



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020012164-2 A2



(22) Data do Depósito: 17/06/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 21/12/2021

(54) **Título:** NANOPARTÍCULA MAGNÉTICO-FLUORESCENTE, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO, SEU USO E UM PROCESSO DE REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS

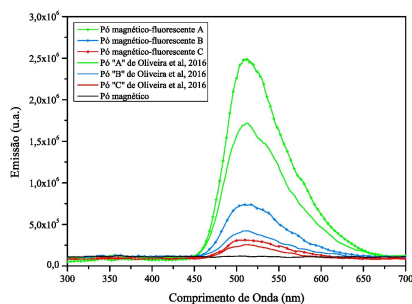
(51) **Int. Cl.:** C01B 33/157; C01B 33/12; G01N 33/543; G01N 27/84; G01N 33/533.

(52) **CPC:** C01B 33/157; C01B 33/12; G01N 33/54326; G01N 33/54353; G01N 27/84; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** CASSIO FERNANDO REIS; LEANDRA FRANCISCATO CAMPO.

(57) **Resumo:** NANOPARTÍCULA MAGNÉTICO-FLUORESCENTE, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO, SEU USO E UM PROCESSO DE REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS. A presente invenção descreve um processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes, as quais apresentam um núcleo magnético, um revestimento de sílica e ainda um corante fluorescente ligado ao revestimento de sílica. Ainda, essas nanopartículas podem ser utilizadas como reveladores fluorescentes de impressões digitais. A presente invenção se situa nos campos da Nanotecnologia, Física, Química e Ciência Forense.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

NANOPARTÍCULA MAGNÉTICO-FLUORESCENTE, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO, SEU USO E UM PROCESSO DE REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes, as quais apresentam um núcleo magnético, um revestimento de sílica e ainda um corante fluorescente ligado ao revestimento de sílica. Ainda, essas nanopartículas podem ser utilizadas como reveladores fluorescentes de impressões digitais. A presente invenção se situa nos campos da Nanotecnologia, Física, Química e Ciência Forense.

Antecedentes da Invenção

[0002] Corantes fluorescentes benzazólicos exibem propriedades fotofísicas versáteis e interessantes, vistos seus estudos atuando como marcador biológico fluorescente, corante para laser, sílica fluorescente para aplicações em sistemas opto-eletrônicas e, mais recentemente, como reveladores fluorescentes para impressões digitais latentes, em solução e ligado a uma matriz de sílica ou amido.

[0003] O desenvolvimento de materiais híbridos tem despertado interesse estratégico, pois combinam as propriedades originais de cada fase do material (por exemplo, orgânico-inorgânico). O uso de corantes fluorescentes combinado a materiais magnéticos abriu um novo campo de aplicações em função da combinação das propriedades magnéticas e fluorescentes, como por exemplo, como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética (MRI). O comportamento superparamagnético apresentado por nanopartículas de óxido de ferro leva a uma fácil, rápida e forte magnetização na presença de um campo magnético externo. O superparamagnetismo apresenta altos valores de magnetização de saturação e valores de coercividade e remanência

praticamente nulos, com isso, levando a ausência de histerese magnética.

[0004] A magnetita, um óxido de ferro misto com fórmula molecular $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, é constantemente usada para diversas aplicações por apresentar essas características. Sua síntese mais comum consiste na coprecipitação química de sais de ferro em ambiente não oxidativo e alcalino, para a formação de óxido de ferro. A superfície reativa das partículas deve ser estabilizada, prevenindo sua aglomeração, uma vez que a elevada razão entre área superficial/volume e atração magnética favorece energeticamente a formação de aglomerados. Revestimentos inorgânicos, como a sílica, não apenas fornecem estabilidade às nanopartículas magnéticas como também permitem a ligação de diversos compostos à superfície das nanopartículas recobertas. Além disso, a sílica apresenta transparência óptica o que não interfere nas propriedades de fluorescência dos corantes a ela ligados.

[0005] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0006] O documento CN102721737A revela um método para preparação de suspensões magnéticas-fluorescentes e sua utilização na inspeção de pó magnético. Esse documento descreve a utilização de surfactantes, agentes de fluxo, solvente e pó magnético, mas não revela nanopartículas magnéticas revestidas em sílica.

[0007] O documento CN106226386A revela uma metodologia para tratamento de compósitos fluorescentes e magnéticos na forma de pó. O documento revela ainda as proporções usadas de compósitos fluorescente-magnéticos, agente dispersante, água, agente antiespumante, produtos químicos preventivos e conservantes de ferrugem para formação de suspensões magnéticas, mas não revela nanopartículas magnéticas revestidas em sílica.

[0008] O documento JP475022 B1 revela um método e aparelho para medir a concentração do componente no líquido de inspeção usado para testes de partículas magnéticas fluorescentes do tipo úmido. O método é focado na medição da concentração dos constituintes, descrevendo detalhadamente o

funcionamento do equipamento, sua constituição, mas não aborda diretamente nada relacionado à síntese de partículas magnéticas e fluorescentes, ou como o tipo de material presente nelas.

