químicas em que o revelador reage com aminoácidos ou cloretos, por exemplo. As superfícies semi porosas apresentam características intermediárias entre as porosas e as não porosas, em que a absorção ocorre de forma mais lenta, como em capas de revista e cédulas monetárias. As superfícies não porosas ou superfícies lisas são aquelas que, muitas vezes, aparecem polidas, como vidro, metal, plástico, madeira envernizada ou pintada. Nomeadamente, a técnica do pó para impressões digitais é considerada mais aplicável em superfícies não porosas.

2.1.7 Métodos de revelação de impressões digitais latentes

Impressões digitais latentes são, de longe, a forma mais encontrada em cenas de crime. O termo “latente” se refere ao estado invisível da marca, que pode se tornar visível, se submetido a um processo que envolva uma reação física, química ou ótica. Os métodos de detecção óptica têm a vantagem de não serem destrutivos em relação à marca de dedo depositada, sendo que não impedem à aplicação posterior procedimentos convencionais de revelação. Portanto, uma sequência de detecção de impressões digitais deve começar sempre com um exame ótico, utilizando diferentes técnicas de iluminação de superfície.¹³

Tipicamente, a avaliação da rugosidade superficial em que se encontram depositadas as impressões é o primeiro critério a ser considerado para a escolha da técnica de revelação. Os métodos mais comuns para a revelação de impressões digitais latentes incluem a técnica do pó e a vaporização com cianoacrilatos, porém, muitos fatores são

dependentes da escolha da técnica adequada. Sob condições típicas, esses procedimentos mais comuns são altamente eficientes na recuperação de impressões latentes. No entanto, estas podem ser deixadas em itens ou superfícies com condições incomuns, como superfícies molhadas, fundos multicoloridos ou auto fluorescentes, superfícies contaminadas com sangue ou outros fluidos e superfícies curvas ou irregulares. As condições ambientais às quais as impressões digitais estão expostas também correspondem a um fator crítico, pois afetam sobremaneira as suas composições. Esses fatores pré e pós-deposição têm significativo efeito na qualidade e na eficácia do desenvolvimento.^{15; 25}.

Neste estudo, aborda-se especificamente o método do pó. Nesse método, substâncias na forma de pó são espalhadas pelas áreas e pelos objetos em que as impressões digitais possam ter sido depositadas na cena do crime, usando pincéis leves e especiais para torná-las visíveis.

2.1.7.1 Método do pó

A técnica do pó é talvez a mais usada e a mais antiga metodologia para revelação de impressões digitais. Há mais de dois séculos, ela vem se aprimorando com o desenvolvimento de novos materiais. De uma forma geral, a adesão das partículas (pó), nas impressões papilares depositadas sobre as superfícies, depende das características destas. Quanto mais elas forem lisas e não porosas, maior será a eficiência dessa técnica; sendo que, para as superfícies absorventes, ela não é recomendada. Contudo, é também adequada para uso em objetos de cena de crime que não podem ser transportados ao laboratório.²⁴

A técnica do pó é considerada um método simples, de baixo custo, sensível e potencialmente destrutivo, uma vez que a revelação é feita pelo contato físico do pó e dos pincéis que os aplicam na impressão. Materiais como óxidos metálicos, sulfatos, carbonatos, entre outros, são aplicados com um pincel macio, feito de pelos ou fibras sintéticas, naturais ou de vidro. Podem ser utilizados pós fluorescentes, uma vez que são úteis para superfícies em que o contraste é inexistente ou muito fraco, principalmente para *background* multicolorido, no entanto, a escolha dos pós fluorescentes adequados depende da natureza da superfície do objeto a ser examinado.²⁴

A invenção dos pincéis magnéticos (Figura 2) e dos pós magnéticos e magnéticos-fluorescentes permitiu que as superfícies fossem processadas sem que houvesse contato das fibras de pincéis convencionais com o resíduo de impressão latente. Nesta forma de

aplicação, o excesso de pó pode ser removido do substrato ao se passar o pincel magnético sobre a impressão, assim, o pó que não tiver aderido à impressão seja atraído pelo ímã do pincel.



Figura 2 - Pincel magnético carregado com pó magnético.¹⁵

Durante os estudos iniciais para o desenvolvimento desses pós, pensava-se que um pó de um único componente magnético poderia desempenhar as funções duplas de suporte e revelador. Porém, os pós magnéticos comerciais eram, inicialmente, compostos por um sistema de dois componentes: um suporte ferro magnético e um material revelador não magnético.²⁶ O tamanho das partículas magnéticas também foi otimizado durante os estudos para o desenvolvimento desses pós.

Análises foram igualmente realizadas com a adição de ácido esteárico à formulação dos pós, para promover a revelação em superfícies lisas e reflexivas e melhorar a adesão desses pós aos resíduos de impressão latente. Ele é geralmente adicionado durante o processo de moagem das partículas. A literatura relata que, quando o ácido esteárico foi removido do processo de produção, a eficácia dos pós que estão em formato de flocos, diminuiu significativamente. O desenvolvimento ideal foi alcançado quando o tamanho das partículas reveladoras eram de 10–25 μm de diâmetro e tinham um teor de ácido esteárico de 3–5% em peso.²⁶

2.1.8 Nanomateriais aplicados na revelação de impressões digitais latentes

A nanotecnologia permite a revelação de impressões digitais latentes com melhor seletividade, maior contraste de fundo e maior sensibilidade. A diferença entre técnicas convencionais de revelação de impressões digitais e técnicas envolvendo a nanotecnologia é apresentada na Tabela 2. As vantagens potenciais para o uso de nanopartículas incluem

melhor definição do detalhe da crista revelada devido ao menor tamanho de partícula no pó (1.000 a 10.000 vezes menor que a largura da crista de uma impressão digital, o que garante excelente resolução na detecção), o uso das propriedades das nanopartículas para amplificar a resposta dos resíduos da impressão digital a técnicas analíticas subsequentes (sua estrutura pode ser facilmente modificada pela adição de moléculas, cadeias ou funcionalidades químicas em sua superfície externa) e ao menor consumo de material.²⁷

Tabela 2 - Diferença entre métodos convencionais e nanotecnologia para revelação de impressões digitais (adaptado de Awasthi⁷).

