



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização de Pós Utilizados na Revelação de Impressões Digitais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Materiais área de Especialização em Biomateriais

Autor

Samuel Gaspar

Orientador

Ana Sofia Figueira Ramos

Júri

Presidente	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro
Vogais	Professora Associada c/ Agregação da Universidade de Coimbra Doutora Ana Sofia Figueira Ramos Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho 2013

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”

(Arthur Schopenhauer)

Agradecimentos

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que, ao longo do meu Mestrado em engenharia de materiais, me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas um sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

À **Doutora Ana Sofia Ramos**, orientadora da dissertação, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais que muito elevaram os meus conhecimentos científicos

À **Professora Doutora Maria Teresa Vieira**, expresso o meu profundo agradecimento pelo apoio demonstrado durante todo o processo.

Aos meus companheiros e colegas de Laboratório, Obrigado pela vossa amizade, companheirismo e ajuda, factores muito importantes na realização desta Tese e que me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação. Também uma referência especial ao **Sérgio**, pela enorme amizade que criámos. Agradeço-lhe a partilha de bons momentos, a ajuda e os estímulos nas alturas de desânimo.

Ao **Núcleo de Perícia Criminalística da Diretoria do Centro da Polícia Judiciária**, por facultar amostras para realização deste trabalho.

Ao **Instituto Pedro Nunes**, pela oportunidade de realizar alguns testes necessários ao **Eng. Vitor e Eng. António Fonseca**, pela disponibilidade.

À Minha Família, em especial aos Meus **Pais**, as Minhas **Irmãs** e aos Meus **Avós**, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

À **Cláudia**, pelo amor incondicional, por me apoiar em todos os momentos da minha vida principalmente nos mais difíceis, pela transmissão de confiança e de força.

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo caracterizar diferentes tipos de pós utilizados por peritos da Polícia Judiciária na revelação de impressões digitais latentes. A revelação de impressões digitais através da tecnologia de pós é bastante simples, rápida, versátil e relativamente económica, daí o seu uso ser muito comum. Esta dissertação tem também como propósito verificar se estes pós possuem dimensões nanométricas e, em caso afirmativo, efetuar a medição da concentração de nanopartículas, e consequentemente avaliar os possíveis riscos para o meio ambiente e para a saúde de quem os manuseia.

A distribuição de tamanho de partículas dos pós em estudo foi avaliada por difracção laser considerando as partículas esféricas. Estes resultados foram confrontados com a observação das diferentes partículas por microscopia eletrónica de varrimento. O sistema de espectroscopia de dispersão de energia acoplado ao microscópio eletrónico de varrimento permitiu determinar a composição química dos pós, enquanto que a composição física foi estudada por difracção de raios X.

O trabalho realizado evidencia as diferenças no tamanho, forma e distribuição das partículas que constituem os pós utilizados na revelação de impressões digitais. O mesmo se constata relativamente às composições química e física. Esta diversidade pode ser explicada pelas diferentes situações com que os peritos forenses se deparam. Dependendo das condições, diferentes pós com determinadas características são requeridos. Contudo, na prática, a seleção dos pós é baseada apenas no conhecimento empírico. Assim, a caracterização adequada destes pós pode ser a chave para aumentar o sucesso na revelação de impressões digitais latentes e tomar medidas de proteção apropriadas. De notar que um dos pós em estudo apresenta partículas de dimensão nanométrica. Estas partículas são detetadas, bastando para tal abrir o frasco que as contém. As máscaras utilizadas pelos peritos da Polícia Judiciária não são adequadas para nanopartículas, pelo que se comprova a necessidade de caracterizar detalhadamente este tipo de materiais.

Palavras-chave: Ciências forenses; Impressões digitais latentes; Pós; Nanopartículas; Distribuição de tamanho de partículas; Microscopia eletrónica de varrimento.

Abstract

The main objective of the present work is to characterize different types of powder used by experts of Portuguese Police in the development of latent fingerprints. The fingerprint development through powder technology is quite simple, fast, versatile and relatively inexpensive, hence its use is very common. This dissertation has also the purpose of verifying if these powders have nanometric dimensions and, if so, measure the concentration of nanoparticles, and consequently assess the potential risks to the environment and to the health of those who handle the powders.

The particle size distribution of the powders was evaluated by laser diffraction considering spherical particles. These results were compared with the observation of the different particles by scanning electron microscopy. The energy dispersive spectroscopy system coupled to the scanning electron microscope allowed the chemical composition of the powders to be determined, while phase composition was studied by X-ray diffraction.

The research carried out reveals differences in the size, shape and distribution of the particles constituting the powders used in the development of fingerprints. The same occurs concerning chemical and phase composition. This diversity can be explained by the different situations that forensic experts come across. Depending on the conditions, different powders having certain characteristics are required. However, in practice, the selection of the powders is based only on empirical knowledge. Therefore, the characterization of these powders can be the key to increase the success in the development of latent fingerprints and take appropriate security measures. It should be noted that one of the powders studied has nanoscale particles. These particles are detected simply by opening the powder container. The masks used by the experts of the Portuguese Police are not suitable for nanoparticles, which reinforces the need to characterize in detail these materials.

Keywords Forensic Sciences; Latent fingerprints; Powders; Nanoparticles; Particle size distribution; Scanning electron microscopy.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1. Técnica de Pós	7
1.1.1. Procedimento Para Aplicação dos Pós	7
1.1.2. Tipos de Pós	9
Pós comuns	9
Pós metálicos	10
Pós Luminescentes	11
1.2. Nanopartículas	11
2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	14
2.1. Materiais	14
2.2. Técnicas de Caracterização	16
2.2.1. Picnometria de Hélio	16
2.2.2. Difração Laser	16
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento	17
2.2.4. Difração de Raios X	19
2.2.5. Medição da Concentração de Nanopartículas	20
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	23
3.1. Caracterização dos pós	23
3.1.1. Massa Volúmica	23
3.1.2. Distribuição de tamanho de partículas	23
3.1.3. Morfologia e Composição Química	27
3.1.4. Composição Física	35
3.2. Contagem de nanopartículas	38
4. CONCLUSÕES	41
5. Bibliografia	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de diferentes tipos de impressões digitais [2].	6
Figura 2. Aplicador de pó magnético [24].	8
Figura 3. Pós selecionados para caracterização.	15
Figura 4. Equipamento utilizado na medição da concentração de NPs.	22
Figura 5. Distribuição de tamanho de partículas dos pós: a) A; b) B; c) C; d) D; e) D em H ₂ O; f) E.	25
Figura 6. Distribuição de tamanho de partículas do pó D utilizando um equipamento ZetaSizer.	26
Figura 7. Micrografias SEM do pó A com diferentes ampliações.	28
Figura 8. Micrografias SEM do pó B com diferentes ampliações.	29
Figura 9. Micrografias SEM do pó C com diferentes ampliações.	30
Figura 10. Micrografias SEM de alta resolução do pó C.	31
Figura 11. Micrografia SEM de alta resolução com indicação das zonas onde foram efetuadas análises EDS.	32
Figura 12. Micrografias SEM do pó D com diferentes ampliações.	33
Figura 13. Micrografia SEM de alta resolução do pó D a 15 000X.	33
Figura 14. Micrografias SEM de alta resolução do pó D com diferentes ampliações.	34
Figura 15. Micrografias do pó E com diferentes ampliações.	35
Figura 16. Difratoograma de raios X do pó C.	36
Figura 17. Difratoogramas de raios X dos pós (a) B, (b) D e (c) E.	36
Figura 18. Resultados da contagem de NPs após abertura do frasco e durante a utilização do pó.	39
Figura 19. Resultados da contagem de NPs durante a utilização do pó com e sem a máscara 3M 9332.	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Massa volúmica dos pós.....	23
Tabela II. Área Superficial Específica (S) dos pós.....	27

INTRODUÇÃO

As ciências forenses fornecem informação importante para os tribunais, contribuindo para a resolução de investigações criminais, função essencial no sistema judicial. Neste contexto, as impressões digitais latentes, após revelação e comparação com bases de dados, permanecem como o principal meio de prova para efeitos de identificação humana. A lofoscopia (do grego “lophos” + “scopia” - colina + observação) tem por objetivo o estudo pormenorizado dos desenhos da pele dos dedos, da palma das mãos e da planta dos pés.

As impressões digitais denunciam a existência de cristas dermopapilares, características únicas de cada indivíduo que não sofrem alterações ao longo da vida, exceto devido a fatores externos, sendo assim possível identificar o indivíduo a quem pertencem. Nem todos os vestígios lofoscópicos presentes nos locais de crime são passíveis de detetar, existindo vários métodos físicos, físico-químicos e químicos que permitem a revelação de impressões digitais latentes em diferentes superfícies, cada um com vantagens/desvantagens, dependendo da situação. Apesar de não existir um método considerado ideal e adequado a todas as situações, o método mais comum é o que recorre a materiais sob a forma de pó, cujas partículas aderem aos resíduos das impressões digitais. Para tal contribuem a simplicidade e versatilidade desta técnica. Na prática os pós são adquiridos e utilizados sem conhecimento prévio das suas características, nem das implicações que estes possam ter na saúde de quem os manuseia diariamente. Com efeito, a seleção do(s) pó(s) a utilizar nos diferentes cenários com que os peritos forenses são confrontados tem por base apenas o conhecimento empírico. De notar no entanto, que a revelação de impressões digitais latentes através da técnica de pós recorre a vários campos do saber, nomeadamente à ciência e engenharia dos materiais que está intimamente ligada à física e química, entre outras ciências; o que leva a que um engenheiro de materiais seja dotado de grande interdisciplinaridade. Nesta perspetiva, e tendo em consideração o interesse manifestado pelo Núcleo de Perícia Criminalística da Diretoria do Centro da Polícia Judiciária, foi considerado pertinente realizar um trabalho conducente à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Materiais tendo por base materiais sob a forma de pó utilizados em aplicações forenses. A possibilidade de existência de nanopartículas deve ser

considerada, já que estas podem ter um efeito nocivo no meio ambiente e na saúde humana.

O presente estudo tem por objetivo o estudo e caracterização de alguns pós utilizados por lofoscopistas na revelação de impressões digitais latentes. De modo a ter um leque variado de materiais, foi selecionado um conjunto de cinco pós para posterior análise, tendo em consideração a sua cor, tamanho aparente e o tipo de superfície na qual são aplicados. A maioria destes pós parecem ser constituídos por partículas extremamente finas, podendo colocar a saúde de quem os manuseia em risco. Deste modo, no âmbito deste trabalho é efetuada a medição da concentração de nanopartículas, no(s) caso(s) em que esta se justifique.

O trabalho de investigação decorreu no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC), cujos membros possuem uma vasta experiência na caracterização de diversos tipos de materiais, nomeadamente de materiais sob a forma de pó. As instalações do Observatório de Nanopartículas do CEMUC são particularmente atrativas para o presente estudo, pois permitem a contagem e observação de partículas de dimensão nanométrica.

Uma vez selecionados os pós, a massa volúmica e a distribuição de tamanho de partículas foram avaliadas por picnometria de hélio e difração laser, respetivamente. A distribuição de tamanho de partículas, nem sempre reflete o tipo de partículas em estudo, pois alguns pós são constituídos por partículas cuja forma é muito distinta de uma esfera. Acresce ainda, o facto de alguns pós tenderem a aglomerar. Neste contexto, a observação das partículas por microscopia eletrónica de varrimento assume particular relevância. Assim, com vista a estudar a morfologia das partículas foram realizadas análises num microscópio eletrónico de varrimento convencional e num microscópio de alta resolução, ambos com sistema de espectroscopia de dispersão de energia acoplado, que permitiu detetar os elementos químicos presentes e efetuar uma análise semi-quantitativa da composição química dos pós em estudo. Posteriormente foram efetuados ensaios de difração de raios X, de modo a identificar possíveis fases cristalinas. Uma vez caracterizados os pós e perante a possibilidade de alguns dos pós em estudo serem constituídos por partículas de tamanho nanométrico, foram efetuadas medições da

concentração de nanopartículas (NPs). A contagem de NPs foi efetuada após abrir o frasco que continha o pó e durante a aplicação do pó sobre uma superfície de modo a simular o procedimento realizado pelos peritos forenses. Neste último caso foram realizadas medições tal qual e com uma máscara colocada à entrada do equipamento. A ideia é inferir o possível impacto dos pós utilizados na revelação de impressões digitais e deste modo contribuir para a adoção por parte das equipas de lofoscopia de procedimentos mais apropriados ao seu manuseamento, nomeadamente através do uso de máscaras adequadas às dimensões das partículas dos materiais em uso.

Esta dissertação é composta por 3 capítulos, seguidos das principais conclusões decorrentes do trabalho de investigação realizado. No primeiro capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre vestígios lofoscópicos latentes e sua revelação, dando ênfase à técnica de pós. O último sub-capítulo da revisão bibliográfica, dedicado às nanopartículas, aborda de forma sucinta os perigos associados a este tipo de partículas e a necessidade de medir a sua concentração por forma a tomar medidas de proteção adequadas. No segundo capítulo são descritos, de modo resumido, os materiais selecionados para este trabalho, bem como as técnicas e os equipamentos experimentais utilizados, quer na caracterização dos pós quer na medição da concentração de NPs. A apresentação dos resultados e a discussão dos mesmos constam do terceiro e último capítulo.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo da lofoscopia é o estudo dos relevos da pele dos dedos, da palma das mãos e da planta dos pés. Cada indivíduo tem desenhos diferentes de qualquer outro ser humano, possuindo cristas ou cumes próprios que constituem as **impressões digitais**. As impressões digitais são únicas para cada pessoa, pelo que permitem identificar de forma inequívoca um indivíduo. Com efeito, de entre as características humanas apenas as impressões digitais e o ADN (ácido desoxirribonucleico) são únicos para cada indivíduo [1]. A análise das impressões digitais tem sido o método de eleição na identificação para fins forenses. A ciência forense é uma área interdisciplinar que envolve biologia, física, química, matemática e várias outras ciências, com o objetivo de dar suporte às investigações civis e criminais, sendo determinante neste contexto a identificação humana.

