

**Brazilian Journal of Forensic Sciences,  
Medical Law and Bioethics**

Journal homepage: [www.ipebj.com.br/forensicjournal](http://www.ipebj.com.br/forensicjournal)



**Perícia Papiloscópica: Métodos Espectrométricos e  
Espectroscópicos Aplicados à Análise Química de Impressões  
Digitais**

**Fingermarks Exams: Spectrometric and Spectroscopic Methods Applied to  
Chemical Analysis of Fingerprints**

Kristiane de Cássia Mariotti

*Grupo de Identificação, Polícia Federal. Av. Ipiranga, nº 1365, Bairro Azenha, 90160180, Porto  
Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.*

E-mail: [krismariotti@gmail.com](mailto:krismariotti@gmail.com)

**Resumo.** Um dos principais objetivos das ciências forenses é a coleta de evidências válidas em uma cena de crime com máxima objetividade e confiabilidade para apoiar o processo judicial. Nesse sentido, as impressões digitais contribuem de forma decisiva para a matéria criminal, trazendo informações sobre a presença de alguém em uma cena de crime, estando dentre os vestígios mais comumente utilizados mundialmente na área forense. Com os avanços da instrumentação analítica, as impressões digitais, para além de serem evidências físicas de grande relevância, foram alçadas a verdadeiras fontes de inteligência química, capazes de revelar informações forenses adicionais acerca de um indivíduo. A presente revisão aborda o tema da análise de substâncias em impressões digitais, trazendo estudos recentes descritos na literatura científica. Observa-se que há um interesse crescente sobre a investigação do conteúdo químico endógeno e exógeno desses vestígios. Métodos espectroscópicos e espectrométricos têm sido aplicados e desenvolvidos para a detecção da presença de drogas de abuso, medicamentos, explosivos e resíduos de preservativos, dentre outros. Compostos endógenos têm revelado dados sobre o estilo de vida e hábitos do indivíduo. Análises de lipídeos, proteínas e outros componentes da secreção formadora da impressão papilar, têm sido utilizadas para avaliar o envelhecimento do vestígio, bem como diferenciar impressões digitais de adultos de crianças. Os crescentes avanços analíticos na perícia papiloscópica deixam claro que o estudo e a análise química de resíduos de impressões digitais são uma fonte promissora de inteligência forense, podendo ter um impacto profundo para um sistema de justiça criminal mais eficiente.

**Palavras-chave:** Ciências Forenses; Identificação Humana; Impressões Digitais, Espectrometria de Massas.

**Abstract.** One of the main purposes of forensic science is to collect valid evidence at a crime scene with maximum objectivity and reliability to support the judicial process. In this sense, fingerprints contribute decisively to criminal matters, bringing information about someone's presence at a crime scene, being among the most commonly used traces in forensics around the world. With the advances of analytical instrumentation, fingerprints, in addition to being highly relevant physical evidence, were raised to true sources of chemical intelligence, capable of revealing additional forensic information about an individual. This short review addresses the subject of substance analysis in fingerprints, bringing recent studies described in the scientific literature. There is a growing interest in the investigation of endogenous and exogenous chemical content of these traces. Spectroscopic and spectrometric methods have been applied and developed to detect the presence of drugs of abuse, medications, explosives and condom residues, among others. Endogenous compounds have revealed data about an individual's lifestyle and habits. Lipid, protein and other components of papillary secretion have been used to assess trace aging as well as to differentiate adult fingerprints from children. Increasing analytical advances in fingerprint expertise make it clear that the study and chemical analysis of fingermarks residues are a promising source of forensic intelligence and can have a profound impact on a more efficient criminal justice system.

**Keywords:** Forensic Science, Human Identification, Fingermarks, Mass Spectrometry.

## 1. Introdução

As ciências forenses são constituídas a partir de um conjunto multidisciplinar de áreas do conhecimento aplicadas à solução de questões de interesse do sistema legal e judicial, relacionadas à ocorrência de crimes e à sua resolução. Dentre essas, a papiloscopia caracteriza-se como um ramo que trata da identificação humana por meio do estudo dos relevos dermopapilares (cristas papilares ou linhas de fricção) existentes nas extremidades digitais, palma das mãos e planta dos pés<sup>1,2</sup>. A identificação através das impressões digitais continua a ser a mais utilizada para efeitos de investigação criminal<sup>3</sup>. Esse tipo de vestígio está dentre os mais comumente utilizados na área forense em todo o mundo, sendo que exames de impressões digitais normalmente igualam ou superam todos os demais estudos de casos forenses, com cerca de dez vezes mais casos resolvidos em comparação com exames de DNA<sup>4-6</sup>. Um dos principais objetivos das ciências forenses é a coleta de evidências válidas em

uma cena de crime, buscando-se máxima objetividade e confiabilidade para apoiar o processo judicial<sup>7</sup>. Nesse sentido, as impressões digitais contribuem de forma decisiva para a matéria criminal, trazendo informação acerca da presença de alguém em uma cena de crime, estabelecendo conexões entre indivíduos, objetos e locais, informando acerca da dinâmica ocorrida, *modus operandi*, meios de acesso e de fuga e identificando suspeitos e vítimas<sup>8-10</sup>.

Observa-se que, nos últimos anos, houve um grande salto na investigação de impressões papilares, tanto no meio acadêmico quanto em órgãos periciais, elevando essa prova para além da identificação inequívoca e trazendo informações acerca de estilo de vida e de atividades desenvolvidas por seu apositor no momento anterior ao cometimento do crime. Atualmente, é consenso que impressões digitais não são somente evidências físicas, mas, ao invés disso, são verdadeiras fontes de inteligência química<sup>1,11</sup>. Nesse sentido, lipídeos e proteínas (espécies endógenas) presentes nessa matriz podem, frequentemente, agir como biomarcadores, indicando um estado fisiológico, patológico (doenças), farmacológico (respostas induzidas por medicamentos) ou biológico (composição molecular que inclui uma pessoa em uma categoria biológica, como, por exemplo, diabética). É, portanto, inteiramente concebível pensar que a detecção de tais substâncias é, na realidade, uma oportunidade de fornecer informações forenses adicionais acerca de um suspeito<sup>11</sup>. Essas informações são especialmente interessantes nos casos em que o fluxo de identificação convencional, baseado na comparação entre padrões de linhas de fricção de uma marca encontrada em um local de crime e um suspeito ou um banco de dados de armazenamento de impressões digitais, falhar. Esse é o caso, por exemplo, de fragmentos papilares distorcidos, esmagados, parcialmente recuperados, de baixa qualidade técnica, com cicatrizes/abrasão extensas ou no caso de ausência de padrão para comparação em banco de dados. Em todas essas situações seria desejável que informações adicionais pudessem ser extraídas desses vestígios por meio da exploração do seu conteúdo químico endógeno e exógeno, podendo fornecer novas oportunidades investigativas<sup>12</sup>.