Fator	Métodos convencionais	Nanotecnologia
Aderência	Capacidade de aderência pequena devido ao grande tamanho das partículas.	Excelente aderência das nanopartículas nas impressões digitais, pois as partículas aderem forte e rapidamente. ²⁸
Detalhes	Devido à menor aderência, detalhes da crista não são tão bem resolvidos em comparação com as nanopartículas.	Detalhes da crista claramente identificáveis devido ao tamanho ultrapequeno das partículas. ²⁹
Seletividade	Possibilidade de presença de manchas na superfície devido ao peso das partículas.	Pequena possibilidade de manchas na superfície, pois são muito menores. ³⁰
Detecção de digitais antigas	Considerados ineficazes para a detecção de impressões antigas.	Indicaram que eles detectaram impressões muito antigas, pois ficam aderidas rapidamente. ³¹
Estabilidade	As impressões reveladas foram consideradas instáveis por um longo período.	As impressões reveladas foram consideradas estáveis por um período muito longo. ³¹
Contraste	Contraste em relação ao fundo nem sempre muito bom.	Melhores resultados comparados aos das técnicas convencionais. ³¹
Custo	Custo elevado para a maioria dos materiais usados.	Muitas nanomateriais provaram serem econômicos. ³¹
Eficiência	Menos eficientes quando comparados às nanopartículas.	Resultados extremamente eficazes. ³¹

Com o passar do tempo, aumentou o interesse pelo desenvolvimento de nanopartículas que servissem como pós para revelação de impressões digitais latentes. Algumas tecnologias, como as de pontos quânticos, demonstraram que as características do comprimento de onda de emissão podem ser ajustadas modificando o tamanho das partículas.³² No entanto, existem sérias preocupações de saúde e segurança, relacionadas ao manuseio pelos usuários e pessoas presentes nas cenas de crime, de pós contendo nanopartículas, pela reatividade do pó devido ao seu tamanho, assim como pela composição química, podendo, por exemplo, conter cádmio, o qual depende da tecnologia de pontos quânticos.

Um grande desafio do uso de nanopartículas, para detectar impressões digitais reside no fato de que essas, geralmente, não têm afinidade específica pelas marcas papilares, levando a um efeito contrário como, por exemplo, um contraste fraco. Portanto, deve ser avaliada uma maneira de fazer com que elas atinjam especificamente os resíduos das digitais e tenham pouca ou nenhuma afinidade pelo substrato.

Ilustra-se, na Figura 3, a estratégia desenvolvida nesta pesquisa: sintetizar partículas magnéticas revestidas de sílica (tipo *core-shell*), funcionalizando a camada desta com moléculas fluorescentes, para aderir nas cristas e não na superfície, de modo a se obter um contraste elevado na revelação das impressões digitais.

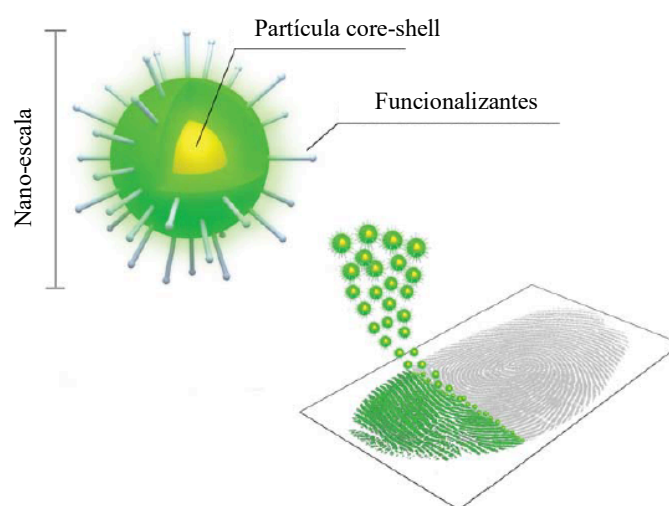


Figura 3 - Representação de nanopartículas tipo *core-shell* para aumentar o contraste da revelação de impressões digitais latentes. (Adaptado de Becue, Moret, Champod e Margot²⁷).

Conforme Champod e Margot, “um bom contraste é obtido quando apenas as cristas são reveladas, mas não o substrato”.²⁷

2.1.8.1 Nanopartículas de sílica

Devido à simplicidade de síntese e a capacidade de ancorar funcionalizantes à sua superfície, as nanopartículas de sílica servem como uma plataforma única para a incorporação de corantes fluorescentes em materiais e evita a fotodecomposição, aumentando a sua fotoestabilidade e o rendimento quântico dos corantes e, ao mesmo tempo, aprimorando a identificação de impressões digitais latentes³³. De acordo com Becue, Moret, Champod e Margot, o processo eletrostático entre as nanopartículas de sílica e o resíduo de impressão digital é comparável ao contato que ocorre durante a identificação de impressões digitais latentes por nanopartículas de ouro, utilizando a abordagem de deposição multimetálica.²⁷

Theake, Hudson e Rowell relataram o aprisionamento de uma variedade de corantes coloridos e fluorescentes, incluindo vermelho básico 28, amarelo básico 40, fluoresceína, azul de metileno, perclorato de oxazina, rodamina B, rodamina 6G e laranja tiazol, dentro de partículas de sílica. As nanopartículas dopadas resultantes foram usadas em suspensões aquosas para detectar impressões digitais. O processo é muito semelhante ao descrito para reagentes de partículas pequenas. Tanto as impressões digitais frescas quanto as envelhecidas apresentaram boa definição após as revelações.³⁴ Pode-se considerar impressões frescas aquelas que foram depositadas e reveladas em poucos minutos, i.e. 10 à 60 minutos, enquanto impressões envelhecidas foram depositadas e reveladas ao longo de horas ou dias, por exemplo, superior a 24 horas.⁷

A incorporação de grupos químicos na superfície da sílica permite adaptar o comportamento químico da superfície e, portanto, da nanopartícula como um todo, em comparação com partículas não funcionalizadas. O desafio da ciência forense é encontrar as melhores funcionalidades a serem adicionadas às nanopartículas de sílica, como a funcionalização com corantes para melhorar o contraste de marcas latentes em uma ampla gama de substratos. Resultados preliminares ²⁷ sugerem o potencial considerável dessa estratégia para detectar marcas digitais, combinando a intensa luminescência de nanopartículas de sílica funcionalizadas com a seletividade que o ligante dá às impressões digitais.