Os métodos de identificação humana foram evoluindo ao longo da história. Há 2000 anos na Babilónia e na China os padrões das impressões digitais em barro eram usados como assinatura nas transações comerciais. No século XIV, na Pérsia, os documentos do governo continham impressões digitais como assinatura. A primeira utilização oficial das impressões digitais como método de identificação data de 1858 e deve-se a William James Hershel, oficial do governo britânico na região indiana de Bengala, numa altura de grande desconfiança entre britânicos e indianos – “um nativo de nome Rajyadhar Konai, da aldeia de Nista, fez um acordo comigo e ao meu pedido redigiu um contrato pela sua própria mão, num genuíno estilo comercial. Quando ia assiná-lo da forma habitual, no canto superior direito, interrompi-o para o ler e ocorreu-me tentar uma experiência, colocando uma impressão da sua mão em vez da assinatura escrita. Só pretendia assustar Konai para que não lhe passasse pela cabeça repudiar mais tarde a sua assinatura. Untei-lhe a palma da mão e os dedos com a tinta oleosa do meu carimbo oficial.” [2]. Em 1880 o médico britânico Henry Faulds apresentou um método para identificar pessoas por meio das marcas existentes nos dedos [2]. Publicado na revista científica inglesa *Nature*, o estudo de Faulds é considerado o marco inicial da técnica de datiloscopia (ramo da lofoscopia que estuda as impressões dos dedos). Faulds começou a ter interesse pelas impressões digitais por acaso. Ao observar cerâmicas antigas num

museu de Tóquio, detetou marcas de dedos que ficaram impressas nas superfícies de potes durante milhares de anos. Comparando com as marcas deixadas pelos seus próprios dedos, percebeu que elas eram diferentes. Faulds enviou as suas conclusões ao famoso biólogo britânico Charles Darwin e este, por sua vez, enviou-as ao seu primo cientista Francis Galton, que ao perceber que os traços das impressões digitais possuíam características únicas, jamais se repetiam e eram mantidos inalterados durante toda a vida, transformou a análise das impressões digitais numa ciência. Em 1891, o antropólogo argentino Juan Vucetich criou os primeiros ficheiros policiais de impressões digitais. Desde então, a identificação através de impressões digitais obteve sucessos históricos, mas também cometeu erros grotescos [3].

A datiloscopia baseia-se em alguns princípios fundamentais, os quais estão relacionados com a identificação humana:

1. Princípio da perenidade (descoberto em 1883 pelo investigador Arthur Kollman [2]) – os desenhos datiloscópicos existem desde o sexto mês de gestação até à morte.
2. Princípio da imutabilidade – caso não ocorram alterações físicas devido a agentes externos, como queimaduras, cortes ou doenças de pele (como a lepra), o desenho formado pela impressão digital não se altera ao longo da vida.
3. Princípio da variabilidade – os desenhos das impressões digitais são diferentes, tanto entre indivíduos como entre os vários dedos do mesmo indivíduo.
4. Existem autores que acrescentam mais um princípio, o da classificabilidade, que evidencia o potencial de uso dos desenhos das impressões digitais na identificação humana [2].

Na figura 1 são apresentados exemplos de impressões digitais utilizadas para identificação humana por comparação com as existentes em bancos de dados geridos pelas autoridades policiais, sendo este um método relativamente simples, rápido e de baixo custo, quando comparado com outros métodos. De notar no entanto, que as impressões digitais encontradas nos locais de crime são normalmente partes ou fragmentos do

conjunto das cristas dermopapilares invisíveis ou fracamente visíveis - impressões digitais latentes. A visualização destas impressões requer a aplicação de técnicas óticas, químicas, físicas e/ou físico-químicas.



Figura 1. Exemplo de diferentes tipos de impressões digitais [2].

Existem muitos métodos utilizados pela polícia para detetar/revelar os vestígios lofoscópicos deixados nos locais de crime. Quando um dedo humano toca numa superfície há deposição de resíduos de transpiração, pelo que as cristas e os sulcos das impressões digitais ficam imprimidos. O tipo de superfície onde é depositada a impressão digital é muito importante para selecionar o método mais adequado para a sua revelação/recolha. Assim, as superfícies estão separadas em duas categorias: porosas e não porosas. De um modo geral, as superfícies porosas são os papéis, madeira e outras formas de celulose. Neste tipo de superfície as impressões digitais são absorvidas, sendo preferencialmente utilizado nestes casos um método químico. No caso das superfícies não porosas, ou porosas não absorventes, como os vidros, plásticos, metais, madeiras pintadas entre outros, os métodos físicos são os mais utilizados, em particular a revelação por aplicação de materiais sólidos sob a forma de pós que aderem às substâncias das impressões digitais. É necessário conhecer muito bem as propriedades físicas e químicas das impressões digitais, pois a sua deteção é baseada nas diferenças entre a natureza física e química das impressões digitais e das superfícies onde estas são deixadas.

1.1. Técnica de Pós

A técnica que utiliza pós para detecção e revelação de impressões digitais latentes envolve a aplicação de partículas finamente divididas. Geralmente é utilizado um pincel de fibra de vidro ou de pelo de camelo para aplicação do pó. Existem vários tipos de pós: metálicos, não metálicos, fluorescentes, entre outros [4]. As partículas de pó aderem aos resíduos do suor da pele, definindo o padrão das cristas. O pó não adere aos sulcos pois estes são desprovidos de resíduos de transpiração, mas adere às cristas sendo necessário retirar o excesso soprando, escovando ou “batendo” a superfície [5] [4]. Para que a adesão do pó ocorra há que ter em linha de conta a atração electrostática que ocorre entre as partículas de pó e os resíduos de suor [6]. Um fator extremamente importante é o tamanho das partículas de pó. Normalmente partículas de maiores dimensões possuem pior adesão do que partículas menores e mais finas [7]. Com o “envelhecimento” da impressão digital vai-se notando uma deposição mais viscosa, devido ao fenómeno de evaporação. Assim, em climas mais tropicais, as impressões digitais mais antigas, são difíceis de revelar pela técnica de pós.

Durante a aplicação dos pós estes não devem interagir quimicamente com a superfície que alberga a impressão digital latente. A atração física entre os pós e a superfície não deve ser demasiada forte [2]. Na seleção do pó tem que se tomar em consideração a cor mais adequada por forma a ter um bom contraste com a superfície. Por exemplo, o pó verde é utilizado em superfícies escuras, metálicas ou de vidro. Em contrapartida, o pó preto composto por carvão vegetal, é aplicado em superfícies brancas ou claras [8].

1.1.1. Procedimento Para Aplicação dos Pós

Antes da aplicação de qualquer que seja o tipo de pó, há a necessidade de se observar a superfície em busca de uma impressão digital. De seguida a superfície deve ser fotografada com um filtro apropriado. O pó é aplicado utilizando um pincel e escovando suavemente; o excesso de pó é removido harmoniosamente com uma leve sacudidela. A impressão digital que surge deve ser fotografada novamente e, no final é removida com uma fita adesiva transparente e preservada para posteriormente poder ser analisada [8]. Apesar de esta ser uma técnica bem estabelecida acarreta algumas desvantagens, nomeadamente o contacto da escova/pincel com a impressão digital, que pode ter um efeito

destrutivo, sendo necessária precaução e perícia por parte do analisador da impressão digital ao aplicar o pó. Estima-se que 10% das impressões digitais latentes que se encontram numa cena de crime são difíceis de analisar pela técnica dos pós, uma vez que podem ser destruídas [8]. Para minimizar o problema referido, em alternativa ao pincel pode ser utilizado um atomizador ou aerossol. Os pós podem ainda ser depositados electrostaticamente. A deposição electrostática é efetuada com um eléctrodo, onde se deposita o pó a ser empregue, colocado a cerca de 2,5 cm acima do local da impressão digital latente, gerando-se um potencial de 12 kV entre o eléctrodo e a superfície. O pó que está no eléctrodo adquire a polaridade deste, ficando carregado. De seguida é acelerado em direção à superfície, onde é descarregado e conseqüentemente adquire a polaridade da superfície, fazendo com que o pó em excesso seja atraído de volta para o eléctrodo [9]. Para facilitar a remoção do excesso de pó pode recorrer-se ao uso de escovas e pós magnéticos. Os pós magnéticos possuem na sua composição ferro. As partículas de ferro atuam como um transportador do pó não magnetizado, formando uma espécie de escova quando o pó é recolhido por um aplicador magnético (figura 2). Com esta técnica, ao escovar a superfície apenas as partículas finas vão aderir à zona residual da impressão digital e o excesso de pó é removido, uma vez que se solta do aplicador, devido à barra de aço magnética [10].



Figura 2. Aplicador de pó magnético [11].

Para uma melhoria dos aplicadores magnéticos, os pós magnéticos podem ser substituídos por flocos magnéticos [7], visto os flocos magnéticos aderirem bem às impressões digitais em superfícies porosas ou rugosas, como por exemplo, papel, polietileno, paredes pintadas, etc. Os pós podem ainda ser utilizados numa suspensão. Para revelação de impressões latentes em papel, cartão, metal, betão, polímero, tal como em superfícies gordurosas, é possível utilizar os pós em suspensão. Neste caso, geralmente é utilizada uma suspensão de bissulfureto de molibdénio [12].

1.1.2. Tipos de Pós

Na última década do século XIX, começaram a ser utilizados vários tipos de pós para a revelação de impressões digitais latentes [13]. Um dos nomes a citar é Sir Edward Richard Henry (1850-1931) que desenvolveu uma fórmula de classificação de pós para revelação de impressões digitais latentes em que utilizava mercúrio e grafite como matérias primas base [13]. Porém, devido aos problemas de saúde que o mercúrio acarreta, esta fórmula química para revelação de impressões digitais deixou de ser utilizada em 1967, para além de que esta também se mostrava ineficaz na revelação de impressões digitais presentes em objetos de ouro devido à sua reação com o mercúrio. Por outro lado, a grafite mostrou-se bastante útil na revelação de impressões digitais, sobretudo em objetos de prata. O problema do uso de grafite prendia-se com o facto de esta ser difícil de manusear [12]. De acordo com o trabalho desenvolvido por Sodhi e Kaur [14], os pós para impressão digital são classificados em três tipos diferentes: comuns, metálicos e luminescentes. As suas principais características são de seguida descritas.

Pós comuns

Os pós comuns são constituídos por uma resina polimérica para garantir a adesão (por exemplo amido ou gel de sílica) e por um corante (sal inorgânico ou um derivado orgânico) para dar contraste [15]. O adesivo polimérico adere aos resíduos de suor, enquanto o corante é adsorvido pelo adesivo sendo assim revelada a impressão digital. Para uma maior rentabilização do desempenho e dos custos de utilização dos pós, as resinas poliméricas têm vindo a ser substituídas por sais insolúveis mais baratos. Óxido de ferro e resina, dióxido de manganês e resina, dióxido de titânio e caulino são exemplo de combinações inorgânicas muito utilizadas na revelação de impressões digitais latentes.

Haque *et al.* [16] desenvolveram um pó preto com uma suspensão de óxido de ferro, para revelação de impressões digitais em superfícies lisas, molhadas ou secas. Este pó revelou-se eficaz quando comparado com partículas reagentes comerciais. O mesmo pó preto foi utilizado por Yamashita *et al.* [17] que revelaram impressões digitais em fitas adesivas, após a imersão das amostras numa suspensão com o pó.

Ao longo dos anos tornou-se evidente que os pós comerciais que continham sais inorgânicos de mercúrio, cádio, titânio, chumbo, podiam ser nocivos para a saúde dos utilizadores, pelo que houve necessidade de substituir os mesmos por corantes orgânicos para proporcionar um meio de contraste. Os mais comuns são os que contêm rodamina e fluoresceína [18]. Mais recentemente, novos corantes têm vindo a ser desenvolvidos para os pós utilizados na revelação de impressões digitais latentes [4].

Um método recente para revelação de impressões digitais em superfícies brancas é a produção de corantes por sublimação, que posteriormente são misturados com carvão preto e depois enrolados em papel de cigarro. Estes corantes condensam nos ácidos gordos presentes no suor [19] [20].

Pós metálicos

Pós de prata com flocos de alumínio e pós de quartzo, pós de ouro contendo flocos de bronze e pós de quartzo, e pós cinzentos que contêm alumínio e caulino são alguns exemplos de composições utilizadas na revelação de impressões digitais latentes [2]. Estes pós metálicos conheceram algumas modificações ao longo do tempo. Por exemplo, até meados do século XX foi utilizado pó de chumbo fino [21]. Também neste século, pós de alumínio que revelavam as impressões digitais pelo uso de raios infra vermelhos foram patenteados por Worsham e Jenkins [22]. Foi ainda desenvolvido um pó à base de alumínio que continha cerca de 15% de grafite. Posteriormente James *et al.* [23] desenvolveram pós em laboratório através da moagem de alumínio, zinco, cobre e ferro, para o fabrico de flocos finos, cujo diâmetro estava compreendido entre 1 a 50 μm e a razão entre ácido esteárico e pó metálico variava entre 0 e 50% em massa. Lee *et al.* [24] deram um grande contributo para a melhoria dos pós comerciais, tendo observado uma melhoria na revelação de impressões digitais latentes ao utilizar pós de alumínio constituídos por flocos com diâmetros inferiores a 25 μm , quando moídos por síntese mecânica.

Comparativamente com os pós orgânicos, os pós metálicos podem conservar-se por mais tempo, contudo, podem causar efeitos tóxicos a quem os manuseia, sendo recomendada a utilização de uma máscara para proteção das vias aéreas. Desde 1967 foi banida a utilização de pós que continham mercúrio, uma vez que causavam sintomas de envenenamento a quem os manuseava [25] [26].

Pós Luminescentes

Este tipo de pós tem por base o uso de derivados orgânicos naturais ou sintéticos fosforescentes ou fluorescentes quando expostos a luz ultravioleta ou laser. Para além dos compostos orgânicos mais comuns foram também desenvolvidos complexos à base de lantanídeos, que conferem uma maior luminescência num espectro de emissão mais estreito, capazes de revelar impressões digitais em superfícies “difíceis” como a madeira, fita adesiva e polietileno [27] [28]. Estes pós luminescentes não são muito utilizados pelos peritos forenses; contudo, revelam-se bastante úteis aquando da existência de impressões digitais ocultas em superfícies com várias cores [29] [30] [14].