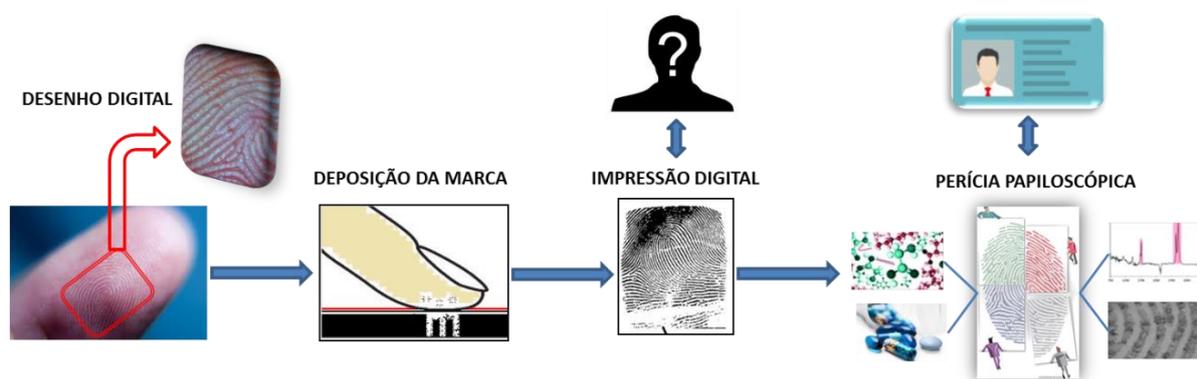
Dado o enorme potencial das impressões digitais como fonte de inteligência forense e o impacto profundo que isso pode ter em um sistema de justiça criminal mais eficiente, não é surpresa que a comunidade científica analítica, com interesse aguçado em ciências forenses, tem feito esforços nos últimos anos para desenvolver ferramentas novas ou usuais especificamente para detecção, e em alguns casos para

o mapeamento, de resíduos de marcas papilares<sup>11</sup>. Diante desse contexto o presente artigo traz uma breve revisão abordando análise instrumental espectrométrica e espectroscópica aplicável à perícia papiloscópica.

## 2. Caracterizando impressões digitais

Antes de abordar o tema propriamente dito desse artigo, faz-se necessária uma explanação acerca do conceito de impressões digitais, como são formadas, quais as características de composição química dos resíduos que as compõem.

O padrão de linhas de fricção presente na pele das mãos e dos pés é único em cada indivíduo, sendo desenvolvido entre a nona e a vigésima quarta semana da vida embrionária. Ele contém uma série de cristas e sulcos (ou vales) formando o chamado desenho papilar dérmico, o qual permanece inalterado ao longo de toda a vida do indivíduo (desde a vida intrauterina até a putrefação cadavérica) e é único. Essa unicidade é utilizada em investigações forenses para estabelecer, de forma inequívoca, a identidade de um indivíduo<sup>13</sup>. Na criminalística moderna, as impressões digitais desempenham um papel fundamental como meio de identificação<sup>14</sup>. Impressões papilares – aqui se incluem as marcas de fricção encontradas na ponta dos dedos (digital), nas palmas das mãos (palmar) e nas plantas dos pés (plantar) – são o resultado da transferência de material/secreção a partir do desenho papilar dérmico para uma superfície de contato quando tocada, sendo, portanto, a imagem especular dos padrões das cristas de fricção presente na pele<sup>15</sup> (Figura 1).



**Figura 1:** Sequência ilustrativa do desenho digital presente na pele, da deposição da marca papilar em um suporte, formando a impressão digital e da perícia papiloscópica, resultando na identificação do seu apositor.

O material transferido é composto por uma mistura de substâncias originadas a partir de diferentes fontes: (1) epiderme; (2) glândulas secretórias da derme; (3) contaminantes extrínsecos. A composição das secreções glandulares é de particular interesse para as investigações forenses<sup>13</sup>. As glândulas écrinas estão localizadas na superfície de todo o corpo, porém encontram-se em maior quantidade nas palmas das mãos e plantas dos pés e, por isso, são as maiores fornecedoras de compostos presentes em impressões papilares, estando sempre presente, em grau variado, em marcas digitais<sup>16</sup>. As secreções sebáceas são também bastante frequentes, entretanto, advêm exclusivamente da contaminação por meio do contato com outras partes do corpo, como, por exemplo, o toque na face e nos cabelos, não estando presente nas linhas de fricção das palmas das mãos e plantas dos pés. Secreções apócrinas são as menos frequentes em impressões digitais, contudo são relevantes em crimes de natureza sexual, pois as glândulas estão presentes nas regiões genitais, mamária, inguinal e axilar<sup>17,18</sup>. Secreções écrina e apócrina resultam em uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos hidrossolúveis, enquanto que as secreções sebáceas contribuem com a parte lipossolúvel. Assim, o resíduo formador de uma impressão digital será uma matriz complexa contendo amônia, sódio, fosfato, cloreto, fluoreto, cálcio, magnésio proteínas, polipeptídeos, aminoácidos, vitaminas, fenol, ácido úrico, creatinina, ácidos graxos, glicerídeos, esteróis, esqualeno, fosfolipídeos, dentre outros<sup>16-19</sup>. Compostos exógenos também são encontrados em impressões digitais e são aqueles formados por qualquer substância que nossos dedos possam ter entrado em contato e foram transferidos para a superfície na qual a impressão digital foi depositada. Ainda, podem estar presentes compostos semi-exógenos, que são aqueles que não estão naturalmente presentes em nosso corpo, mas são, de diferentes modos, introduzidos e excretados (intactos ou biotransformados) através do suor, como é o caso de substâncias (metabólitos) provenientes de medicamentos prescritos ou de drogas, incluindo, por exemplo, cigarro, bebidas e comidas ingeridas<sup>11</sup>. Dada a grande diversidade de substâncias possíveis de serem encontradas em impressões digitais, é inteiramente concebível pensar que a detecção de tais compostos é, na realidade, uma oportunidade de fornecer informações forenses adicionais acerca de um indivíduo<sup>11</sup>. O termo *touch chemistry* tem sido utilizado na literatura científica para descrever o estudo e a análise química de resíduos de impressões digitais latentes capazes de prover informações à investigação forense<sup>20</sup>.

