

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

**Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



Tese de Doutorado

**CHALCONAS COMO MATERIAL DE PARTIDA PARA
PIRAZÓIS E COMPÓSITOS FLUORESCENTES:
REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

Bruno Nunes da Rosa

Pelotas, 2022

Bruno Nunes da Rosa

Chalconas como material de partida para pirazóis e compósitos fluorescentes:
reveladores de impressões digitais latentes

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

Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira

Coorientadora: Dr^a. Kristiane de Cássia Mariotti

Pelotas, 2022

Bruno Nunes da Rosa

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

R788c Rosa, Bruno Nunes da

Chalconas como material de partida para pirazóis e compósitos fluorescentes : reveladores de impressões digitais latentes / Bruno Nunes da Rosa ; Claudio Martin Pereira de Pereira, orientador ; Kristiane de Cássia Mariotti, coorientadora. — Pelotas, 2022.

100 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Chalcona. 2. Impressões digitais. 3. Lignina. 4. Corantes orgânicos. I. Pereira, Claudio Martin Pereira de, orient. II. Mariotti, Kristiane de Cássia, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Agradecimentos

Expresso a minha gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

À minha mãe Carmen da Rosa, meu irmão Guilherme da Rosa, por compartilhar diferentes momentos e estarem sempre comigo; incentivarem em todas as escolhas, além de aguentar os estresses do dia-a-dia.

Ao professor Claudio Pereira, pela orientação desde a iniciação científica e por sempre acreditar e me apoiar na pesquisa. Obrigado por todas orientações, conversas, cafés, cervejas e grande parceria e amizade durante todos esses anos. À Dra. Kristiane Mariotti, minha co-orientadora, por aceitar a parceria com o nosso laboratório, e por ter me recebido na Polícia Federal, juntamente com a Marina González. Pela orientação e ensinamentos nos experimentos de papiloscopia.

A minha parceira de trabalho e de vida Nathalia Lima por sempre me apoiar. Aos amigos de laboratório Tais Poletti, Lucas Berneira, e demais colegas pelas colaborações, troca de experiências, bom convívio, bons cafés e parceria nas junções. Ao professor Neftalí e seus alunos Guilherme e Bruno por sempre estarem dispostos a colaborar com nosso estudo e por contribuir com análises em seu laboratório. Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por colaborar para um ambiente de ensino multidisciplinar e empreendedor. Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT-Forense) por propiciar recursos e parceria efetiva na área de ciências forenses. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro que nos permite dar continuidade aos estudos e pesquisas.

Chalconas como material de partida para pirazóis e compósitos fluorescentes:
reveladores de impressões digitais latentes

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

Data da defesa: 13 de julho de 2022.

Banca examinadora:

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

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño. Doutor em Química pela Universidade
Federal de São Carlos (UFSCAR)

Prof. Dr^a. Aline Thaís Bruni. Doutora em Química pela Universidade Estadual de
Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker. Doutor em Química pela Vrije Universiteit
Amsterdam

RESUMO

DA ROSA, Bruno Nunes. **Chalconas como material de partida para pirazóis e compósitos fluorescentes: reveladores de impressões digitais latentes**. 2022. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

As impressões digitais são conhecidas como uma matriz importante para identificação humana em ciências forenses. Ao longo dos anos, a tecnologia na revelação e avaliação de impressões digitais latentes vêm se aprimorando. Em vista disso, foram preparadas chalconas fluorescentes por meio da condensação de Claisen-Schmidt. Esses compostos foram misturados separadamente com lignina da casca de arroz e dióxido de silício; óxido de zinco. Também foi elaborada uma série de pirazóis derivados das chalconas e tiossemicarbazida em micro-ondas. Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho; Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas; Espectroscopia de ressonância magnética nuclear; Espectroscopia por fluorescência de raios-X por dispersão de energia; Microscopia eletrônica de varredura. Os materiais preparados foram testados em impressões digitais depositadas em diferentes superfícies apresentando todos detalhes de crista papilar demonstrando impressões digitais identificáveis. O tiocarbamoilpirazol **2c** e os compósitos **5c**/SiO₂/ZnO e **5c**/lignina foram os compostos que obtiveram a qualidade de imagem sendo compostos promissores para revelação de impressões digitais. O desenvolvimento desses compostos fornece ferramentas importantes que podem ser utilizados em ciências forenses.

Palavras-chave: chalcona; lignina; corantes orgânicos; impressões digitais.

ABSTRACT

DA ROSA, Bruno Nunes. **Chalconas como material de partida para pirazóis e compósitos fluorescentes: reveladores de impressões digitais latentes**. 2022. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Fingerprints are known as an important matrix for human identification in forensic science. Over the years, the technology in developing and evaluating latent fingerprints has been improving. In view of this, fluorescent chalcones were prepared by means of Claisen-Schmidt condensation. These compounds were mixed separately with rice husk lignin and silicon dioxide; zinc oxide. A series of pyrazoles derived from chalcones and thiosemicarbazide were also prepared in microwaves. The products were characterized by Infrared Spectroscopy; Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry; Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy; Scanning Electron Microscopy. The prepared materials were tested on fingerprints deposited on different surfaces showing all papillary ridge details demonstrating identifiable fingerprints. Thiocarbamoylpyrazole **2c** and the composites **5c**/SiO₂/ZnO and **5c**/lignin were the compounds that obtained the image quality being promising compounds for fingerprint development. The obtaining of these composites provides important tools that can be used in forensic sciences

Keywords: chalcone; lignin; chemical dyes; fingerprint.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura química de corantes orgânicos.....	15
Figura 2. Representação das revelações desenvolvidas por (A) BARROS; STEFANI, 2019 e (B) ROSA et al., 2021.....	17
Figura 3. Estrutura química do DMAB e chalconas derivadas com diferentes cetonas.....	26
Figura 4. Impressões digitais latentes reveladas em diferentes superfícies utilizando ZnO/SiO ₂ nano pó. (a) rotulo colorido; (b) plástico brilhante; (c) vidro; (d) metal; (e) plástico (curvo); (f) plástico transparente; (g) calculadora; (h) notebook; (i) papelão.....	29
Figura 5. Impressão digital latente revelada utilizando sílica modificada com 50:1 (m/m) SiO ₂ /4-4-(clorometil)feniltriclorossilano.....	30
Figura 6. Impressões digitais reveladas com as nanopartículas luminescente em (a) plástico; (b) papel laminado; (c) copo de papel; (d) madeira.....	33

Lista de Esquemas

Esquema 1. Mecanismo da reação de Claisen-Schmidt para obtenção de chalconas.	18
Esquema 2. Síntese dos tiocarbamoilpirazóis 2a-h	20
Esquema 3. Síntese dos chalconas derivadas do dimetilaminobenzaldeído.....	22

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação para avaliação de impressões digitais reveladas	16
--	----

Listas de Abreviaturas

^{13}C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
^1H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
CG-EM	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas
DMAB	Dimetilaminobenzaldeído
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IDL	Impressão Digital Latente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Impressões digitais em local de crime	16
3.2. Corantes químicos e suas aplicabilidades	17
3.3. Pós reveladores de impressões digitais	19
3.4. Chalconas	22
3.5. Óxido de Zinco (ZnO)	24
3.6. Dióxido de Silício (SiO ₂)	26
3.7. Lignina	28
4. METODOLOGIA	29
4.1. Preparação dos tiocarbamoilpirazóis	29
4.2. Preparação dos compósitos de chalconas fluorescentes com SiO ₂ e ZnO	29
4.3. Preparação do compósito de chalcona 5c com lignina da casca de arroz	30
4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C	31
4.5. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)	31
4.6. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	31
4.7. Espectroscopia de Fluorescência	32
4.8. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.9. Difração de Raio-X (DRX)	32
4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.11. Deposição e revelação das impressões digitais	33

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
ARTIGO CIENTÍFICO 1	35
ARTIGO CIENTÍFICO 2.....	41
ARTIGO CIENTÍFICO 3.....	69
PATENTE 1.....	83
PATENTE 2.....	86
PATENTE 3.....	89
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
7. TRABALHOS CORRELATOS.....	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1. INTRODUÇÃO

O avanço em tecnologia forense cada vez mais auxilia na avaliação e identificação de vestígios nas cenas de crime. Tais vestígios podem fornecer conexão direta com criminosos. Nesse sentido, as impressões digitais são conhecidas como uma matriz importante para identificação humana em ciências forenses (PRABAKARAN; PILLAY, 2021). Isso ocorre devido a singularidade e a imutabilidade de cada impressão digital presentes em cada indivíduo. O processo de identificação envolve a correspondência das cristas papilares de um sujeito, com as localizadas em um local de crime. Porém, essas impressões digitais, quando encontradas na forma latente, ou seja, não visíveis a olho nu, faz-se necessário que seja utilizada uma metodologia de identificação (JACKSON et al., 2017). Dentre as técnicas encontradas, a mais comumente utilizada é a do empoamento, onde partículas finas de um pó são aplicadas por pincéis de papiloscopia, de modo que, as impressões digitais, até então latentes, se tornem visíveis para posterior avaliação.

Ao longo dos anos, a tecnologia na revelação e avaliação de impressões digitais latentes (IDL) vêm se aprimorando (HUYNH; HALÁMEK, 2016). A partir disso, cada vez mais são estudados materiais e compostos que tenham essa aplicabilidade. Como por exemplo, a utilização de compósitos, que são materiais compostos por duas ou mais fases de diferentes propriedades químicas e físicas (DING et al. 2021). Em vista disso, as chalconas são compostos α,β -insaturados que podem ser obtidos por condensação aldólica de Claisen-Schmidt (BALSAN et al., 2020). Além disso, as chalconas são precursores para o preparo de pirazóis. Compostos heterocíclicos de cinco membros com nitrogênio ocupando a posição 1 e 2 (PIZZUTI et al., 2009). Esses compostos são estáveis e podem apresentar diferentes propriedades de acordo com os substituintes (BERNEIRA et al., 2021). Da mesma forma as chalconas constituem estruturas termicamente estáveis.

Também, dependendo dos reagentes utilizados, é possível que as chalconas sejam compostos fluorescentes devido a emissão de fótons, propriedade essa que é de grande importância na identificação de impressões digitais por proporcionar melhor contraste e em diferentes superfícies (ROSA et al., 2021). Além disso, óxidos metálicos apresentam diferentes aplicações como

nanosensores, remediação ambiental, materiais eletrônicos, agentes fluorescentes, corantes e como pó para revelação de impressões digitais. Em especial, o óxido de zinco (ZnO) é utilizado como revelador devido às suas propriedades adesivas e interação com lipídios e proteínas. Enquanto o dióxido de silício (SiO₂) também tem grande atração devido suas aplicações na farmacologia, biomoléculas, catálise, pigmentação e revelação de IDL (ARSHAD et al., 2015).

Em particular, o tema de pesquisa para reveladores de impressões digitais é uma área que, na América Latina, ainda é emergente, pois os reagentes mais utilizados são cotados em dólares ou euros, o que dificulta a aquisição. Em muitos locais do Brasil, a polícia local tem importar desses materiais, o que pode dificultar o desfecho de investigações criminais. Nesse sentido, a presente tese tem como objetivo apresentar o desenvolvimento de novos materiais reveladores de impressões digitais latentes projetados a partir de chalconas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver compósitos fluorescentes e pirazóis a partir de chalconas a fim de atingir compostos com propriedades e aplicações como corantes químicos para revelação de impressões digitais.

2.2. Objetivos Específicos

- Otimizar a síntese de chalconas via micro-ondas;
- Otimizar a síntese pirazóis a partir de chalconas via micro-ondas;
- Otimizar a síntese chalconas a partir do 4-dimetilaminobenzaldeído via micro-ondas;
- Preparar compósitos de chalconas fluorescente com SiO₂, ZnO e lignina;
- Entender o potencial dos materiais preparados na área de corantes químicos, em especial na área de reveladores de impressões digitais;
- Promover produtos de cunho inovador e tecnológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Impressões digitais em local de crime

A investigação da cena do crime começa em busca da resposta inicial, documentação da cena do crime, reconhecimento das provas físicas, preservação e exame das provas recuperadas, análise e, finalmente, reconstrução da cena do crime (FISH, 2013). A localização de uma evidência é um passo essencial nas investigações da cena do crime. As provas relevantes não reconhecidas na cena do crime são irremediavelmente perdidas. Além disso, o manuseio vigoroso ou a preservação imprópria das provas forenses pode reduzir criticamente seu valor legal. A localização de provas físicas no local do crime é um desafio, uma vez que as provas mais valiosas geralmente não estão obviamente visíveis (SINGH; RAJ, 2021).

O valor das provas vestigiais nas investigações criminais foi mencionado pela primeira vez por Edmund Locard em 1910. Ele foi o pioneiro em ciência forense e criminologia e o fundador do primeiro laboratório criminal localizado em Lyon, França. Locard fez a hipótese de que haveria uma troca com contato entre dois objetos. De acordo com a teoria de Locard, todos que chegarem a uma cena trarão objetos e os deixarão na cena e sempre que saírem, ele levará outro objeto com ele. Portanto, quem passa por um local de crime deixa para trás vestígios e levam consigo materiais minúsculos do local (THORNTON, 1977).

Nesse sentido, as impressões digitais são o tipo mais comum de evidência procurada em uma cena de crime. Os detalhes do cume e as minúcias, localizados nas mãos ou nos pés de uma pessoa, produzem características individuais (KENT, 2013). Após a revelação das impressões digitais, elas devem ser documentadas. As impressões digitais reveladas com pó podem ser levantadas e colocadas em cartões de proteção para preservação. O ideal é que qualquer impressão digital revelada seja fotografada antes de tentar levantá-la. Isto ocorre porque as impressões reveladas não têm garantia de serem levantadas. Elas podem levantar parcialmente ou não levantar, e o processo de levantamento, se não for bem sucedido, pode destruir a impressão. Há outros modos de revelação em que o levantamento não é uma opção, e a documentação deve estar na forma de fotografia (WÜLLENWEBER; GILES 2021).

Cabe salientar que existe diferença entre vestígios, indícios e evidências. Os vestígios tratam-se de rastros não analisados deixados pelo investigado, são marcas, sinais deixados na cena pericial. Evidências são os vestígios com o nexus de causalidade estabelecidos, isto é, trata-se de um vestígio suportado por um vestígio ativo concreto (incontestável) ou por vários vestígios ativos, por uma materialidade relacional entre a suspeita e o ato. É imprescindível que estes vestígios ativos precisem evidenciar, isto é, deixar evidente que os dados coletados realizam ligação direta e incontestável com o ato investigado. Nesse caso tem-se a certeza que os dados coletados provam evidentemente que o ato aconteceu (RAMIREZ; PARISH-FISHER, 2019). Já, indícios, conforme o Código de Processo Penal Brasileiro, em seu artigo 239, indício é a evidência provada, isto é, aquela suspeita eivada de vestígios, que foram materializados por vários vestígios ativos e que se tornaram evidências, após uma minuciosa e fundamentada análise técnico-científica resultou na devida comprovação da tese. Por fim o que era suspeita tornou-se prova cabal, concreta, definitiva do fato investigado, portanto tornou-se um indício.

A partir disso, as impressões digitais encontradas serão comparadas com impressões digitais conhecidas dos suspeitos com as fotografias de qualidade de exame das impressões reveladas. Estes tipos de fotografias são capturados através de macrofotografia ou fotografia de grande plano. São imagens em tamanho 1:1 ou em tamanho real. Esta forma de documentação fotográfica é diferente da fotografia geral e requer equipamentos e procedimentos específicos para a captura de imagens (HEFETZ et al., 2016).

3.2. Corantes químicos e suas aplicabilidades

Os corantes e pigmentos podem ser classificados segundo diversos aspectos, como classe química, aplicação e origem. Dentre esses, os corantes orgânicos são largamente empregados em tintas e vernizes utilizados nas indústrias automotivas e de construção civil, em tintas gráficas, em cosméticos (MUTHU, 2018). Esses compostos também são aplicáveis em polímeros destinados a produção de brinquedos, equipamentos eletrônicos, materiais de escritório, peças e componentes de veículos, aviões, barcos, entre outros (LALEVÉE; FOUASSIER, 2015). Tais moléculas são capazes de fornecer cor

devido a absorção de radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível, devido a excitação eletrônica de um elétron mover-se para um nível de energia eletrônica mais alto. Isso ocorre devido a presença de grupos cromóforos, os quais são representados por ligações covalentes insaturadas, como por exemplo: $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=N$, entre outros. Assim, um grupo cromóforo pode ou não conferir cor a um composto, dependendo se ele absorver ou não radiação na região do visível ou ultravioleta (GURSES et al., 2016).

Nesse sentido, de acordo com o objetivo da tese, pode ser citada a aplicação de corantes na revelação de impressões digitais latentes (IDL). As impressões digitais são amplamente utilizadas na resolução de crimes devido aos padrões característicos nas superfícies palmares das mãos e dos pés (BAXTER, 2015). Em especial, são comumente encontradas, em diferentes superfícies, as digitais das pontas dos dedos, as quais vão diferenciar um ser humano de outro, uma vez que, duas pessoas não têm exatamente as mesmas digitais apresentando diferentes características e minúcias (FIGINI, 2012). O que, no âmbito das ciências forenses, acaba se tornando uma importante ferramenta de identificação humana, bem como, contribuindo para investigações forenses (CABALLERO, 2012). Em especial IDL dificilmente serão depositadas de forma intencional por um indivíduo, mas sim como uma consequência de secreções naturais da pele, que são substâncias de origem bioquímica e de outros agentes aderentes, podendo variar de acordo com o indivíduo (CADD et al., 2015). Então para que seja possível uma revelação, faz-se necessário que algum composto seja capaz de reagir quimicamente ou fisicamente com um ou mais componentes presentes na IDL, de modo que torne visíveis as impressões digitais para avaliação (MARTINIS, 2015). A partir disso, são destacados alguns corantes orgânicos, os quais já são utilizados para revelação de IDL, como óleo vermelho, violeta genciana, sudão preto, rodamina, ardrex, amarelo básico 40 (FRIESEN, 2015) que estão com suas estruturas representadas na **Figura 1**.

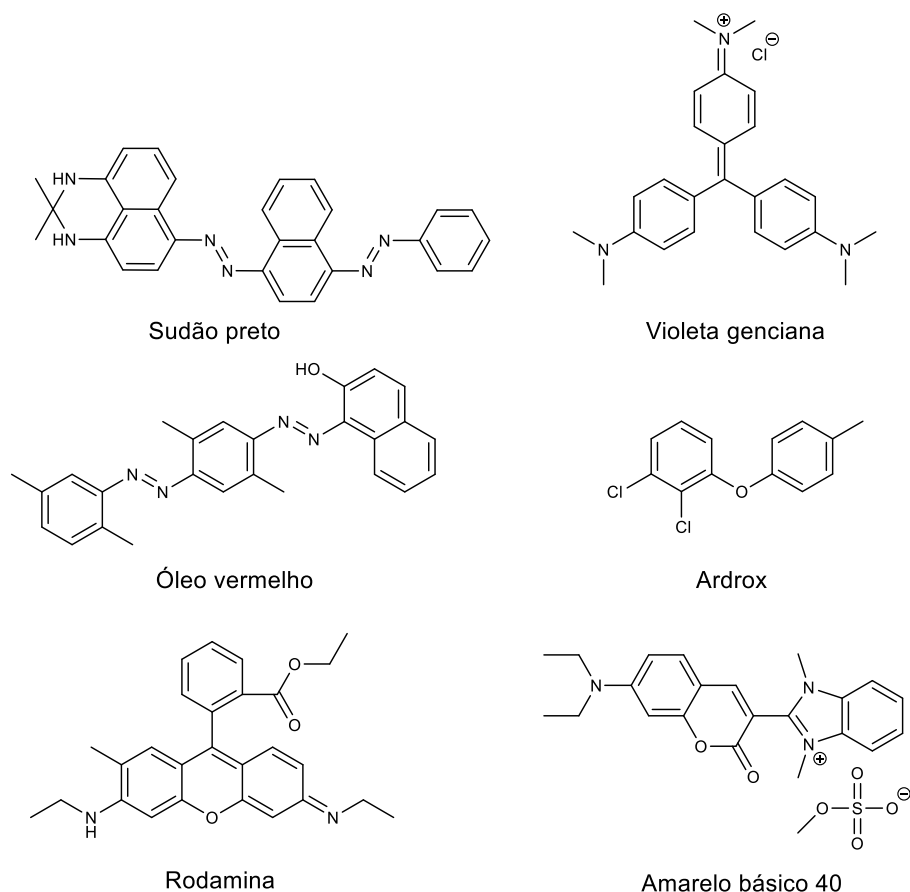


Figura 1 – Estrutura química de corantes orgânicos.

Nessa perspectiva, compostos orgânicos demonstram ser promissores corantes e com aplicabilidade já relatada para revelação de impressões digitais.

3.3. Pós reveladores de impressões digitais

A utilização de pós é uma das técnicas mais antigas e consagrada descrita para revelação de impressões digitais latentes (IDL). O mecanismo pelo qual ocorre a formação das imagens, se dá devido a adesão das partículas do pó aos sulcos deixados pelas marcas dos dedos (VELHO; GEISER; ESPINDULA, 2017). A partir disso, é conveniente que quanto menor a quantidade de constituintes presentes na impressão deixada, ou seja, uma concentração mediana dos compostos presentes e sem contaminantes (sangue, alta concentração de conteúdo sebáceo, presença de outros possíveis pós), melhor será a qualidade de visualização das marcas. De forma geral, os fatores que influenciam na melhor adesão dos pós às IDL são: a morfologia das partículas; a constituição química da superfície das partículas; a carga eletrostática das partículas; a afinidade com lipídeos ou líquidos e a baixa adesão com os

substratos (GIROD et al., 2016; POLETTI et al., 2021). O efeito interativo da partícula de um pó com uma IDL está baseado na combinação de todos esses fatores, dessa forma, quanto ao formato da partícula, é sugerido que morfologia em flocos são mais sensíveis do que pós granulares devido conferir maior área de superfície, portanto, melhor contato com a marca do dedo. Além disso, no que diz respeito à química, sabe-se que a adesão das partículas ocorre devido forças intermoleculares, mais especificamente as forças de Van der Waals. Dessa forma, a alteração das superfícies das partículas é interessante pois tem efeito direto ao meio ao qual irá aderir. Dentre essas partículas os metais vêm desempenhando papel de eficácia para tal função (BLEAY et al., 2018).

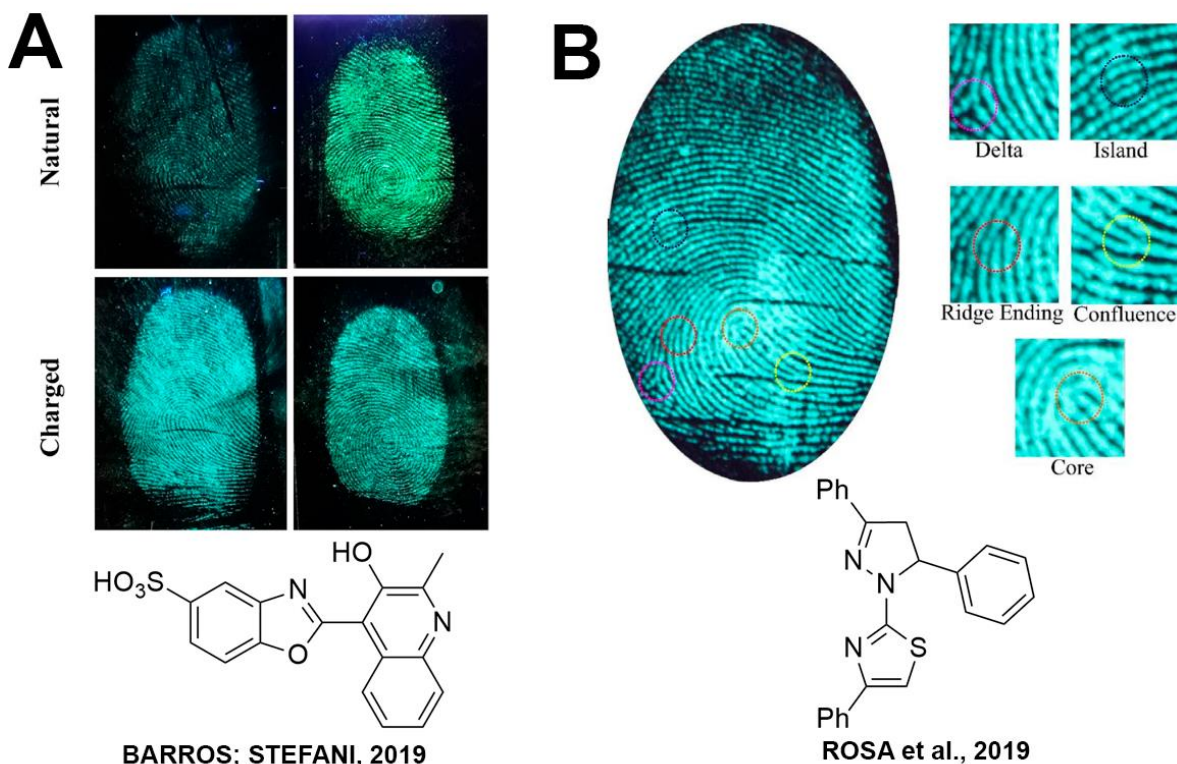
Para avaliação de uma revelação de IDL é possível se guiar pela **Tabela 1** como sugerido por Sears e colaboradores (SEARS et al., 2012). Onde de acordo com o nível de qualidade da revelação, ou seja, quanto mais linhas das papilas dérmicas o revelador tiver capacidade de apresentar imagem, maior será o grau de detalhamento da impressão digital, tornando-a identificável.