2.1.8.2 Nanopartículas magneto-fluorescentes

O desenvolvimento de materiais híbridos desperta interesse estratégico, pois permite a combinação, em um único material, das propriedades originais de cada fase do material (nesta pesquisa, propriedades magnéticas e fluorescência), assim expandindo as aplicações de cada fase, isoladamente. Materiais micro e nanoestruturados combinando nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, revestidas com dióxido de silício, demonstraram, em estudos anteriores,^{35; 36} serem capazes de ligar covalentemente corantes fluorescentes da classe dos benzazóis na superfície da casca de sílica, através da condensação de grupamentos etóxi, presentes nas moléculas dos corantes funcionalizados, com os radicais hidroxilas, presentes na superfície da sílica. O revestimento das nanopartículas magnéticas com sílica tem a vantagem da transparência ótica³⁷, que possibilita a incorporação de fluoróforos na estrutura de sílica e melhora as propriedades dos corantes, como aumento da fotoestabilidade e rendimento quântico de fluorescência.^{38;}

39

2.2 PROPRIEDADES FLUORESCENTES

2.2.1 Fluorescência

A fluorescência é um comportamento óptico exibido por alguns materiais quando expostos à radiação eletromagnética.⁴⁰ Esse fenômeno, ocorre em duas etapas. Inicialmente uma molécula ou um sólido são excitados pela absorção de um fóton. Subsequentemente, o material relaxa para um nível excitado intermediário por processos não radioativos (conversão interna) e finalmente volta ao estado fundamental, emitindo um fóton de menor energia (maior comprimento de onda) do que o fóton inicial de excitação. Quando a molécula num nível de energia excitada sofre cruzamento entre sistema singleto e tripleto, essa emissão, de meia-vida maior, é conhecida por fosforescência.⁴¹

No caso da fluorescência (estado excitado singleto), o elétron no orbital excitado é emparelhado (por *spin* oposto) com o elétron no orbital de estado fundamental. O retorno ao estado fundamental é permitido pela rotação e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente de 10^8 s^{-1} , de tal modo que a vida útil típica da fluorescência é próxima de 10 ns ($10 \times 10^{-9} \text{ s}$). O tempo de vida (τ) de

um fluoróforo é o tempo médio entre sua excitação e o retorno ao estado fundamental. No caso da fosforescência (estado excitado tripleto), o elétron no orbital excitado é emparelhado na mesma orientação de *spin* com o elétron do estado fundamental.

Dessa forma, as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são consideradas lentas (10^3 a 10^0 s⁻¹), de modo que a vida útil da fosforescência é tipicamente de milissegundos a segundos.⁴⁰ O diagrama de níveis de energia básico de Perrin-Jablonski (Figura 4) é conveniente para visualizar de maneira simples os possíveis processos de transição entre os estados eletrônicos.

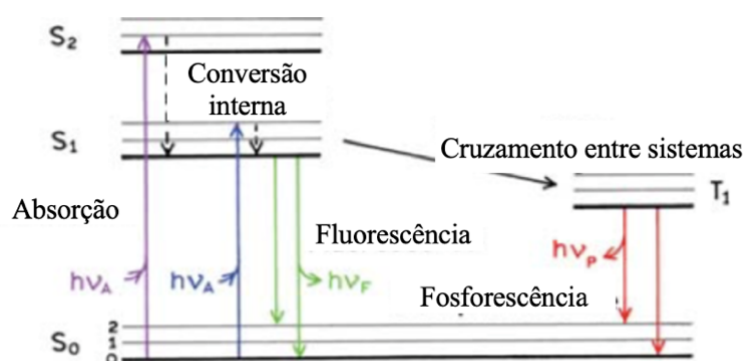


Figura 4 - Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski (adaptado de Lakowicz⁴⁰).

Alguns fatores são importantes para que moléculas apresentem o mecanismo de fluorescência, tais como: i) rigidez geométrica, para terem menor probabilidade de perda de energia não radiativa, o que leva ao aumento de transições radiativas; ii) estrutura planar; iii) conjugação de elétrons π ; e iv) presença de grupos funcionais substituintes. Os corantes fluorescentes, geralmente, contêm grupos aromáticos conjugados e são formadas por moléculas planares ou cíclicas com várias ligações π conjugadas. Alguns fatores podem ocasionar a desativação da molécula excitada, como a temperatura, o pH do meio e a concentração e tipo de solvente.⁴¹

2.2.1.1 Corantes da classe dos benzazóis

Os corantes fluorescentes pertencentes à classe dos benzazóis, objeto deste estudo, são caracterizados por apresentar um anel azólico condensado a um anel benzênico (Figura 5). Um anel azólico possui dois heteroátomos nas posições 1 e 3 em um anel de 5 membros, sendo que um deles é sempre o átomo de nitrogênio. O outro pode ser um átomo de

oxigênio, enxofre, ou nitrogênio, e são conhecidos como benzoxazol, benzotiazol e benzimidazol, respectivamente. A introdução de uma fenila com um grupamento OH em *orto*, na posição 2 do anel de cinco membros, proporciona a formação dos heterociclos chamados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.⁴²

A proximidade da presença de grupos doadores de prótons, tais como hidroxilas na posição *orto* do anel fenólico e grupos aceitadores de prótons, como nitrogênio, quando no estado excitado, possibilita a migração de próton de um grupo para outro, dando origem a formas tautoméricas, responsáveis pela emissão de fluorescência. O mecanismo correspondente é conhecido como ESIPT (do inglês, *Excited State Intramolecular Proton Transfer*),⁴³ que será descrito mais detalhadamente em 2.1.1.2. Essa característica faz com que essas moléculas sejam altamente atrativas do ponto de vista de aplicações, devido às suas elevadas estabilidades térmica e fotoquímica, associadas a um elevado deslocamento de *Stokes* (diferença entre os máximos de absorção e emissão). A maioria das espécies fluorescentes apresentam um deslocamento de *Stokes*, na faixa de 50 a 70 nm. Porém, os benzazóis sofrem mudanças estruturais (fototautomerismo), porque, antes de emitir fluorescência, a molécula perde energia por relaxação vibracional, tornando o deslocamento de *Stokes* maior, usualmente na faixa de 100 a 250 nm.⁴⁴

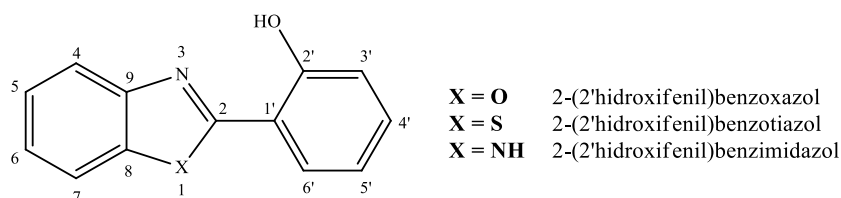


Figura 5 - Heterociclos do tipo 2- (2'-hidroxifenil)benzazóis.

Além disso, os benzazóis são uma classe de compostos conhecida por apresentar importantes atividades biológicas⁴⁵ (anticancerígena, bactericida, anti-inflamatória, antimicrobiana e antiparasitária), e são usados como marcadores biológicos fluorescentes⁴⁶, como corantes para laser⁴² e na revelação de impressões digitais latentes⁴⁷, entre outras.