### 3. Método

Foi realizada uma revisão integrativa da literatura utilizando intervalo de busca de 2008 a 2019 em duas bases de dados: Google Acadêmico e *Science Direct*. O tema focal foi a análise de substâncias em impressões digitais, tendo como descritores os termos "latente fingermark", "mass spectrometry" e "spectroscopy", combinados entre si pelo termo "and". Utilizou-se como critérios de exclusão artigos duplicados e aqueles que não tinham relação com a temática.

### 4. Análise instrumental aplicada à perícia papiloscopia

A detecção bem-sucedida de componentes químicos traço formadores de impressões digitais é a pedra angular das investigações forenses. Ocorre que nem todos vestígios papilares podem ser detectados com as técnicas atuais e um número significativo deles permanece não detectado por questões de sensibilidade e especificidade. A compreensão sobre a abundância relativa e a microdistribuição de substâncias sebáceas (lipofílicas) e écrinas (hidrofílicas) nos vestígios papilares tem se mostrado essencial para identificar novas estratégias de detecção de impressões digitais e aprimorar os métodos já existentes<sup>21</sup>. A literatura científica acerca do tema tem destacado, dado o número expressivo de artigos na área, métodos espectroscópicos e métodos espectrométrico como os de maior aplicação na análise química dessa matriz, sendo o foco dessa revisão.

#### 4.1 Análise de impressões digitais utilizando espectroscopia

A espectroscopia de infravermelho (IR), que estuda a interação da radiação eletromagnética de comprimentos de onda da região espectral do IR (comprimento de ondas de 0,78 a 1.000  $\mu\text{m}$ ) com a matéria, é um método robusto e inerentemente não destrutivo de amostras. É uma técnica versátil que permite tanto a análise química quanto a comparação pictórica da imagem (imagiamento químico), possibilitando avaliar os componentes de uma amostra por meio de uma única medida instrumental. Possui alta especificidade química e sensibilidade, sendo frequentemente empregada em pesquisas e na prática das ciências forenses<sup>22-24</sup>.

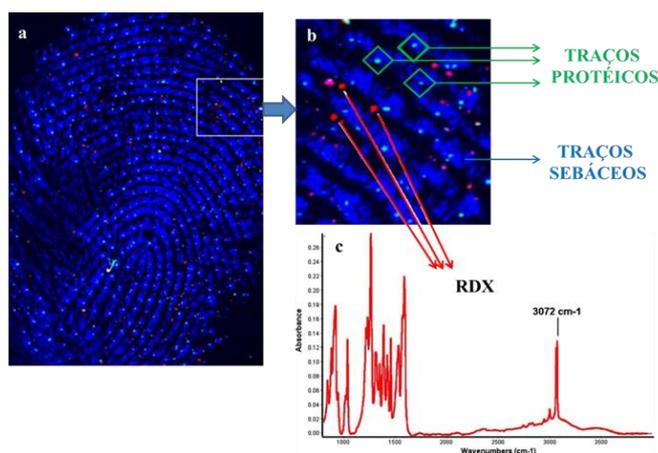
Dentro da análise de impressões digitais, diferentes usos da espectroscopia de IR já foram reportados. Girod e colaboradores investigaram a composição inicial de impressões papilares e sua cinética de degradação ao longo do tempo a fim de propor uma datação das marcas envelhecidas até 34 dias. Observou-se que o conteúdo

écrino desapareceu mais rapidamente ao longo do tempo. A análise quimiométrica dos dados demonstrou que as impressões podem ser agrupadas por idade, se estiverem nas mesmas condições de armazenamento, e que há condições de diferenciar impressões envelhecidas (aproximadamente 1 mês) de impressões depositada há pouco tempo (em torno de 1 semana)<sup>25</sup>.

A microespectroscopia de FTIR foi utilizada para caracterização de impressões digitais de crianças (2-11 anos, masculino e feminino, n = 63) em função de tempo e temperatura. O estudo demonstrou que há três classes majoritárias de compostos presentes em impressões digitais de crianças: sais de ácidos carboxílicos, proteínas e ésteres. A maior diferença entre impressões digitais de crianças e adultos é a proporção desses compostos nas cristas. Há uma pequena porcentagem de partículas de proteína (estimada em menos de 1% em todos os casos) que compõem os padrões das impressões digitais de crianças em relação àqueles de adultos (estimada em mais de 5% em alguns casos). O estudo demonstrou que os sais foram os compostos mais estáveis, podendo ser aplicados como marcadores de reconhecimento de impressões digitais latentes de crianças<sup>26</sup>. Nesse mesmo sentido, Antonie e colaboradores estudaram a composição química de impressões digitais latentes de adultos e crianças objetivando diferenciá-las por meio do perfil encontrado. Para tanto foram empregadas técnicas de FTIR com microscopia e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). A concentração e a composição sebácea mostram-se diferentes entre adultos e crianças e o seu conteúdo total diminuiu, sendo essa perda relacionada principalmente a componentes voláteis de baixo peso, especialmente os ácidos graxos livres. Como conclusão, foi possível distinguir entre impressões digitais de adultos e crianças mesmo após quatro semanas de deposição<sup>27</sup>.