Tabela 1. Classificação para avaliação de impressões digitais reveladas.

Avaliação	Nível de detalhes
0	Sem evidência de impressão digital
1	Revelação ruim; evidência de interação, mas sem detalhes da crista papilar
2	Revelação limitada; cerca de 1/3 dos detalhes da crista papilar estão presentes, mas provavelmente não podem ser usados para fins de identificação
3	Revelação boa; entre 1/3 e 2/3 dos detalhes da crista papilar; impressão digital identificável
4	Revelação muito boa; todos detalhes de crista papilar; impressão digital identificável

Seguindo a linha de compostos orgânicos testados como corantes e pós reveladores de IDL, algumas substâncias vêm sendo utilizadas para tal função. Como descrito por Barros & Stefani, corantes a base de benzazol apresentaram emissão de fluorescência na região azul-esverdeada, e um nítido contraste com os resíduos da impressão digital quando expostos a comprimento de onda da luz

UV (365 nm), produzindo detalhes distintos de crista em todas as superfícies examinadas (BARROS; STEFANI, 2019; BARROS; STEFANI, 2021). Em outro trabalho, Rosa e colaboradores demonstram a síntese e aplicação de feniltiazóis na forma de pó como reveladores de IDL, também apresentando fluorescência (ROSA et al., 2021). As imagens das impressões digitais e a estrutura das respectivas moléculas poder ser visualizadas na **Figura 2**.



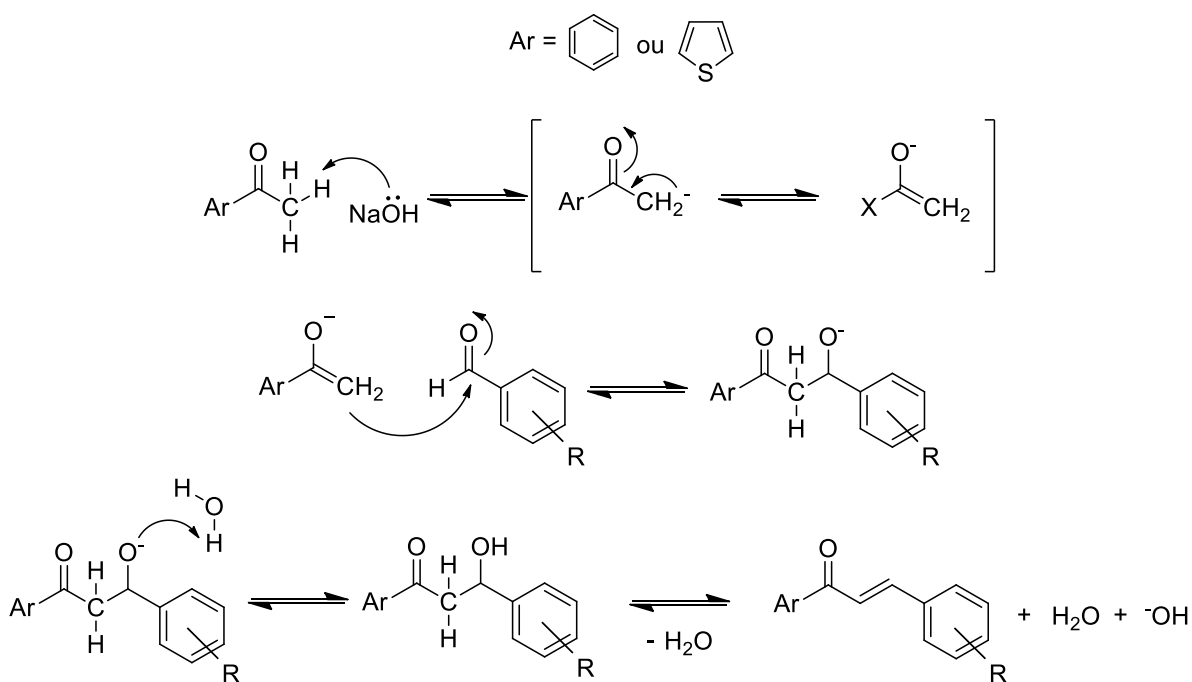
Fonte: Adaptado de BARROS; STEFANI, 2019 e ROSA et al., 2021

Figura 2 – Representação das revelações desenvolvidas por **(A)** BARROS; STEFANI, 2019 e **(B)** ROSA et al., 2021.

A partir da revelação das IDL apresentada nos dois trabalhos, é possível destacar que ambas moléculas apresentaram coloração semelhante com a utilização de luz ultravioleta (UV). Isso ocorre devido a presença de ligações semelhantes como C=C, C=N. Além disso, em ambos as impressões digitais apresentaram alta qualidade de imagem alcançando a escala 4 da **Tabela 1**, com todos detalhes de crista papilar.

3.4. Chalconas

Chalconas são substâncias α , β -insaturadas que podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas. Elas podem ser encontradas em algumas flores (SIMÕES et al., 2007). A essas substâncias são relatadas algumas aplicações como antioxidante (POLO et al., 2019), antitumoral (PINTO et al., 2019), anti-inflamatório (RASHID et al., 2019). Um dos métodos mais utilizados para obtenção desses compostos α , β -insaturados é a condensação aldólica de Claisen-Schmidt, que se dá por meio da reação de uma cetona com um aldeído, catalisada por uma base, que após um tempo reacional é neutralizado com um ácido (RITTER et al., 2015). Como evidenciado no **Esquema 1**, onde é possível observar o mecanismo da reação de condensação aldólica para síntese de chalconas de forma genérica.



Esquema 1 – Mecanismo da reação de Claisen-Schmidt para obtenção de chalconas.

No mecanismo, “Ar” é a porção aromática das cetonas e o R representa os diferentes substituintes dos aldeídos. Inicialmente, o par de elétrons do oxigênio da base captura um hidrogênio ácido da cetona, formando um carbânion. Há então, tautomerismo entre a forma cetônica e enólica do composto, o que torna o carbono um excelente nucleófilo. Este nucleófilo ataca

o centro eletrofílico do aldeído aromático, a carbonila, ocorrendo a adição, formando um intermediário alcóxido tetraédrico, com o deslocamento dos elétrons para o oxigênio. Este intermediário é protonado, e em condições básicas, a saída de H₂O é espontânea e ocorre a formação do produto.

A partir disso, o aldeído e a cetona utilizados para obtenção de chalconas podem ser variados de acordo com necessidade e intenção de aplicação. Um aldeído que vem sendo investigado para detecção de impressões digitais é o 4-dimetilaminobenzaldeído (DMAB), o qual já é utilizado em estudos de histoquímica para visualizar amino ácidos e outras amins devido apresentar coloração e fotoluminescência (FRITZ; VAN BRONSWIJK; LEWIS, 2015). Chalconas derivadas dele também podem apresentar tais características. A **Figura 3** apresenta a estrutura do DMAB e o produto dele utilizando cetonas como: acetofenona, 2-hidroxiacetofenona e 2-acetiltiofeno respectivamente.

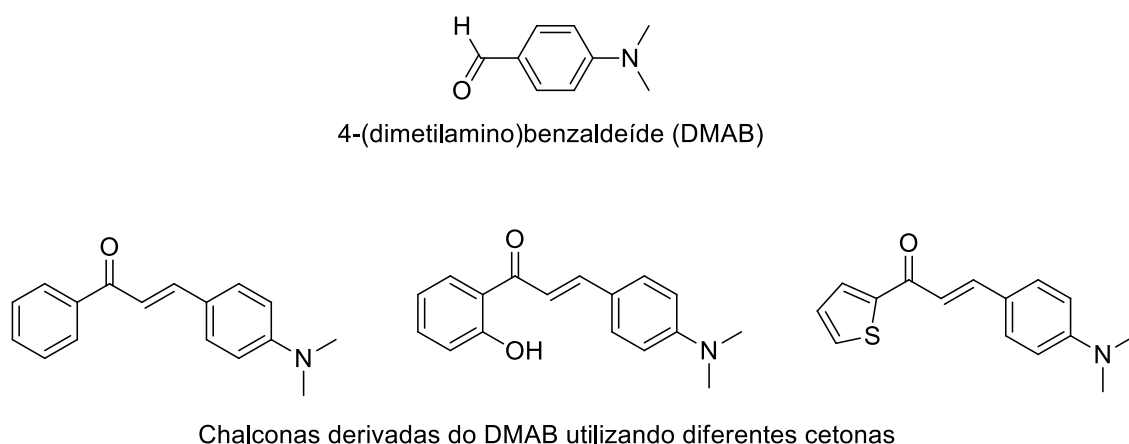


Figura 3 – Estrutura química do DMAB e chalconas derivadas com diferentes cetonas.

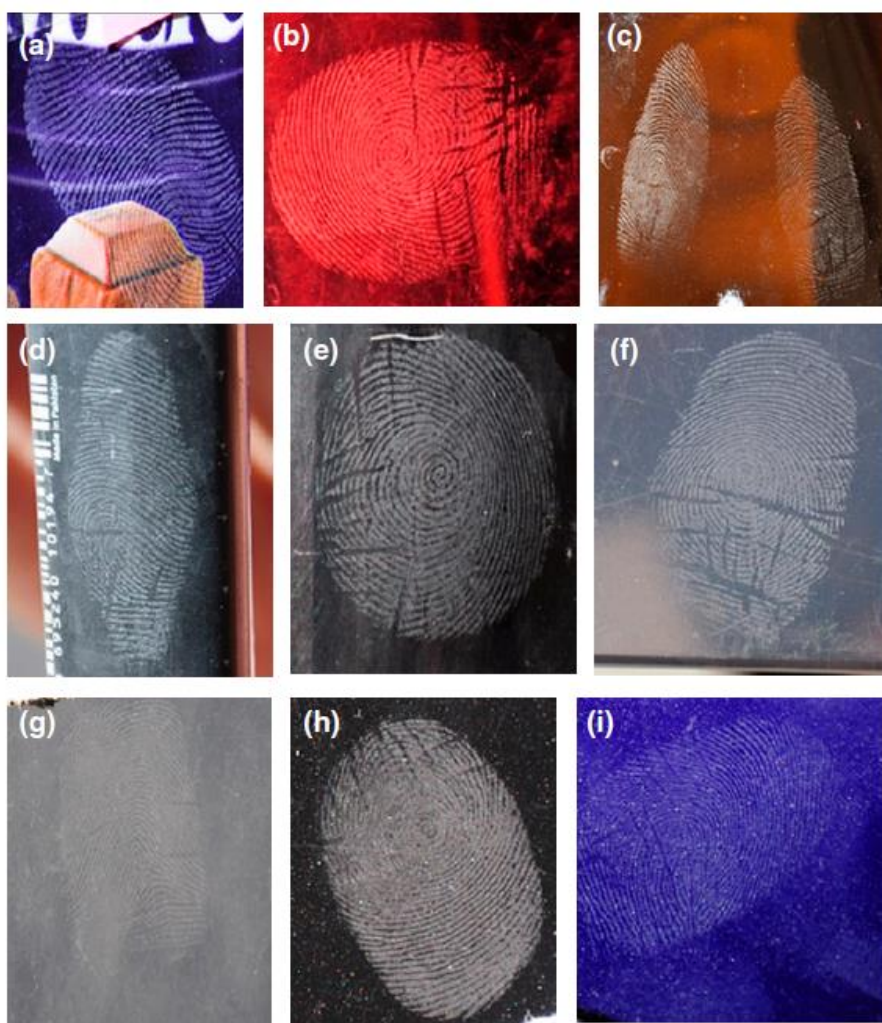
Ademais, o DMAB demonstrou-se eficiente para coloração de impressões digitais reveladas com vaporização de cianoacrilato. Onde a revelação geralmente é branca e em alguns casos a coloração com algum agente auxilia na visualização (TAKATSU; SHIMODA; TERANISHI, 2012). Também, o DMAB pode ser utilizado em solução de acetato de etila para revelação de impressões digitais em papel. Os papeis com as digitais devem se submersos na solução e posteriormente postos sob alta temperatura, assim com uma fonte de luz a 490

nm é possível visualizar as impressões digitais com intensa luminescência (FRITZ; BRONSWIJK; LEWIS, 2013).

3.5. Óxido de Zinco (ZnO)

A utilização de óxidos metálicos demonstra, historicamente, que possui aplicação na revelação de impressões digitais podendo fornecer informações do caráter do resíduo. Em especial pó de óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizado desde o século 18 (LEE & GAENSSLEN, 2001), principalmente como um pigmento branco. Isto também tem sido usado como base para pigmentos coloridos, como por exemplo, com bismuto ou óxido de cobalto (CHOI et al., 2008). O ZnO é também um semicondutor de banda larga e onde suas partículas normalmente exibem fotoluminescência na presença de emissão ultravioleta (UV) (KOKAB et al., 2021). Uma ampla faixa de emissão na região visível do espectro também pode ser observada, isso se deve a presença de defeitos intrínsecos ou extrínsecos nos materiais (MA et al., 2022). Os materiais em forma pó são comumente utilizados em locais de crime para detecção forense de impressões digitais. Dessa forma, a pulverização convencional da técnica com pós envolve aderência preferencial aos resíduos de impressões digitais para fornecer contraste entre a matriz de impressão digital e a superfície de fundo (CHAMPOD et al., 2004). O ZnO também tem sido aplicado na forma de reagentes de pequenas partículas brancas para detecção de impressões digitais (CUCÈ et al., 2004). Essa técnica pode ser considerada como um método de pulverização úmida, onde marcas latentes são visualizadas usando uma suspensão de partículas finas em solução. A técnica é eficaz para a detecção de marcas de dedos latentes em superfícies molhadas não porosas. Em cada uma dessas aplicações, as marcas de dedos tratadas são visualizadas usando o contraste de cor entre o branco pó e a superfície de fundo. Além disso, o uso desse óxido metálico, também já demonstrou melhora nas propriedades de luminescência por dopagem com íons de lítio para obtenção de imagens de impressões digitais. As partículas de ZnO apresentam propriedades química e físicas que proporcionam boa atividade de ligação para interação com aminoácidos, lipídios e proteínas presentes nos resíduos de uma marca de dedo deixadas em um substrato à temperatura ambiente. O seu uso se dá

principalmente em marcas deixadas em superfícies não porosas. Arshad e colaboradores (ARSHAD et al., 2015) experimentou o novo tipo de nano pó de óxido metálico contendo ZnO e dióxido de silício (SiO₂) para aprimoramento da detecção de impressões digitais com a técnica de pulverização de pó e reagente de partículas pequenas, como apresentado na **Figura 4**.



Fonte: Adaptado de Arshad et al., 2015.

Figura 4 – Impressões digitais latentes reveladas em diferentes superfícies utilizando ZnO/SiO₂ nano pó. **(a)** rotulo colorido; **(b)** plástico brilhante; **(c)** vidro; **(d)** metal; **(e)** plástico (curvo); **(f)** plástico transparente; **(g)** calculadora; **(h)** notebook; **(i)** papelão.

Este nano pó foi implementado para pesquisa de detecção de impressões digitais em materiais não porosos, substratos semiporosos e substratos secos e úmidos. O material metálico também obteve excelentes imagens de impressões digitais em substratos não porosos com coloração de fundo muito baixa e

resultou em boas informações de crista papilar. O óxido metálico ZnO/SiO₂ apresentou vantagens distintas em relação à não toxicidade, baixo custo, resultados superiores na detecção de impressões digitais latentes e otimizações visuais para detecção de impressões digitais quando comparados aos pós brancos encontrados.

3.6. Dióxido de Silício (SiO₂)

O dióxido de silício (SiO₂) também tem grande atração devido suas aplicações na farmácia, biomoléculas, catálise, pigmentação e na revelação de impressões digitais (ARSHAD et al., 2015). A partir disso Huang e colaboradores (HUANG et al., 2015). Verificaram que 4-(clorometil)feniltriclorossilano pode ser usado para modificar nanopartículas de SiO₂ para a detecção de impressões digitais envelhecidas em substratos de vidro. As nanopartículas de sílica foram preparadas usando diferentes razões de massa de sílica e 4-(clorometil)feniltriclorossilano e com isso, a melhor detecção de impressão digital latente foi alcançada com uma proporção (50:1) SiO₂:4-(clorometil)feniltriclorossilano como ilustrado na **Figura 5**.

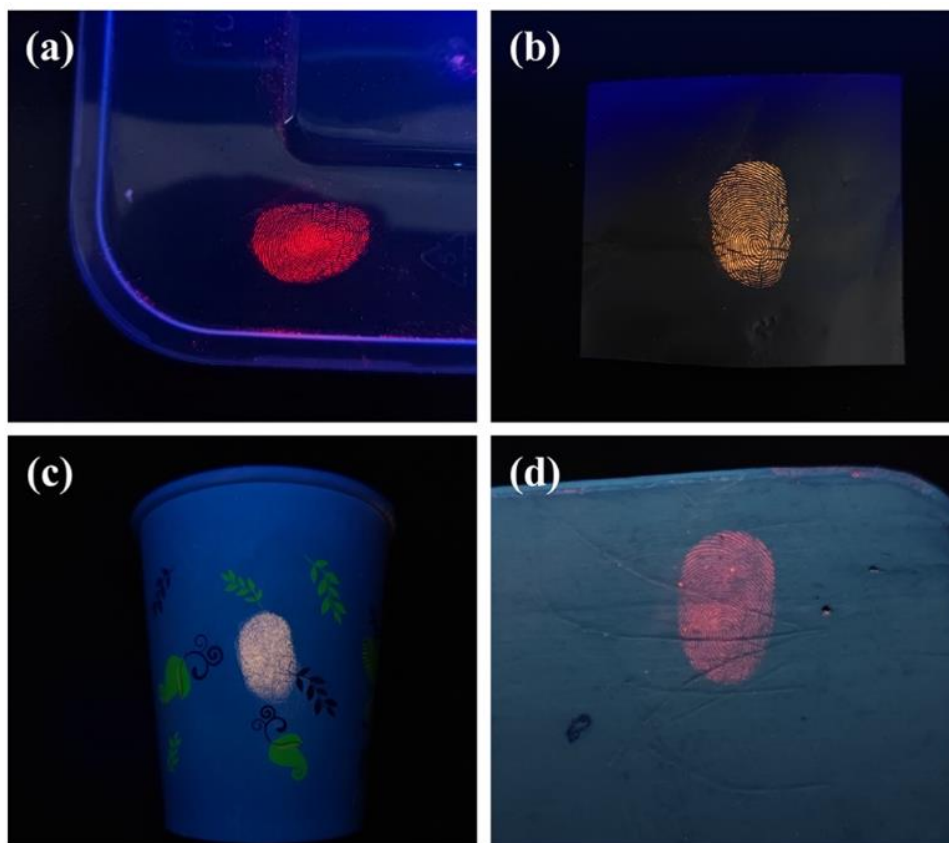


Fonte: Adaptado de Huang et al., 2015.

Figura 5 – Impressão digital latente revelada utilizando sílica modificada com 50:1 (m/m) SiO₂/4-4-(clorometil)feniltriclorossilano.

Além disso, a presença de SiO₂ também é destacada na formulação de outros matérias que veem sendo desenvolvidos pela comunidade científica. Como destacado por Li e colaboradores (LI et al., 2022) o desenvolvimento de um nano material luminescente baseado em nano partículas de conversão

ascendente com núcleos revestidos por SiO_2 amorfo. Esses compostos foram complexados com lantanídeos na superfície de sílica com a finalidade de obter a luminescência. Com isso, essas substâncias foram amplamente utilizadas para revelação de impressões digitais, como demonstrado na **Figura 6**.



Fonte: Adaptado de LI et al., 2022

Figura 6 – Impressões digitais reveladas com as nanopartículas luminescente em **(a)** plástico; **(b)** papel laminado; **(c)** copo de papel; **(d)** madeira.

O uso de SiO_2 também é descrito por outros autores associado com diferentes metais. Como descrito Saif e colaboradores o desenvolvimento de uma nano pó complementado por $\text{Eu}^{+3}:\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$. Devido a presença de um elemento dos lantanídeos, esse composto demonstrou efetiva luminescência e aplicação na forma de pó para revelação de IDL (SAIF et al., 2015). Enquanto que, em outro trabalho, Komahal e colaboradores (KOMAHAL et al., 2018), apresentaram o SiO_2 associado a $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$. Da mesma forma esse outro pó

também apresentou qualidade de revelação de IDL e alta fluorescência devido a complexação com lantanídeo.

3.7. Lignina

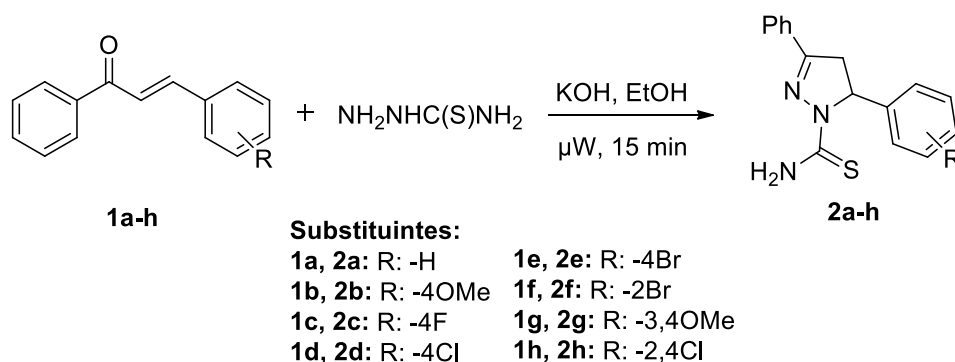
Na natureza, o polímero de lignina forma geralmente ligações de éter ou éster com hemicelulose que também está associada à celulose. Por conseguinte, estes polímeros naturais constroem um polímero lignocelulósico complicado e valioso (PARK et al., 2022). Entre estes precursores naturais, a casca de arroz é de particular importância devido à presença de sílica (SiO_2), tornando-a um material composto orgânico-inorgânico natural. A casca de arroz contém tipicamente celulose (35-40 %), hemicelulose (15-20 %), lignina (20-25 %) e sílica (15-28 %) (HUANG et al., 2019). Dessa forma, a lignina pode ser extraída da casca de arroz e irá apresentar características específicas (ROSA et al., 2016). O que faz com que a lignina tenha uma estrutura complicada de reticulação e contém vários grupos funcionais dentro da molécula, incluindo grupos alifáticos hidroxil, fenólicos hidroxil, e metoxil (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018). Estes grupos funcionais afetam a reatividade e as propriedades químicas da lignina, especialmente os grupos hidroxil e a estrutura aromática são os grupos funcionais mais críticos na determinação das características dos polímeros (SUN et al., 2022).

Devido à presença de sílica na casca de arroz lignina, esta já foi utilizada para sintetizar nanopartículas de sílica, que juntamente com um pigmento de curcumina mostraram fluorescência e eficácia para o desenvolvimento de marcas de dedos latentes (RAJAN et al., 2020). Os componentes estruturais da lignina tornam-na um recurso atrativo para produtos de valor acrescentado, incluindo fibras de carbono, resinas, polímeros, e produtos químicos. Os recursos de biomassa podem ser amplamente categorizados como madeiras duras, resinosas e plantas herbáceas, cada um fornecendo um recurso único (CAO et al., 2018).

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação dos tiocarbamoilpirazóis

Num frasco redondo de 50 mL, chalcona **1a-h** (2,0 mmol) e tiosemicarbazida (2,0 mmol) foram misturados com etanol (10 mL) e foi adicionado KOH. A mistura da reação foi adicionada micro-ondas, modelo CEM Discover System, com potência de 100 W, 250 psi a 50 °C durante 15 minutos. Para a metodologia convencional, os reagentes foram utilizados nas mesmas quantidades e a reação foi refluxada durante 4 horas. Em ambos os casos, os precipitados obtidos foram filtrados e lavados com etanol frio para obtenção 1-thiocarbamoyl-4,5-di-hidro-1H-pirazóis **2^a-h** puros.



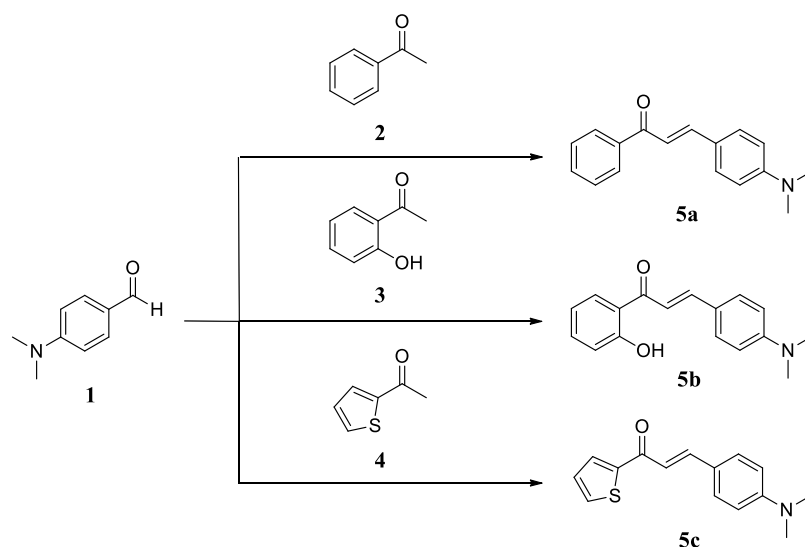
Esquema 2 – Síntese dos tiocarbamoilpirazóis **2^a-h**.