2.2.1.2 Mecanismo ESIPT

O mecanismo ESIPT é um processo fotoinduzido e altamente interessante do ponto de vista de aplicações, pela emissão de fluorescência com grandes deslocamentos para comprimentos de ondas maiores. A transferência de um próton entre dois grupos de uma mesma molécula ocasiona grandes rearranjos eletrônicos e estruturais (Figura 6), os quais estão associados com mudanças no momento de dipolo e na geometria molecular.^{42; 48}

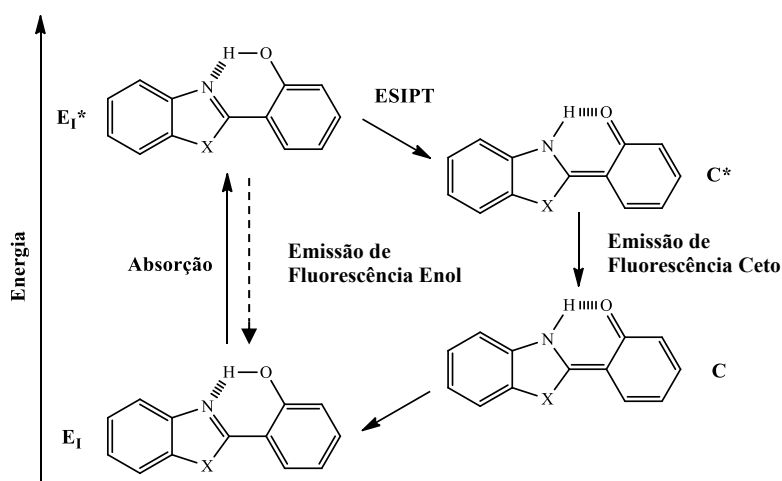


Figura 6 - Mecanismo ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

A Figura 7 apresenta as geometrias da forma enol dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis. O tautômero enol (E₁) representa a espécie predominante no estado fundamental. No entanto, quando expostas a uma fonte de radiação, E₁ absorve energia e a excitação dessa espécie gera o enol em um estado eletro vibracional excitado (*E₁). Nesse estado, para perder o excesso de energia, *E₁ é sucessivamente convertido no tautômero cetona (*C) através da transferência de hidrogênio para o átomo de nitrogênio.

Em alguns casos, a velocidade de transferência do próton é da ordem de fentosegundos.⁴⁹ A forma *C é a espécie predominante no estado excitado, pois a barreira energética é muito pequena, tornando-se a principal forma para desativação da forma *E₁. O tautômero cetona, no estado excitado (*C), emite fluorescência, dando origem a uma forma de menor energia (C). Como esse tautômero C é menos estável no estado fundamental, ele é rapidamente convertido no conformero cis-enol inicial (E₁), sem qualquer mudança fotoquímica na molécula.^{50; 51}

A existência de outros conformeros é dependente da estabilização no meio em que se encontram, pois sofrem influência da polaridade do solvente⁵² e da estrutura da

molécula. A solubilização em solventes polares⁵³ possibilita a estabilização do confômero enol-*cis* aberto (E_{II}). Em solventes apolares, o confômero enol-*cis* (E_I) representa a espécie predominante no estado fundamental, embora confômeros do tipo enol-*trans* (E_{III}) e enol-*trans* aberto (E_{IV}) também possam ser estabilizados.^{54; 55}

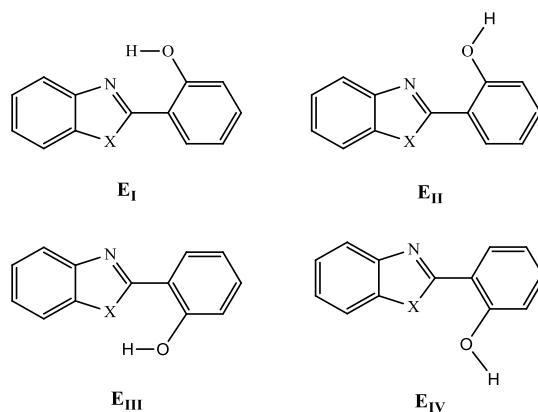


Figura 7 - Geometrias da forma enol dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Os confômeros (E_{II}-E_{IV}) podem competir com o confômero *cis*-enol responsável pelo mecanismo de ESIPT, apresentando, em muitos casos, uma dupla emissão de fluorescência. A formação dessa segunda banda de fluorescência sempre aparece em comprimentos de onda menores (maior energia) em relação à banda referente a ESIPT.^{42;}
54

2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

2.3.1 Magnetismo

O magnetismo, isto é, o comportamento magnético dos materiais, está relacionado ao momento angular das partículas elementares como prótons, nêutrons e elétrons. Estas partículas possuem um momento angular intrínseco associado ao movimento orbital e a outra ao *spin*. Os elétrons são a principal fonte de momentos magnéticos nos átomos.

O momento magnético criado pelo *spin* nuclear é muito menor que pelo *spin* eletrônico, devido a sua maior massa nuclear, fazendo com que a contribuição de prótons e nêutrons possa ser negligenciada.⁵⁶

Na grande parte dos materiais, o momento angular do orbital de um elétron é cancelado pelo momento angular do orbital de outro elétron presente nesse átomo,

orbitando em uma direção oposta. Ou seja, o efeito magnético produzido é nulo ou tem um valor pequeno.⁵⁷

Os átomos que possuem níveis de energia incompletos, em que os *spins* se encontram de forma desemparelhada, provocam um momento magnético remanescente (momento magnético líquido não nulo). Por outro lado, átomos com níveis de energia completos possuem *spins* de elétrons com direções opostas, sendo o momento magnético de *spin* total cancelado. O momento magnético total do átomo é, então, o vetor soma de todos os momentos eletrônicos.⁵⁸

Se um material é colocado em um campo magnético, os momentos atômicos individuais que nele ocorrem contribuem para a sua resposta geral, a indução magnética. Os momentos magnéticos dipolares de dentro do material tendem a se orientar de acordo com o campo externo. Sendo assim, a resposta magnética de todos os materiais é em função da estrutura atômica e da temperatura. Como forma de classificar a natureza magnética dos materiais, o parâmetro da susceptibilidade magnética é usado para definir o comportamento em: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.^{57; 58} Importante ressaltar que os materiais objetos deste estudo possuem um magnetismo ferromagnético e ferrimagnético.