Para análise de deposição de materiais extrínsecos às impressões digitais a microespectroscopia com amostragem por Refletância Total Atenuada ( $\mu$ -ATR-FTIR) foi também utilizada. Impressões contaminadas com três tipos de explosivos - trinitrotolueno (TNT), nitrato de amônio (NA) e trinitrobenzeno (TNB) – foram analisadas. O estudo demonstra que a análise não interfere no padrão de cristas e vales das impressões digitais, pois o cristal do ATR tem 6  $\mu$ m de diâmetro e a profundidade de penetração da radiação IR é < 1  $\mu$ m, enquanto o tamanho médio das linhas de fricção nesse estudo foi de 400  $\mu$ m e o espaço entre elas (vales) tem média em torno de 100  $\mu$ m. Nesse estudo a NA foi identificada e, em função da ausência de

padrões da biblioteca do equipamento, o TNT e o TNB não foram encontrados<sup>28</sup>. Ainda, em linha semelhante, FTIR com imageamento e microscopia, foi utilizado para detectar impressões digitais sobrepostas e evidências-traço, nesse caso o explosivo ciclotrimetilenotrinitramina (RDX). Pela diferença na composição das impressões digitais, foi possível selecionar bandas de absorção características de cada uma e isolar uma impressão da outra. Imagem resultante da seleção da banda de estiramento da carbonila de ésteres graxos  $1.730\text{ cm}^{-1}$  foi usada para isolar uma das impressões digitais sobrepostas não reveladas. Ainda, foi possível obter uma imagem química da impressão digital no formato RGB (Figura 02) no modo de absorbância. A parte proteica foi obtida a  $3.240\text{ cm}^{-1}$  (estiramento N-H); a parte oleosa a  $2.920\text{ cm}^{-1}$  e a banda do explosivo RDX foi obtida a  $3.072\text{ cm}^{-1}$ , demonstrando ser possível identificação desse material exógeno, a visualização da imagem pictórica da impressão digital e o isolamento de impressões digitais sobrepostas<sup>29</sup>.



**Figura 2:** (a) Imagem RGB de impressão digital obtida no modo de absorbância; (b) Ampliação da imagem selecionada com indicação dos compostos presentes; (c) Espectro do explosivo RDX. Adaptado<sup>29</sup>.

Outra técnica espectroscópica aplicada à análise de vestígios papilares é a espectroscopia de Raman, que é o resultado do espalhamento da luz quando ela entra em contato com algum material. Um espectro de Raman possui informações similares a um espectro de IR, porém, utiliza fenômenos físicos diferentes. As duas técnicas são afetadas ao estudo das vibrações moleculares, sendo consideradas complementares entre si. A seleção para a utilização de uma ou outra deve levar em conta as propriedades inerentes a cada uma delas<sup>30</sup>.

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a presença de analgésicos de venda livre, contendo principalmente codeína e paracetamol, e de ácido gama-hidroxi-butírico (GHB) em impressões digitais latentes reveladas com pós a base de alumínio ou de ferro e, subsequentemente, decalcadas com fita adesiva. A metodologia mostrou-se efetiva para detecção desses materiais exógenos em lâminas de vidro e o processo de empoamento e decalque não interferiram na análise<sup>31</sup>. O mesmo grupo de pesquisa, de modo semelhante, identificou, com uso de espectroscopia Raman, *ecstasy* (3,4-metilenodioximetanfetamina - MDMA), cocaína, ketamina e anfetamina em impressões digitais empoadas e posteriormente decalcadas com fita adesiva<sup>32</sup>.

A fim de avaliar biomarcadores, com foco no desenvolvimento de novos métodos aplicáveis nos campos da saúde humana e da seguridade social, um equipamento de Raman portátil, capaz de ser empregado *on-site*, foi utilizado para detectar cotinina (principal metabólito da nicotina) em impressões digitais. Foi possível detectar cotinina a uma concentração de 1,76 mol/mL nas amostras avaliadas<sup>33</sup>.

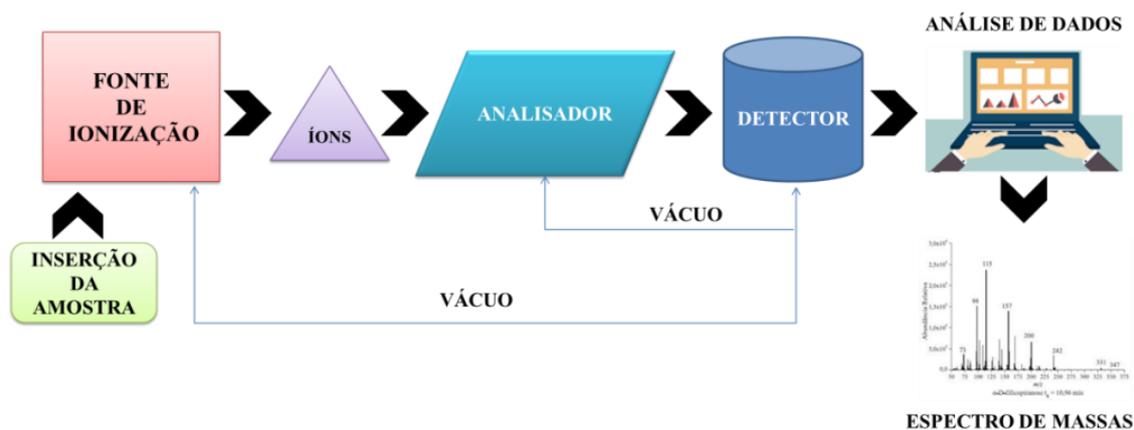
#### **4.2 Análise de impressões digitais utilizando espectrometria**

Adentrando no campo da espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* - MS) e seu potencial analítico, um grande número de estudos tem sido publicado nos últimos anos aplicando essa técnica, de modo direto ou em equipamentos hifenizados, na análise de impressões digitais. Hoje a MS é uma ferramenta indispensável nas ciências forenses, bem como em outras áreas do conhecimento, alcançando uma posição excepcional dentro dos métodos analíticos devido a suas características: técnica qualitativa e quantitativa, com alta sensibilidade, baixos limites de detecção, seletiva, robusta, rápida, com baixíssimo consumo de amostra, universal e específica e com ampla versatilidade de aplicações na rotina laboratorial<sup>34,35</sup>.

Em geral, a análise de uma substância em um espectrômetro de massas compreende cinco etapas: (i) a introdução da amostra, (ii) a ionização das moléculas, (iii) a passagem por um analisador de massas, (iv) a detecção e (v) o processamento de dados, gerando o espectro de massas correspondente<sup>36</sup> (Figura 3).

É importante ressaltar que a MS não analisa espécies neutras, somente iônicas. Um sistema de ionização, também chamado fonte de íons, é a parte do MS responsável pela geração dos íons, que posteriormente serão separados durante a passagem pelo analisador de massas. A fonte de ionização gera íons em fase gasosa

a partir de moléculas em fase sólida, líquida ou gasosa (dependendo da fonte). Esses íons poderão ser positivos e/ou negativos, sendo que as principais formas de ionização são a ejeção ou captura de elétrons e a protonação ou desprotonação. As fontes poderão estar sob alto vácuo ou à pressão atmosférica, fato esse que revolucionou a MS. Os diferentes tipos de fonte de ionização e analisadores de massas irão determinar a aplicabilidade da MS<sup>34-36</sup>.