4.2. Preparação dos compósitos de chalconas fluorescentes com SiO₂ e ZnO

A síntese dos compostos finais ocorre em três etapas. Primeiramente, para sintetizar o ZnO, 0,3 mol de acetato de zinco (C₄H₆O₄Zn.2H₂O, Synth – Brasil) foi solubilizado em 10 ml de água destilada. Depois, 0,15 mol de hidróxido de potássio (KOH, Synth – Brasil) dissolvido em 40 ml de água foi lentamente adicionado à solução, que foi subsequentemente submetida a uma síntese hidrotérmica assistida por um processo de micro-ondas (MHS) num forno de micro-ondas adaptado (Electrolux, MEF41, Brasil), a 150 °C durante 15 minutos, a uma pressão de aproximadamente 5 Kgf.cm⁻² usando radiação de micro-ondas de 2,45 GHz com potência máxima de saída de 1500W. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a amostra foi lavada com H₂O destilada e seca a 50 °C durante 24 h.

Posteriormente, para preparação das chalconas **5a-c**, foram produzidas três chalconas derivadas de dimetilaminobenzaldeído, como ilustrado no **Esquema 2**. Para a sua síntese, num frasco de fundo redondo, 5 mmol de 4-dimetilaminobenzaldeído (Sigma-Aldrich) (**1**) foi diluído em etanol, catalisado por hidróxido de sódio NaOH (Synth – Brasil)(6 mmol). Depois, três reagentes respectivos à base de cetona para cada um dos produtos (**Esquema 3, 5a-c**) foram adicionados a esta mistura como se segue: 5 mmol de acetofenona (**2**); 2-hidroxiacetofenona (**3**); e acetiltiofeno (**4**). Para a formulação, foi também adicionado 30% de SiO₂ à solução. O frasco foi então inserido num modelo de Sistema de Descoberta por micro-ondas (CEM), com 100 W de potência, a 50 °C durante 15 minutos. O sólido obtido foi filtrado e lavado com etanol.

Finalmente, uma solução de água destilada contendo uma proporção de massa 1:1 das chalconas/SiO₂ e ZnO foram adicionados a um moinho de dispersão durante 3 horas à temperatura ambiente. O material resultante foi centrifugado e o sólido foi seco num forno a 50 °C.



Esquema 3 – Síntese dos chalconas derivadas do dimetilaminobenzaldeído.

4.3. Preparação do compósito de chalcona **5c** com lignina da casca de arroz

A chalcona **5c** foi adicionada juntamente da lignina da casca de arroz em uma proporção de 1:1 (1g) foram adicionados num moinho dispersor, esta moagem foi deixada durante 3 horas à temperatura ambiente. Após este período,

a solução foi centrifugada a 3000 RPM e o sólido separado foi seco no forno a 50. A lignina utilizada foi extraída conforme ROSA et al., 2017.

4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) e de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN), foram obtidos nos espectrômetros Bruker Avance III HD (Central Analítica da UFPEI) a 400, 100 MHz, respectivamente. Os espectros foram registados na solução CDCl_3 . Os desvios químicos (δ) foram relatados em ppm, referidos ao tetrametilsilano (TMS) como a referência interna para ^1H RMN e o pico de solvente do CDCl_3 para ^{13}C RMN. As constantes de acoplamento (J) foram reportadas em Hz.

4.5. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

Os chalconas foram monitorizados por análise cromatográfica com um cromatógrafo de gás Shimadzu GCMS-QP202020 NX Espectrômetro de Massa (GC-MS) equipado com coluna capilar RTX-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm). A temperatura do forno foi fixada em 40 $^\circ\text{C}$, aumentada de 15 $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ para 280 $^\circ\text{C}$, mantendo-se durante 10 min. O hélio foi utilizado como gás de transporte (66kPa) a um fluxo de 1,23 mL.min $^{-1}$. O injetor foi mantido a 280 $^\circ\text{C}$ e funcionou durante 1 min no modo split (tempo de amostragem). A temperatura da interface e da fonte iônica foi de 300 $^\circ\text{C}$ e 200 $^\circ\text{C}$, respectivamente. O sistema MS foi operado em modo de ionização de impacto electrónico a 70 eV e em monitorização de íons seleccionados (SIM). Os compostos encontrados nas amostras foram identificados utilizando bases de dados informatizadas de espectro de massa (NIST17) e dados provenientes da literatura.

4.6. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A análise espectroscópica no ultravioleta / visível (UV-Vis) foi realizada por um Espectrofotómetro Bel Photonics, modelo UV-M51, utilizando cuvetes de

vidro com soluções em metanol a uma concentração de 10 μM . A absorbância foi lida a um intervalo entre 200 e 600 nm.

4.7. Espectroscopia de Fluorescência

As medições dos perfis espectrais de emissão de fluorescência das chalcones foram efetuadas utilizando um espectrofluorômetro TECAN® Infinite 200PRO. As experiências foram realizadas utilizando amostras dos compostos a 10^{-3} M de concentração em MeOH. Todas as medições foram realizadas a uma temperatura fixa de 25° C.

4.8. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelhos foram registados num espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu com Transformada de Fourier (FTIR), modelo IR-Spirit, utilizando pastilhas de KBr e leituras de 400 a 4000 cm^{-1} com 45 varreduras.

4.9. Difração de Raio-X (DRX)

As amostras obtidas na síntese foram introduzidas em um difratômetro de Raio-X (Shimadzu, modelo XRD-6000). Os resultados foram comparados e identificados através dos picos de padrões presentes no banco de dados de cristalografia do Joint Committee on Powder Diffraction Standard 36-1451 (JCPDS).

4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para microscopia electrónica de varredura, foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo SSX-550 Superscan. As superfícies foram limpas para remover quaisquer impurezas. Foi utilizado um lamínulas de vidro como substrato com um tamanho de 10 mm x 10 mm para a deposição de uma marca

de dedo natural e releadas com os 33 compósitos de chalconas **5^a-c**/SiO₂/ZnO preparados. O substrato foi montado sobre stubs com fita de carbono, metalizado com ouro, e analisado a 15 kV.

4.11. Deposição e revelação das impressões digitais

Para os testes preliminares, foram utilizadas lâminas de vidro para depositar as impressões digitais. Foram utilizadas impressões digitais naturais, onde os doadores lavam as mãos e esperam 30 minutos para o depósito. Após 24 h, estas impressões digitais são desenvolvidas utilizando o método típico de deposição de pó. Os pirazóis **2a-h**; compósitos **5a-c**/SiO₂/ZnO; **5a-c**/Lignina foram aplicados utilizando pincéis 132LBW e CFB100 da Sirchie®. Após selecionar a amostra com melhor visualização das impressões digitais, as impressões digitais foram depositadas em diferentes materiais, incluindo uma lata de alumínio, um cartão de crédito, um celular, uma faca e em garrafa de vidro. Todas as fotografias foram efetuadas com uma câmara Canon EOS Rebel T6 com uma distância de 9 cm e foco 5,6. Para melhor visualização dos compostos fluorescentes, foi utilizada uma luz ultravioleta de 395 nm e um filtro de luz amarela.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão apresentados na forma de artigos científicos, sendo um publicado no periódico "*Journal of the Brazilian Chemical Society*" intitulado "*Microwave assisted synthesis of thiocarbamoylpyrazoles and application as an alternative latent fingerprint developers*". E outros dois na forma de manuscritos submetidos para os periódicos "*Materials Chemistry and Physics*" e "*Materials Today Communication*" intitulados "*Dimethylaminochalcones with silicon dioxide and zinc oxide as latent fingerprint developer powder*" e "*Green composites from thiophene chalcones and rice husk lignin: An alternative of powder for latent fingerprint on glass surfaces*" respectivamente. Além disso, os resultados também fazem parte de três depósitos de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), com os pedidos intitulados Tiocarbamoil pirazóis reveladores de impressões digitais latentes; Aplicação de 1,3-diarilpropen-1,2-ona e 1,5-diarilpenta-2,4-dien-1-ona como reveladores de impressões digitais latentes; Lignina como revelador de impressões digitais latentes com números de processo BR102018013615; BR1020190023813; BR1020200053698 respectivamente.

ARTIGO CIENTÍFICO 1

Artigo científico publicado no periódico:

Journal of the Brazilian Chemical Society

Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers

Bruno N. da Rosa,^a Dalila Venzke,^a Taís Poletti,^a Nathalia P. K. de Lima,^a
Jeanifer T. Camacho,^a Kristiane C. Mariotti,^b Marco A. Z. dos Santos,^a Lucas Pizzuti,^{ib,c}
Neftalí L. V. Carreño^d and Claudio M. P. Pereira^{ib*,a}

^aGrupo de Pesquisa Bioforense, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos,
Universidade Federal de Pelotas, 96010-900 Pelotas-RS, Brazil

^bGrupo de Identificação, Polícia Federal do Brasil, 90610-093 Porto Alegre-RS, Brazil

^cGrupo de Pesquisa de Síntese e Caracterização Molecular, Instituto de Química,
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 79077-460 Campo Grande-MS, Brazil

^dGrupo de Pesquisa Novonano, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas,
96010-000 Pelotas-RS, Brazil

Fingerprints are unique to each individual, contributing to human identification in forensic cases. The powder technique being widely used is considered one of the most important in latent fingerprints analysis. In this sense, the present work aimed to synthesize 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles and apply them as powder agents to develop latent fingerprints. The compounds were prepared from an effective and green synthesis via the condensation of chalcones with thiosemicarbazide in ethanol under microwave irradiation. Pyrazoles were tested and compared with a standard white powder (Sirchie®) on glass surfaces using sebaceous and natural fingerprints so that molecule **2c** has been shown to be more promising providing image clarity. The derivatives of pyrazoles were promising as an alternative latent fingerprint, presenting high quality images for fingerprints, proving to be a great tool for forensic sciences.

Keywords: pyrazole, dusting powder, latent fingerprint, forensic chemistry

Introduction

Pyrazole and derivatives are interesting heterocyclic compounds since they show a wide range of pharmacological and biological properties including antioxidant, antitumor, antimicrobial, analgesic and anti-inflammatory.¹⁻⁴ In general, the activities are provided because of the presence of the N–N bonds in the pyrazole ring.⁵ Microwave assisted organic synthesis highlights key advances in the development of organic chemistry. Its efficiency in accelerating reaction rates has been emulated in several fields of organic synthesis.⁶⁻⁸ This can improve the yield and purity of the final compounds in short reaction times through the precise control of parameters such as power irradiation, pressure and temperature.^{9,10}

The fingerprints when detected at crime scenes are considered as circumstantial evidence in forensic investigations and criminal justice.¹¹ Such importance is due to the uniqueness in ridge pattern for each individual and thus are unique and vital for the identification and/or involvement of a suspect.¹² When found in the latent form, for visualization to be possible, it is necessary that some substances react chemically or physically with the compounds present in the fingerprint.¹³ In this context, heterocyclic compounds have been contributing to papiloscopia for the improvement of new fingerprint developers. For example, phenanthroimidazole and benzazoles have been used as new fluorescent powder for the development of latent fingerprints; and 1,2-indanedione and ninhydrins derivatives as novel reagents for detection of amino acids in latent fingerprints.¹⁴⁻¹⁸

Motivated by the importance of forensic chemistry, and in continuation of our research efforts,¹⁹⁻²¹ we have tried to

*e-mail: lahbbioupel@gmail.com

highlight aspects reported on the chemistry and forensic application of pyrazole nucleus. The aim of this work was to synthesize a series of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles under microwave irradiation in order to apply them as novel white powders for the development of latent fingerprints.

Experimental

Apparatus and analysis

^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer in CDCl_3 (500 MHz for ^1H and 126 MHz for ^{13}C) using tetramethylsilane (TMS) as internal standard. Melting points were recorded in open capillary on an electrothermal apparatus (model Fisatom 430). The compounds were analyzed with Fourier transform model Shimadzu Prestige 21 (Shimadzu) scanning from 4000 to 600 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . All solvents and chemicals were research grade and were used as obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

General procedure for the synthesis of thiocarbamoylpyrazoles

In a 50 mL rounded flask, chalcone **1a-1h** (2.0 mmol) and thiosemicarbazide (2.0 mmol) were mixed with ethanol (10 mL) and KOH was added.²² The reaction mixtures were then inserted in a microwave model Discover System (CEM), with power 100 W, 250 psi at $50\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 min. For the conventional methodology, the reagents were used at the same quantities and the reaction was refluxed for 4 h. In both cases the solid obtained were filtered and washed with cold ethanol and dried under vacuum to give the pure 1-thiocarbamoyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles **2a-2h**. All compounds were macerated with liquid nitrogen for application as a powder.

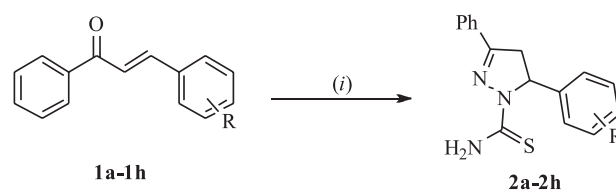
Latent fingerprints deposition and development

Latent fingerprints were collected from 3 donors on glass surface and natural and sebaceous contents were evaluated. For sebaceous collection, the fingers were rubbed on nose and forehead and homogenized with each other, while for natural collection the donor's hand was washed with soap and water and the latent fingerprints were collected half an hour later.²³ All the revelations were made 24 h after the depositions by physical method. Specific brushes were used for the development and cleaning of excess dust (132LBW and CFB100 from Sirchie®). In addition, a Sirchie® fingerprint developer white powder was

used as standard for comparison. The images were taken with a Canon EOS Rebel T6 semi-professional camera with a distance of 9 cm and focus 5.6.

Results and Discussion

According to the methodology used, a sequence of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles was synthesized by thiosemicarbazide and the different substituted chalcones as shown in Scheme 1.



Scheme 1. (i) $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NH}_2$, KOH, EtOH, microwave, 15 min (yields 53-85%).

For optimization of the use of the best solvent in the synthesis of thiocarbamoylpyrazoles it was evaluated which of them had the best yield as shown in Figure 1. Optimization was performed using the unsubstituted structure **2a**. From this, the best methodology was applied for the series of pyrazoles **2a-2h**.

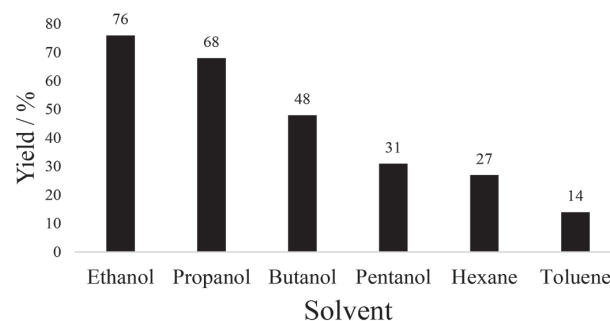
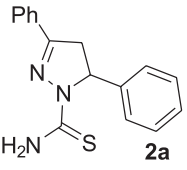
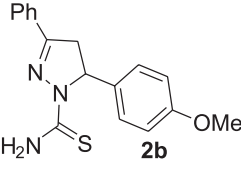
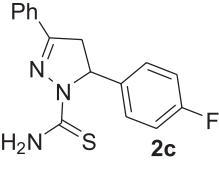
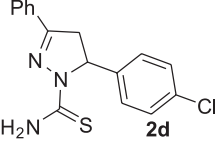
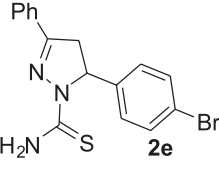
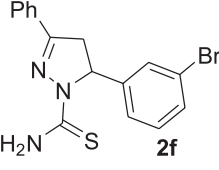
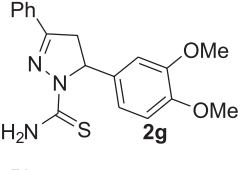
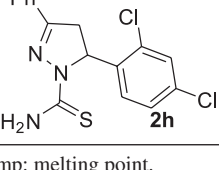


Figure 1. Solvent evaluation related to the yield obtained.

The compounds showed good yields (53-85%) and high conversion (Table 1). These yields are in accordance with other methodologies²⁴ such as utilization of ultrasound irradiation and more promising than conventional heating methodologies.

Moreover, the most satisfactory yield was obtained using ethanol, which also provided a synthesis process in accordance with green chemistry principles that include low cost and renewable materials. Such efficiency of ethanol to other solvents (Figure 1) may be related to the dielectric constant due to the greater dipole-dipole interaction necessary to cyclocondensation reaction and products obtention.²⁵ In addition, the column purifications or recrystallization were not required, avoiding the excessive expenditure of solvents.

Table 1. Preparation of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles **2a-2h** via microwave

Product 2	Microwave			Classical reaction		
	time / min	mp / °C	Yield / %	time / h	mp / °C	Yield / %
 2a	15	200-203	76	4	185-188	81
 2b	15	166-169	65	4	165-166	59
 2c	15	235-237	77	4	233-235	72
 2d	15	174-178	73	4	174-178	76
 2e	15	195-197	78	4	196-197	80
 2f	15	211-216	78	4	209-214	75
 2g	5	159-160	85	4	159-160	76
 2h	15	217-220	53	4	217-219	82

mp: melting point.

Moreover, the application of microwave irradiation avoided excessive reaction times and high temperatures.

The compounds **2a-2h** were characterized by infrared spectroscopy (IR) and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy as described previously by our group.²⁴ Spectroscopic data of

the synthesized compounds are described in Supplementary Information section.

The prepared compounds **2a-2h** were applied as latent fingerprinting powders and compared with commercial Sirchie® white powder due to similar staining. In this

sense, the evaluation of the image quality of fingerprints developments can be described by the level of detail according to Sears *et al.*,²³ where 0 corresponds to no mark evidence; 1: weak development, evidence of contact but no ridge details; 2: limited development, about 1/3 of ridge details are present but probably cannot be used for identification purposes; 3: strong development, between 1/3 and 2/3 of ridge details, identifiable fingerprint; 4: very strong development, full ridge details, identifiable fingerprint. Thus, Table 2 shows the efficiency of the development of natural and sebaceous fingerprints using thiocarbamoylpyrazoles **2a-2h** and the white standard powder.

From this, it was possible to identify that most of the compounds present efficiency similar or superior to the same color standard used by the scientific police. Molecule **2c** provided promising results regarding image clarity resulting in visible ridges, strong development and presence of minutiae that assisted in the identification of fingerprints.^{26,27} In addition, to investigate the interaction of compounds with the surface, electron microscopy was performed. Figure 2 demonstrates a split assay in which the same fingerprint was developed using compound **2c** and the white standard powder. Moreover, Figure 2 also shows a scanning electron microscopy analysis of a fingerprint enhanced with compound **2c**.

In special, from the comparison between compound **2c** and the white standard powder it is possible to observe

that both are similar, which confirms the efficiency of the new synthesized developer, providing good image quality. According to the SEM images, it is possible to observe the adhesion of the compound **2c** to the glass surface. In addition, it was observed that the synthesized powder adhered only to friction ridges avoiding adherence to the glass surface and, thus, provided adequate images of the enhanced fingerprints.

Conclusions

In conclusion, a new synthesis methodology was developed for the 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles series by microwave irradiation. It has advantages over existing methods such as reaction time and it does not require solvent waste in column purification. This procedure represents a economic and environmentally friendly process for the synthesis of pyrazole derivatives. These compounds represent a new class of latent fingerprint developers. They demonstrated high quality images, especially pyrazole **2c**, which proved to be the most promising in natural and sebaceous fingerprints. Thus, the prepared compounds are of paramount importance because they provide fingerprints that could be used in human identification, contributing to the forensic sciences.

Supplementary Information

Supplementary data of the synthesized compounds

Table 2. Developing efficiency of thiocarbamoylpyrazoles **2a-2h** and white standard powder on sebaceous and natural fingerprints

Thiocarbamoylpyrazole ^a		2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	White standard powder
Efficiency	sebaceous fingerprint	3	3	4	2	2	2	2	4	3
	natural fingerprint	2	2	4	2	1	1	2	3	3

^aPowdered compounds.

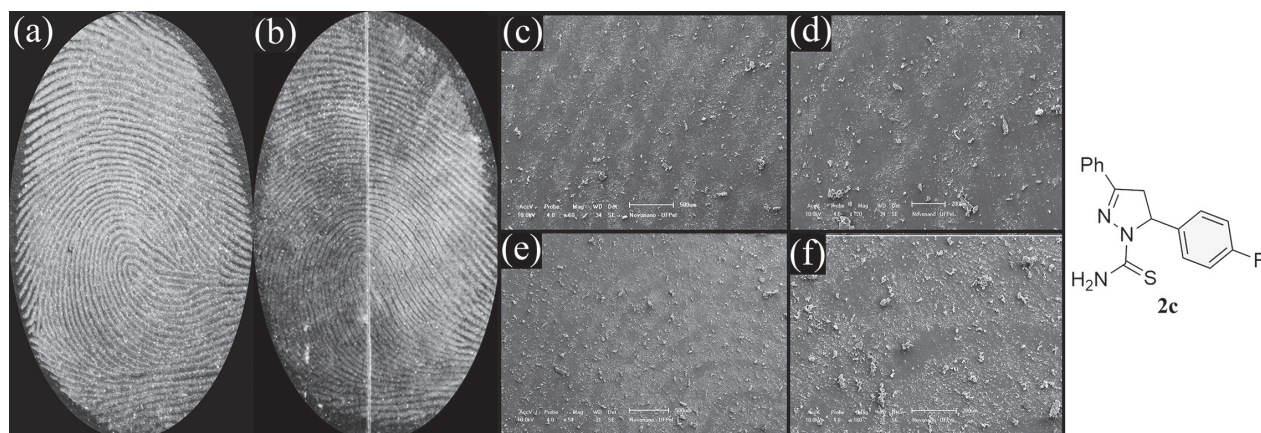


Figure 2. Latent fingerprint developed using (a) pyrazole **2c** and (b) white standard powder; SEM images with dimensions (c, e) 500 and (d, f) 200 μ m revealed with compound **2c**.

2a-2h and fingerprint development analysis associated with this work are available free of charge at <http://jbcbs.s bq.org.br> as a PDF file.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Coordination for the Improvement of Personnel in Higher Education (CAPES) and National Institute of Science and Technology (INCT Forencics, CNPq 465450/2014-8) for technical assistance and resources. This work is part of the project “Revealers and Forensic Markers: Obtainment and Chemical Properties - 8634”.

Author Contributions

Bruno N. da Rosa was responsible for the investigation and resources; Dalila Venzke for the writing review and editing; Taís Poletti, Nathalia P. K. de Lima and Jeanifer T. Camacho for the investigation; Kristiane C. Mariotti for the validation; Marco A. Z. dos Santos and Neftalí L. V. Carreño for the formal analysis; Lucas Pizzutti for the resources; Claudio M. P. Pereira for the project administration and resources.

References

- Dias, D.; Pacheco, B. S.; Cunico, W.; Pizzuti, L.; Pereira, C. M. P.; *Mini-Rev. Med. Chem.* **2014**, *14*, 1078.
- Weber, J.; Buss, J.; Rech, K.; Moraes, L.; Reisdorfer, F.; Pereira, C. M. P.; Collares, T.; Kömmling, F.; *Biomed. Pharmacother.* **2017**, *94*, 37.
- Chandak, N.; Kumar, S.; Kumar, P.; *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 5490.
- Taher, A. T.; Mostafa, M. T.; Ali, N. R. E.; Hilmy, N.; *Bioorg. Chem.* **2019**, *89*, 103023.
- Pizzuti, L.; Barschak, A. G.; Stefanello, F. M.; Farias, M. D.; Lencina, C.; *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 115.
- Moghaddam, F. M.; Bardajee, G. R.; Ismaili, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1024.
- Sangi, D. P.; Corrêa, A. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 795.
- Papernaya, L. K.; Shatrova, A. A.; Albanov, A. I.; Levkovskaya, G. G.; Rozentsveig, I. B.; *Arkivoc* **2016**, 142.
- Everson, N.; Loop, L.; Lazaro, H.; Belanger, B.; Koch, G.; Bach, J.; Manjunath, A.; Schioldager, R.; Law, J.; Grabenauer, M.; Eagon, S.; *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 72.
- Chimenti, F.; Carradori, S.; Secci, D.; Bolasco, A.; Bizzarri, B.; Orallo, F.; Chimenti, P.; Granese, A.; Ya, M.; *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 800.
- Michalski, S.; Shaler, R.; Dorman, F. L.; *J. Forensic Sci.* **2013**, *58*, 215.
- Malik, A. H.; Kalita, A.; Iyer, P. K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37501.
- Cadd, S.; Islam, M.; Manson, P.; Bleay, S.; *Sci. Justice* **2015**, *55*, 219.
- Sharma, K. K.; Nagaraju, P.; Mohanty, M. E.; Baggi, T. R. R.; Rao, V. J.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2018**, *351*, 253.
- Barros, H. L.; Stefani, V.; *Forensic Sci. Int.* **2016**, *263*, 83.
- Barros, H. L.; Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2019**, *368*, 137.
- Lee, J.; Joullié, M. M.; *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3378.
- Marminon, C.; Nacereddine, A.; Bouaziz, Z.; Nebois, P.; Jose, J.; Le Borgne, M.; *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1840.
- Rosa, B. N.; Pacheco, B. S.; Pereira, C. M. P.; Nicolodi, C.; Mariotti, K. C.; Carreño, N. L. V.; Pizzuti, L.; Silva, A. C. A.; Silva, A. F.; Campos, V. F.; Giongo, J. L.; *BR1020180136151* **2018**.
- Balsan, J. D.; Rosa, B. N.; Pereira, C. M. P.; Santos, C. M. M.; *Quim. Nova* **2019**, *42*, 845.
- Conceição, L. D.; Pereira, C. M. P.; Forgie, A. H.; Leite, F. R. M.; *Forensic Sci. Int.* **2019**, *297*, 198.
- Ritter, M.; Martins, R. M.; Rosa, S. A.; Malavolta, J. L.; Lund, R. G.; Flores, A. F. C.; Pereira, C. M. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 1201.
- Sears, V. G.; Bleay, S. M.; Bandey, H. L.; Bowman, V. J.; *Sci. Justice* **2012**, *52*, 145.
- Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C. M. P.; *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 728.
- Maridevarmath, C. V.; Malimath, G. H.; *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 845.
- Joseph, A.; Antonio, A. C.; *J. Forensic Identif.* **2014**, *174*, 64.
- Bécue, A.; *Anal. Methods* **2016**, *8*, 7983.