Para melhor compreensão, o ferromagnetismo é exibido em materiais que possuem momentos magnéticos permanentes na ausência de um campo externo. Ele resulta, principalmente dos dipolos magnéticos atômicos, devido aos *spins* de elétrons não cancelados na sua estrutura eletrônica. A contribuição do momento magnético orbital é muito pequena, se comparada a do *spin*. Nos materiais ferromagnéticos, interações de emparelhamento fazem com que os momentos magnéticos de *spin* de átomos adjacentes se alinhem entre si. Essas regiões de alinhamento formam domínios magnéticos. Esse alinhamento persistente é responsável pela magnetização resultante nesses materiais. Contudo, a direção de alinhamento de cada domínio pode ser diferente. Quando um campo externo é aplicado, os domínios orientados em outros sentidos, alinham-se paralelamente ao campo, resultando em uma susceptibilidade magnética positiva e elevada.^{56; 59}

Os materiais ferrimagnéticos também exibem magnetização permanente e se caracterizam por possuírem dois tipos distintos de íons magnéticos na estrutura. Como existem íons diferentes, os momentos magnéticos não se cancelam completamente, pelas interações antiparalelas de emparelhamento de *spin*, resultando em uma magnetização líquida permanente nos materiais. A magnetita (Fe_3O_4) é um exemplo de material com esse

comportamento. Os íons de Fe^{3+} ocupam posições tetraédricas e octaédricas, e os momentos de *spin* se cancelam entre si. Os íons de Fe^{2+} ocupam posições octaédricas, e seu momento é responsável para a magnetização líquida.⁵⁷

Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, os domínios magnéticos estão separados por uma parede de domínio (Figura 8 (a)), por meio da qual a direção dos momentos magnéticos varia gradualmente (Figura 8 (b)).

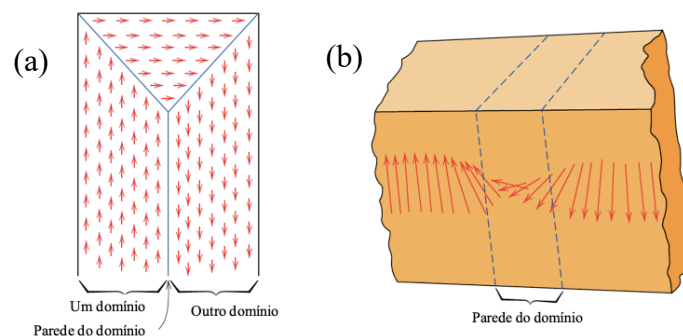


Figura 8 - Domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético (a) e variação gradual dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio (b). As setas representam os momentos magnéticos atômicos (adaptado de Callister⁵⁷).

Com a aplicação de um campo externo, obtém-se o aumento do tamanho dos domínios magnéticos, orientados no mesmo sentido do campo aplicado, e a diminuição no tamanho dos domínios magnéticos, orientados no sentido oposto a esse campo. Inicialmente, os momentos em cada domínio estão orientados de forma aleatória, não existindo nenhuma magnetização global no material. À medida que um campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis aos do campo, aumentam às custas daqueles orientados de forma desfavorável. Esse processo continua com o aumento do campo, até que todo o material se torne um único domínio. A magnetização de saturação é alcançada quando esse domínio gira e fica orientado com o campo (Figura 9 (a)).^{57; 59}

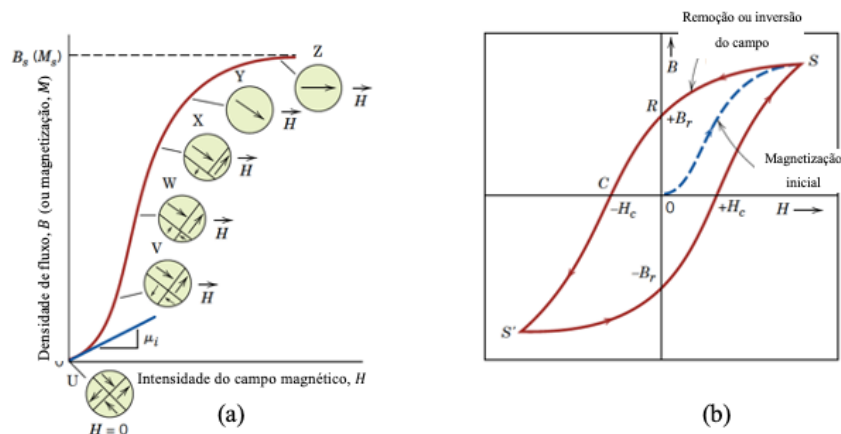


Figura 9 - Comportamento de densidade de fluxo vs intensidade do campo magnético, para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Configurações de domínio durante vários estágios de magnetizações (a) e ciclo de histerese completo (b) (adaptado de Callister⁵⁷).

À medida que o campo é reduzido pela reversão no sentido do campo, um efeito de histerese é produzido, em que a magnetização produzida se atrasa em relação ao campo externo, ou decresce a uma taxa menor. Em um campo magnético externo igual a zero, existe um campo residual, chamado de remanência, no qual o material permanece magnetizado na ausência de um campo externo. Uma explicação para esse comportamento é a resistência ao movimento das paredes de domínio, em resposta ao aumento do campo magnético no sentido oposto. Para reduzir a magnetização do material até o zero, um campo externo de magnitude negativa deve ser aplicado no sentido oposto àquela do campo original, que é chamado de campo coercitivo. Ao se continuar com esse campo aplicado em sentido oposto, a saturação é atingida no sentido inverso. Com uma segunda reversão do campo até a saturação inicial, completa o ciclo de histerese (Figura 9 (b)).^{57; 59}

2.3.1.1 Nanopartículas magnéticas

O comportamento magnético de um sólido pode variar conforme sua escala de tamanho. Um exemplo é a magnetita, que possui um estado ferrimagnético, exibindo magnetização permanente em temperatura ambiente. Porém, quando em escala nano, a magnetita apresenta um comportamento superparamagnético, e essas nanopartículas são chamadas de SPION (*superparamagnetic iron oxide nanoparticles*).⁶⁰

Nos materiais magnéticos em macroescala, sabe-se que existem estruturas de multidomínios, onde as regiões de magnetização uniforme estão separadas por paredes de domínios. Conforme o volume desse sistema começa a diminuir, o tamanho dos domínios e a largura das paredes de domínios também são reduzidos, modificando sua estrutura interna. Em materiais de dimensões muito pequenas, o número de domínios magnéticos pode diminuir até existir um único domínio (monodomínio), desde que o tamanho do material seja inferior a um diâmetro crítico. Abaixo de um diâmetro crítico, a energia necessária para produzir as paredes de domínios é maior que a redução na energia magnetoestática. Consequentemente, o sistema não se divide mais em pequenos domínios, permanecendo como uma estrutura de um único domínio magnético, ou monodomínio.^{60;}
^{61;} ⁶² A diminuição do tamanho do monodomínio faz com que o momento magnético se torne instável no eixo magnético preferencial, girado rapidamente em função de flutuações térmicas, e a magnetização líquida do material se anula, na ausência de um campo magnético externo. Nessa condição o seu comportamento é dito paramagnético. Com a ação de um campo magnético externo, os dipolos magnéticos no monodomínio magnético se movimentam de forma coerente para uma mesma direção de rotação da magnetização.