**Figura 3.** Desenho esquemático de um espectrômetro de massas. Adaptado<sup>36</sup>.

Um marco importante no campo de MS foi o desenvolvimento da técnica de imageamento químico, em que se obtém uma imagem bidimensional, uma “fotografia química”, de moléculas presentes em uma superfície. O imageamento por espectrometria de massas (*Imaging Mass Spectrometry* - MSI), consiste na combinação de análises da massa molecular e informação espacial, fornecendo a visualização de moléculas em superfícies complexas<sup>37</sup>. Na área forense, especificamente na análise de impressões digitais, o imageamento químico também tem sido assunto de destaque dentro das últimas publicações científicas, apresentando como uma das principais vantagens o fato de permitir a análise química, bem como o registro morfológico da evidência, sem que para isso seja necessária sua alteração. Um dos pioneiros nessa área foi o brasileiro, Demian R. Ifa, que publicou em 2008 um artigo utilizando imagem química espacial e Dessorção e Ionização por *Electrospray* (*Desorption ElectroSpray Ionization-Mass Spectrometry* – DESI-MS) para fornecer informações sobre a composição química de impressões digitais latentes, sem a necessidade de preparação de amostra. Com essa ferramenta foi possível detectar delta-9-tetrahydrocannabinol (THC – principal composto psicoativo da

*Cannabis sativa* L.), explosivos como RDX, e compostos endógenos como ácido esteárico, ácido palmítico, trigliceróis, etc. Além disso, essa técnica permite o registro da imagem num tamanho de *pixel* de 150  $\mu\text{m}$  por 150  $\mu\text{m}$ <sup>38</sup>.

DESI-MSI e aprendizado de máquina (*machine learning*) foram utilizados para predição de sexo, etnia e idade. Para tanto, dois tipos de amostras, quais sejam, impressões digitais (n=8) e lipídeos coletados a partir da testa (n=194), foram avaliadas. Foi possível inferir que, independentemente do local de coleta, o perfil lipídico de um mesmo indivíduo não apresentou diferenças estatisticamente significativas. O conteúdo encontrado foi basicamente ácidos graxos, triacilgliceróis e diacilgliceróis. O poder preditivo do método apresentou precisão de 89,2%, 82,4% e 84,3% para sexo, etnia e idade, respectivamente. Os autores destacam a associação da MS com *machine learning* como uma ferramenta valiosa na determinação de informações pessoais por meio de técnica não invasiva<sup>39</sup>.

A aplicação do imageamento químico utilizando Ionização e Dessorção a Laser Assistida por Matriz (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization* - MALDI-MSI) na análise de impressões digitais é mais recente, sendo primeiramente reportado em 2009<sup>40</sup>, e traz como vantagem, comparativamente à DESI-MS, o fato de que a matriz de MALDI necessária para realizar a análise pode ser aplicada à superfície da impressão digital e depois removida com um simples procedimento de lavagem, o que permite que a evidência possa ser analisada posteriormente com técnicas convencionais, como empoeamento, se necessário<sup>13</sup>. Por meio de MALDI-MSI é possível obter imagens de alta resolução além de potencialmente detectar centenas de espécies químicas em uma única análise de impressões digitais. O aumento da qualidade na continuidade das linhas de fricção presentes em uma amostra pode ser alcançado pelo agrupamento de imagens obtidas pela utilização de diferentes intensidades de sinais de múltiplos íons ou pela utilização da média da intensidade do sinal de múltiplas espécies de diferente *m/z*. Essa mesma seleção pode ser aplicada para separar imagens sobrepostas<sup>12</sup>.

A técnica de MALDI-MSI foi empregada para detectar lubrificantes utilizados em preservativos de seis diferentes marcas em impressões digitais contaminadas. Os relatos de uso de preservativos em crimes sexuais têm aumentado e o objetivo é evitar a transferência de DNA para a vítima. A finalidade desse estudo, desenvolvido no Reino Unido, foi providenciar um caminho alternativo para ligar o agressor ao crime. Pelos métodos desenvolvidos foi possível discriminar entre as diferentes marcas/tipos

de preservativos e adicionar informações ao trabalho de investigação e prova pericial<sup>41</sup>.

A mesma técnica foi utilizada para investigar a possibilidade de determinar o sexo do indivíduo a partir da composição química da impressão digital. Para as análises foram utilizadas impressões écrinas, sebáceas e naturais de um total de oitenta doadores (quarenta homens e quarenta mulheres) em triplicata. O foco do estudo foi análise de compostos endógenos, especificamente peptídeos e pequenas proteínas, por MALDI-MSP (*Mass Spectrometry Profile*). A combinação desse método com modelagem multivariada do perfil do espectro de massas apresentou uma precisão que variou entre 67,5% e 85% (dependendo dos critérios incluídos), indicando um potencial poder discriminante entre impressões digitais de homens e mulheres<sup>42</sup>.

Um mapeamento de dezessete drogas ilícitas e metabólitos em impressões digitais latentes antes e após diferentes técnicas de revelação foi realizado por meio da técnica de MALDI-MS. Como esperado, o tratamento prévio da evidência resultou em alguma interferência na capacidade do MALDI em detectar o sinal do íon correspondente às substâncias em análise, entretanto não impediu sua detecção. Foi possível detectar: cocaína, benzoilecgonina e ecgonina-metil-éster; heroína, morfina, 6-monoacetilmorfina, diacetilmorfina; anfetamina, *ecstasy* (3,4-metilenodioximetanfetamina – MDMA), 3-metilenodioxianfetamina;  $\Delta$ 9-tetrahydrocannabinol ( $\Delta$ 9-THC) e 11-nor-9-carboxi-THC<sup>43</sup>.