Submitted: October 22, 2019

Published online: January 30, 2020



ARTIGO CIENTÍFICO 2

Artigo científico submetido ao periódico:

Materials Chemistry and Physics

Dimethylaminochalcones with silicon dioxide and zinc oxide as latent fingerprint developer powder

Bruno Nunes da Rosa^{a,b}, Guilherme Kurz Maron^{b,d}, Bruno Vasconcellos Lopes^b, Ana Carolina Silva Rocha^f, Fernando de Moura Gatti^f, Jose Mario Barichello^e, Kristiane de Cássia Mariotti^c, Gustavo Henrique Goulart Trossini^f, Neftalí Lenin Villarreal Carreno^b, Claudio Martin Pereira Pereira^{a,b}

^a Laboratory of Lipidomics and Bioorganic, Bioforensics Research Group, Federal University of Pelotas, 96010-900 Pelotas, RS, Brazil

^b Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, RS 96010-000, Brazil

^c Identification Group, Brazilian Federal Police, Porto Alegre, RS 90610-093, Brazil

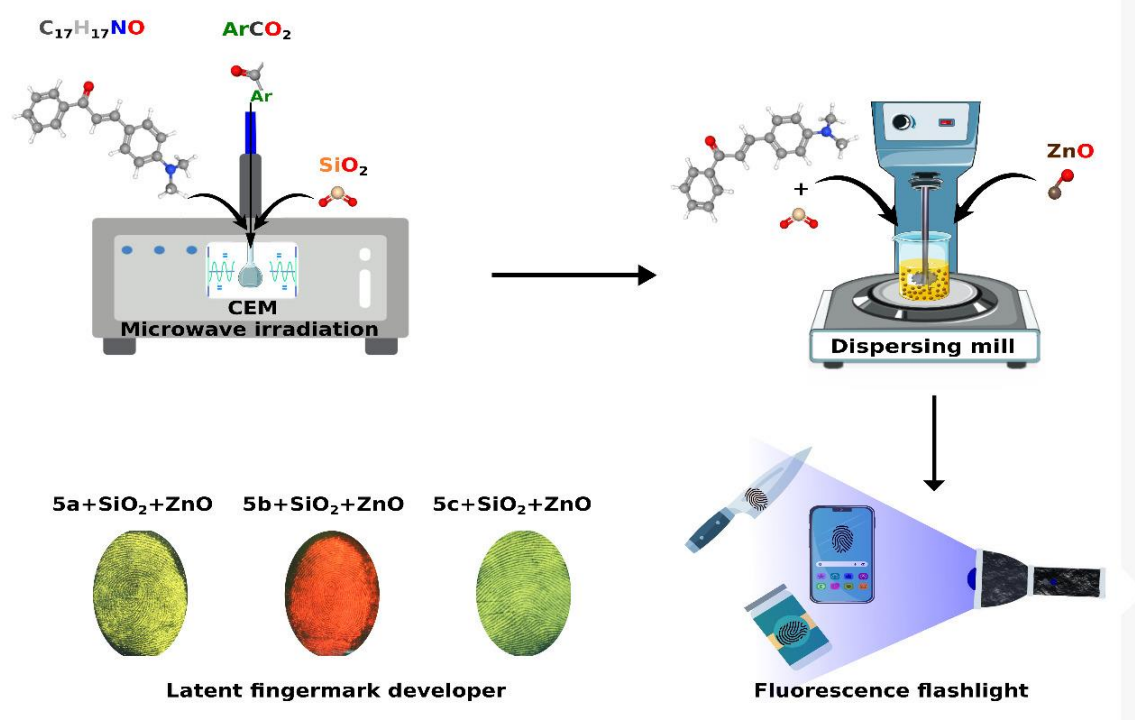
^d Postgraduate Program in Biotechnology, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-900 Pelotas, RS, Brazil

^e Pharmaceutical Technology Laboratory, Center for Chemical, Pharmaceutical, and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, RS 96900010, Brazil

^f Laboratory of Integration between Experimental and Computational Techniques, University of Sao Paulo, São Paulo, SP 05508900, Brazil

*e-mail: lahbbioufpel@gmail.com

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The aim of this study was to obtain a novel composite of dymethylaminochalcone/ silicon dioxide/zinc oxide for application in forensic science as a fingerprint developer. The new material was properly characterized, resulting in clear and sharp images. All compounds were efficient for the application, however, the sample containing acetylthiophene chalcone/ SiO_2/ZnO exhibited the most promising results for latent fingerprint imaging with minimal background smearing, revealing all ridge details on different substrates. These composites represent an interesting alternative for such application being technological and reproducible.

Keywords: fingerprint; forensic science; zinc oxide; silica; chalcone; dusting powder.

INTRODUCTION

The recent advances in technological development involving forensic technologies are significantly contributing to better understand, evaluate, and identify evidences at crime scenes, providing a direct connection to criminals [1]. In this regard, fingermarks are known as an important matrix for human identification in forensic sciences, being considered one of the most valuable types of physical evidences found on a crime scene [2]. Owing to this, studies focusing on new fingermark development materials are constantly increasing. Accordingly, the use of organic compounds, with the intent to bring coloration [3,4] or even fluorescence [5], combined with inorganic compounds that has good interaction with substances normally present in the fingermarks [6], such as glycerides, fatty acids, wax ester, squalene, sterol esters, amino acids, proteins, irons, metal ions and water are frequently reported [7].

In particular, chalcone derivatives are α , β -unsaturated compounds that can be obtained by Claisen-Schmidt aldolic condensation, which occurs through the reaction of a ketone with an aldehyde, catalyzed by a base, that after a reaction time is neutralized with an acid [8,9]. Furthermore, the insertion of different substituents in their aromatic rings might alter the physical and chemical properties, making chalcones with fluorescent properties, which is of great importance for fingermark identification. Thus, the aldehyde and ketone used to obtain chalcones can be varied according to the desired application. An aldehyde that stands out for fingermark detection is dimethylaminobenzaldehyde (DMAB), which is already used in histochemistry studies to visualize amino acids and other amines due to its coloration and photoluminescence [10,11].

Zinc oxide (ZnO) presents fascinating properties and have been extensively explored for numerous applications, which includes energy storage [12], sensors [13], catalysts [14], wound dressing [15], and fingermark development [16]. ZnO particles

exhibit chemical and physical properties that provides good binding activity for interaction with amino acids, lipids and proteins normally found in fingerprints left on substrates [17,18]. Arshad and coworkers studied a new type of metal oxide nanopowder composite containing ZnO and silicon dioxide (SiO₂) for enhancement of latent fingerprints detection using powder spray and small particle reagent technique [19]. Likewise, SiO₂ has attained great attention due to its applications in pharmaceuticals, biomolecules, catalysis, pigmentation and has been reported in the formulation of fingerprint developers [20].

Herein, this study reports the synthesis of chalcones derived from DMAB for the development of fluorescent chalcones/SiO₂/ZnO composites using a simple and cost-effective milling method, aiming the application as a fingerprint developer. The materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Their use as fingerprint developers in different surfaces were also investigated.

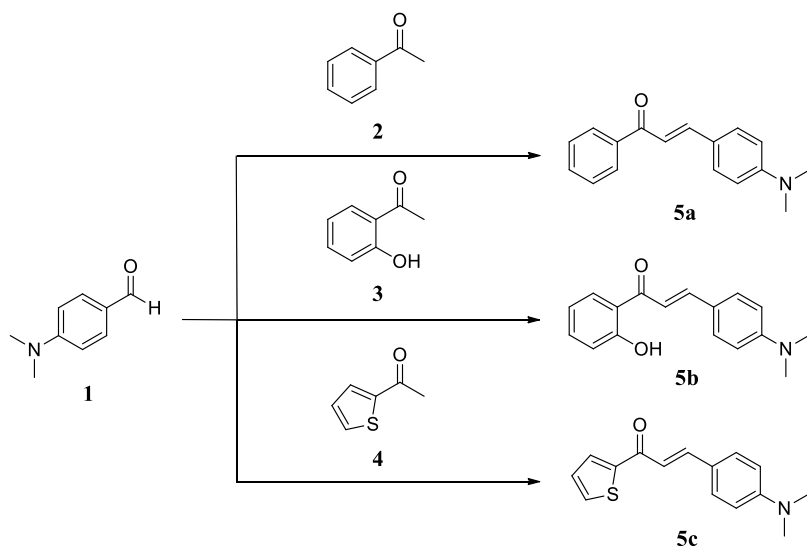
Experimental

Preparation of fluorescent chalcones/SiO₂/ZnO composites

Firstly, to synthesize ZnO, 0.3 mol of zinc acetate (C₄H₆O₄Zn.2H₂O, Synth – Brazil) was solubilized in 10 ml of distilled water. Then, 0.15 mol of potassium hydroxide (KOH, Synth – Brazil) dissolved in 40 ml of water was slowly added to the solution, which was subsequently subjected to a hydrothermal synthesis assisted by microwave (MHS) process in an adapted microwave oven (Electrolux, MEF41, Brazil), at 150 °C for 15 minutes, at a pressure of approximately 5 Kgf.cm⁻² using 2.45 GHz microwave radiation with maximum output power of 1500W. After cooling to room temperature, the sample was washed with distilled water and dried at 50 °C for 24 h.

Three dimethylaminobenzaldehyde-derived chalcones were produced, as illustrated in the scheme 1. For their synthesis, in a round-bottom flask, 5 mmol of 4-dimethylaminobenzaldehyde (Sigma-Aldrich) (**1**) was diluted in ethanol, catalyzed by sodium hydroxide NaOH (Synth – Brazil)(6 mmol). Then, three respective ketone-based reagents for each of the products (**scheme 1, 5a-c**) was added to this mixture as follows: 5 mmol of acetophenone (**2**); 2-hydroxyacetophenone (**3**); and acetylthiophene (**4**). For formulation, 30% SiO₂ was also added to the solution. The flask was then inserted in a microwave Discover System model (CEM), with 100 W power, at 50 °C for 15 minutes. The solid obtained was filtered and washed with ethanol.

Finally, a solution of distilled water containing a 1:1 mass ratio of the chalcones/SiO₂ and ZnO were added to a dispersion mill for 3 hours at room temperature. The resulting material was centrifuged and the solid was dried in an oven at 50 °C.



Scheme 1 – Synthesis of dimethylaminobenzaldehyde-derived chalcones.

Characterization

Hydrogen nuclear magnetic resonance spectra (¹H NMR) and carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), were obtained on Bruker Avance III HD spectrometers

at 400, 100 MHz, respectively. Spectra were recorded in CDCl₃ solution. Chemical shifts (δ) are reported in ppm, referenced to tetramethylsilane (TMS) as the internal reference for ¹H NMR and the solvent peak of CDCl₃ for ¹³C NMR. Coupling constants (J) are reported in Hertz.

The chalcones were monitored by chromatographic analysis with a Shimadzu GCMS-QP2020 NX Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) equipped with RTX-5MS capillary column (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0.25 μ m). The oven temperature was set at 40 °C, increased from 15°C.min⁻¹ to 280 °C, maintaining for 10 min. Helium was used as carrier gas (66kPa) at a flow of 1.23 mL.min⁻¹. The injector was maintained at 280 °C and operated for 1 min in split mode (sampling time). The interface and ion source temperatures were 300 °C and 200 °C, respectively. The MS system was operated in electron impact ionization mode at 70 eV and in selected-ion monitoring (SIM). Compounds found in samples were identified using mass spectrum computerized databases (NIST17) and data coming from the literature.

All samples were analyzed by infrared spectroscopy and a spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on a Shimadzu Infrared Spectrophotometer with Fourier Transform (FTIR), model IRSpirit, with KBr pads with readings from 400 to 4000 cm⁻¹ and 45 scans. The spectroscopic analysis in the ultraviolet / visible (UV-Vis) were performed by a Bel Photonics Spectrophotometer, model UV-M51, using glass cuvettes with in methanol solutions at a concentration of 10 μ M. Absorbance was read at an interval between 200 and 600 nm. The emission spectral profiles measurements of chalcones were carried out using a TECAN® Infinite 200PRO spectrofluorometer. The experiments were carried employing samples of the compounds at 10⁻³M concentration in MeOH. All measurements were performed at fixed temperature of 25° C. For scanning electron microscopy, Shimadzu equipment, model SSX-550 Superscan was used.

Surfaces were cleaned to remove any surface impurities. A glass cover slip was used as a substrate with a size of 10 mm x 10 mm for the deposition of a natural fingerprint and developed with the prepared chalcones 5a-c/SiO₂/ZnO composites. The substrate was mounted on the stub with carbon tape, metallized with gold, and analyzed at 15 kV.

Fingerprint deposition

For preliminary tests, glass slides were used for fingerprint deposition. Natural fingerprints were used, where the donors wash their hands and wait 30 minutes for deposition [21]. After 24 h, these fingerprints are developed using the typical dusting method. The three 5a-c/SiO₂/ZnO composites were applied using brushes 132LBW and CFB100 from Sirchie®. After select the sample with better fingerprint visualization, fingerprints were deposited on different materials, including an aluminum can, a credit card, a cell phone, a knife and in glass bottle. All photos were taken with a Canon EOS Rebel T6 camera with a distance of 9 cm and focus 5.6. For better visualization of the fluorescent compounds, an ultraviolet light 395 nm and yellow light filter were used.

RESULTS AND DISCUSSION

As previously described, the chalcones **5a-c** were synthesized from an equimolar mixture of DMAB and three different ketones. These compounds are described in **Table 1**, with the respective data obtained in MS, FTIR ¹HNMR, and ¹³CNMR analysis. All samples showed a molecular ion corresponding to the molecular mass, and both fragments were consistent with the chalcone structure, i.e., the NMR data are consistent with the literature [22]. The products were obtained with a good yield (77-84%) and the aldol condensation provides a stable α, β-unsaturation. Furthermore, the methodology is effective, simple, and no highly toxic reagents and solvents are necessary, as commonly reported elsewhere, since the reaction occurs in ethanol [23]. In addition, the use of

microwave irradiation allows the reaction to take place in shorter times and at mild temperatures resulting in good yield [24].

Table 1. Data obtained from MS, FTIR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR analysis of chalcones **5a**, **5b** and **5c**.

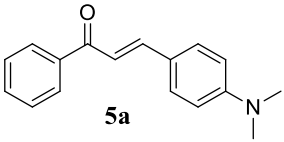
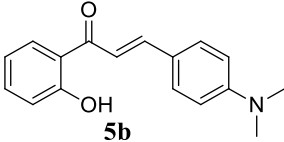
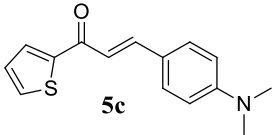
Structure	IUPAC Name (code); Molecular Formula; Exact Mass (EM); Yield; aspect; Melting Point (mp); MS m/z; IR cm $^{-1}$; ^1H NMR (400 MHz), CDCl $_3$ δ (ppm); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl $_3$) δ (ppm)
 5a	3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one (5a); C$_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$; EM: 251.13; Yield: 84%; Yellow solid; mp: 111-114°C; MS: 251, 234, 222, 207, 174, 146, 121, 77 m/z; IR ν_{max} / cm^{-1} 3042.10, 1647.27, 1531.75, 1430.49, 1343.49, 1220.83, 1176.62, 1009.75, 815.79, 691.71, 644.64, 513.43; ^1H NMR (400 MHz, CDCl$_3$) δ 8.19 – 8.04 (m, 2H), 7.92 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 7.73 – 7.53 (m, 5H), 7.45 (d, J = 15.5 Hz, 1H), 6.77 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.11 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl$_3$) δ 190.63, 152.08, 145.92, 139.10, 132.20, 130.48, 128.55, 128.50, 128.34, 128.29, 122.58, 116.82, 111.84, 40.10.
 5b	3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one (5b); C$_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; EM: 267.13; Yield: 77%; Red solid; mp: 176-178°C; MS: 266 (M-1), 250, 231, 181, 152, 87, 56, 41 m/z; IR ν_{max} / cm^{-1} 3471.39, 3073.48, 2903.76, 1620.17, 1514.63, 1433.34, 1374.88, 1312.11, 1172.24, 1034.01, 984.08, 885.67, 808.66, 765.87, 651.77, 516.28; ^1H NMR (400 MHz, CDCl$_3$) δ 13.34 (s, 1H), 8.38 – 7.85 (m, 3H), 7.76 – 7.42 (m, 4H), 7.19 – 6.59 (m, 4H), 3.15 (s, 7H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl$_3$) δ 193.50, 163.51, 152.32, 146.57, 135.66, 130.89, 129.40, 122.37, 120.42, 118.61, 118.48, 114.26, 111.86, 40.13.
 5c	3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-one (5c); C$_{15}\text{H}_{15}\text{NOS}$; EM: 257.09; Yield: 83%; Orange solid; mp: 162-164°C; MS: 257, 240, 228, 213, 174, 121, 115, 77 m/z; IR ν_{max} / cm^{-1} 3087.74, 2913.75, 2819.62, 1631.58, 1567.40, 1416.22, 1370.58, 1232.24, 1176.62, 1056.82, 982.65, 807.23, 720.24, 512.01; ^1H NMR (400 MHz, CDCl$_3$) δ 7.93 (dd, J = 9.3, 5.9 Hz, 2H), 7.77 – 7.52 (m, 3H), 7.40 – 7.14 (m, 2H), 6.75 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 3.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl$_3$) δ 182.12, 152.09, 146.41, 144.99, 132.90, 130.99, 130.53, 128.16, 122.35, 116.18, 111.83, 40.08.

Figure 1 (a) shows the UV-Vis absorption spectrum for the three as-prepared chalcones. The samples exhibited the maximum absorption in the 420-433 nm range, which can be ascribed to the similarity in color when the compounds are dissolved in methanol solution. However, despite the same concentration, they showed different intensities. The fluorescence spectrum of the samples are shown in **Figure 1** (b), indicating that the chalcone 5c has a significantly higher fluorescence compared to the others. **Table 2** demonstrates the color appearance associated with the maximum wavelengths in methanol for emission, absorption and fluorescence for each compound. Thus, the chalcones had their structure investigated by X-ray diffraction and the respective XRD patterns are shown in **Figure 1** (c). The typical chalcone diffractograms containing sharp peaks related to different crystal planes were observed for each of the chalcones produced [25].

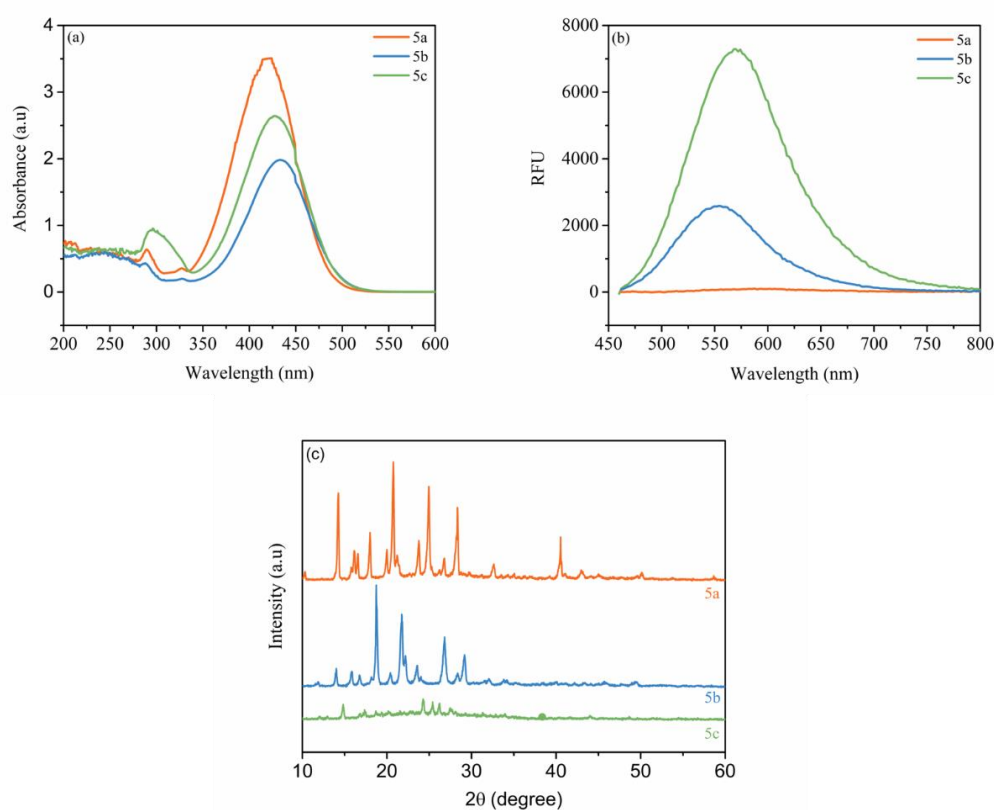


Figure 1. (a) ultraviolet/visible; (b) fluorescence spectra and X-ray diffraction patterns of the 5a-c chalcones.

Table 2. Maximum emission and absorption wavelengths and fluorescence of **5a-c** chalcones.

Chalcone	Color	$\lambda_{\text{abs}} \text{ m\acute{a}x}$ (Methanol)	$\lambda_{\text{em}} \text{ m\acute{a}x}$ (Methanol)	Fluorescence (RFU _{max})
5a	Yellow	420 nm	554 nm	106
5b	Red	433 nm	592 nm	2590
5c	Orange	427 nm	574 nm	7289

Since the chalcones have dyeing properties, they were prepared in a formulation with SiO₂ and ZnO through a dispersion milling process in order to obtain a homogeneous compound with the chalcone coloration and fingerprint adhesion properties of the oxides. **Figure 2** (a) shows the FTIR spectrum of the three chalcone/SiO₂/ZnO samples. The typical bands at 1640-1480 cm⁻¹, 1720-1480 cm⁻¹ and 840-700 cm⁻¹ related to carbonyl group, C=C vibration and the aromatic bonds were observed, respectively, which are all characteristic of chalcone structures. The band located at 597 cm⁻¹ is related to Zn-O [26] and the peak at 468 cm⁻¹ for Si-O [27]. The compounds maintained similar results, except for the 5b/SiO₂/ZnO that presented a more pronounced band at 3400 cm⁻¹ related to the presence of -OH. The cristal stucture of SiO₂, ZnO and 5c/SiO₂/ZnO are exhibitted in **Figure 2** (b). The XRD patterns displays the main peaks at 31°, 34° and 36°, corresponding to the planes (1,0,0), (0,0,2) and (1,0,1), respectively, related to the reflections of zincite phase of hexagonal structure of ZnO, according to the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) 36-1451 crystallography database. Thus, the SiO₂ showed the typical amorphous band centered at approximately 22° [28-29].

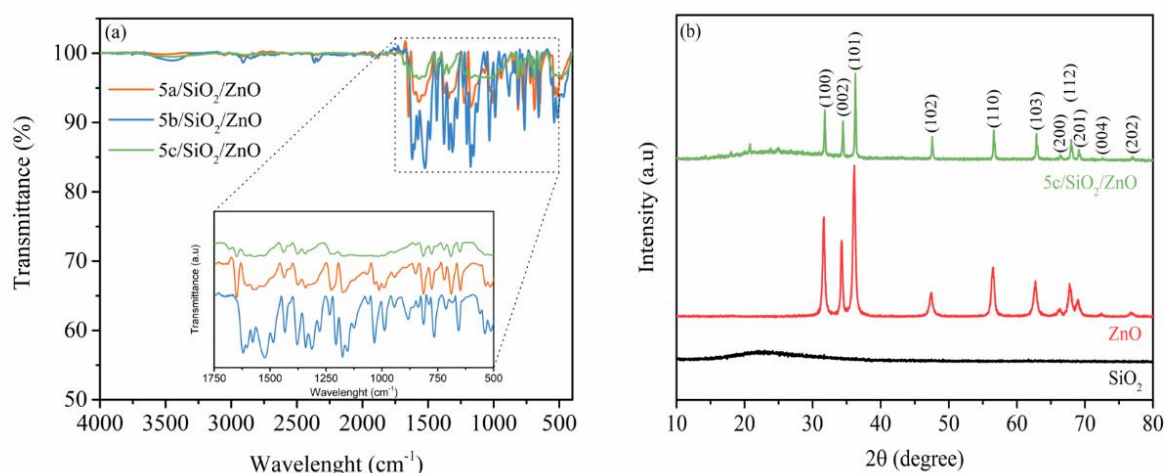


Figure 2. Infrared spectrum (a) and X-ray diffraction patterns of the composites 5a-c/SiO₂/ZnO.