A resposta magnética é relativamente rápida, apresentando uma magnetização de saturação maior que de materiais paramagnéticos. Esse comportamento é denominado de superparamagnetismo, caracterizado por apresentar ausência de histerese magnética e valores de coercividade e remanência praticamente nulos.^{59;} ^{63;} ⁶⁴ Porém, a magnetização retorna a zero após a remoção do campo, como consequência de flutuações térmicas, pois os dipolos magnéticos da partícula como um todo estão livres para flutuar, enquanto os momentos atômicos individuais mantêm o seu estado relativo ordenado uns com os outros. Esse comportamento é similar aos dos materiais paramagnéticos, porém, ao invés de apresentar momentos individuais, é o momento coletivo das partículas presentes que é detectado.^{59;} ^{63;} ⁶⁴

A magnetita é um óxido de ferro misto, com fórmula molecular (Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), onde ambos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes na estrutura na razão 1:2. Ela possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, de geometria cúbica de face centrada. Pode ser convertida em maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em ambiente oxidativo, e, em ambiente redutivo, o efeito inverso é encontrado.⁶⁵ Salienta-se que a magnetita e, consequentemente, a mistura dela com a fase maghemita são objetos deste estudo.

2.3.1.2 Estabilização da superfície

A estabilização das nanopartículas de magnetita é crucial para obter colóides magnéticos estáveis. A atração magnética, a elevada razão entre a área superficial das nanopartículas, seu volume e as forças atrativas de van der Waals, favorecem energeticamente a aglomeração das nanopartículas. Assim, a estabilidade de uma suspensão coloidal magnética resulta do equilíbrio das forças presentes de atração e repulsão. A repulsão das nanopartículas ocorre por forças que agem de duas maneiras: por interações de repulsão de cargas da superfície (repulsão eletrostática) e por repulsão estérica.^{66; 67}

A estabilização eletrostática ocorre quando as cargas da superfície de duas partículas são capazes de evitar agregação pela repulsão entre suas duplas camadas elétricas. Já a estabilização estérica gera uma barreira que dificulta a aproximação de partículas. Diversos tipos de estabilizantes podem ser usados, tais como: iônicos, inorgânicos e poliméricos. A sílica, um tipo de revestimento inorgânico, tem sido explorada em diversas pesquisas, como um material de revestimento de partículas magnéticas, pois se consegue facilmente produzir partículas *core-shell*, o que auxilia para diminuir a formação de agregados, melhora a estabilidade química e torna o sistema menos tóxico. No caso de partículas de magnetita, esse revestimento estabiliza as partículas de duas maneiras diferentes: protegendo a interação dos dipolos magnéticos, pela rede de sílica criada; e pela repulsão coulombiana das cargas negativas na superfície da sílica.^{66; 68; 69}

A sílica também apresenta uma propriedade óptica interessante, sua transparência no espectro do visível, permitindo a incorporação de corantes fluorescentes à rede formada por ligações covalentes.^{38; 39} É importante ressaltar que o revestimento com sílica também pode atuar como um excelente espaçador de partículas, para proteger e afastar as moléculas fluorescentes conjugadas e localizadas na superfície da sílica dos núcleos magnéticos, evitando o efeito de *quenching* da foto-luminescência induzida pelos núcleos magnéticos. Nesta pesquisa, os revestimentos à base de sílica serão aplicados às partículas magnéticas, já que não apenas fornecem estabilidade coloidal, mas também ajudam na ligação química de corantes à superfície das nanopartículas.^{36; 70}

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ SAMETBAND, M. et al. Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1142-1144, 2007. ISSN 1359-7345. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B618966K> >.
- ² KRISH, R. P. et al. Improving Automated Latent Fingerprint Identification using Extended Minutia Types. **Information Fusion**, v. 50, 10/01 2018.
- ³ CHOI, M.-J. et al. An evaluation of nanostructured zinc oxide as a fluorescent powder for fingerprint detection. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 732-737, 2008.
- ⁴ ARSHAD, A. et al. Development of Latent Fingermarks on Various Surfaces Using ZnO-SiO₂ Nanopowder. **J Forensic Sci**, v. 60, n. 5, p. 1182-7, Sep 2015. ISSN 0022-1198.
- ⁵ HALLIKERI, V. R.; BAI, M.; VIJAY KUMAR, A. G. Nanotechnology - The future armour of forensics: A short review. **Journal of the Scientific Society**, v. 39, n. 1, 2012. ISSN 0974-5009. Disponível em: < https://journals.lww.com/jsoci/fulltext/2012/39010/nanotechnology__the_future_armour_of_forensics_a.4.aspx >.
- ⁶ LODHA, D. A.; PANDYA, A.; SHUKLA, R. Nanotechnology: An Applied and Robust Approach for Forensic Investigation. **Forensic Research & Criminology International Journal**, v. 2, p. 00044-00048, 01/26 2016.
- ⁷ AWASTHI, K. et al. **Friction Ridge Analysis: Applications of Nanoparticles for Latent Fingerprint Development**. 2023. ISBN 978-981-99-4028-8.