No que respeita às implicações que os pós utilizados na revelação de impressões digitais possam causar na saúde de quem os manuseia, para além do tipo de materiais, é necessário considerar o efeito do tamanho das partículas.

1.2. Nanopartículas

O prefixo nano vem do grego *nanos* que significa anão. As partículas de tamanho inferior a 100 nm são geralmente consideradas nanopartículas (NPs). Contudo ainda não existe uma definição explícita que determine o intervalo a partir do qual as partículas devem ser consideradas nanométricas, sendo muito dependente da área científica onde estas estão inseridas. Hoje em dia, as nanopartículas estão muito em voga e são alvo de variadíssimos estudos, sendo utilizadas numa vasta gama de produtos de consumo, como por exemplo medicamentos, cosméticos, protetores solares, pesticidas, tintas, entre outros [31].

Ao contrário das partículas de maior dimensão, as nanopartículas obedecem às leis da física quântica. A dispersão das NPs é maioritariamente controlada por difusão, e a velocidade de difusão depende do seu tamanho. A elevada razão entre área superficial e o volume faz com que estas partículas sejam mais reativas, fator que lhes confere

propriedades diferentes e muitas vezes vantajosas. Por exemplo, um material não condutor, à escala nanométrica pode tornar-se semicondutor. As mesmas propriedades que tornam as nanopartículas tão importantes podem, como indicado em muitos estudos, prejudicar o meio ambiente e a saúde humana [32].

Existem quatro formas de entrada das NPs no organismo: inalação, ingestão, absorção pela pele ou injeção deliberada durante procedimentos médicos. Uma vez dentro do organismo, a sua mobilidade é bastante facilitada pelo seu tamanho reduzido, sendo ainda quase desconhecida a sua interação com os sistemas biológicos. Assim, o grau de dano provocado pelas NPs é motivo de extensa investigação, sendo necessário determinar as características toxicológicas e comportamentais de cada tipo de NP e desenvolver métodos confiáveis para a sua deteção e medição no ambiente e no corpo humano [31]. Os estudos sistemáticos sobre a toxicidade de NPs começaram a ser realizados nos finais do século XX. Muitos materiais com escala micrométrica não apresentavam perigos para a saúde, mas à escala nanométrica apresentavam comportamentos adversos e alguns efeitos nocivos. Um dos primeiros trabalhos sobre este tema foi realizado por Seaton *et al.* [33] que, num ensaio *in vivo* utilizando ratos, observaram a inflamação de tecidos apenas nos indivíduos que foram expostos a partículas com tamanhos nanométricas (20 nm), enquanto os que foram expostos a partículas de 250 nm se mantiveram saudáveis [33].

No que respeita à utilização de pós nanométricos pelos peritos forenses a via de entrada preferencial será pelas vias aéreas. Após inalação as nanopartículas são depositadas ao longo de todo o trato respiratório começando pelo nariz e faringe até aos pulmões. Os pulmões humanos têm uma área específica interna de 75 a 140 m² e cerca de 300 milhões de alvéolos. Devido a essa grande superfície, os pulmões são a via de entrada principal para as NPs inaláveis. As partículas de menor tamanho são mais afetadas pela difusão, essas partículas podem penetrar até aos alvéolos, enquanto as partículas de tamanho superior permanecem nas vias aéreas superiores. Os efeitos adversos das NPs dependem do tempo de residência no trato respiratório [32]. As partículas de menor dimensão têm uma toxicidade superior em relação às partículas de maior tamanho, e causam uma maior reação inflamatória nos pulmões. NPs de menor tamanho estão relacionadas com efeitos adversos como, enfisema pulmonar e aparecimento de tumores. Tal como os nano-organismos, como por exemplo os vírus, depois de entrarem pelas vias respiratórias as NPs podem ser

deslocadas para outros órgãos, pois o seu reduzido tamanho facilita a movimentação. Dependendo da sua localização na célula, as NPs são capazes de danificar organelos ou ADN, ou até causar a morte celular [32].

Nos últimos anos com o grande desenvolvimento da nanotecnologia, a utilização de NPs tem vindo a aumentar de forma significativa em sistemas de imagiologia e diagnóstico, biossensores, produtos de uso doméstico, entre outros. Contudo, o conhecimento sobre os potenciais efeitos tóxicos das NPs na saúde do Homem e no meio ambiente ainda é muito escasso, sendo urgente a necessidade de supervisão dos produtos que já estão atualmente no mercado [31].

2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Materiais

No seguimento do objetivo do presente trabalho, foi necessário numa primeira fase selecionar os pós a caracterizar. Para tal, foi efetuada uma visita ao Núcleo de Perícia Criminalística da Diretoria do Centro da Polícia Judiciária. De entre os vários pós utilizados pelos peritos da Polícia Judiciária para revelação de impressões digitais latentes, foram selecionados cinco para posterior caracterização. Para além da experiência dos peritos, na seleção foram tidos em consideração alguns aspetos, tais como o tipo de superfície na qual os pós são aplicados, a sua cor e tamanho aparente. Os pós selecionados, apresentados na figura 3, são de seguida sucintamente descritos:

- A Pó comercialmente designado por Ferropodium de cor cinza escuro utilizado em superfícies pouco rugosas, como por exemplo vidros e plásticos.
- B Pó cinzento claro (argentsilver) que se utiliza, sobretudo, em superfícies brancas e mais rugosas. Aparentemente é constituído por partículas bastante finas.
- C O Redwop é um pó cor de laranja fluorescente aconselhável para superfícies coloridas; é bastante usado em napas. Aparentemente é constituído por partículas bastante finas.
- D Pó comercialmente designado por Dragon Blood devido à cor avermelhada. É usado em várias superfícies. Parece formar agregados.
- E Pó magnético de cor preta com algumas partículas brilhantes. O Magna Powder Black é muito utilizado em superfícies plásticas e metálicas.

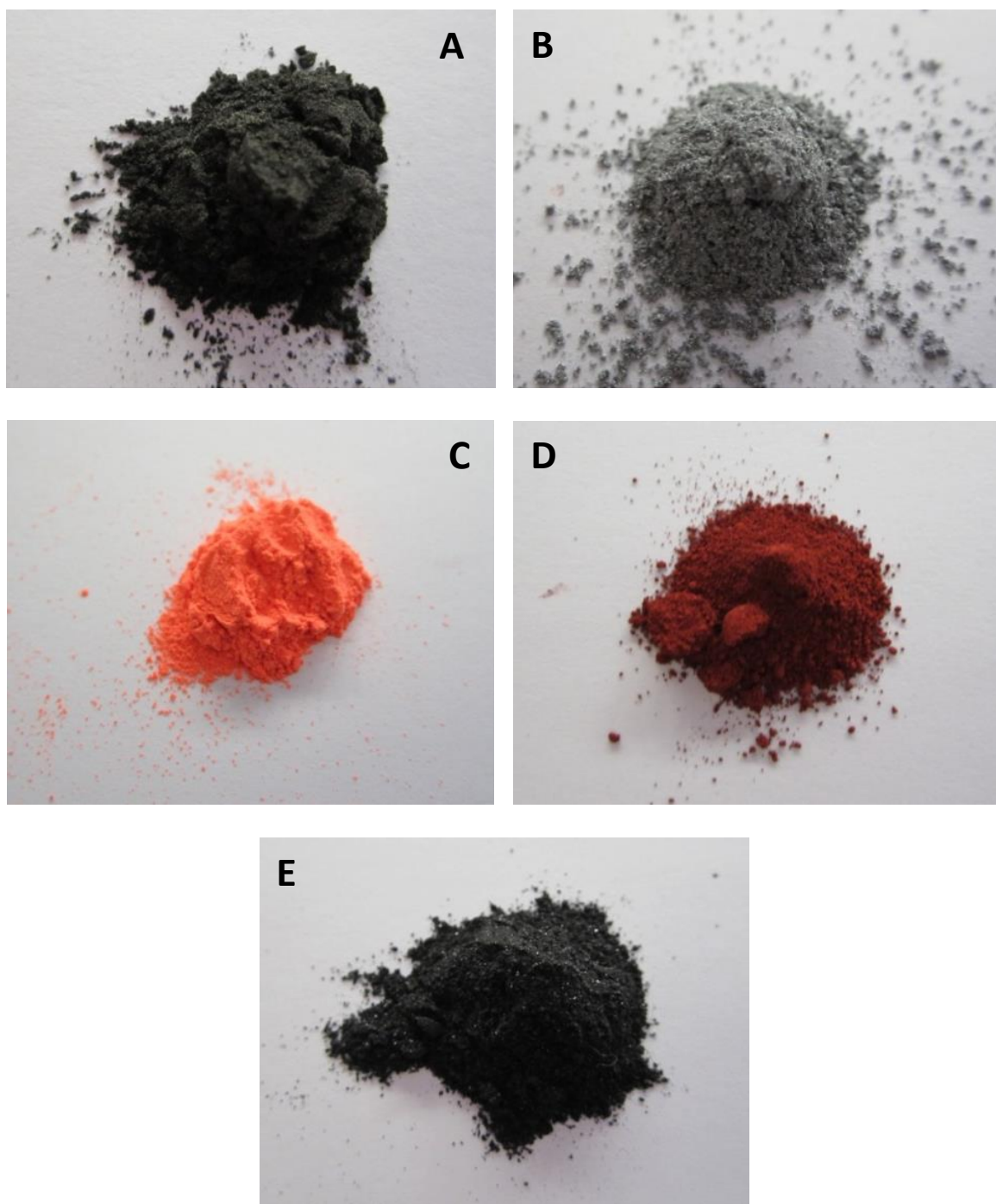


Figura 3. Pós selecionados para caracterização.

2.2. Técnicas de Caracterização

2.2.1. Picnometria de Hélio

A massa volúmica e a porosidade são consideradas propriedades físicas de grande relevância na caracterização de muitos materiais, como é o caso dos pós. A picnometria de hélio é uma técnica bastante utilizada para determinar o volume real de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido [34]. Conhecendo a massa, o volume determinado é utilizado para calcular a massa volúmica. Para o efeito é utilizado hélio porque, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com rigor.

O picnómetro de hélio é constituído por duas câmaras cujos volumes são conhecidos; a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula [35].

Equipamento/Procedimento

Na determinação da massa volúmica dos pós em estudo foi utilizado um equipamento da Micromeritics, modelo AccuPyc 1330. Os ensaios foram realizados a uma temperatura próxima de 25°C. Cada amostra, previamente pesada e colocada na respetiva câmara, é sujeita a um processo de degaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e humidade que eventualmente possa conter. Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara que contém a amostra até uma pressão P_1 . Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P_2 . A variação de pressão é traduzida numa variação de volume utilizando a equação dos gases perfeitos.

2.2.2. Difração Laser

No contexto do presente trabalho, a informação sobre a distribuição de tamanho das partículas assume particular relevância. Existem várias técnicas para determinação da distribuição granulométrica com base em diversos princípios físicos,

medindo propriedades distintas relacionadas com o tamanho de partículas. A maior parte das técnicas de análise de tamanho de partículas utiliza o conceito de diâmetro equivalente ou esférico equivalente. Por vezes a utilização de técnicas diferentes tem como consequência resultados distintos para a mesma amostra, nomeadamente devido ao facto das partículas não serem exatamente esféricas [36].

A técnica de difração laser mede a intensidade da luz difratada por um grupo de partículas numa gama de ângulos, sendo o comportamento da luz difratada descrito pela teoria de Lorenz-Mie, também chamada teoria de Mie [37]. A teoria de Mie é uma solução analítica das equações de Maxwell para a dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas. De notar que o ângulo da luz difratada por uma partícula é inversamente proporcional ao seu tamanho. Esta técnica não mede partículas individuais, mas calcula uma estatística de distribuição de tamanho da população dessas partículas, permitindo contabilizar partículas com tamanhos entre 10 nm e 3,5 mm [36].

Equipamento/Procedimento

Na caracterização dos diferentes pós foi utilizado um difractor laser Mastersizer 3000 com unidade de dispersão de 250 ml. Os ensaios foram realizados em meio húmido. O meio escolhido para dispersar as partículas foi etanol ou água. Após juntar alguns miligramas de pó ao dispersante, a suspensão foi colocada em ultrassons de modo a garantir uma boa dispersão. Os resultados de difração laser foram analisados de acordo com a teoria de Mie.

2.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM¹) é uma técnica versátil para a observação e análise das características morfológicas de materiais sólidos. Se o microscópio eletrónico de varrimento estiver equipado com um sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS²) é possível avaliar a composição química do material em estudo. A microscopia eletrónica de varrimento baseia-se na interação entre um feixe de elétrons com uma determinada energia e a superfície do material a analisar. Desta interação

¹ Do Inglês "Scanning Electron Microscopy"

² Do Inglês "Energy Dispersive Spectroscopy"

resultam elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, elétrons de Auger, elétrons transmitidos, fótons de radiação X, elétrons difratados, entre outros [38]. Os elétrons que servem de base à microscopia eletrônica de varrimento são os elétrons secundários e retrodifundidos. Os elétrons secundários gerados são de baixa energia e permitem a formação de uma imagem com alta resolução. O contraste das imagens depende essencialmente do ângulo de inclinação e da topografia da amostra. Depois dos elétrons incidentes serem difundidos na amostra, alguns são retrodifundidos e conseguem manter uma elevada energia, pelo que são emitidos novamente da superfície da amostra. O contraste desta imagem depende da topografia da superfície da amostra e do número atômico médio dos elementos que a constituem. A forma e o volume da zona de interação dos elétrons com a matéria dependem do diâmetro e ângulo de incidência do feixe eletrônico, da tensão de aceleração, do número atômico dos elementos presentes e da densidade do material. A conjugação de todos estes parâmetros determina a resolução espacial e em profundidade de cada um dos sinais produzidos [39].