The chalcones/SiO₂/ZnO composites were then applied for fingerprint development by the physical dusting method in glass substrates and **Figure 3** shows the results. The three samples were able to provide the overall image of the fingerprint. However, the 5a/SiO₂/ZnO demonstrates a more scattered appearance, which makes it difficult to visualize in some regions. In general, the powders 5b-c/SiO₂/ZnO provided images with better quality of visualization of the dermal papillae of the donors. Nevertheless, the 5b/SiO₂/ZnO composite appears to have a more saturated coloration, which also hinders visualization. On the other hand, the 5c/SiO₂/ZnO sample is clearer and makes the fingerprint easily identifiable, as highlighted in **Figure 4**. It is worth mentioning that the images have not undergone any kind of color treatment.

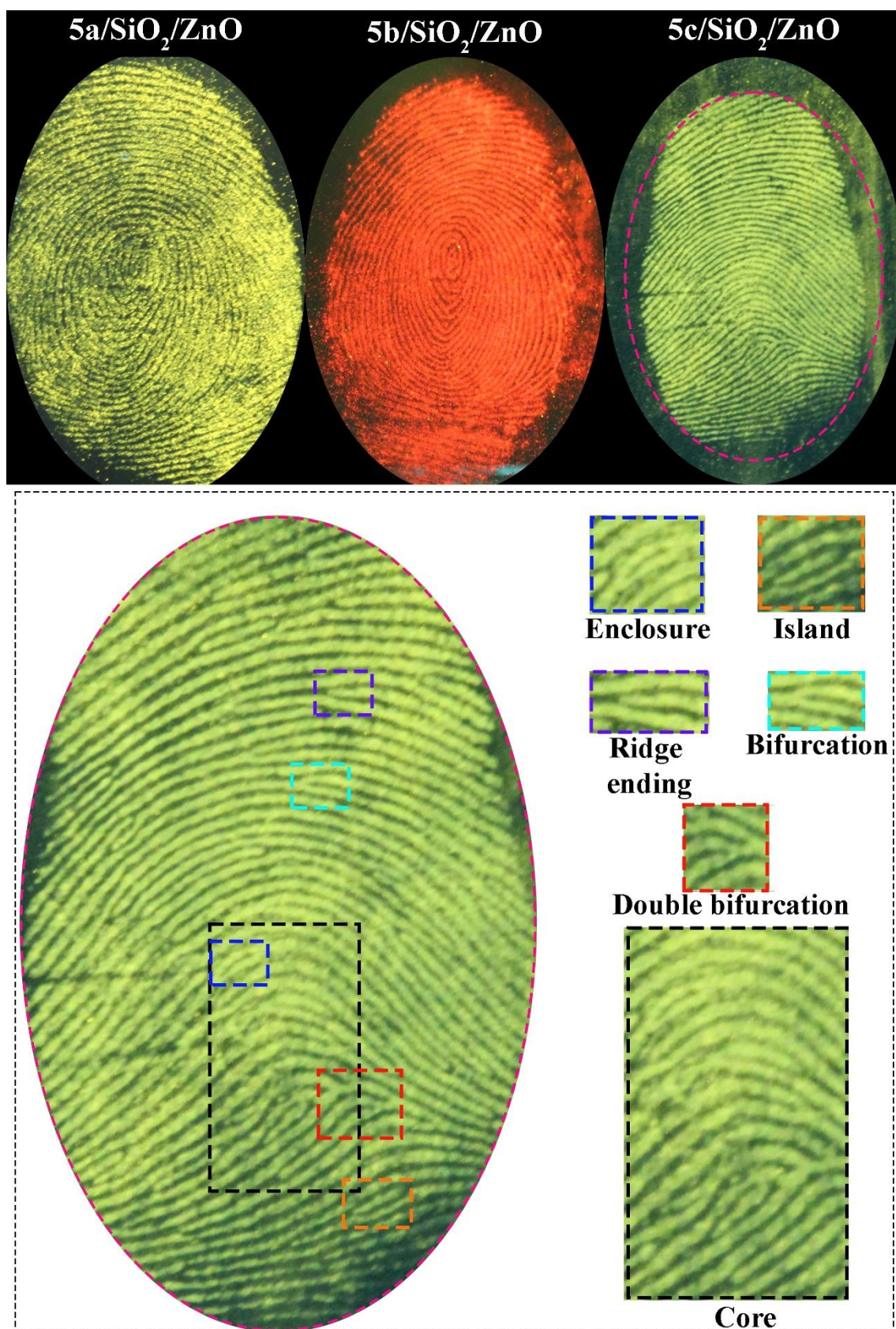


Figure 3. Fingermarks developed with the powders 5a-c/SiO₂/ZnO. In detail, the fingerprint developed with 5c/SiO₂/ZnO and its minutiae identification.

Moreover, a detailed evaluation of the fingerprint developed with the 5c/SiO₂/ZnO sample is shown in **Figure 4**, exhibiting the predominance of an arch type fingerprint pattern, and some regions characteristic of enclosure, island, ridge ending, bifurcation and double bifurcation. Due to the very strong development and full ridge details, this fingerprint could be easily identified in a real crime scene [21]. In addition, due to the fluorescence, with the aid of an ultraviolet light, fingerprints can be visualized with good contrast and on different surfaces [30], as shown in **Figure 5**, where fingerprints were developed in an aluminum can, a credit card, a cell phone, a knife and in glass bottle.

The quality of fingerprint development was further observed by scanning electron microscopy and the images are shown in **Figure 6**. It can be seen that the powders are mostly adhered to the papillary line drawings and not to the substrate. Thus, the uniform and well distributed granular morphology of the materials allows their application as novel and efficient developer powder [31].

Figure 7 exhibits the particle size distribution histogram determined from the SEM images, with the three samples showing particles with diameters inferior to 1 μm . Thus, it was noticed that the fingerprint development was more effective for the 5c/SiO₂/ZnO sample, which was the one with lower particle size, confirming that a greater surface contact between the particles and the fingerprint improves the quality of the process.

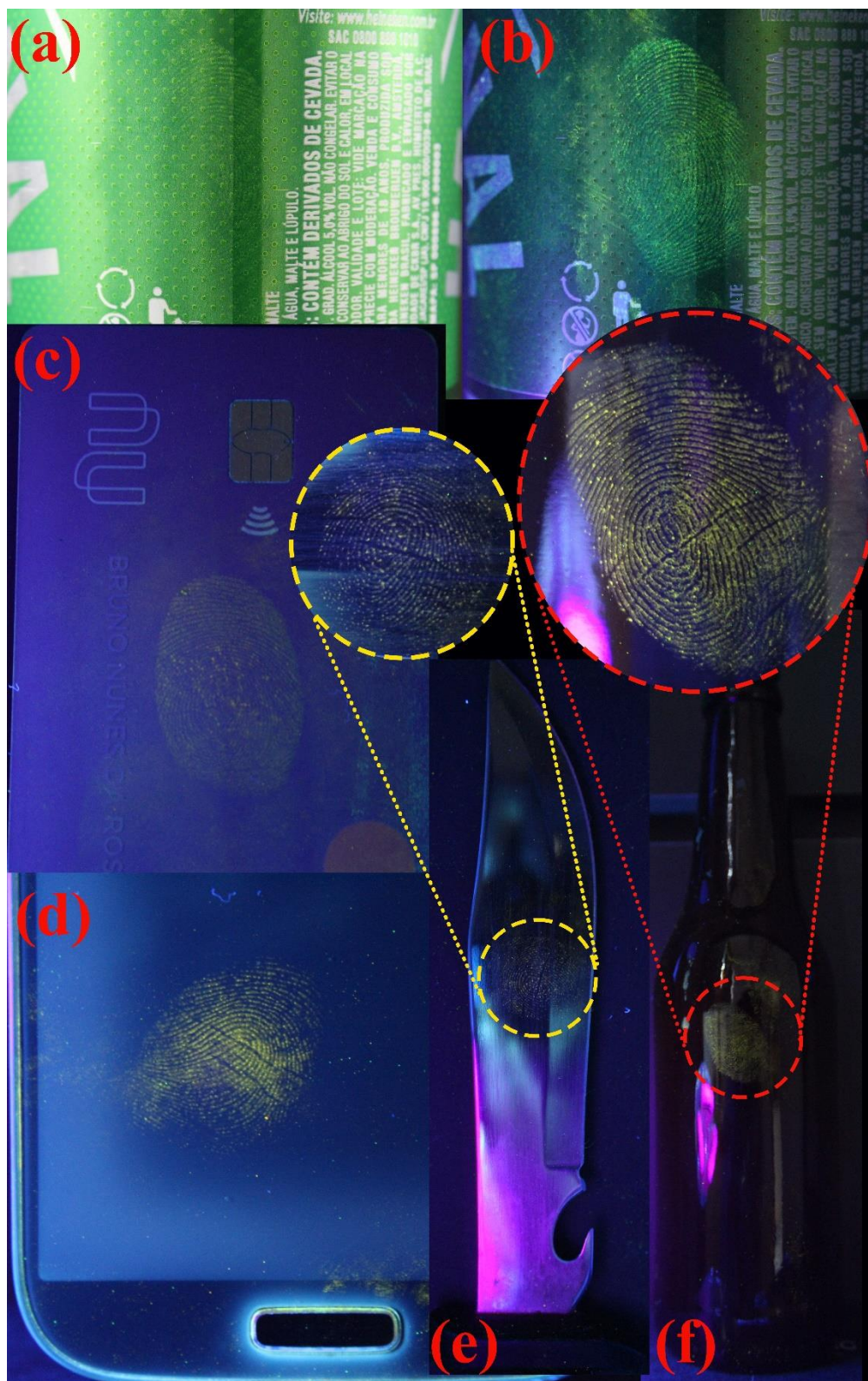


Figura 5. Fingermarks developed on (a) aluminum can, without ultraviolet light; (b) aluminum can, with ultraviolet light; (c) credit card; (d) cell phone; (e) knife; (f) glass bottle.

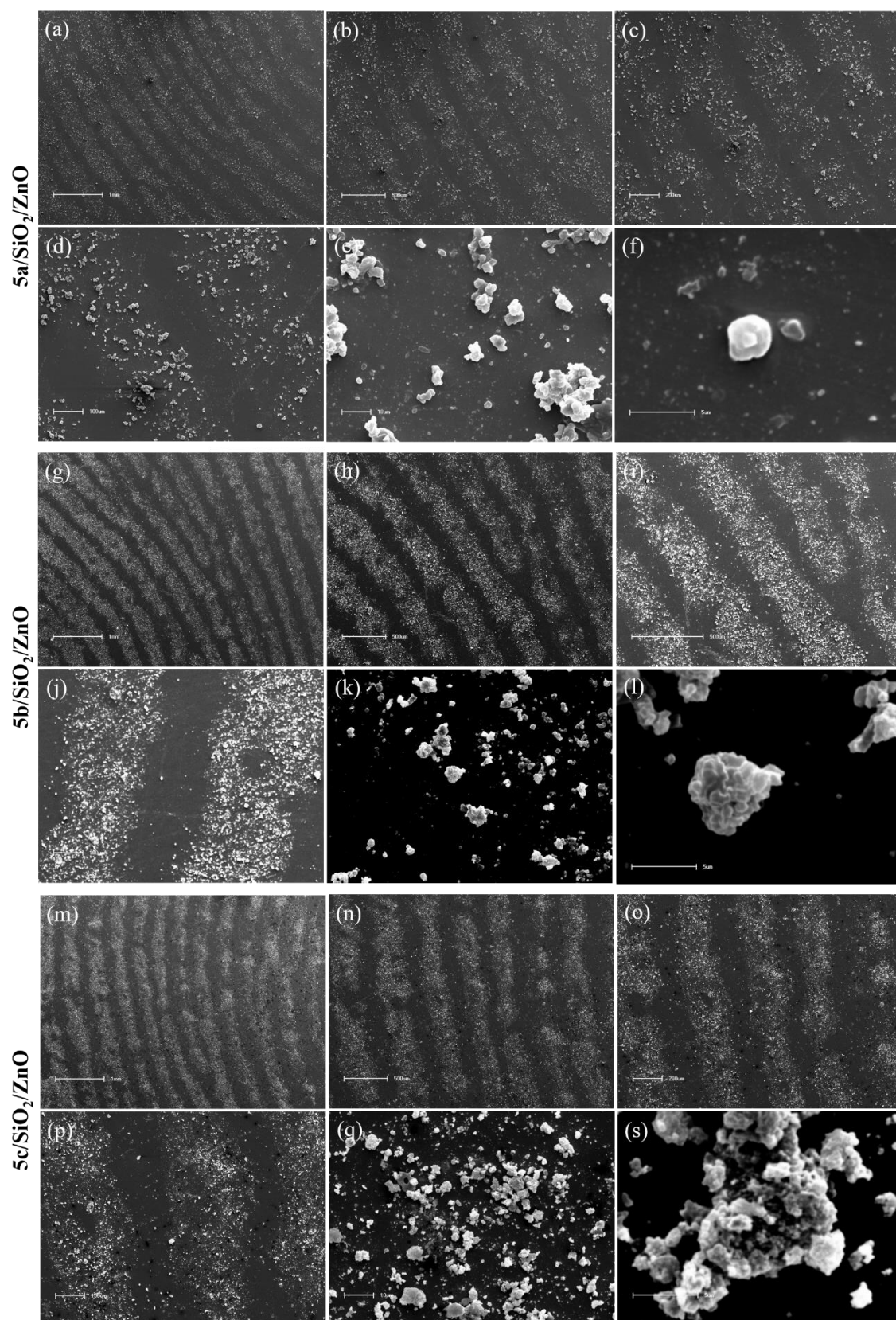


Figure 6. SEM images of fingerprints developed with 5a-c/SiO₂/ZnO.

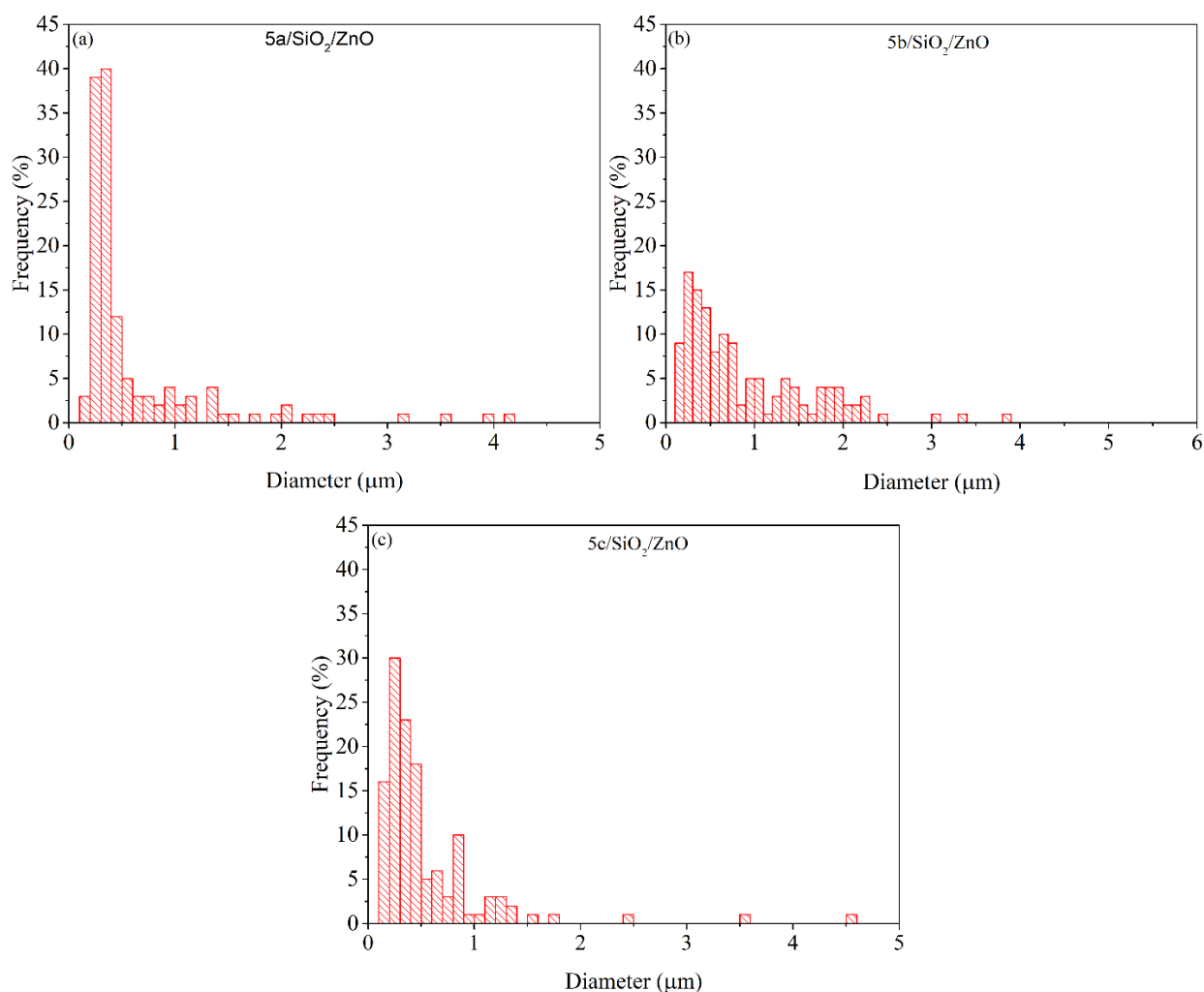


Figure 7 – histogram of particle size of the compounds 5a-c/SiO₂/ZnO.

CONCLUSIONS

A simple and cost-effective methodology to obtain a SiO₂/ZnO/chalcones fluorescent composite to improve the visualization of the latent fingerprints are described. The fluorescence of the dimethylaminochalcones chalcone contributes to the visualization of fingerprints on different substrates promoting identifiable fingerprints with no need of any image treatment. The formulation developed is a promising alternative with potential application for fingerprint imaging and become a useful tool for forensic sciences.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT-Forense) CNPq 465450/2014-8.

REFERENCES

- [1] E. Prabakaran, K. Pillay, Nanomaterials for latent fingerprint detection: A review, *J. Mater. Res. Technol.* 12 (2021) 1856–1885. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.110>.
- [2] C. Huynh, J. Halámek, Trends in fingerprint analysis, *TrAC – Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.003>.
- [3] J.B. Friesen, Forensic chemistry: The revelation of latent fingerprints, *J. Chem. Educ.* 92 (2015) 497–504. <https://doi.org/10.1021/ed400597u>.
- [4] B.S. Pacheco, C.C. Da Silva, B.N. Da Rosa, K.C. Mariotti, C. Nicolodi, T. Poletti, N. V. Segatto, T. Collares, F.K. Seixas, O. Paniz, N.L.V. Carreño, C.M.P. Pereira, Monofunctional curcumin analogues: evaluation of green and safe developers of latent fingerprints, *Chem. Pap.* 75 (2021) 3119–3129. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01556-4>.
- [5] H.L. Barros, L. Tavares, V. Stefani, Dye-doped starch microparticles as a novel fluorescent agent for the visualization of latent fingermarks on porous and non-porous substrates, *Forensic Chem.* 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100264>.
- [6] L. Ding, D. Peng, R. Wang, Q. Li, A user-secure and highly selective enhancement of latent fingerprints by magnetic composite powder based on carbon dot fluorescence, *J. Alloys Compd.* 856 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158160>.
- [7] A.A. Frick, G. Chidlow, S.W. Lewis, W. van Bronswijk, Investigations into the initial composition of latent fingermark lipids by gas chromatography-mass spectrometry, *Forensic Sci. Int.* 254 (2015) 133–147. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.06.032>.
- [8] A. Kumar, L. Rout, L.S.K. Achary, S.K. Mohanty, P.S. Nayak, B. Barik, P. dash, Solvent free synthesis of chalcones over graphene oxide-supported MnO₂ catalysts

synthesized via combustion route, *Mater. Chem. Phys.* 259 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124019>.

[9] M. Ritter, R.M. Martins, S.A. Rosa, J.L. Malavolta, R.G. Lund, A.F.C. Flores, C.M.P. Pereira, Green synthesis of chalcones and microbiological evaluation, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 1201–1210. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150084>.

[10] P. Fritz, W. van Bronswijk, S.W. Lewis, A new p-dimethylaminocinnamaldehyde reagent formulation for the photoluminescence detection of latent fingerprints on paper, *Forensic Sci. Int.* 257 (2015) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.07.037>.

[11] M. Takatsu, O. Shimoda, H. Teranishi, Vapor-phase Staining of Cyanoacrylate-Fumed Latent Fingerprints Using p-Dimethylaminobenzaldehyde, *J. Forensic Sci.* 57 (2012) 515–520. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2011.01976.x>.

[12] R. Ramachandran, M. Saranya, P. Kollu, B.P.C. Raghupathy, S.K. Jeong, A.N. Grace, Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel Supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta.* 178 (2015) 647–657. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.010>.

[13] A.S. Yusuff, A.K. Bhonsle, J. Trivedi, D.P. Bangwal, L.P. Singh, N. Atray, Synthesis and characterization of coal fly ash supported zinc oxide catalyst for biodiesel production using used cooking oil as feed, *Renew. Energy.* 170 (2021) 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.101>.

[14] T. Kokab, A. Shah, M.A. Khan, M. Arshad, J. Nisar, M.N. Ashiq, M.A. Zia, Simultaneous Femtomolar Detection of Paracetamol, Diclofenac, and Orphenadrine Using a Carbon Nanotube/Zinc Oxide Nanoparticle-Based Electrochemical Sensor, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 4699–4712. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00310>.

[15] R. Gobi, P. Ravichandiran, R.S. Babu, D.J. Yoo, Biopolymer and synthetic polymer-based nanocomposites in wound dressing applications: A review, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13121962>.

[16] G.S. Bumbrah, M. Jani, D.S. Bhagat, K. Dalal, A. Kaushal, K. Sadhana, G. Sriramulu, A. Das, Zinc oxide nanoparticles for detection of latent fingerprints on nonporous surfaces, *Mater. Chem. Phys.* 278 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125660>.

- [17] I.H. Yu, S. Jou, C.M. Chen, K.C. Wang, L.J. Pang, J.S. Liao, Development of latent fingerprint by ZnO deposition, *Forensic Sci. Int.* 207 (2011) 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.07.035>.
- [18] M.J. Choi, K.E. McBean, P.H.R. Ng, A.M. McDonagh, P.J. Maynard, C. Lennard, C. Roux, An evaluation of nanostructured zinc oxide as a fluorescent powder for fingerprint detection, in: *J. Mater. Sci.*, 2008: pp. 732–737. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2178-5>.
- [19] A. Arshad, M.A. Farrukh, S. Ali, M. Khaleeq-ur-Rahman, M.A. Tahir, Development of Latent Fingermarks on Various Surfaces Using ZnO-SiO₂ Nanopowder, *J. Forensic Sci.* 60 (2015) 1182–1187. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12890>.
- [20] A. Leśniewski, Hybrid organic–inorganic silica-based particles for latent fingermarks development: A review, *Synth. Met.* 222 (2016) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.032>.
- [21] V.G. Sears, S.M. Bleay, H.L. Bandey, V.J. Bowman, A methodology for finger mark research, *Sci. Justice.* 52 (2012) 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.10.006>.
- [22] I. Messaoudi, I. Aribi, Z. Zaaboub, S. Ayachi, M. Othman, A.H. Said, Electrosynthesis and characterization of a new semi-conducting oligomer deriving from a disubstituted chalcone: 4-dimethylamino -4'-methoxychalcone, *J. Mol. Struct.* 1231 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129810>.
- [23] G.B. Hill, J.B. Sweeney, Reaction workup planning: A structured flowchart approach, exemplified in difficult aqueous workup of hydrophilic products, *J. Chem. Educ.* 92 (2015) 488–496. <https://doi.org/10.1021/ed500580p>.
- [24] B.N. da Rosa, D. Venzke, T. Poletti, N.P.K. de Lima, J.T. Camacho, K.C. Mariotti, M.A.Z. dos Santos, L. Pizzuti, N.L.V. Carreño, C.M.P. Pereira, Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers, *J. Braz. Chem. Soc.* 31 (2020) 1327–1331. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200014>.
- [25] K.J. Jarag, D. V. Pinjari, A.B. Pandit, G.S. Shankarling, Synthesis of chalcone (3-(4-fluorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one): Advantage of sonochemical method over conventional method, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 617–623. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.09.010>.