-
- ⁸ PANDYA, A.; SHUKLA, R. K. New perspective of nanotechnology: role in preventive forensic. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 8, n. 1, p. 57, 2018/09/28 2018. ISSN 2090-5939. Disponível em: < <https://doi.org/10.1186/s41935-018-0088-0> >.
- ⁹ INTERNATIONAL FINGERPRINT RESEARCH GROUP. Guidelines for the Assessment of Fingerprint Detection Techniques. Disponível em: < <https://ips-labs.unil.ch/ifrg/wp-content/uploads/2014/06/IFRG-Research-Guidelines-v1-Jan-2014.pdf> >.
- ¹⁰ JAIN, A. K.; FENG, J. Latent Fingerprint Matching. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, v. 33, n. 1, p. 88-100, 2011. ISSN 0162-8828.
- ¹¹ GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of Fingerprint Residue: A Qualitative and Quantitative Review. **Forensic Science International**, v. 223, n. 1-3, p. 10-24, 11/30/ 2012. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073812002666> >.
- ¹² MARIEB, E. N. **Human Anatomy & Physiology**. 5^a. San Francisco: Benjamin-Cummings, 2001.
- ¹³ CHAMPOD, C. et al. **Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions**. 1^a. Boca Raton: CRC Press, 2004. 304
- ¹⁴ MAYER, J. C. A. **Anatomical Copper-plates with Appropriate Explanations**. Berlim and Leipzig: 1786.
- ¹⁵ HOLDER JR, E. H.; ROBINSON, L. O.; LAUB, J. H. **The Fingerprint Sourcebook**. USA: U.S. Department of Justice, 2011. 422

-
- 16 WERTHEIM, K.; MACEO, A. The Critical Stage of Friction Ridge and Pattern Formation. **Journal of Forensic Identification**, v. 52, n. 1, p. 35-85, 2002.
- 17 FAULDS, H. On the Identification of Habitual Criminals by Finger-Prints. **Nature**, v. 50, p. 548, 10/04/online 1894. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/050548a0> >.
- 18 HENRY, E. R. **Classification and Uses of Fingerprints**. London: George Routledge and Sons, 1900. 112
- 19 HERSCHEL, W. J. Skin Furrows of the Hand. **Nature**, v. 23, p. 76, 11/25/online 1880. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/023076b0> >.
- 20 The Henry Classification System. Disponível em: < https://www.criminaljustice.ny.gov/ojis/history/fp_sys.htm#:~:text=Henry%27s%20classification%20system%20assigned%20a,of%208%2C%20and%20so%20on >.
- 21 JAIN, A. K.; CHEN, Y.; DEMIRKUS, M. Pores and Ridges: High-Resolution Fingerprint Matching Using Level 3 Features. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, v. 29, n. 1, p. 15-27, 2007. ISSN 0162-8828.
- 22 MALTONI, D. et al. **Handbook of Fingerprint Recognition**. 2^a. London: Springer, 2009. 494
- 23 DRUCE, J. F.; BRISTOW, L. C. Latent Mark Development and Analysis Within a Modern Policing Environment. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 5, p. 343-346, 2010/05/01 2010. ISSN 0142-2421. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/sia.3174> >.

-
- 24 LEE, H. C.; RAMOTOWSKI, R.; GAENSSLEN, R. E. **Advances in Fingerprint Technology**. 2ª. Boca Raton: CRC Press, 2001. 456
- 25 GREAT BRITAIN. **Manual of Fingerprint Development Techniques: A Guide to the Selection and Use of Processes for the Development of Latent Fingerprints**. 2ª. Reino Unido: Police Scientific Development Branch, 1998.
- 26 RAMOTOWSKI, R.; GAW, A. **Advances in Fingerprint Technology**. 3ª. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 9780429250224.
- 27 BECUE, A. et al. Use of stains to detect fingermarks. **Biotech Histochem**, v. 86, n. 3, p. 140-60, Jun 2011. ISSN 1052-0295.
- 28 HAZARIKA, P.; RUSSELL, D. Advances in Fingerprint Analysis. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 51, p. 3524-31, 04/10 2012.
- 29 ESWARAN, D. P.; PILLAY, K. Nanomaterials for Latent Fingerprint Detection- A Review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, 04/01 2021.
- 30 PRASAD, V. et al. Latent fingerprint development by using silver nanoparticles and silver nitrate—A comparative study. **Journal of Forensic Sciences**, v. 66, n. 3, p. 1065-1074, 2021/05/01 2021. ISSN 0022-1198. Disponível em: < <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14664> >.
- 31 _____. Role of Nanomaterials for Forensic Investigation and Latent Fingerprinting-A Review. **J Forensic Sci**, v. 65, n. 1, p. 26-36, Jan 2020. ISSN 0022-1198.

-
- 32 DILAG, J.; KOBUS, H.; ELLIS, A. V. Cadmium sulfide quantum dot/chitosan nanocomposites for latent fingerprint detection. **Forensic Science International**, v. 187, n. 1–3, p. 97-102, 5/30/ 2009. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073809001212> >.
- 33 WOOD, M. **A novel approach to latent fingerprint detection using aptamer-based reagents**. 2014. University of Technology, Sydney, Sydney, N.S.W.
- 34 THEAKER, B. J.; HUDSON KE FAU - ROWELL, F. J.; ROWELL, F. J. Doped hydrophobic silica nano- and micro-particles as novel agents for developing latent fingerprints. n. 1872-6283 (Electronic),
- 35 REIS, C. F. **Revelação de Impressões Digitais Latentes com Materiais Híbridos Magneto-Fluorescentes**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 36 DE OLIVEIRA, E. M. N. et al. Iron Oxide Nanoparticles Labeled with an Excited-State Intramolecular Proton Transfer Dye. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 20, p. 3176-3180, 2016. ISSN 1439-7641. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201600472> >.
- 37 MOTORINA, A. et al. Hybrid Silica-Polyelectrolyte Films as Pptical Sensing Materials for Tetracycline Antibiotics. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 200, p. 198-205, 2014/09/01/ 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514004249> >.
- 38 CARBONARO, C. M. et al. Photostability of Porous Silica - Rhodamine 6G Hybrid Samples. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 5, p. 1038-1043, 2006/07/01/ 2006. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493105002377> >.

-
- 39 VALVERDE, G. A. Photostability of Laser Dyes Incorporated in Formamide SiO₂ ORMOSILs. **Optical Materials**, v. 28, n. 10, p. 1209-1215, 2006/07/01/ 2006. ISSN 0925-3467. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705002843>>.
- 40 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a. New York: Springer, 2006. 954
- 41 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 1^a. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 381
- 42 CAMPO, L. F. **Síntese de Materiais Fotossensíveis Baseados em Corantes Fluorescentes como Meio Ativo para Dispositivos Ópticos**. 2003. Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 43 SINHA, H. K.; DOGRA, S. K. Ground and Excited State Prototropic Reactions in 2-(o-hydroxyphenyl)benzimidazole. **Chemical Physics**, v. 102, n. 3, p. 337-347, 1986/03/01/ 1986. ISSN 0301-0104. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010486800064>>.
- 44 KRASOVITSKII, B. M.; BOLOTIN, B. M. **Organic Luminescent Materials**. 1^a. New York: Wiley-VCH, 1988. 340 ISBN 0887-6258. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1002/pol.1989.140271114>>.
- 45 KUMAR, R. V. Synthetic Strategies Towards Benzoxazole Ring Systems: A Review. **Asian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1241-1260, 2004.
- 46 CUI, M.-C. et al. Novel 18 F-Labeled Benzoxazole Derivatives as Potential Positron Emission Tomography Probes for Imaging of Cerebral β -Amyloid