Equipamento/Procedimento

Os pós em estudo foram observados num microscópio eletrônico de varrimento Philips Modelo XL30 equipado com sistema EDS da EDAX, utilizando uma tensão de aceleração de 10 kV. Com vista a permitir observações com melhor resolução e/ou a maiores ampliações, algumas amostras foram analisadas num microscópio de alta resolução emissão de campo ou cátodo frio FEI Quanta 400FEG ESEM, com uma tensão de aceleração de 15 kV. Por forma a garantir uma observação adequada, na preparação dos suportes de SEM foi necessário colocar os pós sobre fita-cola de carbono de dupla face, eliminando o excesso para evitar uma concentração de partículas demasiado elevada. No caso dos pós não condutores foi necessário depositar um filme fino de ouro para permitir a observação por SEM.

2.2.4. Difração de Raios X

A difração de raios X (XRD³) é uma técnica utilizada na caracterização estrutural de materiais cristalinos, que se baseia na periodicidade do arranjo atômico. Esta técnica permite fornecer informação não só sobre as fases presentes numa amostra, mas também sobre os parâmetros de rede, tamanho das cristalites e textura das diferentes fases.

Quando um feixe de raios X, com comprimento de onda conhecido, incide sobre a superfície de um material, apenas alguma da radiação é difundida, resultando num fenómeno de difração, que pode ser traduzido pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta \quad (1)$$

A lei de Bragg relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos, d_{hkl} , com o ângulo de difração, θ , sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e n um número inteiro que define a ordem de reflexão [40].

Um difratograma de raios X consiste numa série de picos que são caracterizados pelas suas posições, intensidades e larguras. Para identificar um difratograma é feita a indexação das fases presentes, por comparação dos valores das distâncias interplanares com os valores indicados nas fichas padrão (fichas ICDD⁴). A posição e a largura dos picos de difração estão relacionadas com o parâmetro de malha e com o tamanho das cristalites, respetivamente. A difração, como já foi referido acima, resulta da ordem estrutural da matéria cristalina, ao passo que a desordem estrutural, ou amorfismo, resulta num alargamento e diminuição da intensidade dos picos de difração, até à sua extinção, parcial ou total [41].

Equipamento/Procedimento

As amostras sob a forma de pó foram analisadas num microdifratómetro PANalytical, modelo X'Pert PRO, com um colimador monocapilar cilíndrico. Os ensaios foram realizados em modo “wobble” num intervalo de difração 2θ compreendido entre 20 e 90°, com um passo de 0,026° e um tempo de aquisição de 0,8 s por canal. A tensão de

³ Do inglês “X-ray Diffraction”

⁴ Do Inglês “International Centre for Diffraction Data”

aceleração utilizada foi de 45 kV e a intensidade de corrente de 40 mA. Como anti-cátodo foi utilizado cobre (comprimento de onda $k_{\alpha 1} = 0,154056$ nm e $k_{\alpha 2} = 0,15418$ nm).

Numa primeira tentativa, foi utilizada uma metodologia adequada a materiais sob a forma de pó recorrendo ao uso de capilares. Antes de iniciar os ensaios de difração com os pós em estudo, foi necessário alinhar o suporte de amostras próprio para capilares. Para tal, foi selecionado NaCl sob a forma de pó, com baixo custo e estrutura cristalina bem definida. O capilar foi preenchido com o pó, utilizando um suporte para facilitar o enchimento. À medida que se introduz o pó é necessário agitar e bater ligeiramente, fazendo com que este desça ao longo do capilar, com o cuidado de não aplicar demasiada força para não partir o mesmo. Depois de encher o capilar, este é selado aplicando calor e colado a uma base, utilizando uma cola de cianoacrilato. O capilar deve ficar direito, pois ao rodar durante os ensaios não pode ter nenhum movimento circular, para que o feixe de raios X esteja a incidir apenas no material que se deseja analisar. À medida que a cola vai secando é preciso endireitar o capilar utilizando para o efeito uma folha de papel milimétrico. Este procedimento foi repetido por forma a preencher os capilares com os diferentes pós em estudo. Os difratogramas adquiridos não foram conclusivos, pois tinham muito ruído e poucos picos de difração. Em alternativa, e apesar de não corresponder à situação ideal para análise de pós, foi utilizado um suporte plano de cobre sobre o qual se colocou fita-cola de dupla face seguida de uma lamela de vidro e novamente fita-cola, sobre a qual o pó a analisar foi colocado, de modo a ter uma superfície o mais plana possível.

2.2.5. Medição da Concentração de Nanopartículas

O equipamento utilizado para medição da concentração de nanopartículas, SMPS⁵, mede a distribuição de tamanhos de partículas ultrafinas com base no princípio da mobilidade elétrica de partículas carregadas. A mobilidade elétrica é proporcional ao valor absoluto da carga das partículas e inversamente proporcional ao seu tamanho. Os dois principais componentes de um SMPS convencional são o classificador electrostático (ESC⁶) e o contador de partículas, denominado CPC⁷ devido a um mecanismo de

⁵ Do inglês "Scanning Mobility Particle Sizer"

⁶ Do inglês "Electrostatic Classifier"

condensação. O ESC incorpora o analisador de mobilidade diferencial (DMA⁸) onde as partículas polidispersas são separadas de acordo com a sua mobilidade elétrica. O analisador consiste em dois cilindros metálicos concêntricos. O cilindro externo é ligado à terra, enquanto ao cilindro interno é aplicada uma tensão controlada negativa. As partículas fluem através do espaço entre os cilindros. Para cada valor de tensão, apenas as partículas com uma determinada mobilidade elétrica são capazes de passar através do analisador para o contador. De modo a melhorar a detecção e facilitar a contagem, as partículas passam por um saturador com butanol e por um condensador. O vapor condensa à volta das partículas, aumentando o seu tamanho. Para obter uma distribuição de tamanhos completa são feitos varrimentos da tensão aplicada ao cilindro interno do DMA [42].

Equipamento/Procedimento

Os pós foram analisados num equipamento da marca TSI, modelo 3034, que mede a distribuição de tamanhos de partículas com diâmetros entre 10 e ~500 nm (figura 4). Este equipamento gera uma distribuição de tamanho de partículas a cada 3 minutos e tem como entrada um fluxo de 1 l/min [43].

Para efetuar a análise foi necessário realizar previamente um ensaio em branco para avaliar as partículas presentes na atmosfera. De seguida foram efetuados ensaios apenas abrindo o frasco que continha o pó. Posteriormente foram contadas as partículas aplicando o pó com um pincel e simulando o comportamento dos peritos forenses durante a revelação de impressões digitais num cenário de crime. Este procedimento foi realizado sem e com colocação de uma máscara junto da entrada do equipamento (3M 9332 FFP3).

⁷ Do inglês “Condensation Particle Counter”

⁸ Do inglês “Differential Mobility Size Analyzer”



Figura 4. Equipamento utilizado na medição da concentração de NPs.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo os 5 pós em estudo, selecionados de entre os utilizados pela Polícia Judiciária para revelação de impressões digitais latentes, são caracterizados no que respeita à sua massa volúmica, distribuição de tamanho de partículas, morfologia, composição química e composição física. Nos casos em que se justifica é utilizado um medidor de concentração de nanopartículas. A terminologia utilizada para cada pó será A, B, C, D e E, como descrito no capítulo 2.

3.1. Caracterização dos pós

3.1.1. Massa Volúmica

Conhecendo a massa previamente, a técnica de picnometria de hélio permite determinar a massa volúmica dos pós em estudo. Na tabela I, são apresentados os resultados para os diferentes pós.

Tabela I. Massa volúmica dos pós.

Pó	A	B	C	D	E
Massa Volúmica (g/cm ³)	0,8529 ± 0,0885	0,7024 ± 0,0791	0,7646 ± 0,0428	2,5157 ± 0,0843	3,8287 ± 0,1846

Dos 5 pós em análise os que apresentam maior massa volúmica são os pós E, Magna Power Black, e D, Dragon Blood. Os restantes pós possuem massas volúmicas inferiores à unidade.

3.1.2. Distribuição de tamanho de partículas

De modo a averiguar a distribuição de tamanho de partículas recorreu-se à técnica de difração laser (figura 5). Os ensaios foram realizados em meio húmido,

utilizando etanol como dispersante. No caso do pó D foi também utilizada água como meio de dispersão.

O pó A é constituído por partículas com diâmetro equivalente inferior a 40 μm , maioritariamente distribuídas em torno de um diâmetro equivalente de aproximadamente 22 μm . No entanto, tal como ilustrado na figura 5(a) a distribuição apresenta um ombro do lado dos menores diâmetros, indicativo de uma população de partículas com uma distribuição mais alargada e com uma mediana menor. Por um lado, fazendo a desconvolução da curva, considerando apenas dois picos não é possível traduzir corretamente o ombro observado. Por outro lado, considerando mais picos na desconvolução, a correspondência com a curva original melhora, mas dificilmente os picos encontrados dizem respeito a diferentes populações de partículas. Metade das partículas que constituem o pó A tem um diâmetro equivalente inferior a 18,0 μm (D_{50}) e apenas 10% têm um diâmetro equivalente inferior a 3,8 μm (D_{10}). Aparentemente não há partículas com dimensão nanométrica. O pó B tem uma distribuição aparentemente unimodal com uma mediana próxima dos 20 μm , mas com uma forma um pouco afastada de uma curva gaussiana. Este efeito pode ser devido à sobreposição de duas modas ou ao facto das partículas não serem esféricas tal como pressuposto na difração laser. O valor de D_{50} é ligeiramente inferior à mediana (16 μm). No caso do pó B, não foram detetadas partículas com diâmetro equivalente inferior a 800 nm. A distribuição de tamanhos das partículas que constituem o pó C é claramente bimodal (figura 5(c)), com uma mediana de aproximadamente 3 μm e outra da ordem de 22-24 μm . Devido à população mais fina, esta amostra apresenta um D_{50} de 4,5 μm , significativamente inferior às anteriores. No entanto, mais uma vez não foram detetadas partículas nanométricas. Numa primeira análise ao pó D foi possível constatar que este era constituído por partículas mais finas, na sua maioria com diâmetro equivalente inferior a 1 μm ($D_{50} = 0,83 \mu\text{m}$) e apresentava uma distribuição bimodal com acentuado predomínio da moda com menores tamanhos. Tendo em consideração esta distribuição e o facto de esta amostra parecer ter tendência para agregar, foram realizados ensaios utilizando um dispersante diferente. Para tal, optou-se pela água, pois o seu carácter fortemente polar poderia facilitar a desagregação das partículas. Com efeito, a distribuição apresentada na figura 5(e) é unimodal, tendo as partículas de maiores dimensão da figura 5(d) “desaparecido” ao substituir o etanol por água nos ensaios de difração laser. Apesar das partículas serem mais finas, com esta técnica não foram detetadas partículas cujo diâmetro equivalente fosse inferior 100 nm.

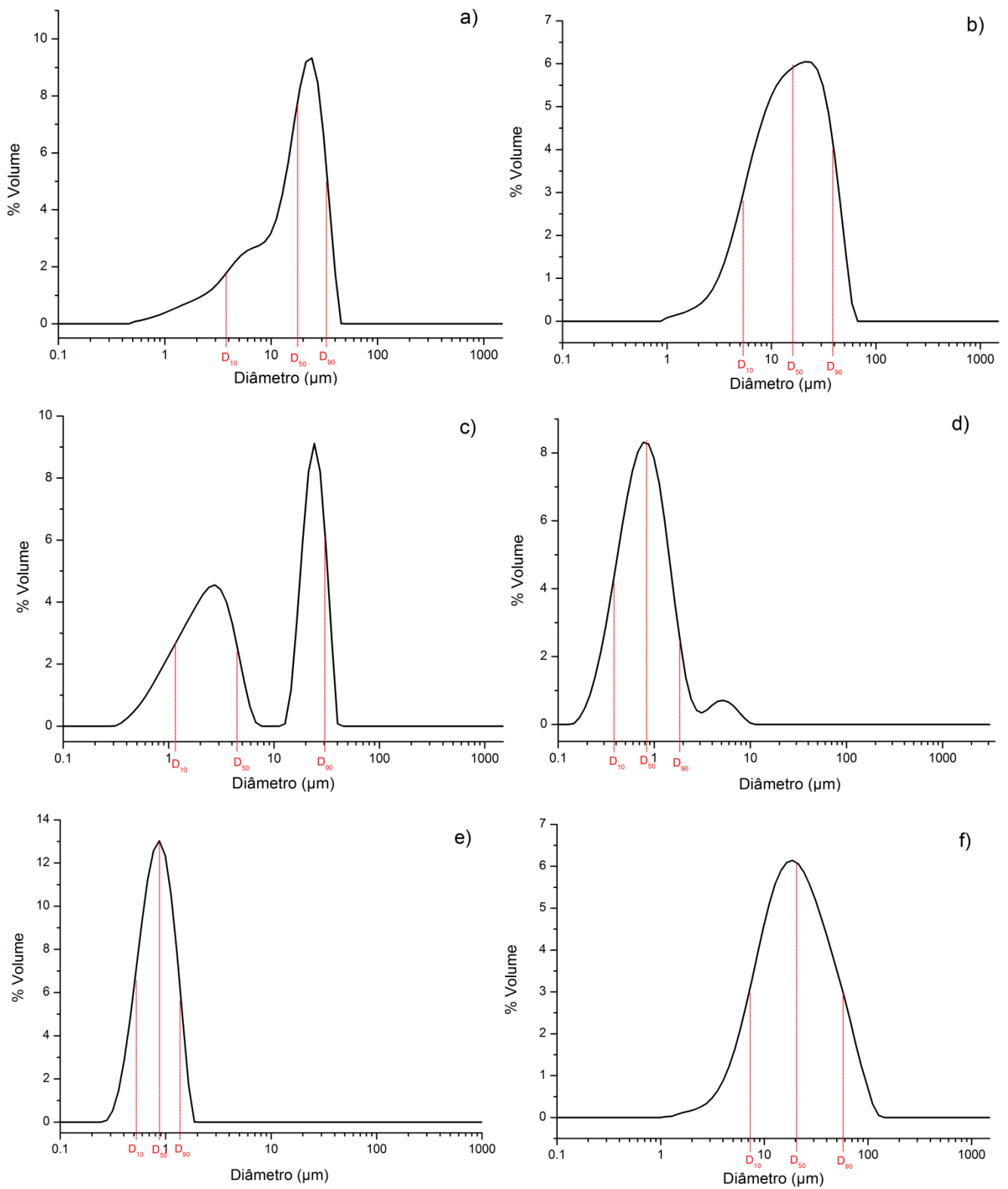


Figura 5. Distribuição de tamanho de partículas dos pós: a) A; b) B; c) C; d) D; e) D em H₂O; f) E.