Amostras de impressões digitais de 75 indivíduos, coletadas *post-mortem*, foram utilizadas para teste de triagem (*Intelligent Fingerprinting Drug Screening Cartridge* DOA114, Cambridge, UK) e confirmatório por Cromatografia Líquida acoplada a detector de massas em tandem (LC-MS/MS) na avaliação da presença de quatro classe de drogas diferentes: canabinóides, anfetamínicos, cocaínicos e opióides. Houve excelente correlação entre os resultados obtidos com os dispositivos de *screening* e os testes com LC-MS/MS, com acurácia variando entre 93% e 99%, a depender da substância analisada. Os resultados foram confrontados com os testes toxicológicos realizados em sangue e urina e houve precisão variando de 86% e 97%. O tempo de coleta da amostra papilar foi de 5 s e o tempo de análise foi < 10 min<sup>44</sup>.

A utilização da técnica de *Laser Ablation Direct Analysis in Real Time Imaging Mass Spectrometry* (LADI-MS) foi aplicada para o mapear da distribuição espacial de pequenas moléculas potencialmente relevantes na área forense em impressões

digitais latentes. Cocaína ( $m/z$  304.1505), iagonina ( $m/z$  259.0980) e outras kavalactonas derivadas de plantas psicoativas (metisticina ( $m/z$  275.0960) e dihidrometisticina ( $m/z$  277.1040)), pseudoefedrina ( $m/z$  166.1240) e o explosivo RDX ( $m/z$  257.0058). O detalhamento das cristas foi adquirido com a imagem do íon endógeno do colesterol ( $m/z$  369.3520). O método desenvolvido mostrou-se promissor para análise de substâncias em impressões digitais, podendo ser operado no modo positivo e no modo negativo, o que amplia o número de compostos passíveis de detecção. Também pode ser aplicado para fins de identificação, pois preserva a amostra e permite a aplicação de métodos de análises subsequentes, como utilização de ninhidrina, cianoacrilato, e pós reveladores<sup>45</sup>.

Outro estudo investigou a presença de sangue em marcas de impressões digitais a fim de auxiliar na reconstrução de eventos que ocorreram em uma cena de crime. Existem diversos métodos - ópticos, espectroscópicos e químicos - que são normalmente empregados para detecção de sangue, entretanto tais métodos são presuntivos (triagem), isto é, indicam sua presença, mas precisam ser confirmados por técnicas mais específicas. Na pesquisa, foi utilizado MALDI-MSI e MALDI-MSP para detectar moléculas de heme e hemoglobina por meio de suas razões massa/carga ( $m/z$ ) em amostras coletadas em séries de depleção, isto é, deposições sequenciais de impressões digitais que objetivam avaliar a sensibilidade do método. Ainda, foi avaliado envelhecimento (sete dias) à temperatura ambiente e em ciclos de claro/escuro. A metodologia foi desenvolvida e aplicada a um caso real, mostrando-se efetiva para análise confirmatória de marcas de sangue em impressões digitais. Comprovou-se que o método pode de ser utilizado após a revelação por técnicas usualmente empregadas em marcas papilares contaminadas com sangue (*Acid Black 1*)<sup>46</sup>.

Em um estudo envolvendo 463 participantes e 1852 amostras de impressões digitais naturais, écrinas e sebáceas, foram comparados os perfis de aminoácidos (via LC-MS) e de lipídeos (via CG-MS) e analisados modelos de classificação para prever gênero, idade, dieta, tabagismo e uso de drogas, medicinais ou não. Foi possível observar uma grande variabilidade na quantidade total de aminoácidos, variando de 100 ng até 10 µg, sendo proporcionalmente maior em impressões naturais quando comparada às écrinas. O mesmo padrão foi observado no conteúdo total de lipídeos de impressões naturais (100 ng - 10 µg), já impressões sebáceas variaram de 1 µg a 100 µg. Os compostos L-(iso)-leucina e L-fenilalanina (impressões ecrinas

e sebáceas) e ácido palmítico (impressões naturais e sebáceas) foram encontrados em maior proporção em homens. O conteúdo médio de alanina (impressões naturais e écrinas) aumentou quando o doador relatou ter usado *cannabis* nas últimas 24h. O consumo de álcool maior do que 15 doses em 24h aumentou a concentração de prolina (impressões naturais e écrinas). Somente em impressões naturais de doadores que relataram o uso de MDMA nas últimas 24h foi encontrado triptofano acima da média. L-asparagina aumentou em doadores que consumiram refrigerante diet, quando em comparação com aqueles que relataram uso de refrigerante regular ou não ingeriram refrigerante. O gênero pode ser previsto com acurácia moderada (77,9%) e o hábito diário de fumar pode ser previsto com precisão de mais de 90%<sup>47</sup>.

Por fim, um estudo recente foi desenvolvido para análise da intra e inter-variabilidade da composição de impressões digitais de um pequeno grupo de doadores utilizando MALDI-MSI e quimiometria. Os estudos foram conduzidos com impressões écrinas, sebáceas e naturais. Como resultado na análise da intravariabilidade, foi possível concluir que as secreções variam levemente de um dia para o outro, mas permanecem representativas do correspondente tipo de resíduo. Houve uma sobreposição parcial entre impressões naturais e sebáceas, o que já era esperado, tendo em vista que as impressões naturais contêm componentes sebáceos. A parte lipídica desses dois tipos de amostras foi muito similar. Na avaliação da intervariabilidade os resultados mostraram que cada indivíduo pode ser agrupado, apresentando composição distinta dos outros participantes. Houve uma leve distinção entre as secreções coletadas pela manhã e pela tarde, o que se justifica especialmente pela participação de compostos semi-exógenos (cosméticos, alimentos, etc). O estudo de intravariabilidade suporta duas hipóteses: há diferença na composição entre as três secreções para um único indivíduo e parece haver uma consistência dessa composição ao longo do tempo. Para sedimentar essas hipóteses deve-se aumentar o número de doadores e o tempo a ser analisado. Acerca do estudo de intervariabilidade, a existência de uma variação consistente entre a composição dos resíduos dos quatro doadores foi enfatizada. Algumas das diferenças são mais prováveis devido à presença ou à ausência de compostos (semi-)exógenos, os quais são decorrentes do estilo de vida do indivíduo. Ainda, diferenças observadas em coletas feitas em período diferente do dia, destacam os supostos impactos que as atividades desenvolvidas ao longo do dia podem ocasionar no material depositado. Esse é um trabalho inicial que demonstra que a assinatura molecular de um indivíduo

pode ser extraída de impressões digitais. No aspecto de investigação policial, o trabalho traz a possibilidade de diferenciar indivíduos e obter informações a respeito de suas atividades. O estudo demonstra a possibilidade de que, mesmo tendo muitos aspectos que alteram a composição de um resíduo de impressão digital, alguns deles permanecem estáveis ao longo do tempo e podem permitir a discriminação de um indivíduo em particular<sup>48</sup>.