- [26] J. Wang, S. Zhang, J. You, H. Yan, Z. Li, X. Jing, M. Zhang, ZnO nanostructured microspheres and grown structures by thermal treatment. *Indian Acad. Sci.* 7 (2008) 836-839. <https://doi.org/10.1021/cg060789a>
- [27] J.P. Bange, L.S. Patil, D.K. Gautam. Growth and characterization of sio 2 films deposited by flame hydrolysis deposition system for photonic device application. *Prog. Electromagn. Res.* 3 (2008) 165-175. <https://doi.org/doi:10.2528/PIERM08060401>
- [28] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, K. Sun, Synthesis and characterization of core-shell structured SiO₂@YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ microspheres, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3689–3694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.006>.
- [29] A. Modwi, M.K.M. Ali, K.K. Taha, M.A. Ibrahim, H.M. El-Khair, M.H. Eisa, M.R. Elamin, O. Aldaghri, R. Alhathloul, K.H. Ibnaouf, Structural and optical characteristic of chalcone doped ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 2791–2796. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8207-5>.
- [30] B.N. da Rosa, K.C. Mariotti, B.S. Pacheco, C.C. Silva, N.L.V. Carreño, C. Nicolodi, T. Poletti, A.C.A. Silva, A.F. Silva, J.L. Giongo, R.A. Vaucher, T.F. Oliveira, C.M.P. Pereira. Fluorescent phenylthiazoles: Application as latent fingerprint and their cytotoxicity against NOK-SI cell line, *Chem. Data Collect.* 33 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100700>.
- [31] S. Bleay, V. Sears, R. Downham, H. Bandey, A. Gibson, V. Bowman, L. Fitzgerald, T. Ciuksza, J. Ramadani, C. Selway, *Fingerprint Source Book v2.0* (second edition), 2017.

Supplementary Material

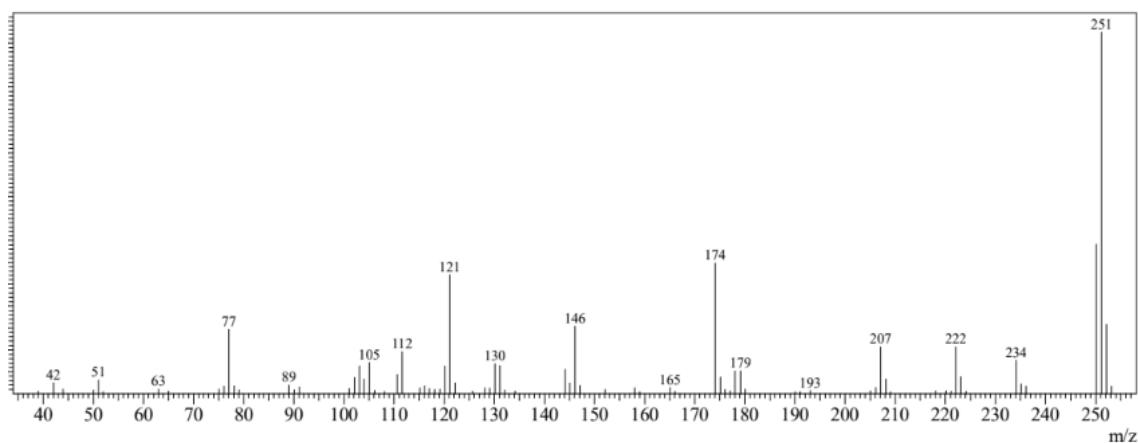


Figure 1 – Mass scpetrum of compound 5a.

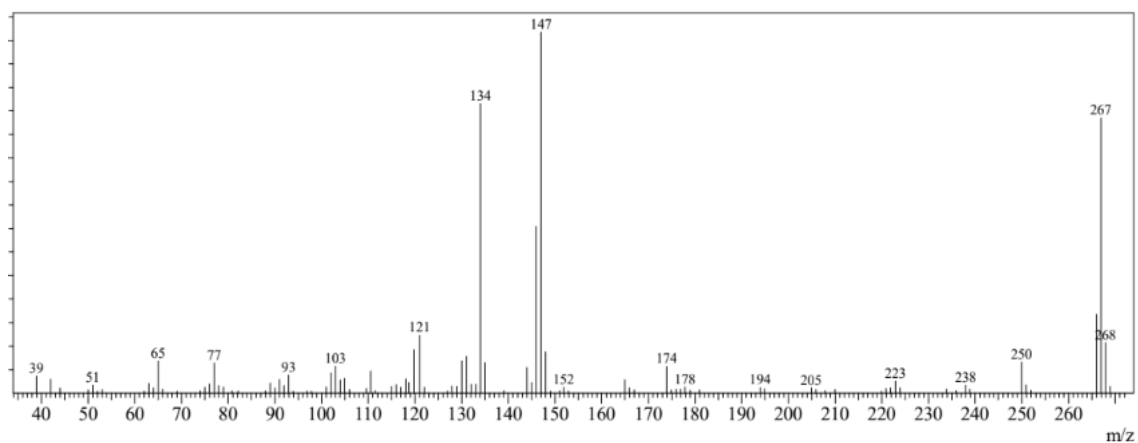


Figure 2 – Mass scpetrum of compound 5b.

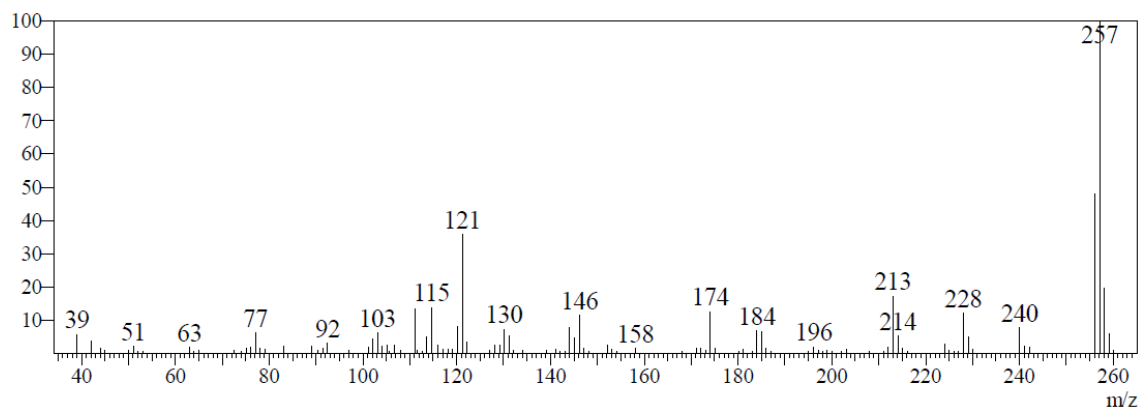


Figure 3 – Mass scpetrum of compound 5c.

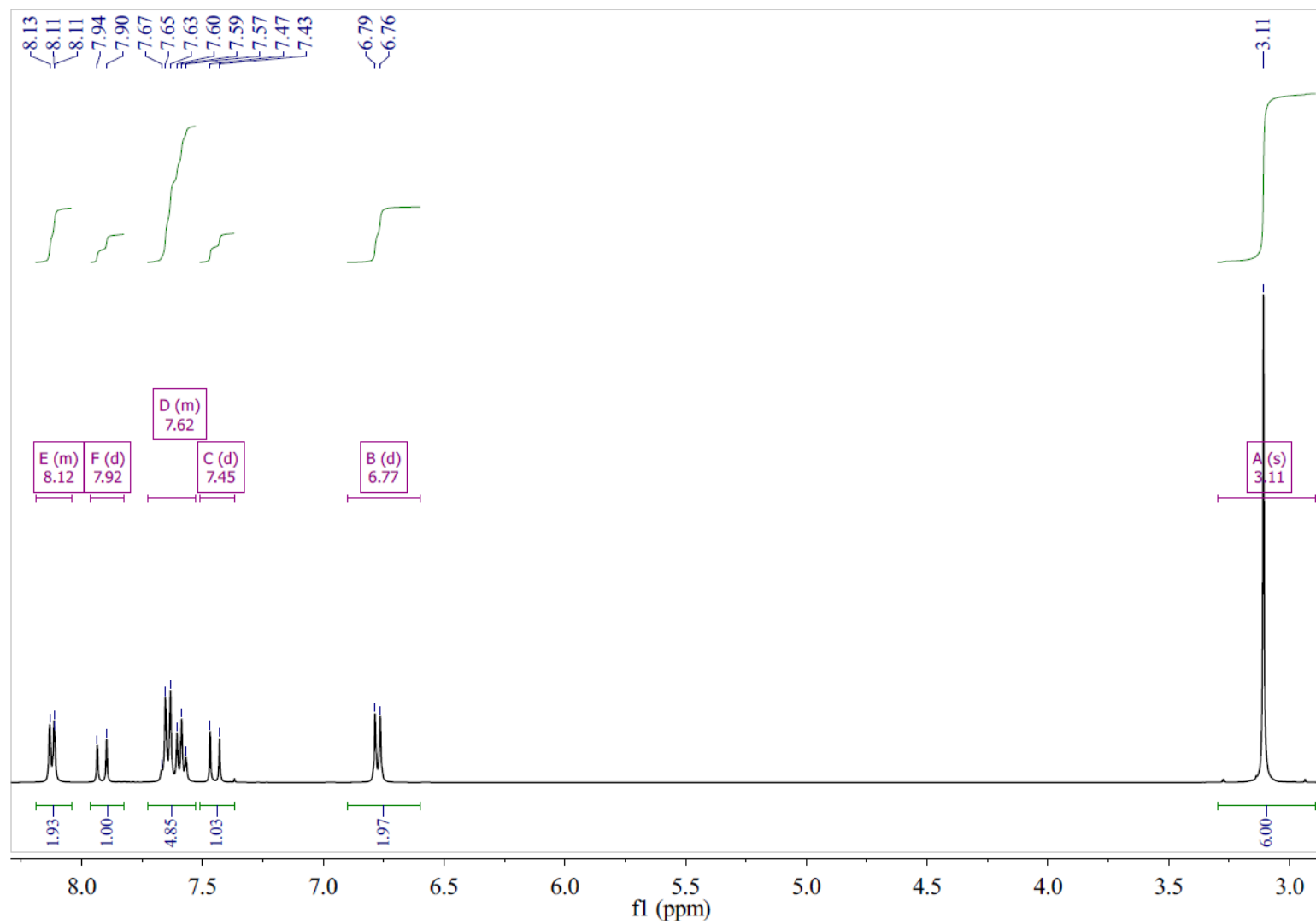


Figure 4 – ^1H NMR spectrum of compound **5a**.

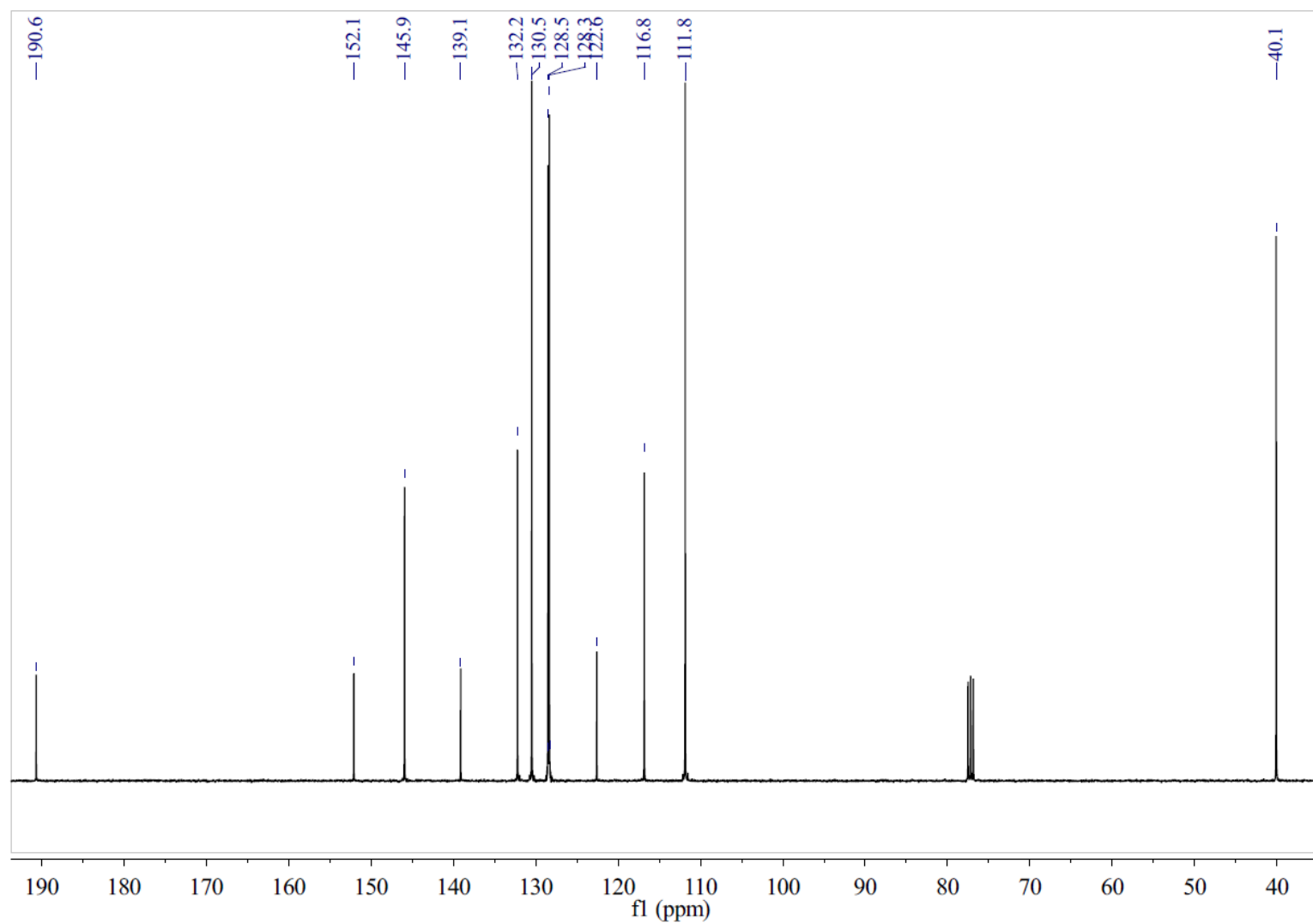


Figure 5 – ^{13}C NMR spectrum of compound 5c.

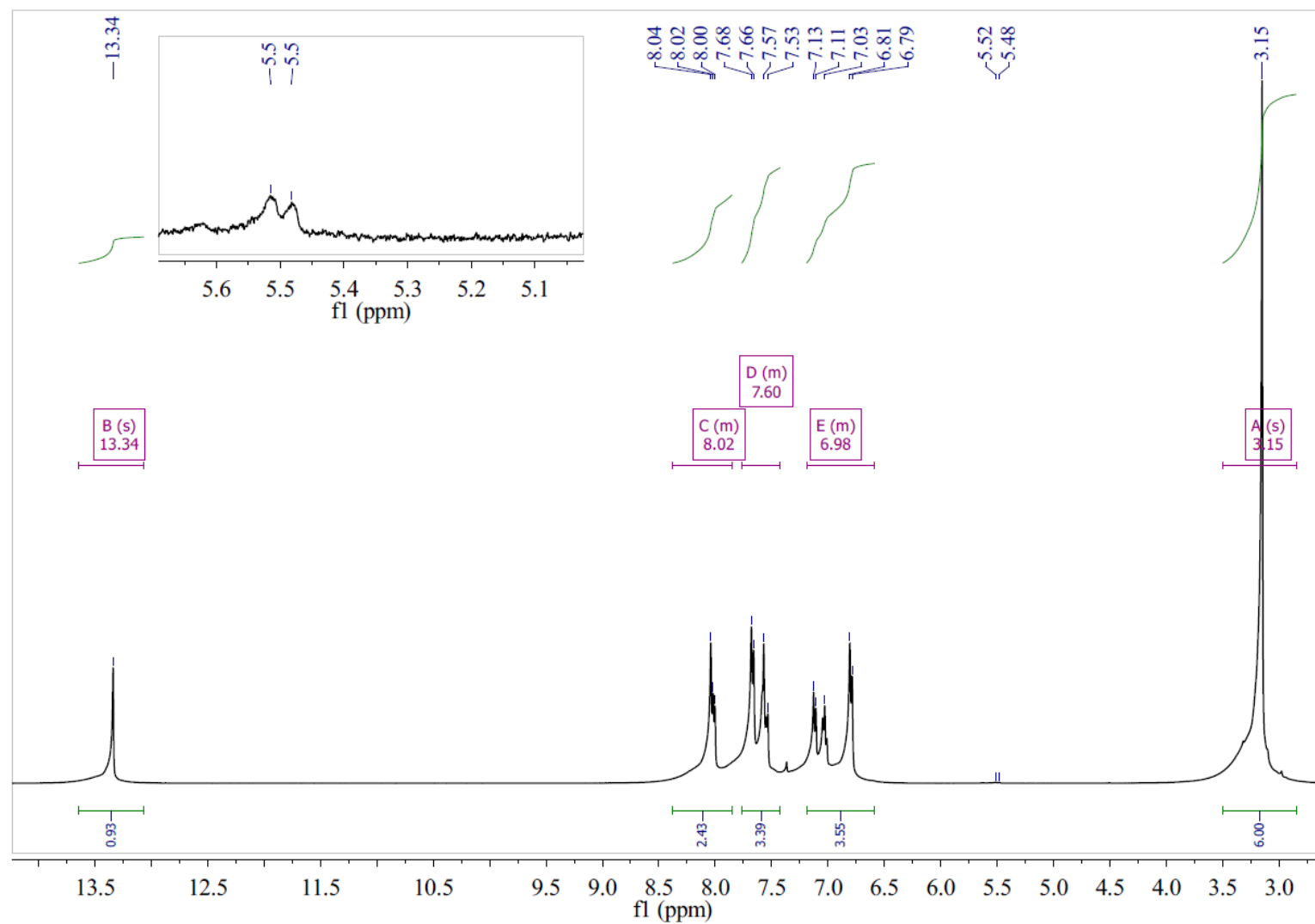


Figure 6 – ^1H NMR spectrum of compound **5b**.

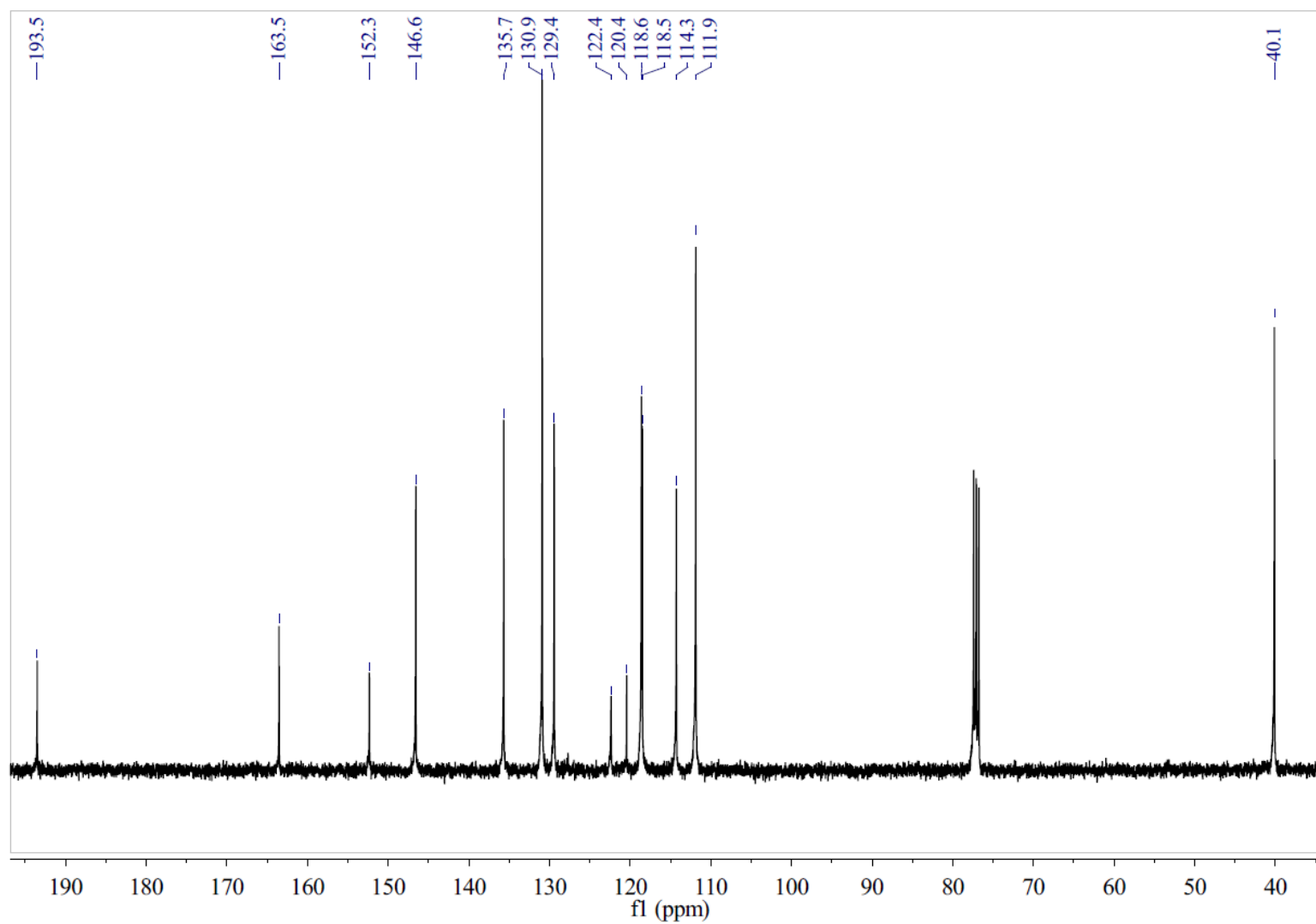


Figure 7 – ^{13}C NMR spectrum of compound **5b**.

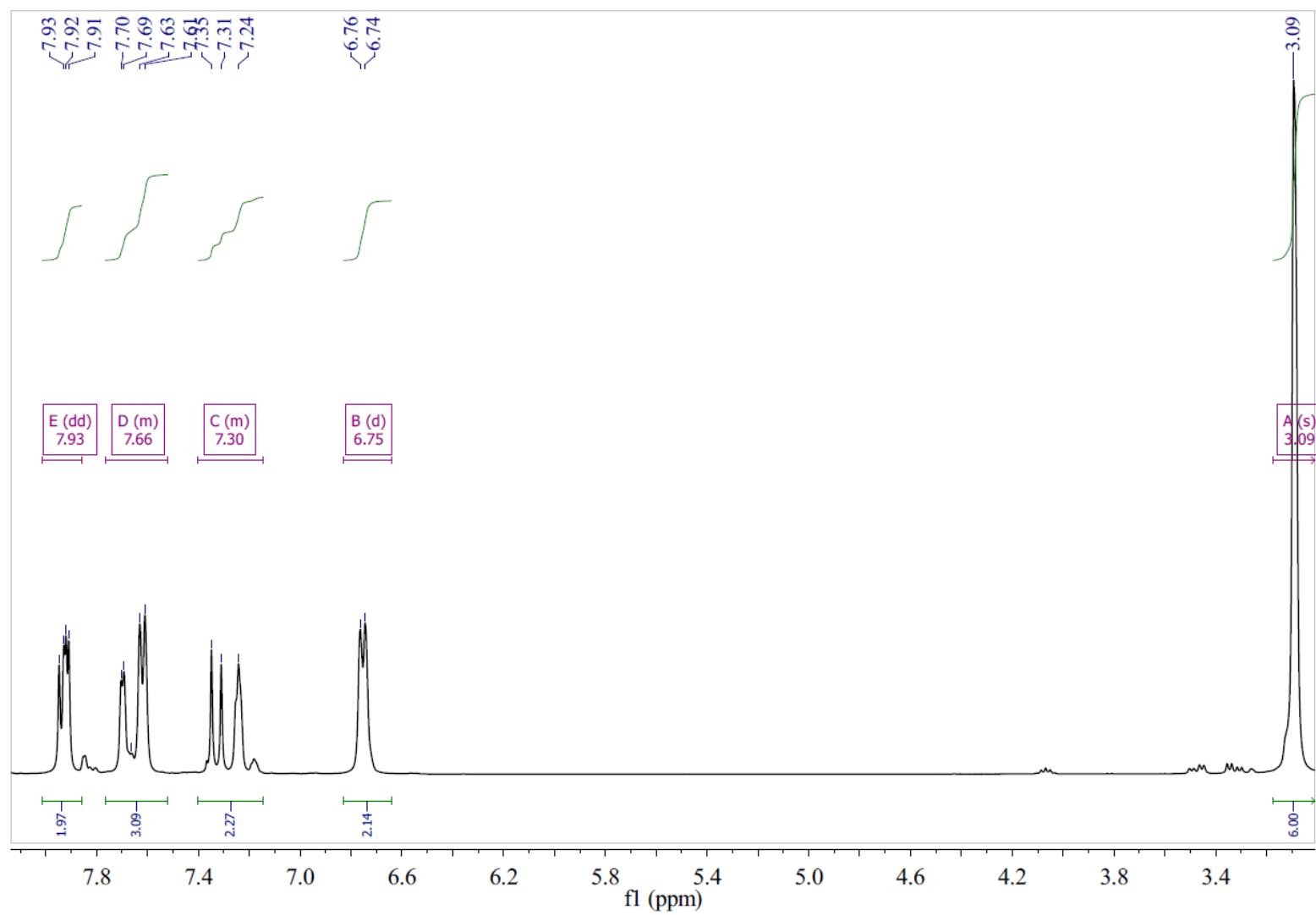


Figure 8 – ¹H NMR spectrum of compound 5c.