Durante uma demonstração do equipamento Zetasizer da Malvern, que para além de medir o potencial zeta determina o tamanho de partículas entre 0,3 nm e 10 μm , foi possível testar o pó D. Este equipamento de dispersão dinâmica de luz é adequado para NPs, enquanto que os equipamentos de difração laser são mais adequados para micropartículas. A análise foi feita após passagem num filtro de 200 nm utilizando água como meio dispersante. De acordo com a distribuição apresentada na figura 6 o tamanho média das partículas é 188 nm, muito próximo do orifício do filtro, pelo que os ultrassons não devem ter promovido uma desagregação eficiente do pó. Dada a tendência deste material para agregar, a possibilidade de existência de nanopartículas deve ser considerada. As partículas do pó E são as que têm maiores dimensões, estando distribuídas em torno de um diâmetro de cerca de 20 μm . Todas as partículas têm dimensão superior a 1 μm (figura 5(f)).

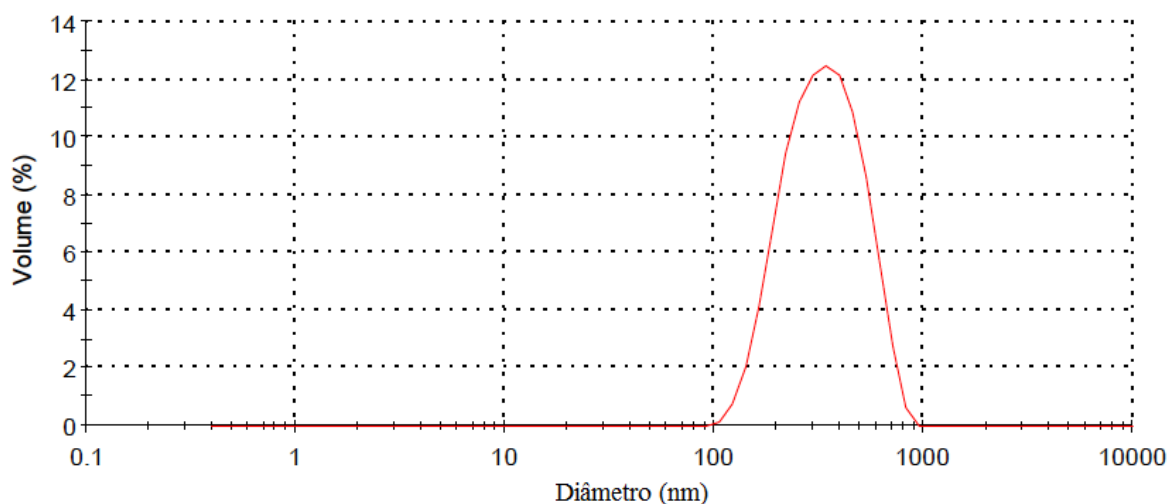


Figura 6. Distribuição de tamanho de partículas do pó D utilizando um equipamento ZetaSizer.

Na tabela II estão compiladas as áreas superficiais específicas dos diferentes pós calculadas pelo *software* do equipamento de difração laser considerando as partículas esféricas e isentas de poros. Tal como seria de esperar, partículas mais pequenas dão origem a maiores áreas superficiais específicas.

Tabela II. Área Superficial Específica (S) dos pós.

Pó	A	B	C	D	E
S (m ² /kg)	718	552	2024	8515	408

3.1.3. Morfologia e Composição Química

Para observar a morfologia e avaliar a composição química das partículas de pó, recorreu-se à técnica de microscopia eletrônica de varrimento com sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplado. Como os pós A, C e D não eram condutores, foi necessário revesti-los com ouro antes da visualização em SEM. Para o efeito, foi utilizado um equipamento de pulverização catódica magnetron. A deposição de ouro foi efetuada aplicando uma potência de 100 W ao alvo (Au, 5 mm de diâmetro) durante 20 s. A análise semi-quantitativa por EDS foi efetuada nos pós não revestidos e revestidos com ouro. De seguida são apresentados as micrografias dos vários pós e os resultados de EDS.

Como ilustrado na figura 7, e de acordo com o inferido pela distribuição de tamanho de partículas da figura 5(a), o pó A é constituído por dois tipos de partículas: i) partículas arredondadas com dimensões da ordem das dezenas de micrómetro e partículas mais finas de forma irregular e com dimensão bastante díspar. Na análise por EDS foi essencialmente detetado carbono, pelo que, ao contrário do que o nome ferropodium sugere, este deve ser um pó de grafite designado “carbon black” muito utilizado pelos peritos forenses na revelação de impressões digitais. Para além do carbono, foram também detetados oxigénio, alumínio e silício. Provavelmente, as partículas mais pequenas são de alumina ou sílica.

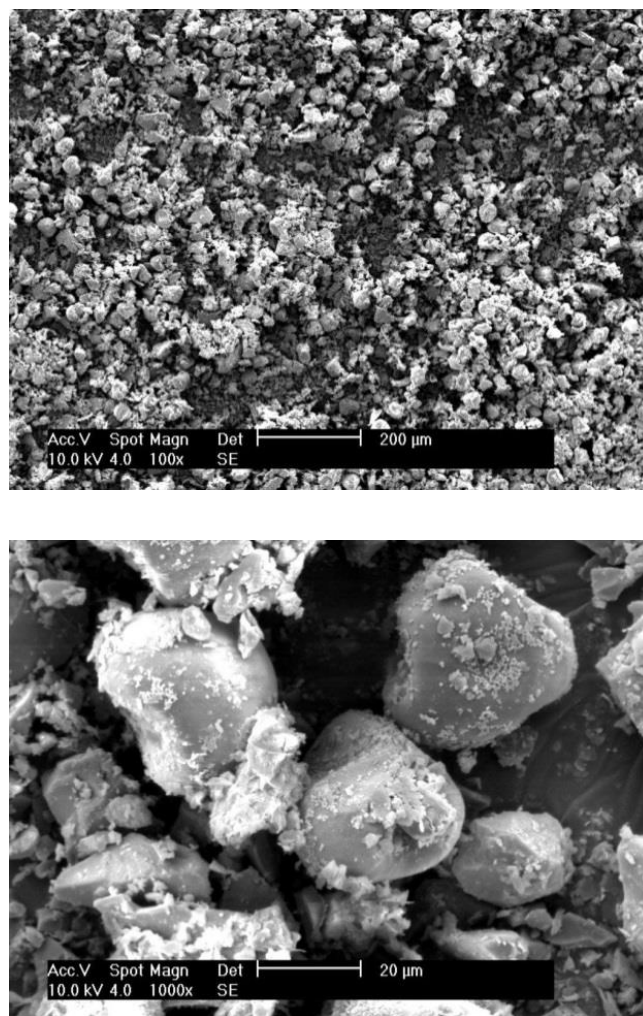


Figura 7. Micrografias SEM do pó A com diferentes ampliações.

Os pós da amostra B têm um aspeto lamelar tal como ilustrado na figura 8. Uma vez que a forma se afasta da esférica, os diâmetros equivalentes apresentados na distribuição de partículas (figura 5(b)) não refletem a real dimensão das partículas lamelares. Estas partículas, de espessura reduzida, são constituídos maioritariamente por alumínio, contendo algum oxigénio (entre 2 e 7% at). O teor de oxigénio é maior nas lamelas de menor dimensão, o que indicia que a presença de oxigénio se deve a um fenómeno de oxidação superficial. A superfície específica das partículas mais pequenas é maior, logo a oxidação superficial é mais notória nestas partículas. Mais uma vez a designação comercial pode induzir em erro (argenteratsilver), já que na composição química do pó não existe prata.

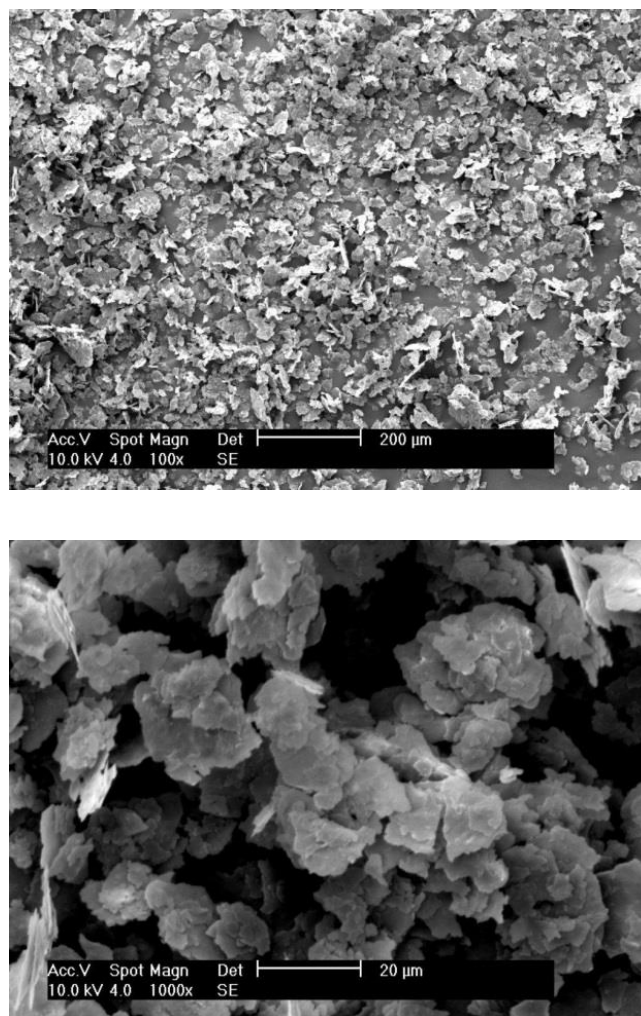


Figura 8. Micrografias SEM do pó B com diferentes ampliações.

Na figura 9 são apresentadas micrografias do pó C. A baixa ampliação este pó aparenta ser constituído por partículas esféricas. Ao aumentar a ampliação, constata-se que estas partículas são na realidade semiesféricas com pedúnculo. A superfície é porosa com uma estrutura do tipo favo de mel. Tal como indicado pela distribuição de tamanho de partículas, esta amostra apresenta uma população de partículas mais finas, que se pode observar na micrografia de maior ampliação da figura 9. A análise por EDS revelou a presença de carbono e oxigénio. Devido ao aspeto *sui generis*, este pó foi analisado num microscópio de alta resolução, por forma a observar em maior detalhe as partículas que o constituem. A superfície das partículas semiesféricas é constituída por poros fechados cujas paredes formam um arranjo em forma de favos de mel (figura 10). A forma peculiar destas partículas fez pressupor que se tratava de matéria existente na natureza ou de material fabricado na tentativa de mimetizar um ser vivo. Assim, foi efetuada uma pesquisa no sentido de encontrar partículas semelhantes às deste pó. A pesquisa surtiu

efeito, tendo sido constatado que partículas idênticas às observadas correspondiam a esporos de *lycopodium* [44]. O licopódio é uma planta perene de caule ramoso, conhecida por pé de lobo, que se reproduz por esporos. Estes contêm um elevado teor de gordura e são utilizados em pirotecnia, explosivos e na revelação de impressões digitais [44]. Na figura 10 é possível observar no interior dos poros das partículas semiesféricas (esporos) algumas partículas mais finas. As partículas mais finas devem ser o corante que dá a cor laranja ao pó, já que os esporos de licopódio têm uma cor amarela pálida. No SEM de alta resolução o feixe eletrónico é mais fino permitindo realizar análises EDS mais fiáveis numa partícula semiesférica e numa zona com uma concentração elevada de partículas mais finas, como assinalado na figura 11. De acordo com esta análise, e tal como avaliado anteriormente, as partículas deste pó contêm sobretudo carbono e oxigénio (Z1 e Z2). No caso da partícula de esporo de *lycopodium* foi também encontrado algum enxofre (Z2).

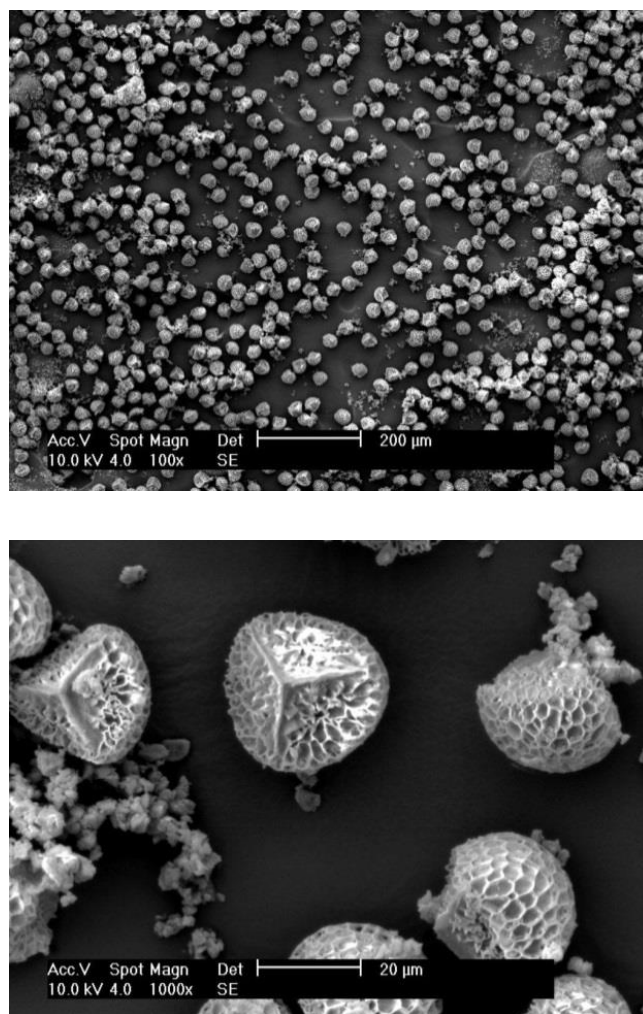


Figura 9. Micrografias SEM do pó C com diferentes ampliações.