## 5. Conclusões

O uso de impressões digitais em identificação humana é uma ferramenta forense de grande relevância e amplamente utilizada por órgãos periciais em todo mundo há mais de um século. O padrão de cristas e sulcos, a análise das características morfológicas e das minúcias compõem esse processo biométrico que busca estabelecer uma conexão entre uma amostra questionada e uma impressão digital padrão, a fim de identificar um indivíduo. Com o avanço da análise instrumental, as informações contidas em uma marca papilar alcançaram um novo patamar, sendo capazes de adicionar novos dados acerca de um indivíduo. A presença de resíduos de preservativos em uma impressão digital pode orientar uma investigação em uma situação de crime sexual. Da mesma forma, identificar resíduos de explosivos, drogas de abuso, medicamentos e metabólitos adicionam informações sobre práticas e estilo de vida do seu apositor. Ainda, a predição de idade, sexo e etnia pode ser aplicada para afunilar o universo de suspeitos ou para excluir um indivíduo de uma cena de crime. Com todo o recente desenvolvimento científico, a literatura aponta para uma nova era a respeito das informações extraídas de uma impressão digital, demonstrando que elas podem ser fonte de assinatura molecular de um indivíduo, contribuindo de forma decisiva para elucidação de crimes.

## Agradecimentos

À concessão de apoio financeiro a projetos de pesquisa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS - Edital 01/2017 - ARD 17/2551-0000839-1). Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT Forense - CNPq 465450/2014-8).

## Referências

1. Christophe Champod, Pierre Margot MS. Fingerprints and other ridge skin impressions.

- Second Edi. Boca Raton - FL: CRC PRESS; 2016. <https://doi.org/10.1201/b20423>
2. R. Ramotowski, H.C. Lee REG. *Advances in Fingerprint Technology*. Tird Editi. Crc Press, editor. London; 2013.
  3. Peixoto A, Ramos A. Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. *Ciência Tecnol dos Mater*. 2010;22(1–2):29–47.
  4. Cadd S, Islam M, Manson P, Bleay S. Fingerprint composition and aging: A literature review. *Sci Justice*. 2015;55(4):219–38. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.02.004>
  5. Adebisi SS. Fingerprint studies - The recent challenges and advancements: A literary view. *Internet J Biol Anthropol*. 2009;2(2):1–9. <https://doi.org/10.5580/18f3>
  6. Gardner T, Anderson, T. *Criminal Evidence: Principles and Cases*. 7th ed. Learning C, editor. Belmont, CA; 2009. 2009 p.
  7. De Alcaraz-Fossoul J, Barrot Feixat C, Tasker J, McGarr L, Stow K, Carreras-Marin C, et al. Latent Fingermark Aging Patterns (Part II): Color Contrast Between Ridges and Furrows as One Indicator of Degradation. *J Forensic Sci*. 2016;61(4):947–58. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13099>
  8. Alcaraz-Fossoul J De, Carme Barrot Feixat, Jack Tasker, Luke McGarr, Karen Stow, Clara Carreras-Marin, Jaume Turbany Oset MGB. Latent Fingermark Aging Patterns ( Part I ): Minutiae Count as One Indicator of Degradation. *J Forensic Sci*. 2016;(December). <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13007>
  9. Frick AA, Chidlow G, Lewis SW, van Bronswijk W. Investigations into the initial composition of latent fingermark lipids by gas chromatography-mass spectrometry. *Forensic Sci Int [Internet]*. 2015;254:133–47. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.06.032>
  10. Magno C, Girelli A. Impressões Papilares Podem Revelar Mais do que a Identidade de seus Autores *Brazilian Journal of Forensic Sciences , Medical Law and Bioethics* Impressões Papilares Podem Revelar Mais do que a Identidade de seus Autores *Friction Ridge Impressions May Revea. Brazilian J Forensic Sci Med Law Bioeth*. 2015;5(January 2015):27–41. [https://doi.org/10.17063/bjfs5\(1\)y201528](https://doi.org/10.17063/bjfs5(1)y201528)
  11. Cramer R. *Advances in MALDI and Laser-Induced Soft Ionization Mass Spectrometry*. Springer International Publishing Switzerland 2016; 2016. 287 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-04819-2>
  12. Francese S, Bradshaw R, Ferguson LS, Wolstenholme R, Clench MR, Bleay S. Beyond the ridge pattern: Multi-informative analysis of latent fingermarks by MALDI mass spectrometry. *Analyst*. 2013;138(15):4215–28. <https://doi.org/10.1039/c3an36896c>
  13. Hazarika P, Russell DA. *Advances in Fingerprint Analysis* *Advances in Fingerprint Analysis. Angew Chemie Int Ed*. 2012;(April 2012):3524–31. <https://doi.org/10.1002/anie.201104313>

14. Huynh C, Brunelle E, Hala L, Agudelo J, Hala J. Forensic Identification of Gender from Fingerprints. *Anal Chem.* 2015; 87(22):11531-6  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03323>
15. Holder EH, Robinson LO, Laub JH. *The Fingerprint Sourcebook*. U.S. Department of Justice Office of Justice Programs. Washington, DC;
16. Dam A Van, Beek FT Van, Aalders MCG, Leeuwen TG Van, Lambrechts SAG. Techniques that acquire donor profiling information from fingermarks — A review. *Sci Justice.* 2016;56(2):143–54. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.12.002>
17. Weyermann C, Roux C, Champod C. Initial Results on the Composition of Fingerprints and its Evolution as a Function of Time by GC/MS Analysis. *J Forensic Sci.* 2011;56(1):102–8. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.12.002>
18. Girod A, Ramotowski R, Weyermann C. Composition of fingermark residue: A qualitative and quantitative review. *Forensic Sci Int.* 2012;223(1–3):10–24. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.12.002>
19. Jelly R, Patton ELT, Lennard C, Lewis SW, Lim KF. The detection of latent fingermarks on porous surfaces using amino acid sensitive reagents: A review. *Anal Chim Acta.* 2009;652(1–2):128–42. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.023>
20. Kaplan-Sandquist KA, Lebeau MA, Miller ML. Evaluation of Four Fingerprint Development Methods for Touch Chemistry Using Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J Forensic Sci.* 2015;60(3):611–8. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12718>
21. Dorakumbura BN, Rhiannon EB, Becker T, Martin DE, Richter A, Tobin MJ, van Bronswijk W, Vongsvivut J, Hackett MJ LS. Revealing the spatial distribution of chemical species within latent fingermarks using vibrational spectroscopy. *Analyst [Internet]*. 2018;143(17):4027–39. <https://doi.org/10.1039/C7AN01615H>
22. Skoog, DA, Holler, FJ and Nieman T. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Edição. São Paulo-SP: Editora Bookman; 2002.
23. Huynh C, Halánek J. Trends in fingerprint analysis. *Trends Anal Chem.* 2016;1–22. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.003>
24. Matos ARF. *Imagiologia Química De Infravermelho No Estudo De Impressões Digitais E Evidências Forenses Associadas*. Universidade de Coimbra; 2013.
25. Girod A, Xiao L, Reedy B, Roux C. Fingerprint initial composition and aging using Fourier transform. *Forensic Sci Int.* 2015;254:185–96. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.07.022>
26. Williams DK, Brown CJ, Bruker J. Characterization of children's latent fingerprint residues by infrared microspectroscopy : Forensic implications. *Forensic Sci Int.* 2011;206:161–5. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.07.033>