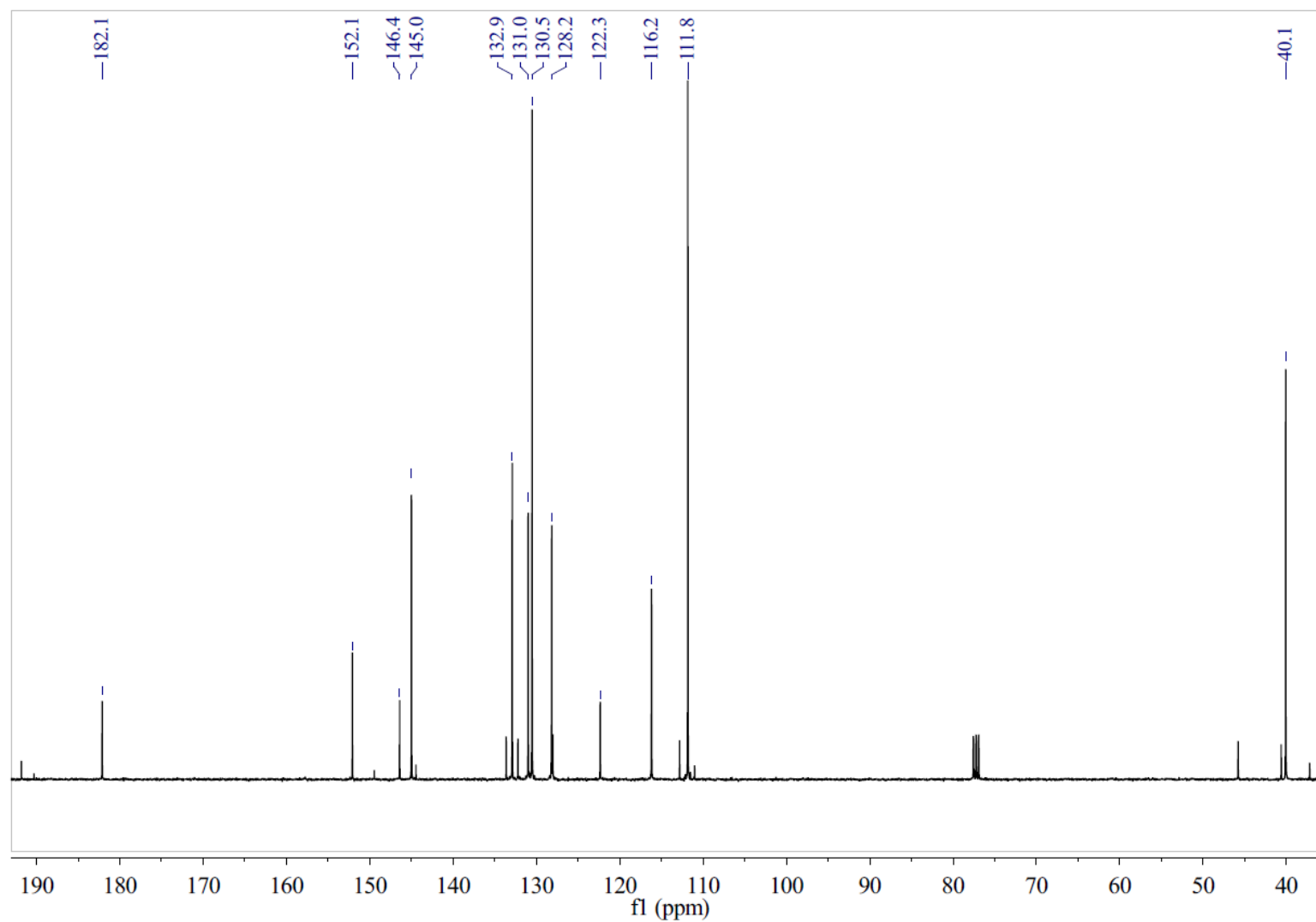


Figure 9 – ^{13}C NMR spectrum of compound 5c.

ARTIGO CIENTÍFICO 3

Artigo científico submetido ao periódico:

Materials Today Communication

Green composites from thiophene chalcones and rice husk lignin: An alternative of powder for latent fingerprint on glass surfaces

Bruno Nunes da Rosa^{a,c}, Marcelo Pereira da Rosa^b, Tais Poletti^{a,c}, Nathalia Pereira Koltz de Lima^a, Guilherme Kurz Maron^{c,e}, Bruno Vasconcellos Lopes^c, Kristiane de Cássia Mariotti^d, Paulo Henrique Beck^b, Neftalí Lenin Villarreal Carreno^c, Claudio Martin Pereira Pereira^{a,c}

^aLaboratory of Lipidomics and Bioorganic, Bioforensics Research Group, Federal University of Pelotas, 96010-900 Pelotas, RS, Brazil

^bSchool of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, 96203900 Brazil

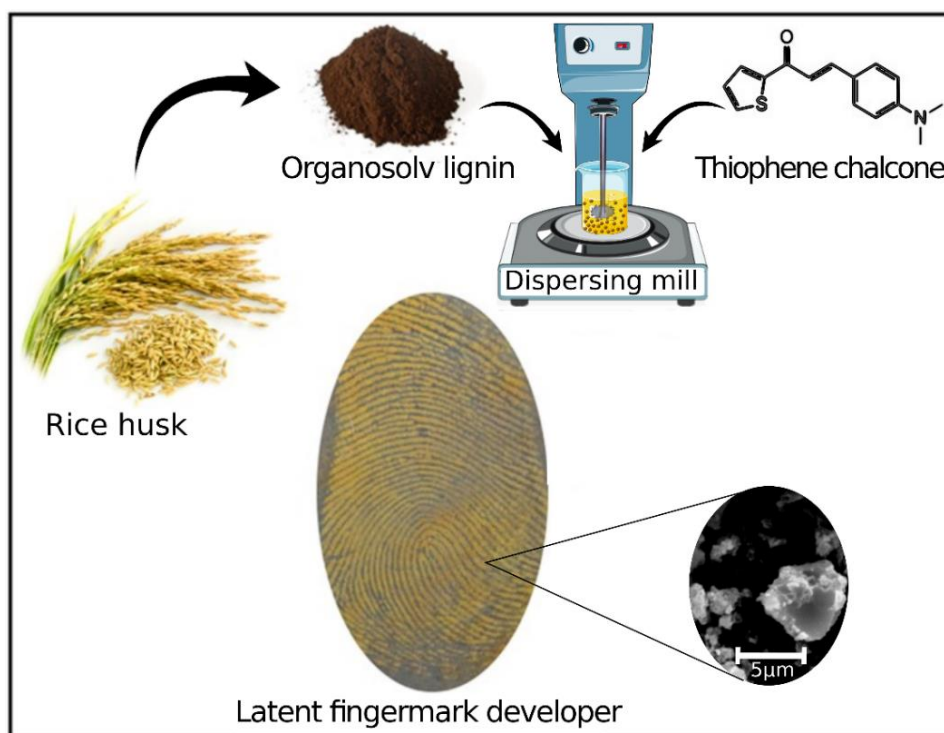
^cMaterials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, RS 96010-000, Brazil

^dIdentification Group, Brazilian Federal Police, Porto Alegre, RS 90610-093, Brazil

^ePostgraduate Program in Biotechnology, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-900 Pelotas, RS, Brazil

*e-mail: lahbbiufpel@gmail.com

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The aim of this study was to obtain a novel effective and inexpensive rice husk derived lignin/thiophene chalcone composite for application in forensic science as a fingerprint developer. The new material was properly characterized, resulting in clear and sharp images of latent fingerprint with minimal background staining, revealing all ridge details. Thus, the composite presented good performance as a fingerprint developer, becoming an interesting alternative to be applied as a technological, reproducible and renewable product.

Keywords: fingerprint; lignin; forensic; green chemistry.

1. Introduction

Fingerprints have been used as a method of human identification since ancient times due to their uniqueness to each individual and has become fundamental in crime scene investigations as circumstantial evidence for suspect identification [1,2]. When the fingerprints are found in latent form, it is necessary to use a development technique.

Currently, there are numerous methodologies, which can be classified into physical or chemical techniques, depending on the type of substrate in which the latent fingerprint (LFM) is found [3].

In nature, lignin usually forms ether or ester bonds with hemicellulose that is associated with cellulose. Therefore, these natural polymers build a complex and valuable lignocellulose polymer [4]. Among the available natural precursors, rice husk has attracted attention due to presence of silica (SiO_2), resulting in a natural organic-inorganic composite, since it also contains cellulose, hemicellulose and lignin [5]. Furthermore, the structural components of lignin make it an attractive resource for value-added products, including carbon fibers, resins, polymers, and chemical commodities. Due to the presence of SiO_2 , the rice husk lignin (RHL) has already been used as residual source to obtain silica nanoparticles/curcumin pigment fluorescent composites for the development of latent fingerprints [6]. Similarly, as a potential candidate to be used as latent fingerprints revealers, the use of chalcones is also reported. In particular, the presence of α , β -unsaturation lead at special coloration that can be interesting for the development of a novel composite. [7] Herein, this work describes the development of a novel hybrid composite of RHL and thiophene chalcone for application as LFM development technique.

2. Material and methods

2.1 Preparation of rice husk lignin and chalcone composite

All solvents and reagents used in the synthesis were obtained from Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA. Lignin from rice husk was obtained as previously reported [8]. The chalcone was prepared by mixing 2-acetylthiophene and 4-dimethylaminobenzaldehyde in a solution of sodium hydroxide dissolved in ethanol

solution, which was left stirring at room temperature for 4 hours. The solution was then placed in a refrigerator and the precipitate obtained was filtered and washed with cold ethanol, resulting in the pure 4-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(thiophen-2-yl)but-3-en-2-one. For the composite preparation, a solution containing distilled water, chalcone and RHL was added to a dispersing mill for 3 hours at room temperature. After this period, the solution was centrifuged and dried in an oven at 50 °C.

2.2 Characterization

All samples were analyzed by infrared spectroscopy and a spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on a Shimadzu Infrared Spectrophotometer with Fourier Transform (FTIR), model IRSpirit, with KBr pads with readings from 400 to 4000 cm⁻¹ and 45 scans. The spectroscopic analysis in the ultraviolet/visible (UV-Vis) were performed by a Bel Photonics Spectrophotometer, model UV-M51, using glass cuvettes with solutions in methanol at a concentration of 10 µM. Absorbance was read at an interval between 200 and 600 nm. For scanning electron microscopy, Shimadzu equipment, model SSX-550 Superscan was used. A glass cover slip was used as a substrate for the deposition of a natural fingerprint and developed with the prepared RHL/chalcone. The substrate was mounted on the stub with carbon tape, metallized with gold, and analyzed at 15 kV.

2.3 Fingerprint deposition

Glass substrates were used for deposition of fingerprints. Eight donors washed their hands and waited 30 minutes to perform the deposition. After the deposition, LFM was kept at room temperature for 24 h to simulate a real casework. The development was carried out by powder dusting method using brushes for the development and cleaning the excess of powder (132LBW and CFB100 from Sirchie®). Photographs were taken

with a semiprofessional camera Canon model EOS Rebel T6 with a distance of 9 cm and focus 5.6.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows the UV-Vis spectrum of chalcone, RHL and RH/chalcone composite. A band between 260 and 340 nm related to chromophore groups of conjugated and unconjugated phenolic compounds present in lignin with maximum absorption at 280 nm are observed. For the two samples containing chalcone, an intense band between 360 and 480 nm with maximum intensity at 430 nm can be noticed, transmitting an intense orange coloration as evidenced in the fingermarks exhibited in **Fig. 2**. Furthermore, the composite sample presented respective bands previously described, indicating that the RHL acquired the orange coloration, which is attractive for the LFM development.

The IR spectrum of the samples are shown in **Fig. 1b**. The typical bands associated to different types of hydrocarbons in reaction to vibrations of C-H bonds in CH₃ and CH₂ groupings are observed between 2800 and 3000 cm⁻¹. In the region from 500 and 2000 cm⁻¹, the RHL presented bands at 1712 cm⁻¹ corresponding to unconjugated carbonyl in guaicyl (G) unit; 1589 -1591 cm⁻¹ aromatic ring in guaicyl and siringuyl (S) units; 1417-1421 cm⁻¹ C-H stretching in G and S rings in the plane; 1325-1327 cm⁻¹ C-O stretching in S units; 1267 cm⁻¹ C-O stretching in G units; 1219-1226 cm⁻¹ C-C, C-O and C=O stretching in G units; 1159-1161 cm⁻¹ C=O stretching in ester grouping; 1126-1128 cm⁻¹ aromatic ring stretching in G units; 10-91-1095 cm⁻¹ C-O stretching in secondary alcohols or aliphatic ethers; 1033-1039 cm⁻¹ C-O stretching in methoxyl grouping and 835-839 cm⁻¹ out-of-plane C-H stretching in G and S units [9]. The chalcone exhibited bands at 1820 and 1600 cm⁻¹ related to the carbonyl C=O functional groups, which are assigned to axial strain vibrations, C=C bonds at 1650 cm⁻¹ and a strong band between 1650 and 1450

cm^{-1} related to aromatic rings. Similarly, for RHL/Chalcone it was noticed the overlapping of the bands aforementioned.

The crystal structure of the materials was further studied by X-ray diffraction and the XRD patterns of chalcone, RHL and chalcone/RHL are shown in **Fig. 2c**. As expected, the results for chalcone reveals several sharp and intense peaks, indicating the existence of long-range structural order within the solid state [10]. Differently, the diffractogram of RHL showed the typical amorphous characteristic of lignin, with a large band at approximately $2\theta = 22^\circ$. For the RHL/chalcone sample, the predominance of the amorphous characteristic was maintained, with no evident peaks observed in the XRD pattern.

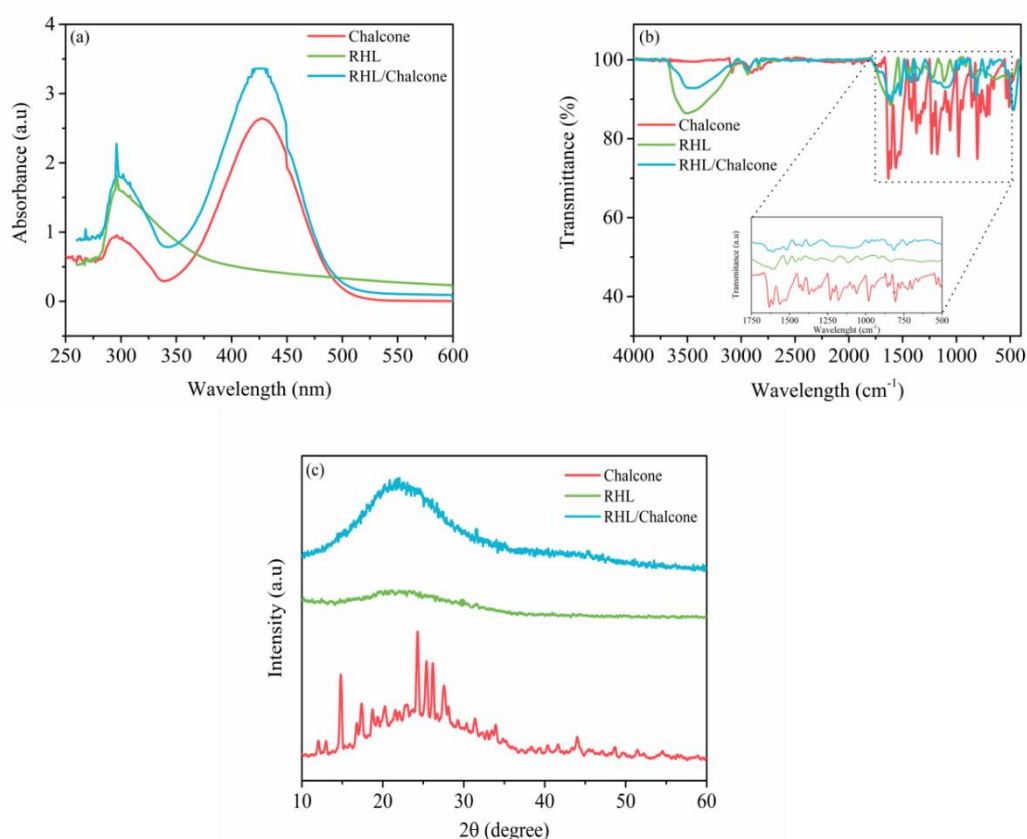


Figure 1 – (a) UV-Vis spectrum; (b) IR spectrum and (c) X-ray diffraction for chalcone, RHL and RHL/Chalcone.

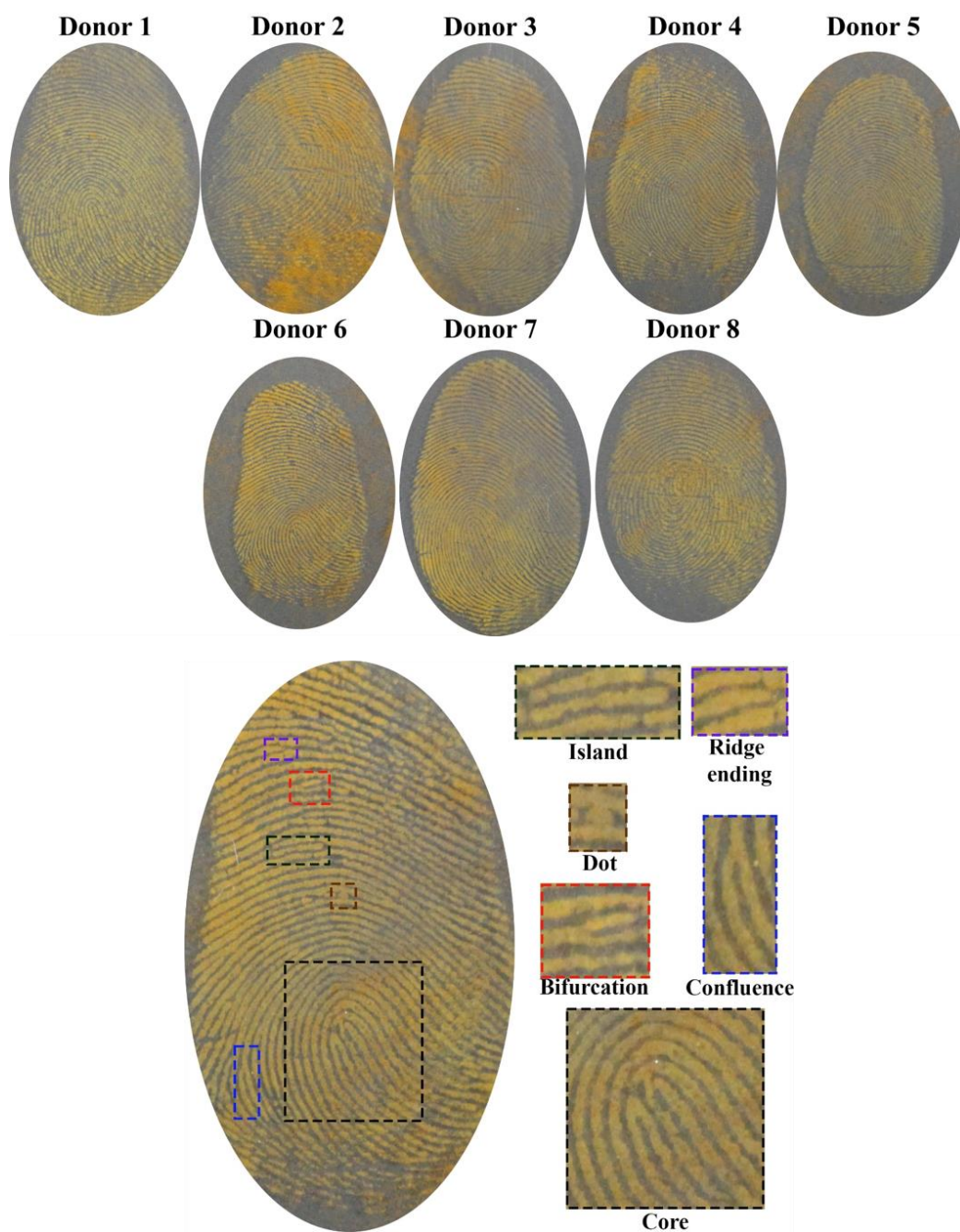


Figure 2 - Fingermark development using RHL/Chalcone as dusting powder and their identification of minutiae.

The images of the fingermark development are shown in **Fig. 2**, clearly evidencing the existence of drawings belonging to the dermal papilla of each donor. According to the

Sears classification, the fingerprint can be classified as very strong development, full ridge details and identifiable fingerprint. [11] Also, due to the high coloration of the material, a good contrast differentiating the fingerprint from the substrate was obtained. This is also confirmed by the scanning electron microscopy (SEM) images of the fingerprints developed with RHL/Chalcone, as shown in **Fig. 3**.

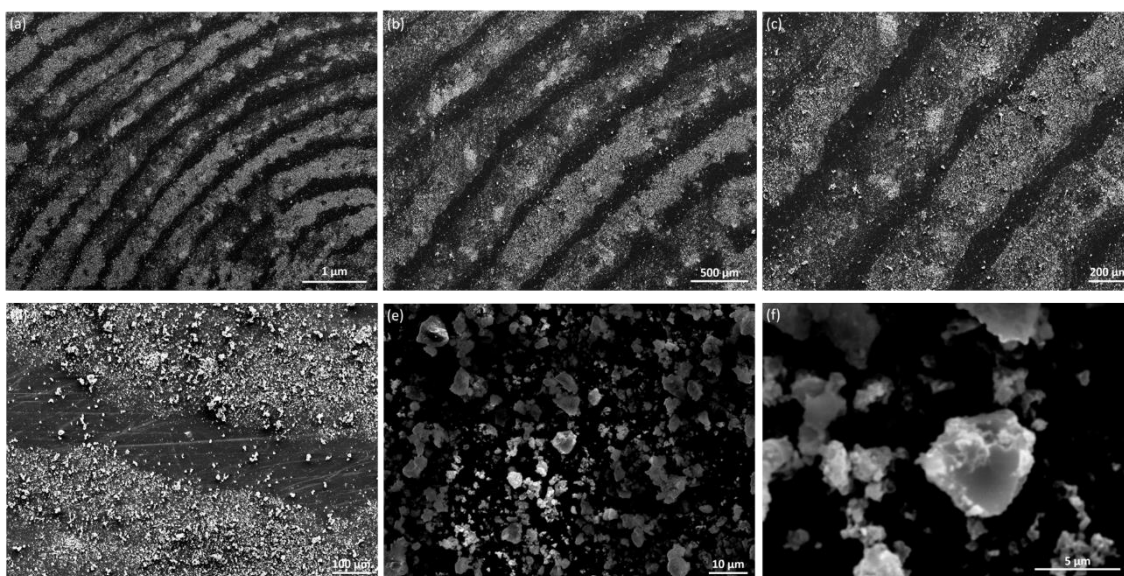


Figure 3 - SEM images of fingerprints developed with RHL/Chalcone.

Through the SEM images, it noticed that there is little or no dust accumulation between the lines of the fingerprint designs, resulting in high-quality image formation. Moreover, on the fingerprint lines, small circular holes can be observed, which are result of the pores from human sweat glands. Thus, the material exhibited small rounded crystals morphology, which might be related to the crystal structure of chalcones and the conglomerate shape usually found during lignin formation [12]. Furthermore, these results demonstrate that the RHL/chalcone powder do not overaccumulate in the regions where the particles is stacked in the fingerprint, avoiding excessive powdering, which can difficult the visualization [13].

4. Conclusions

A simple, rapid, and cost-effective approach was presented for visualizing LFM on glass surfaces. The RHL/Chalcone composite produced clear and sharp images of LFM with minimal background staining, revealing all ridge details. The product has good reproducibility, low-cost, and can be prepared in large-scale. Additionally, this composite can promote significant advances in the area of papiloscopia as a development powder, especially in emerging countries, contributing to the forensic sciences and case elucidation.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001 and the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT-Forense) CNPq 465450/2014-8.

References

- [1] van Dam, A., van Beek, F.T., Aalders, M.C.G., van Leeuwen, T.G., Lambrechts, S.A.G. Techniques that acquire donor profiling information from fingerprints - A review. *Sci. Justice*. 56(2), (2016) 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.12.002>
- [2] Poletti, T., Berneira, L.M., Passos, L.F., da Rosa, B.N., de Pereira, C.M.P., Mariotti, K.C. Preliminary efficiency evaluation of development methods applied to aged sebaceous latent fingerprints. *Sci. Justice*, 61(4) (2021), 378–383. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2021.03.007>
- [3] van Dam, A., Falkena, K., den Daas, S.A., Veldhuizen, I., Aalders, M.C.G. Improving the visualization of fingerprints using multi-target immunolabeling. *Forensic Sci. Int.*, 324 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110804>

- [4] Park, G.W., Gong, G., Joo, J.C., Song, J., Lee, J., Lee, J.P., Kim, H.T., Ryu, M.H., Sirohi, R., Zhuang, X., Min, K. Recent progress and challenges in biological degradation and biotechnological valorization of lignin as an emerging source of bioenergy: A state-of-the-art review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 157 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112025>
- [5] Huang, S.S., Tung, M.T., Huynh, C.D., Hwang, B.J., Bieker, P.M., Fang, C.C., Wu, N.L. Engineering Rice Husk into a High-Performance Electrode Material through an Ecofriendly Process and Assessing Its Application for Lithium-Ion Sulfur Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(8), (2019) 7851–7861. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00092>
- [6] Rajan, R., Zakaria, Y., Shamsuddin, S., Nik Hassan, N.F. Robust synthesis of mono-dispersed spherical silica nanoparticle from rice husk for high definition latent fingerprint development. *Arab. J. Chem.*, 13(11), (2020) 8119–8132. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.042>
- [7] Balsan, J.D., Rosa, B.N., Pereira, C.M.P., Santos, C.M.M. Development of methodology of latent fingerprint revelation with chalcones. *Quim. Nova*, 42(8), (2019) 845–850. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170399>
- [8] R.P. Melo, M.P. d. Rosa, P.H. Beck, L.G.P. Tienne, M. de F. V. Marques, Thermal, morphological and mechanical properties of composites based on polyamide 6 with cellulose, silica and their hybrids from rice husk, *J. Compos. Mater.* 55 (2021) 1811–1821. <https://doi.org/10.1177/0021998320978290>.
- [9] Sammons, R.J. Harper, D.P.; Labbé, N.; Bozell, J.J.; Elder, T.; Rials, T.G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. *BioResources*, 8 (2013) 2752-2767.
- [10] P. Muralidharan, B. Jones, G. Allaway, S.S. Biswal, H.M. Mansour, Design and development of innovative microparticulate/nanoparticulate inhalable dry powders of a novel synthetic trifluorinated chalcone derivative and Nrf2 agonist, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76585-2>.
- [11] Sears V.G., Bleay S.M., Bandey H.L., Bowman V.J. A methodology for fingerprint research. *Sci. Justice.*, 52(3), (2012), 145-160. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.10.006>

- [12] Zhang, H.; Zhao, X.; Ding, X.; Lei, H.; Wang, Z. Preparing spherical lignin from rice husk. *Bioprocess biosyst. Eng.*, 36 (2013) 1149-115. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0917-3>
- [13] S. Bleay, V. Sears, R. Downham, H. Bandey, A. Gibson, V. Bowman, L. Fitzgerald, T. Ciuksza, J. Ramadani, C. Selway. *Fingerprint Source Book*, Second ed. UK, (2017).