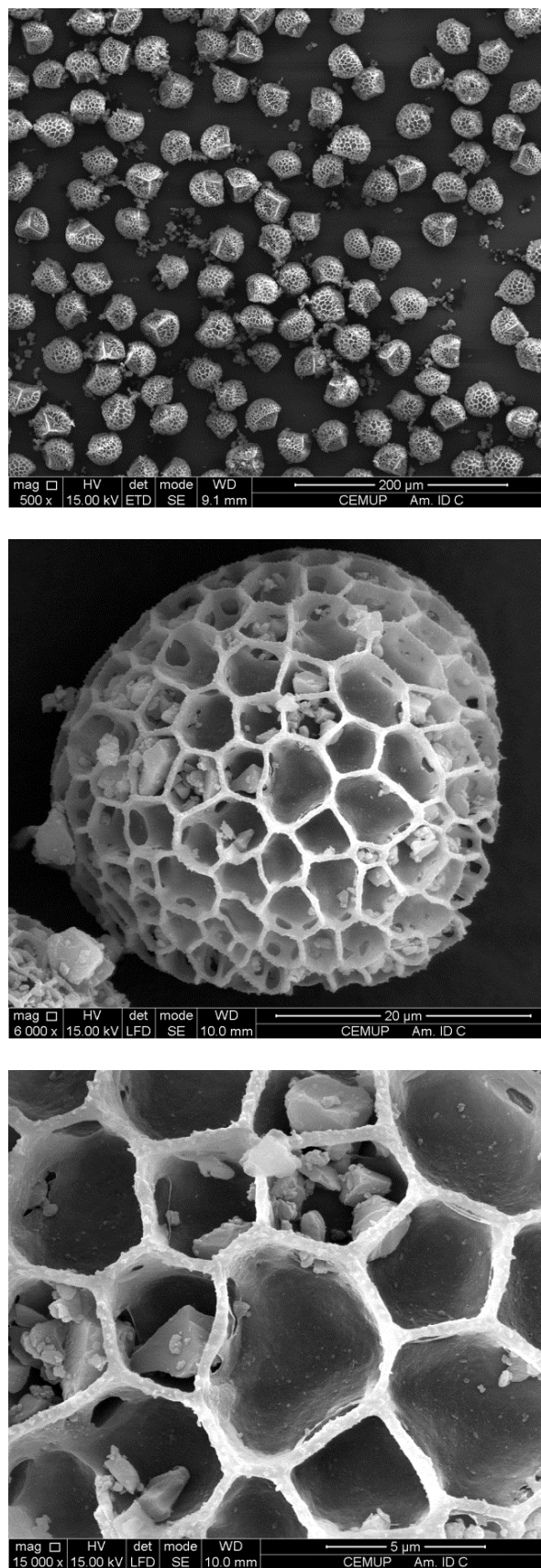


Figura 10. Micrografias SEM de alta resolução do pó C.

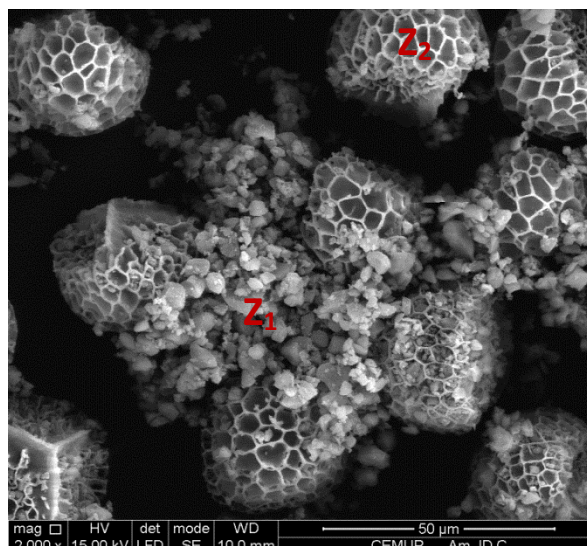


Figura 11. Micrografia SEM de alta resolução com indicação das zonas onde foram efetuadas análises EDS.

O pó D, quando observado no microscópio Philips parece constituído por partículas de dimensão reduzida com tendência para agregar (figura 12). Este microscópio não permite avaliar o tamanho das partículas individuais, pelo que a observação a maiores ampliações no SEM de alta resolução assume particular relevância. Este microscópio permite operar a pressões mais elevadas, o que também é vantajoso em amostras não condutoras, que apesar de revestidas com ouro ainda tendem a “carregar” durante a análise por SEM. Nas imagens das figuras 13 e 14 é possível confirmar a presença de aglomerados de partículas equiaxiais de dimensão reduzida, algumas com dimensões da ordem dos 100 nm ou mesmo ligeiramente inferiores. Na análise por EDS, para além do ouro do revestimento, foram detetados ferro, oxigénio e um pouco de silício. A quantificação dos teores de oxigénio e ferro é afetada pela presença do filme de ouro, pelo que a razão atómica n_{O}/n_{Fe} real pode ser ligeiramente diferente do valor 1,7 calculado com base nesses teores. De notar ainda que a análise por EDS é semi-quantitativa pois não são utilizados padrões.

As partículas que constituem o pó E têm forma alongada e superfícies retilíneas (figura 15). A gama de tamanhos é relativamente alargada, tendo algumas partículas de dimensão considerável quando comparadas com as partículas dos restantes pós. Contudo, são também observadas pequenas partículas agarradas às maiores, provavelmente devido às propriedades magnéticas deste pó. Por EDS foi confirmada a presença de ferro e oxigénio. A análise numa das partículas alongadas de maior dimensão resultou numa razão

entre as percentagens atômicas de oxigénio e ferro de 1,5, compatível com o óxido de ferro III, enquanto nas partículas mais pequenas esta razão é da ordem de 1,3.

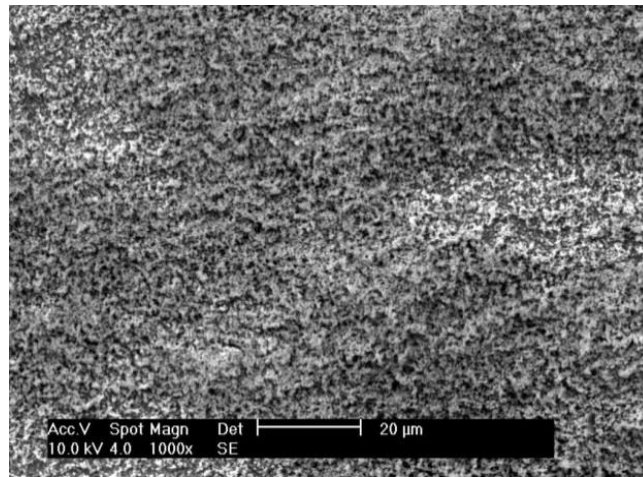
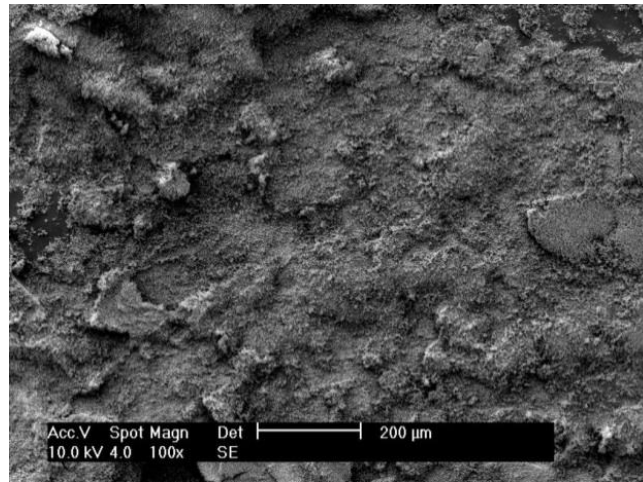


Figura 12. Micrografias SEM do pó D com diferentes ampliações.

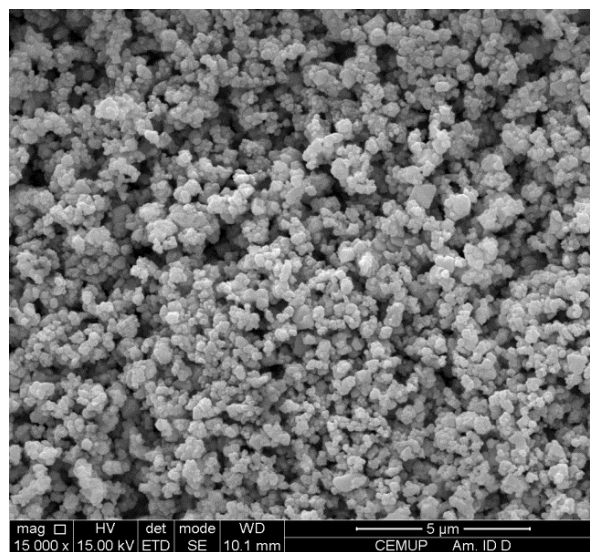


Figura 13. Micrografia SEM de alta resolução do pó D a 15 000X.

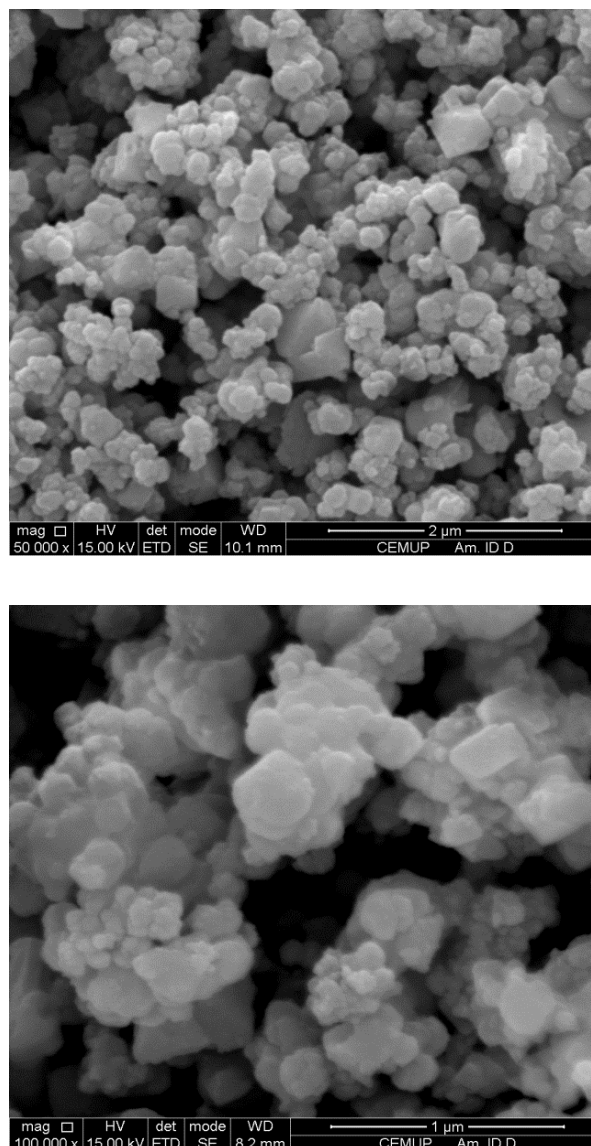


Figura 14. Micrografias SEM de alta resolução do pó D com diferentes ampliações.

A análise por SEM/EDS permite concluir que os pós em estudo possuem morfologias e composições químicas bastante distintas. O tamanho das partículas observadas no SEM convencional e de alta resolução pode ser confrontado com os resultados da difração laser. Assim, no pó A foram observados dois tamanhos de partículas distintos, cuja mediana das partículas maiores (figura 5(a)) é compatível com a dimensão real destas partículas (figura 7) – cerca de 20 µm. Para esta coincidência contribui o fato destas partículas serem aproximadamente esféricas. O mesmo não sucede no caso do pó B pois este é constituído por lamelas de espessura reduzida. A distribuição bimodal do pó C (figura 5(c)), pode ser verificada em pormenor nas micrografias da figura 10, onde a

presença de dois tipos de partículas com tamanhos distintos é evidente. A amostra D, o pó mais fino de acordo com as micrografias de alta resolução das figuras 13 e 14, tende a aglomerar, pelo que a distribuição de tamanho apresentada integra aglomerados em vez de partículas isoladas, resultando em diâmetros muito superiores aos reais. No caso do pó E, como as partículas são alongadas, o diâmetro D_{90} ($57,5 \mu\text{m}$) não reflete as partículas cuja dimensão maior é frequentemente da ordem da centena de micrómetros, como se pode observar na figura 15.