-
- Plaques in Alzheimer's Disease. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 55, n. 21, p. 9136-9145, 2012.
- 47 BARROS, H. L.; STEFANI, V. A New Methodology for the Visualization of Latent Fingermarks on the Sticky Side of Adhesive Tapes Using Novel Fluorescent Dyes. **Forensic Science International**, v. 263, p. 83-91, Jun 2016. ISSN 0379-0738.
- 48 ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. Excited-State Proton Transfer Reactions I. Fundamentals and Intermolecular Reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-20, 1993/10/15/ 1993. ISSN 1010-6030. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1010603093801575>>.
- 49 RÍOS, M. A.; RÍOS, M. C. Ab Initio Study of the Hydrogen Bond and Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 9, p. 1560-1567, 1998/02/01 1998. ISSN 1089-5639. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/jp971949j>>.
- 50 SEO, J.-W. et al. Tailoring the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Derivatives. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 11, p. 1706-1710, 2005.
- 51 RODEMBUSCH, F. S. et al. Excited State Intramolecular Proton Transfer in Amino 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole Derivatives: Effects of the Solvent and the Amino Group Position. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 728-734, 2007/10/01/ 2007. ISSN 0022-2313. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231306007599>>.

-
- 52 MCMORROW, D.; KASHA, M. Proton-Transfer Spectroscopy of 3-hydroxychromones. Extreme Sensitivity to Hydrogen-Bonding Perturbations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 15, p. 5133-5134, 1983/07/01 1983. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ja00353a047> >.
- 53 SINHA, H. K.; DOGRA, S. K. Absorptiometric and Fluorimetric Study of Solvent Dependence and Prototropism of 2-substituted Benzimidazole Derivatives. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 1, n. 10, p. 1465-1472, 1987. ISSN 0300-9580. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/P29870001465> >.
- 54 ROBERTS, E. L.; DEY, J.; WARNER, I. M. Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole in Cyclodextrins and Binary Solvent Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 29, p. 5296-5301, 1997/07/01 1997. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp971232w> >.
- 55 SARKER, N. et al. Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole in Micelles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 50, p. 17711-17714, 1995/12/01 1995. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/j100050a007> >.
- 56 COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1^a. New York: Cambridge University Press, 2010. 625
- 57 CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8^a. John Wiley and Sons, 2009.

-
- 58 POOLE JR., C. P.; OWENS, F. J. **Introducción a La Nanotecnología**. 1ª. Barcelona: Reverté, 2007. 407
- 59 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2ª. New Jersey: Wiley-IEEE, 2008. 568
- 60 CHENG, J. Z. **Superparamagnetic Iron (III) Oxide Nanoparticle Polymer (SPIONP): Fabrication and Properties**. 2012. University of York
- 61 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. 15-42, 2002.
- 62 KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836-2857, Jun 2008. ISSN 1533-4880 (Print) 1533-4880.
- 63 LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007. ISSN 1433-7851 (Print) 1433-7851.
- 64 FREY, N. A. et al. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532-2542, Sep 2009. ISSN 0306-0012.
- 65 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2ª. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 703

-
- 66 LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008/06/01 2008. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cr068445e> >.
- 67 GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate Functional Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362-1395, 2010. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200903053> >.
- 68 DENG, Y.-H. et al. Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles via Sol-Gel Approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 262, n. 1, p. 87-93, 2005/07/15/ 2005. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705002438> >.
- 69 WANG, P. et al. Silica Coated Fe₃O₄ Magnetic Nanospheres for High Removal of Organic Pollutants from Wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 280-288, 12/15/ 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716310142> >.
- 70 WANG, Y. et al. Controlled Synthesis and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂ Nanospheres Decorated Graphene. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1887-1894, 2016. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216319125> >.
- 71 HEIN, D. W.; ALHEIM, R. J.; LEAVITT, J. J. The Use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of 2-Aryl- and 2-Alkyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles

and Benzothiazoles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 2, p. 427-429, 1957/01/01 1957. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja01559a053> >.

72 REIS, C. F.; CAMPO, L. F. **Nanopartícula magnético-fluorescente, seu processo de obtenção, seu uso e um processo de revelação de impressões digitais**. INPI. Brasil. BR102020012164-2 2020.

73 OLIVEIRA, E. M. N. D. **Agentes de contraste nanoestruturados a base de óxido de ferro : síntese, caracterização e avaliação toxicológica**. 2018. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

74 LIU, G. et al. Synthesis and Applications of Fluorescent-Magnetic-Bifunctional Dansylated Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 18, p. 5959-5968, 2011/09/01 2011. ISSN 1573-4803. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5551-3> >.

75 VIEIRA, D. A. et al. Processamento e caracterização de núcleo de ferro puro obtido por metalurgia do pó para aplicação como captador em *energy harvesting*. **HOLOS**, v. 3, p. 74, 07/24 2015.

76 FERREIRA, C. R. **Obtenção de superfície super-hidrofóbica a partir de nanocompósitos de PS e EPS com nanopartículas de ZnO modificadas**. 2016. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

77 PASSETTI, R. et al. Determinação da coloração e a disposição de compra pelos consumidores da carne bovina. **Pubvet**, v. 10, p. 179-189, 01/20 2016.

78 LOEHNERT, S. About Statistical Analysis of Qualitative Survey Data. **International Journal of Quality, Statistics, and Reliability**, v. 2010, p. 849043,

2010/07/07 2010. ISSN 2314-8055. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1155/2010/849043>>.

- 79 ROSSONI, C. F. **Uma pesquisa experimental para avaliação da percepção dos gestores de MPE acerca do modelo de tomada de decisão multicritério T-ODA quanto à sua aplicabilidade.** 2011. Faculdade Campo Limpo Paulista
- 80 CANTOR, A. B. Sample-size calculations for Cohen's kappa. **Psychological Methods**, US, v. 1, n. 2, p. 150-153, 1996. ISSN 1939-1463(Electronic),1082-989X(Print).
- 81 FLEISS, J. Measuring Nominal Scale Agreement Among Many Raters. **Psychological Bulletin**, v. 76, p. 378, 11/01 1971.
- 82 LANDIS, J. R.; KOCH, G. G. The measurement of observer agreement for categorical data. **Biometrics**, v. 33, n. 1, p. 159-74, Mar 1977. ISSN 0006-341X (Print), 0006-341x.