27. Antoine KM, Mortazavi S, Miller AD, Miller LM, Ph D. Chemical Differences Are Observed in Children ' s Versus Adults ' Latent Fingerprints as a Function of Time \*. 2010;55(2):513–8. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01262.x>
28. Mou Y, Rabalais JW. Detection and Identification of Explosive Particles in Fingerprints Using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectromicroscopy. J Forensic Sci. 2009;54(4):846–50. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01060.x>
29. Bhargava R, Perlman RS, Fernandez DC, Levin IW, Bartick EG. Non-invasive detection of superimposed latent fingerprints and inter-ridge trace evidence by infrared spectroscopic imaging. 2009;2069–75. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2817-6>
30. Rodrigues ADG, Galzeran JC. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Rev Bras Ensino Física. 2012;34(4):4309. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172012000400009>
31. West MJ, Went MJ. The spectroscopic detection of exogenous material in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. Forensic Sci Int. 2008;174:1–5. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172012000400009>
32. West MJ, Went MJ. The spectroscopic detection of drugs of abuse in fingerprints after development with powders and recovery with adhesive lifters. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. 2009;71:1984–8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.07.024>
33. Yang T, Guo X, Wang H, Fu S, Yang H. Magnetically optimized SERS assay for rapid detection of trace drug- related biomarkers in saliva and fingerprints. Biosens Bioelectron. 2015;68:350–7. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.01.021>
34. Jürgen H. Gross. Mass Spectrometry. 1st ed. Springer, editor. 2004. 534 p.
35. Hoffmann, E. and Stroobant V. Mass Spectrometry -Principles and Applications. Third Edit. WILEY; 2007.
36. Romão W. Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense. Universidade Estadual de Campinas; 2010.
37. Patrícia Verardi Abdelnur. Imageamento químico por espectrometria de massas utilizando MALDI (MALDI Imaging Mass Spectrometry) aplicado a tecidos vegetais. 1º. EMBRAPA, editor. Circular Técnica, 06. Brasília, DF; 2011. 1–6 p.
38. Ifa DR, Manicke NE, Dill AL, Cooks RG. Latent Fingerprint Chemical Imaging by Mass Spectrometry. Science (80- ). 2008;321(August):805. <https://doi.org/10.1126/science.1157199>
39. Zhou Z, Zare RN. Personal Information from Latent Fingerprints Using Desorption Electro spray Ionization Mass Spectrometry and Machine Learning. Anal Chem. 2016;89(2):1369–72. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04498>
40. Wolstenholme R, Bradshaw R, Clench MR, Francese S. Study of latent fingermarks by matrix-assisted laser desorption / ionisation mass spectrometry imaging of endogenous

- lipids. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2009;23:3031–9.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.4218>
41. Bradshaw R, Wolstenholme R, Ferguson S, Sammon C, Mader K, Claude E, et al. Spectroscopic imaging based approach for condom identification in condom contaminated fingermarks. *Analyst.* 2013;138,:2546–57. <https://doi.org/10.1039/c3an00195d>
  42. Ferguson LS, Wulfert F, Wolstenholme R, Fonville JM, Clench MR, Carolan VA, et al. Direct detection of peptides and small proteins in fingermarks and determination of sex by MALDI mass spectrometry profiling. *Analyst.* 2012;137(20):4686–92. <https://doi.org/10.1039/c2an36074h>
  43. Groeneveld G, Puit M De, Bleay S, Bradshaw R, Francese S. Detection and mapping of illicit drugs and their metabolites in fingermarks by MALDI MS and compatibility with forensic techniques. *Nat Publ Gr.* 2015; <https://doi.org/10.1038/srep11716>
  44. Hudson M, Stuchinskaya T, Ramma S, Patel J, Sievers C, Goetz S, et al. Drug screening using the sweat of a fingerprint: lateral flow detection of  $\Delta$ -9-tetrahydrocannabinol, cocaine, opiates and amphetamine. *J Anal Toxicol.* 2019;(October 2018):88–95. <https://doi.org/10.1093/jat/bky068>
  45. Fowble KL, Musah RA. Simultaneous imaging of latent fingermarks and detection of analytes of forensic relevance by laser ablation direct analysis in real time imaging-mass spectrometry (LADI-MS). *Forensic Chem.* 2019;15(May). <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100173>
  46. Bradshaw R, Bleay S, Clench MR, Francese S. Direct detection of blood in fingermarks by MALDI MS profiling and Imaging. *Sci Justice.* 2014;54(2):110–7. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2013.12.004>
  47. Helmond W Van, Herwijnen AW Van, Riemsdijk JJH Van, Bochove MA Van, Poot CJ De, Puit M De. Chemical profiling of fingerprints using mass spectrometry. *Forensic Chem.* 2019;16(August). <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100183>
  48. Gorka M, Augsburg M, Thomas A, Bécue A. Molecular composition of fingermarks: Assessment of the intra- and inter-variability in a small group of donors using MALDI-MSI. *Forensic Chem [Internet].* 2019;12(November 2018):99–106. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.12.002>