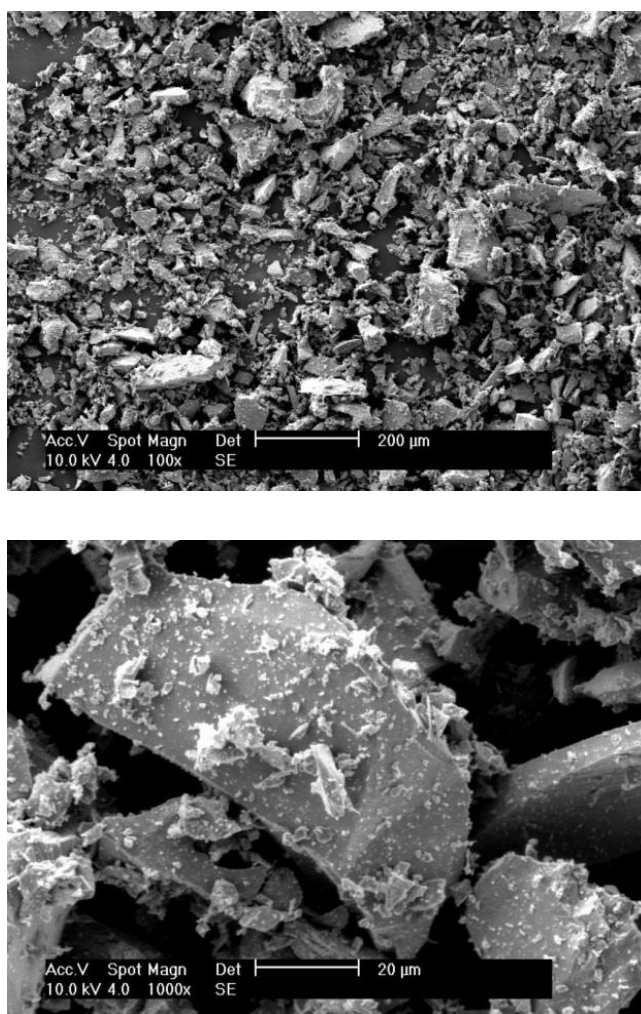


Figura 15. Micrografias SEM do pó E com diferentes ampliações.

3.1.4. Composição Física

Com vista a avaliar a presença de possíveis fases cristalinas nos diferentes pós em estudo, foram realizados ensaios de difração de raios X utilizando um equipamento de microdifração. Os pós A e C mostraram ser completamente amorfos, não sendo observados quaisquer picos de difração nos respetivos difratogramas (figura 16). Os difratogramas de raios X dos pós B, D e E são apresentados na figura 17.

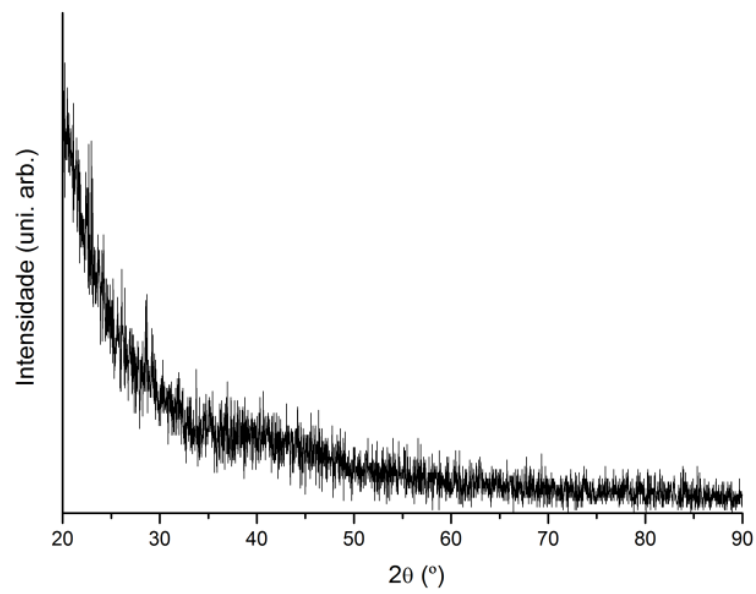


Figura 16. Difratoograma de raios X do pó C.

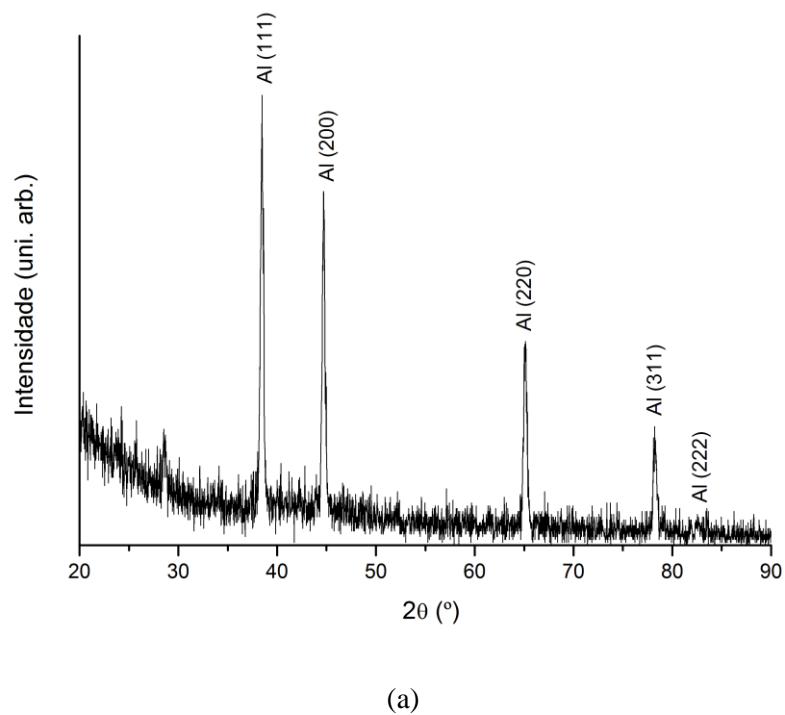
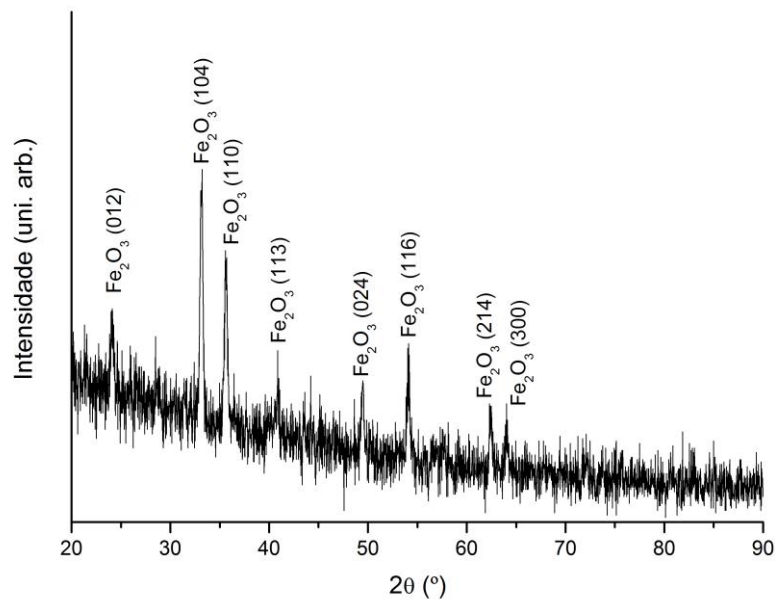
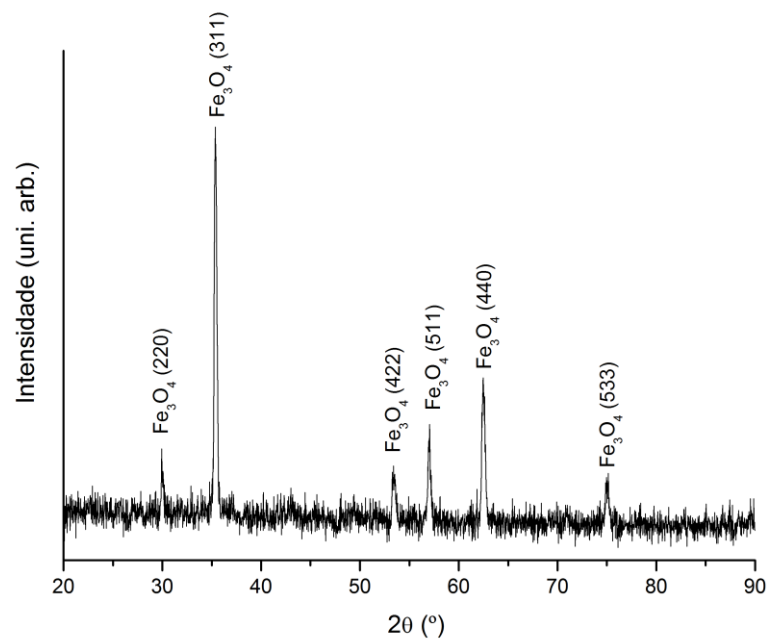


Figura 17. Difratoogramas de raios X dos pós (a) B, (b) D e (c) E.



(b)



(c)

Figura 17. Difratogramas de raios X dos pós (a) B, (b) D e (c) E. (Continuação)

Os picos de difração do pó B (figura 17(a)) correspondem a uma fase cúbica de faces centradas (c.f.c.), indexada como alumínio, em conformidade também com os

resultados de EDS [45]. As intensidades relativas dos picos da fase c.f.c. são idênticas às da ficha ICDD, tal como expectável numa amostra sob a forma de pó [45]. De acordo com o difratograma da figura 17(b), o pó D é maioritariamente constituído pela fase Fe_2O_3 [46]. Trata-se de uma fase romboédrica, não magnética, vulgarmente conhecida por hematite. A hematite é um mineral muito comum, sendo o principal minério de ferro; é utilizada como pigmento, material para polimento ou como gema [47]. A cor avermelhada do pó D coincide com a de alguns minerais de hematite. No caso do pó E (figura 17(c)), foi identificada a fase Fe_3O_4 (magnetite) cúbica de faces centradas [48]. A magnetite é um mineral magnético formado pelos óxidos de ferro II e III (FeO e Fe_2O_3), de cor preta e brilho metálico. A cor, o magnetismo e a composição química do pó E corroboram a presença de magnetite.

3.2. Contagem de nanopartículas

Um dos objetivos desta dissertação de mestrado visa avaliar a possibilidade dos pós utilizados pelos peritos forenses na revelação de impressões digitais latentes, serem potencialmente perigosos para a saúde de quem os manuseia, mesmo com as devidas precauções, principalmente devido à presença de nanopartículas. Para avaliar o risco de entrada de NPs, sobretudo pelas vias aéreas, utilizou-se um contador de nanopartículas instalado num ambiente fechado. Para o efeito, foi apenas considerada a amostra D, já que os restantes pós não apresentam partículas de tamanho nanométrico. Os resultados estão presentes nos gráficos da figura 18 e 19, sendo avaliado o número de nanopartículas de determinado diâmetro por unidade de volume. Foram realizadas várias medições, em diferentes condições. Na primeira foi apenas medida a quantidade de NPs existentes na atmosfera, sem a presença do pó em estudo. A segunda medição foi feita com o frasco do pó apenas aberto. A terceira foi efetuada simulando a aplicação do pó com um pincel, na tentativa de revelar impressões digitais. Foi igualmente testada a eficiência da máscara utilizada pelos peritos forenses, medindo a quantidade de nanopartículas após colocar uma máscara à entrada do equipamento.

O gráfico da figura 18 representa a comparação da quantidade de NPs presentes na atmosfera e respetivo diâmetro médio tal qual, com a quantidade de NPs observada apenas abrindo a tampa do frasco do pó e também com a quantidade de NPs ao aplicar o pó com um pincel. Da observação do gráfico, é evidente que existe um grande aumento do número de nanopartículas, em particular com diâmetros entre 20 e 60 nm,

assim que se abre a tampa do frasco, não sendo necessária qualquer agitação para promover o seu deslocamento, como seria esperado em partículas de maior dimensão. No caso de nanopartículas, como estas não têm inércia, ao abrir o frasco que contém o pó pode ocorrer movimentação de partículas que se traduz pelo aumento de NPs detetado [32]. Como também expectável, a quantidade de NPs aumenta quando se aplica o pó sobre uma superfície com auxílio de um pincel idêntico ao utilizado na revelação de vestígios lofoscópicos latentes. Também neste caso, o aumento de NPs ocorre para a gama de diâmetros anteriormente referidos, visto o pó em causa ser o mesmo.

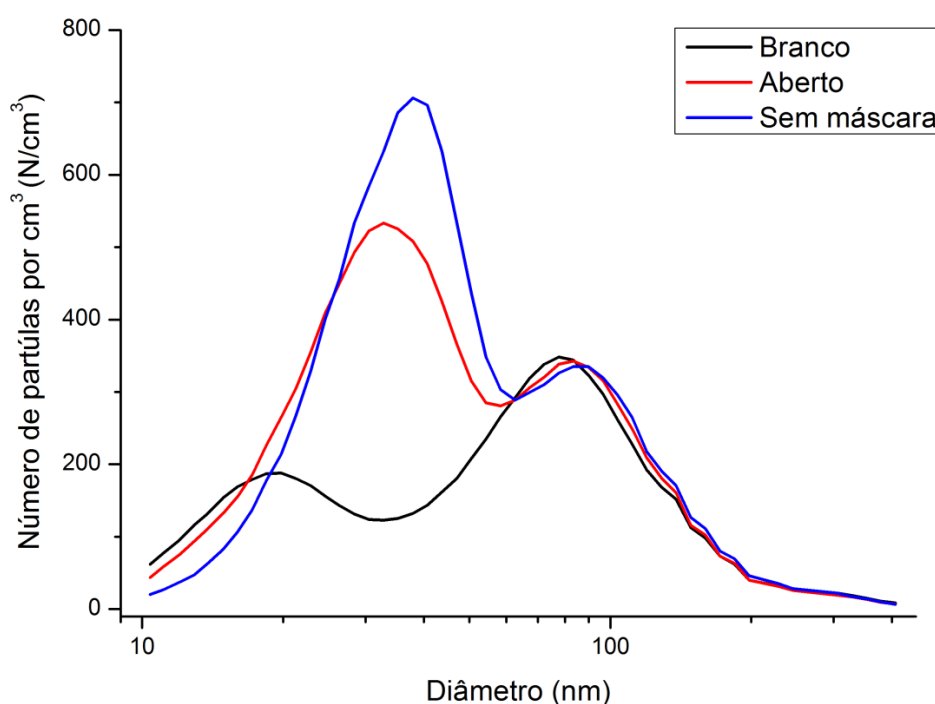


Figura 18. Resultados da contagem de NPs após abertura do frasco e durante a utilização do pó.