Supplementary Material

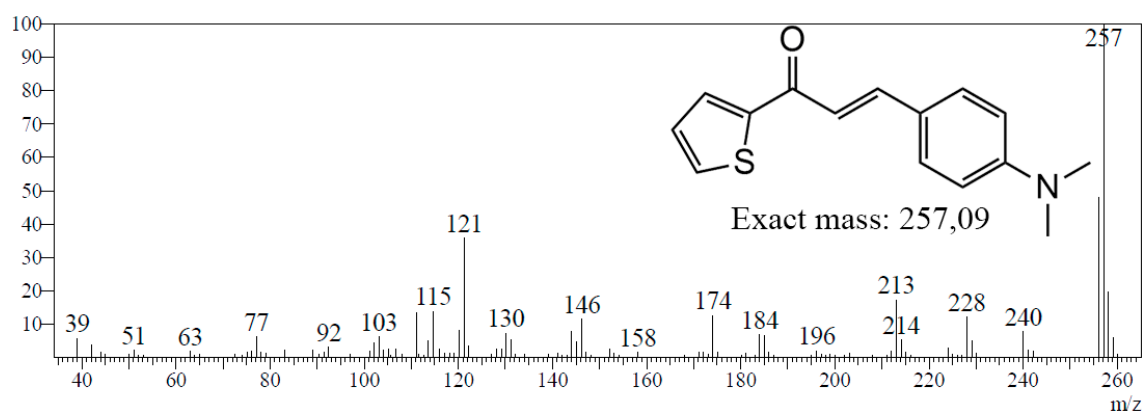


Figure 1 – Mass spectrum of 4-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(thiophen-2-yl)but-3-en-2-one.

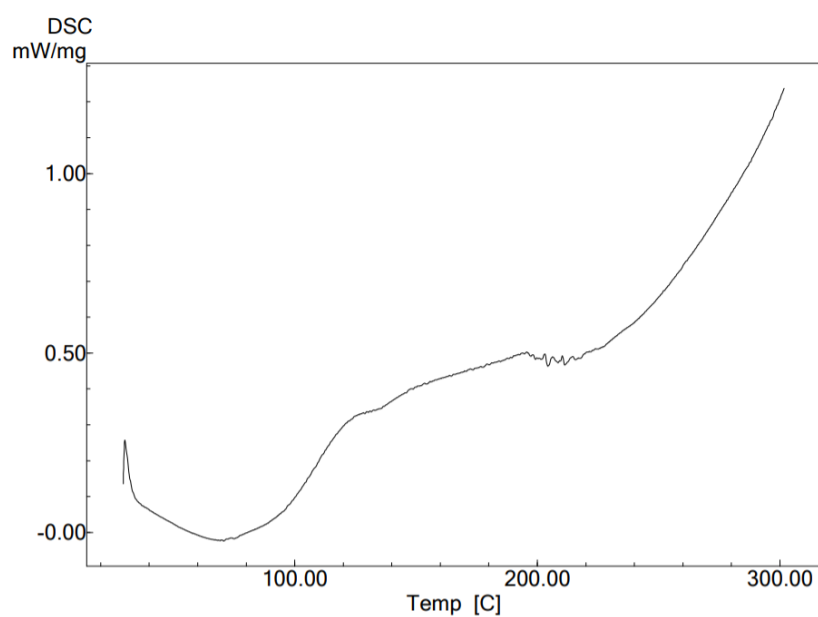


Figure 2 - Differential calorimetry curve of rice husk lignin.

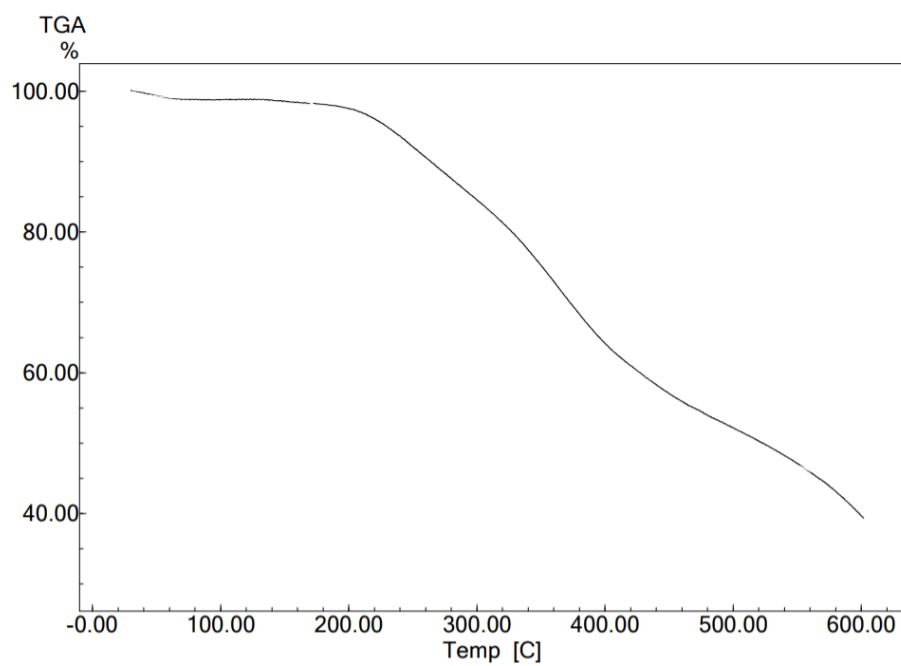


Figure 3 - Thermogravimetric curve of rice husk lignin.

PATENTE 1



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

Número do Processo: BR 10 2018 013615 1

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92242080000100

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 01 - Ed. Delfim Mendes Silveira - Campus Porto/Reitoria - 4º Andar - PRPPG

Cidade: Pelotas

Estado: RS

CEP: 96010-610

País: Brasil

Telefone: (53) 3284 4086

Fax:

Email: cit@ufpel.edu.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): TIOCARBAMOIL PIRAZÓIS REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Resumo: A presente invenção se refere a aplicação de tiocarbamoil pirazol 3,5-difenil-1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazol, na sua forma estrutural mais simples e variações, na revelação de impressões digitais latentes. Os compostos sintéticos podem ser utilizados em formulações, isoladamente ou com outros pós, excipientes ou em solução. Através da revelação de impressões digitais com a utilização destas substâncias orgânicas, é possível obter revelações nítidas e indentificar minúcias e pontos singulares das impressões em superfícies como vidro e plástico, devido interação com as digitais latentes, bem como o contraste de cor semelhante ao produto comercial existente para aplicação em ciências forenses. Além disso, os compostos utilizados apresentam baixa toxicidade quando comparado aos reveladores utilizados atualmente.

Figura a publicar: 1

PATENTE 2



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

Número do Processo: BR 10 2019 002381 3

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92242080000100

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 01 - Ed. Delfim Mendes Silveira - Campus Porto/Reitoria - 4º Andar - PRPPG

Cidade: Pelotas

Estado: RS

CEP: 96010-610

País: Brasil

Telefone: (53) 3284 4086

Fax:

Email: cit@ufpel.edu.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): APLICAÇÃO DE 1,3-DIARIL PROPEN-1,2-ONA E 1,5-DIARIL PENTA- 2,4-DIEN-1-ONA COMO REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Resumo: A presente invenção se refere a formulação reveladora de impressões digitais latentes contendo as cetonas α,β -insaturadas utilizadas isoladamente, em formulações ou em solução, as quais podem ser observadas a olho nú. Deste modo, utilizando estes compostos para a obtenção de revelação de impressões digitais nítidas e proporcionando a identificação de minúcias e pontos singulares das impressões digitais.

Figura a publicar: 3

PATENTE 3



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

Número do Processo: BR 10 2020 005369 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92242080000100

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 01 - Ed. Delfim Mendes Silveira - Campus Porto/Reitoria - 4º Andar - PRPPG

Cidade: Pelotas

Estado: RS

CEP: 96010-610

País: Brasil

Telefone: (53) 3284 4086

Fax:

Email: cit@ufpel.edu.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Lignina como revelador de impressões digitais latentes

Resumo:

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

Figura a publicar: 1

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os trabalhos apresentados, a síntese das chalconas ocorre de forma rápida via micro-ondas apresentando alto grau de pureza e bons rendimentos. A utilização de micro-ondas proporciona condições mais brandas e em menores tempos reacionais. Aliado a isso, tanto o preparo dos pirazóis como dos compósitos das chalconas com dióxido de silício e óxido de zinco, ou lignina foram efetivos apresentando aplicação para revelação de impressões digitais. O pirazol **2c** demonstra boas imagens das impressões digitais em superfícies de vidro sendo uma alternativa aos pós comumente encontrados na coloração branca. O compósito **5c**/SiO₂/ZnO se destaca pela alta emissão de fluorescência e pela qualidade promissora na revelação de impressões digitais podendo ser aplicada em diferentes superfícies com eficiência de revelação muito boa, apresentando todos detalhes de crista papilar; impressão digital identificável. Também, com a utilização de lignina na formulação de um dos materiais, é proporcionado um material sustentável, de modo que, está é proveniente da casca de arroz. Esses materiais compõem produtos formulados que podem chegar ao mercado nacional de tecnologia na área de química forense. A produção dos produtos apresentados nos trabalhos compõe linhas de produtos forenses inovadores no mercado nacional. Além disso, estima-se que esses produtos sejam empregados por diferentes órgãos de perícia permitindo a visualização das impressões digitais e contribuído para investigações criminais, uma vez que a papiloscopia é utilizada no mundo todo e consequentemente há um mercado para esses materiais.

7. TRABALHOS CORRELATOS

NICOLODI, C.; **ROSA, B. N.**; SILVA, C. C.; BERNEIRA, L. M.; PACHECO, B. S.; POLETTI, T.; VENZKE, Dalila; MARIOTTI, K. C.; PEREIRA, C. M. P. Aplicação de condimentos na revelação de impressões digitais latentes: um experimento no ensino de química. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 962–970, 2019.

BALSAN, J. D.; **ROSA, B. N.**; PEREIRA, C. M. P.; SANTOS, C. M. S. Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressões digitais latentes com chalconas. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 845–850, 2019.

ROSA, B. N.; VENZKE, D.; POLETTI, T.; LIMA, N.; CAMACHO, J.; MARIOTTI, K.; DOS SANTOS, M.; PIZZUTTI, L.; CARREÑO, N.; PEREIRA, C. Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers. **Journal of the brazilian chemical society**. 2020.

BERNEIRA, LUCAS M.; ROCKEMBACH, CAROLINE T.; DA SILVA, CAROLINE C.; DE FREITAS, SAMANTHA C.; **ROSA, BRUNO N.**; PINTO, ERNANI; ANJOS, FABYANA M.; DOS SANTOS, MARCO A.Z.; DE PEREIRA, CLAUDIO M.P. Employment of thermal analysis applied to the oxidative stability evaluation of biodiesel using chalcone analogues. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 146, n. 4, p. 1473–1482, 2021.

PACHECO, B. S.; DA SILVA, C. C.; **ROSA, B. N.**; MARIOTTI, K. C.; NICOLODI, C.; POLETTI, T.; SEGATTO, N. V.; COLLARES, T.; SEIXAS, F. K.; PANIZ, O.; CARREÑO, N. L. V.; PEREIRA, C. M. P. Monofunctional curcumin analogues: evaluation of green and safe developers of latent fingerprints. **Chemical Papers**, v. 2021, p. 1-11, 2021.

VENZKE, D; POLETTI, T; **ROSA, B. N.**; BERNEIRA, LUCAS MORAES; LIMA, N. P. K; OLIVEIRA, T. F; CARRENO, N. L. F; MARIOTTI, K. C; DUARTE, L. S; NOBRE, S. M; PEREIRA, C. M. P. Preparation of fluorescent bisamides: A new class of fingerprints developers. **Chemical Data Collections**, v. 33, p. 100680, 2021.

POLETTI, T; BERNEIRA, LUCAS; PASSOS, L. F; **ROSA, B. N**; PEREIRA, C.M.P; MARIOTTI, K. C. Preliminary efficiency evaluation of development methods applied to aged sebaceous latent fingerprints. **Science & Justice**, v. 61, p.378-383, 2021.

LEITZKE, AMANDA F; BERNEIRA, LUCAS M; **ROSA, BRUNO N**; MOREIRA, BRUNA C; MARIOTTI, KRISTIANE DE C; VENZKE, DALILA. A química de produtos naturais aplicados a reveladores de impressões digitais latentes. **Quim. Nova**, v. 45, n. 4, p. 424–434, 2022.

PEREIRA, C. M. P.; MACHADO, A. M.; **ROSA, B. N.**; MARON, G. K.; RODRIGUES, L. S.; POLETTI, T.; CARRENO, N. L. V.; LIMA, N. P. K. **Prótese de dedo com impressão digital para desenvolvimento de reveladores de impressão digital latente**. Brasil. INPI. Número do registro: BR102022066108, 2022.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARSHAD, A., FARRUKH, M.A., ALI, S., KHALEEQ-UR-RAHMAN, M., TAHIR, M.A. Development of Latent Fingermarks on Various Surfaces Using ZnO-SiO₂ Nanopowder, **J. Forensic Sci.** 60, 1182–1187, 2015.

BALSAN, J. D.; ROSA, B. N.; PEREIRA, C. M. P.; SANTOS, C. M. M. Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressão digital latente com chalconas. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 845-850, 2019.

BARROS, Hélio L; STEFANI, Valter. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Micro-structured fluorescent powders for detecting latent fingerprints on different types of surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 368, n. July 2018, p. 137–146, 2019.

BAXTER, E. **Crime Scene Investigation**. CRC Press, Pg. 153-204, 2015.

BERNEIRA, Lucas M. *et al.* Employment of thermal analysis applied to the oxidative stability evaluation of biodiesel using chalcone analogues. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 146, n. 4, p. 1473–1482, 2021.

BLEAY, Stephen *et al.* Fingerprint Source Book v2.0 (second edition). **CAST Publication 081/17**, n. November, p. 665, 2018. Disponível em: https://www.gov.uk/government/publications/fingerprint-source-book-v2%0Ahttps://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/700212/fingerprint-source-book-v2-second-edition.pdf.

CABALLERO, S.A.D. **Datilosopia e Revelação de Impressões Digitais**. Millennium editora. Pg. 75-112, 2012

CADD, S.; ISLAM, M.; MANSON, P.; BLEAY, S. Fingerprint composition and aging: A literature review. **Science & Justice**, v. 55, n. 4, p. 219–238, jul. 2015.

CAO, Leichang *et al.* **Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects**. Elsevier Ltd, 2018.

CHAMPOD, CHRISTOPHE; CHRIS LENNARD, PIERRE MARGOT; STOILOVIC, and MILUTIN. **Fingerprints and other ridge skin impressions.**, 2019.

CHOI, Mi Jung *et al.* An evaluation of nanostructured zinc oxide as a fluorescent powder for fingerprint detection. *In:* , 2008. **Journal of Materials Science**, p. 732–737, 2008.

CUCÈ, P. *et al.* Small particle reagents technique can help to point out wet latent fingerprints. **Forensic Science International**, v. 146, n. SUPPL., p. S7–S8, 2004.

DA ROSA, Bruno Nunes *et al.* Fluorescent phenylthiazoles: Application as latent fingermark and their cytotoxicity against NOK-SI cell line. **Chemical Data Collections**, v. 33, p. 100700, 2021.

DING, L., PENG, D., WANG, R. LI, Q. A user-secure and highly selective enhancement of latent fingerprints by magnetic composite powder based on carbon dot fluorescence, **J. Alloys Compd.** 856, 2021.

ESPINOZA-ACOSTA, José Luis *et al.* **Lignin in storage and renewable energy applications: A review.** Elsevier B.V., 2018.

FIGINI, D. **Datilosopia e Revelação de Impressões Digitais.** Millennium editora. Pg. 139-154, 2012

FISH, Jacqueline T. *et al.* **Crime Scene Investigation: Third Edition.** 2013.

FRIESEN, J. B. Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 3, p. 497–504, 10 mar. 2015.

FRITZ, Patrick; VAN BRONSWIJK, Wilhelm; LEWIS, Simon W. A new p-dimethylaminocinnamaldehyde reagent formulation for the photoluminescence detection of latent fingerprints on paper. **Forensic Science International**, v. 257, p. 20–28, 2015.

FRITZ, Patrick; VAN BRONSWIJK, Wilhelm; LEWIS, Simon W. P-Dimethylaminobenzaldehyde: Preliminary investigations into a novel reagent for the detection of latent fingerprints on paper surfaces. **Analytical Methods**, v. 5, n. 13, p. 3207–3215, 2013.

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

GURSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GUNES, K.; GURSES, M. S. **Dyes and Pigments**. Springer Briefs in Molecular Science, 2016.

HEFETZ, Ido *et al.* Use of AFIS for linking scenes of crime. **Forensic Science International**, v. 262, n. July 2013, p. e25–e27, 2016.

HENRY C. LEE, R. E. Gaensslen. **Advances in Fingerprint Technology**. 2001.

HUANG, Sheng Siang *et al.* Engineering Rice Husk into a High-Performance Electrode Material through an Ecofriendly Process and Assessing Its Application for Lithium-Ion Sulfur Batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7851–7861, 2019.

HUANG, Wei *et al.* Synthesis of Amphiphilic Silica Nanoparticles for Latent Fingerprint Detection. **Analytical Letters**, v. 48, n. 9, p. 1524–1535, 2015.

HUYNH, C., HALÁMEK, J. Trends in Fingerprint Analysis, **Trends Anal. Chem.** 82, 328-336, 2016.

JACKSON, A., JACKSON J.M., MOUNTAIN, H., BREARLEY, D. **Forensic science 4th ed.** Reino Unido. Pearson Education Limited, 2017.

KENT, T. **Visualization or Development of Crime Scene Fingerprints**. 2. ed.: Elsevier Ltd., 2013.

KOKAB, Tayyaba *et al.* Simultaneous Femtomolar Detection of Paracetamol, Diclofenac, and Orphenadrine Using a Carbon Nanotube/Zinc Oxide Nanoparticle-Based Electrochemical Sensor. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 5, p. 4699–4712, 2021.

KOMAHAL, F. Femila *et al.* Design of Bi-functional composite core–shell SiO₂@ZnAl₂O₄:Eu³⁺ array as a fluorescent sensors for selective and sensitive latent fingerprints visualization protocol. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 9, p. 1991–2002, 2018.

LALEVEE, J.; FOUASSIER, J.P. **Dyes and Chromophores in Polymer Science**. Material Science Series, Wiley, 2015.

LI, Le *et al.* Dual-mode luminescent multilayer core-shell UCNPs@SiO₂@TEuTbB nanospheres for high-level anti-counterfeiting and

recognition of latent fingerprints. **Applied Surface Science**, v. 581, n. January, p. 152395, 2022.

MA, Wenyang *et al.* Changes in photocatalytic activity and optical properties of ZnO whiskers induced by UV irradiation. **Journal of Luminescence**, v. 249, n. March, p. 119015, 2022.

MARTINIS, B.S., OLIVEIRA, M.F., **Química Forense Experimental**. CENGAGE Learning, Pg. 39-49, 2015.

MUTHU, S. S. **Sustainable Innovations in Textile Chemistry and Dyes**. Springer, 2018.

PARK, Jin Young; YANG, Hyun Kyoung. Development of red-emitting La₂ZnTiO₆:Eu³⁺ phosphors for WLED and visualization of latent fingerprint applications. **Materials Today Communications**, v. 31, n. March, p. 103391, 2022.

PINTO, P.; MARIANA, C.; MOREIRA, J.; ALMEIDA, D. P.; SILVA, P. M. A.; HENRIQUES, A. C.; SALVADOR, J. A. R.; AFONSO, C.; PINTO, M.; BOUSBAA, H.; CIDADE, H. Chalcone derivatives targeting mitosis: Synthesis, evaluation of antitumor activity and lipophilicity. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 184, p. 111752, 2019.

PIZZUTI, Lucas *et al.* Ultrasonics Sonochemistry Environmentally friendly sonocatalysis promoted preparation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 6, p. 728–731, 2009.

POLETTI, Taís *et al.* Preliminary efficiency evaluation of development methods applied to aged sebaceous latent fingermarks. **Science and Justice**, v. 61, n. 4, p. 378–383, 2021.

POLO, E.; IBARRA-ARELLANO, N.; PRENT-PEÑALOZA, L.; MORALES-BAYUELO, A.; HENAO, J.; GALDÁMEZ, A.; GUTIÉRREZ, MARGARITA. Bioorganic Chemistry Ultrasound-assisted synthesis of novel chalcone, heterochalcone and bis- chalcone derivatives and the evaluation of their antioxidant properties and as acetylcholinesterase inhibitors. **Bioorganic Chemistry**, v. 90, n. May, p. 103034, 2019.

PRABAKARAN, E., PILLAY, K. Nanomaterials for latent fingerprint detection: A review, **J. Mater. Res. Technol.** 12, 1856–1885, 2021.

RAJAN, Revathi *et al.* Robust synthesis of mono-dispersed spherical silica nanoparticle from rice husk for high-definition latent fingermark development. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 8119–8132, 2020.

RAMIREZ, Christine R.; CASIE L. PARISH-FISHER. **Crime Scene Processing and Investigation Workbook**. London: Taylor and Francis Ltd., 2019.

RASHID, Haroon *et al.* Promising anti-inflammatory effects of chalcones via inhibition of cyclooxygenase, prostaglandin E2, inducible NO synthase and nuclear factor kb activities. **Bioorganic Chemistry**, v. 87, n. December 2018, p. 335–365, 2019.

RITTER, M.; MARTINS, R. M. ; MALAVOLTA, J. L. ; LUND, R. G. ; FLORES, A. C. ; PEREIRA, C. M. P. . Green Synthesis of Chalcones and Microbiological Evaluation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1201-1210, 2015.

ROSA, B.N., MARIOTTI K.C., PACHECO, B.S., SILVA, C.C., CARREÑO, N.L.V., NICOLodi, C., POLETTI, T., SILVA, A.C.A., SILVA, A.F., GIONGO, J.L., VAUCHER, R.A., OLIVEIRA, T.F., PEREIRA, C.M.P. Fluorescent phenylthiazoles: Application as latent fingermark and their cytotoxicity against NOK-SI cell line, **Chem. Data Collect.** 33, 2021.

ROSA, Marcelo P *et al.* Extraction of Organosolv Lignin From Rice Husk Under Reflux Conditions. **Biological and Chemical Research**, p. 87–98, 2016.

SEARS, V. G.; BLEAY, S. M.; BANDEY, H. L.; BOWMAN, V. J. A methodology for finger mark research. **Science and Justice**, v. 52, n. 3, p. 145–160, 2012

SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R.; “**Farmacognosia da Planta ao Medicamento**”. Porto Alegre, UFSC, 6^a ed., 2007.

SINGH, Jaskaran; RAJ, Neeta. **Crime Scene Management within Forensic science**. 2021.

SUN, Dan *et al.* **Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review.** Elsevier Ltd, 2022.

TAKATSU, Masahisa; SHIMODA, Osamu; TERANISHI, Hiroyoshi. Vapor-phase Staining of Cyanoacrylate-Fumed Latent Fingerprints Using p-Dimethylaminobenzaldehyde. **Journal of Forensic Sciences**, v. 57, n. 2, p. 515–520, 2012.

THORNTON, J. I. **A Review of Criminalistics: An Introduction to Forensic Science.** 1977.

VELHO, J. A.; GEISER, G. C.; ESPINDULA, A. Ciências Forenses: Uma introdução às principais áreas da criminalística moderna. 3ªed. Millennium Editora, Pg. 135-162, 2017.

WÜLLENWEBER, Sarah; GILES, Stephanie. The effectiveness of forensic evidence in the investigation of volume crime scenes. **Science and justice**, v. 61, n. 5, p. 542–554, 2021.