No gráfico da figura 19, por sua vez, é apresentada a curva de distribuição de NPs colocando uma máscara à entrada do equipamento. Para efeitos comparativos, no mesmo gráfico são incluídos os resultados da contagem efetuada sem máscara. Em ambas as situações o pó foi aplicado sobre uma superfície utilizando um pincel. Ao contrário do que se poderia supor, a quantidade de NPs por unidade de volume medidas com a utilização de máscara é muito semelhante à quantidade medida sem utilização da mesma, pelo que se pode concluir que a máscara em questão não é eficaz na proteção contra NPs.

Esta máscara, modelo 3M 9332, utilizada por peritos da PJ, não evita a exposição a partículas com tamanho inferior a 500 nm.

Os resultados da contagem de NPs do pó D, corroboram a análise no SEM de alta resolução (figuras 13 e 14) onde se observaram partículas de tamanho nanométrico, embora estas surgissem sob a forma de aglomerados. Os aglomerados, cuja dimensão é obviamente maior, foram contabilizados nos ensaios de difracção laser (figura 5(e)).

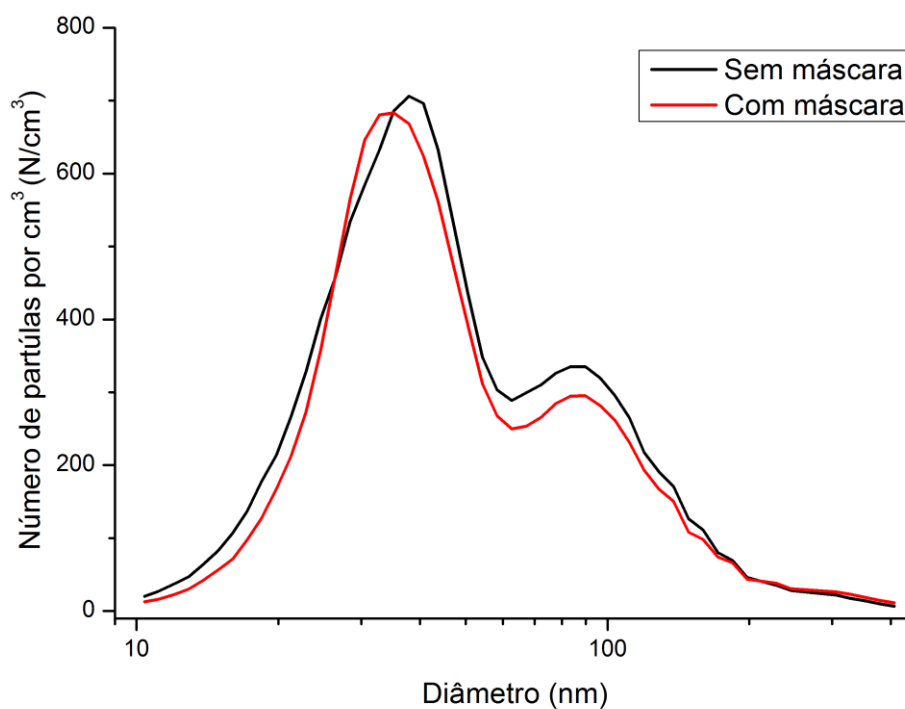


Figura 19. Resultados da contagem de NPs durante a utilização do pó com e sem a máscara 3M 9332.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, um conjunto de pós utilizados na revelação de impressões digitais latentes foram analisados através de várias técnicas de caracterização de materiais. A massa volúmica, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, composição química e composição física dos pós foram avaliadas. Posteriormente foi efetuada a contagem de nanopartículas (NPs) do único pó que continha partículas de tamanho nanométrico.

O pó comercialmente denominado Ferropodium é constituído por partículas maioritariamente distribuídas em torno de um diâmetro próximo de 20 μm . A distribuição de tamanho de partículas apresenta um ombro indicativo da presença de mais do que uma população. Com efeito, a observação do pó ao microscópio permitiu identificar dois tipos de partículas - umas maiores arredondadas e outras irregulares de menor dimensão. De acordo com a composição química este material contém um elevado teor de carbono, pelo que se supõe tratar-se de pó de carbono. O pó cinzento designado Argentoratsilver é constituído por partículas de forma lamelar de alumínio com diâmetros equivalentes entre aproximadamente 1 e 70 μm . Para além de alumínio, as lamelas contêm oxigénio, não tendo sido detetados quaisquer vestígios de prata como sugerido pela designação comercial. A denominação comercial Redwop é atribuída ao pó luminescente de cor alaranjada constituído por dois tipos de partículas – partículas orgânicas aproximadamente esféricas cujas paredes formam um arranjo em forma de favo de mel e partículas de corante de menor dimensão com forma irregular. As partículas orgânicas, com diâmetros entre ~ 12 e ~ 30 μm , são esporos da planta licopódio com elevado teor de gordura. O pó Dragon Blood, mais denso que os anteriores, é também o mais fino e com maior área superficial específica. Este pó aglomera com muita facilidade, pelo que os resultados de distribuição de tamanho de partículas são pouco representativos. A observação por microscopia eletrónica de varrimento de alta resolução permitiu distinguir partículas de dimensão nanométrica, enquanto a análise por EDS confirmou a presença de ferro e oxigénio em teores compatíveis com o óxido de ferro III, Fe_2O_3 . Devido à dimensão das partículas, foram realizadas medições com um contador de NPs. O número de NPs aumenta a partir do momento em que se abre o frasco que contém o pó, sendo o aumento mais significativo quando o pó é aplicado com um pincel. As NPs detetadas na amostra de

Dragon Blood têm diâmetros entre aproximadamente 20 e 60 nm. A contagem de NPs ao aplicar o pó, sem e com máscara, não revelou diferenças significativas, pelo que a máscara utilizada não oferece proteção para partículas desta ordem de grandeza. As NPs atravessam a máscara o que poderá ser potencialmente perigoso para a saúde de quem manuseia este tipo de pó. O pó comercialmente denominado Powder Black é magnético e apresenta na sua composição ferro e oxigênio. Em consonância com a composição química, foi identificada a fase Fe_3O_4 denominada por magnetite. A amostra de magnetite em estudo é constituída por partículas retilíneas que podem ter uma das dimensões superior a 100 μm . Agarradas a estas partículas de maiores dimensões foram observadas partículas menores, provavelmente devido às propriedades magnéticas deste pó.

O estudo efetuado permitiu confirmar a diversidade dos pós no que respeita ao tamanho, forma e distribuição das partículas que os constituem. Também as composições química e física são variadas. Esta variedade é fundamental, já que durante a procura e revelação de impressões digitais latentes, os peritos forenses são confrontados com diferentes situações, nomeadamente em relação às superfícies onde estas se encontram. A caracterização dos pós utilizados na revelação de impressões digitais permite selecionar de forma sustentada o pó mais adequado a determinada situação, não baseando a escolha apenas no conhecimento empírico.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Pitkethly, "Nanotechnology and forensics," *Materials Today*, vol. 12, p. 6, 2009.
- [2] B. J. Fisher, "Advances in Fingerprint Technology, in H. C. Lee, R. E. Gaenslen (Ed.)," em *Forensic and Police Science (2ª ed)*, Elseiver, New York, CRC Press, 1991, pp. 59-101.
- [3] M. J. Leadbetter, "Fingerprint evidence in England and Wales," *Medicine Science and the Law*, vol. 45, pp. 1-6, 2005.
- [4] G. S. Sodhi e J. Kaur, "Powder method for detecting latent fingerprints: a review," *Forensic Science International*, vol. 120, pp. 172-176, 2001.
- [5] P. Young, "Physics in police investigations," *Physics Education*, vol. 15, pp. 368-373, 1980.
- [6] G. L. Thomas, "The physics of fingerprints and their detection," *J. Phys.: Sci. Instrum*, vol. 11, pp. 722-731, 1978.
- [7] B. Whilshire, "Advances in fingerprint detection," *Endeavour*, vol. 208, pp. 12-15, 1996.
- [8] R. Saferstein, "Criminalistics: An introduction to Forensic Science," *Prentice-Hall of India Pvt. Lda., New Delhi*, pp. 279-299, 1978.
- [9] G. L. Thomas e T. E. Reynoldson, "Some observation on fingerprint deposits," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 724-729, 1975.
- [10] H. L. MacDonell, "Bristless brush development of latent fingerprints," *Identification News*, vol. 11, p. 7, 1961.
- [11] J. D. James, C. A. Pounds, M. Phil e B. Wilshire, "Magnetic Flake Powders for Fingerprint Development," *J. Forensic*, vol. 38, p. 391-401, 1993.
- [12] C. A. Pounds e R. J. Jones, "The use of powder suspensions for developing latent fingerprints, Fingerprint Report No. 4," *Home Office Central Research Establishment, Aldermaston*, 1981.
- [13] E. R. Henry, "Classification and Uses of Fingerprints, (7 ed)," London, HMSO, 1934, pp. 107-113.
- [14] G. S. Sodhi, G. P. Gupta e J. Kaur, "A novel, cost-effective, organic fingerprint powder based on fluorescent eosin-blue dye," *Res. Pract. Forensic Med.*, vol. 40, pp. 121-123, 1997.
- [15] R. Olsen, "Scott's Fingerprint Mechanics," *C.C. Thomas, Springfield*, p. 114, 1978.
- [16] F. Haque, A. D. Westland, J. Milligam e E. M. Kerr, "A small suspension (iron oxide suspension) for detection of latent fingerprints on smooth surfaces," *Forensic Sci. Int.*, vol. 41, pp. 73-82, 1989.
- [17] K. K. Yamashita e et al, "A new method for detection of latent fingerprints on craft adhesive tape by using SB-black powder.," *Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hokoku, Holkagaku-hen*, vol. 46, pp. 189-191, 1993.
- [18] F. M. Kerr, I. W. Barron e F. Haque, "Organic based powders for latent fingerprint detection on smooth surfaces.," *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, vol. 16, pp. 140-142, 1983.

- [19] S. I. Morimoto, A. Kamingo e T. Hirano, "A new method to enhance visualization of latent fingermark by sublimating dyes, and its partial use with a combination of cyanoacrylate fuming," *Forensic Sci. Int.*, vol. 97, pp. 101-108, 1998.
- [20] A. Kamingo, T. Hirano e H. Takimoto, "Sublimation dye composition for staining fingerprints," *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, vol. 11, 1999.
- [21] D. Graham, "The use of X-ray electronography and autoelectronography in forensic investigations," *J. Forensic Sci.*, vol. 11, p. 20, 1966.
- [22] R. Worsham e K. L. Jenkins, "Infra-red responsive finger print composition," *US Patent*, vol. 4, pp. 226,740, 1980.
- [23] J. D. James, C. A. Pounds e B. Wilshire, "Production and characterization of flake metal powders for fingerprint detection," *Powder Metall*, vol. 34, pp. 39-43, 1991.
- [24] G. G. Lee e et al, "Effect of milling conditions on characterisation of Al flake power," *Funtai Cyobi Funmatsu Yakin*, vol. 43, pp. 1253-1258, 1996.
- [25] M. E. Barsan e F. T. Bresler, "Health hazard evaluation report, HETA 92-01472456," Federal Bureau of Investigations, Washington DC, Rep. Announce. Index (U.S.) 95, 1995.
- [26] F. G. Souter, C. V. Netten e R. Brands, "Morbidity in policemen occupationally exposed to fingerprint powders," *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 2, pp. 114-119, 1992.
- [27] E. R. Menzel e J. M. Duff, "Laser Detection of Latent fingerprint- treatment with fluorescers," *J Forensic sci*, vol. 24, pp. 96-100, 1979.
- [28] E. R. Menzel e K. E. Fox, "Laser Detection of Latent Fingerprints preparation of dusting powders and feasibility of a portable system," *J Forensic Sci*, vol. 25, pp. 150-153, 1997.
- [29] E. R. Menzel e C. E. Allred, "Lanthanide mix ligand chelates for DNA profiling and latent fingerprint detection.," *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 2941, pp. 96-101, 1997.
- [30] E. R. Menzel e K. E. Fox, "Laser detection of latent fingerprints: preparation of fluorescent dusting powders and feasibility of a portable system," *J. Forensic Sci.*, vol. 25, pp. 150-153, 1980.
- [31] N. Savage e R. Wentsel, "Draft Nanomaterial Research Strategy," *EPA*, p. 76, 2008.
- [32] ISO/TR, "27628," 2007.
- [33] A. Seaton, W. MacNee, K. Donaldson e D. Godden, "Particulate air pollution and acute health effects.," *Lancet*, vol. 345, p. 176-178, 1995.
- [34] P. Webb, "Analytical methods in fine particle technology, micromeritics instrument corporation," p. 301, 1997.
- [35] S. Saha, "Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation," *Elsevier*, vol. 86, p. 1594-1600, 2007.
- [36] Paralab, "Seminário Análise de Tamanho e Forma de Partículas," 2012.
- [37] M. C. Pohl, "Light Scattering," *ASM Handbook*, pp. p. 250-255, 1998.
- [38] C. P. Sá, Curso de introdução à microscopia electrónica de varrimento e microscopia por raios X, Centro de Materiais da Universidade do Porto, 1993.
- [39] J. Goldstein e D. E. Newbury, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray

- Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists,” *Plenum Press*, p. 2nd ed, 1992.
- [40] A. Guinier, *Theorie et technique de la radiocristallographie*, Paris: Dunod, 1956.
- [41] W. D. Callister, *Material science and engineering - An introduction (7^aed)*, John Wiley & sons Inc, 2001.
- [42] O. Hogrefe e et al, “Field Evaluation of a TSI Modelo 3034 Scanning Mobility Particle Sizer in New York City,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 40, pp. 753-762, 2006.
- [43] S. S. M. P. S. M. 3034, “Operation and Service Manual,” 2003.
- [44] Z. Zivcova , E. Gregorova e W. Pabst, “Porous alumina ceramics produced with lycopodium spores as pore-forming agents,” *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 8760–8764, 2007.
- [45] Ficha ICDD, 04-0787.
- [46] Ficha ICDD 87-1166.
- [47] N. Jovic, N. Cvjetic, B. Babic, D. Makovec e V. Jokanovic, “Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe³⁺ ions inside oleic acid micelles,” *Elsevier*, vol. 39, p. 5659–5665, 2013.
- [48] Ficha ICDD 88-0866.

Coimbra, julho de 2013