[0009] O documento CN1296268A revela a tecnologia de fabricação de pó magnético fluorescente para detecção de falhas. O processo de produção de pó magnético-fluorescente para detecção de falhas inclui as seguintes etapas: mistura de preto pó magnético e pó fluorescente e agitação, adicionando-os à solução composta de diclorometano, solução contendo poliestireno e solução aquosa contendo gelatina, agitação a alta velocidade para aplicar o revestimento nas partículas do pó preto e fluorescente. O referido documento adota a tecnologia de microcápsulas e utiliza o controle da velocidade de agitação, tempo e dose de gelatina e diclorometano para programar o controle do tamanho do grão do produto final.

[0010] O documento BR102014030942A1 revela o uso de corantes benzazólicos em solução para a revelação de impressões digitais em fitas adesivas. Esse documento aborda o método de síntese para os corantes benzazólicos e seu uso para fazer soluções fluorescentes em água. Utilizando uma sequência de diluições, essas soluções são utilizadas como agente revelador de impressão digital no lado adesivo de fitas adesivas. As fitas adesivas contendo as impressões digitais são submersas nas soluções fluorescentes. Posteriormente as fitas são lavadas com água e quando expostas a luz UV 365nm, revela o padrão das impressões digitais pela fluorescência das moléculas do corante aderidas a impressão digital.

[0011] O documento US20100311608A1 revela um método para ligar de forma estável e eficiente compostos a partículas magnéticas através de um composto foto reativo ligado a essas partículas magnéticas. A ligação se dá pela aplicação de luz às partículas magnéticas para formar uma ligação covalente entre o composto foto reativo e o composto a ser ligado. O composto foto reativo inclui composto que contém um grupo diazo ou um anel diazirina, uma benzofenona, uma cetona conjugada, uma enona, um composto halogênio aromático ou uma

olefina, ou N-(17-amino-3,6,9,12,15-pentaoxa-heptadecacil)-4-(3-trifluorometil-3H-diazirin-il)-benzamida, que permita um composto de baixo peso molecular entre em contato com as partículas magnéticas. O método prevê a distribuição em um suporte das partículas magnéticas ligadas ao composto foto reativo e um composto de baixo peso molecular. Na sequência, deve-se aplicar luz às referidas partículas magnéticas e ao referido composto de baixo peso molecular que são distribuídos no suporte para formar uma ligação covalente entre o composto foto reativo e o composto de baixo peso molecular. Outros escopos do documento são de que o referido composto de baixo peso molecular tenha de 0 a 5 grupos amino e seja um lipídeo. Também inclui um kit formado pelos materiais citados e um manual de instrução para executar o método.

[0012] Estudos anteriores de Elisa de Oliveira, Leandra Campo et al, em 2016 apresentaram a funcionalização de nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas com um corante fluorescente benzazólico. Seus estudos mostraram que a fluorescência do corante se extingue com o contato direto com o núcleo magnético. Para tanto, as nanopartículas magnéticas foram revestidas com sílica para evitar a supressão da fluorescência do corante.

[0013] O estado da técnica em literaturas científicas sobre materiais aplicados na revelação de impressões digitais é vasto, porém, existem poucos trabalhos que utilizam corantes fluorescentes benzazólicos na sua composição. A técnica do pó para revelação de impressões digitais consiste em espalhar materiais sólidos na forma de pó sobre as impressões digitais, onde os mesmos se aderem ou adsorvem ao resíduo da impressão digital latente; latente designa a impressão digital não visível a olho nu.

[0014] Materiais que já se mostraram capazes de se comportar como agentes reveladores na forma de pó, e com corantes fluorescentes benzazólicos, podemos citar: a sílica e o amido.

[0015] No documento BR102014030942A1 é revelado o uso de derivados de corantes benzazólicos como reveladores de impressões digitais em solução. Ainda estes mesmos autores, utilizaram derivados de corantes benzazólicos

para detecção de sangue, presente em resíduos de impressão digital ou marca contendo sangue.

[0016] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0017] Nos pós magnético-fluorescentes comercializados como reveladores de impressões digitais observa-se que ocorre uma separação de fases com o passar do tempo sendo necessária a reposição do corante. Isto porque os componentes magnético e fluorescente são misturados fisicamente.

Sumário da Invenção

[0018] Dessa forma, a presente invenção resolve os problemas de estabilidade de materiais do estado da técnica a partir de nanopartículas magnético-fluorescentes revestidas com sílica ligadas quimicamente a corantes fluorescentes benzazólicos, mantendo as características magnéticas e fluorescentes, sem separação de fases e em estado sólido. O presente pedido otimizou e reduziu o número de etapas do processo de obtenção desses materiais que resultou em um aumento da intensidade de emissão de luz do material.

[0019] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta uma nanopartícula magneto-fluorescente compreendendo um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico.

[0020] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes compreendendo as etapas de:

- a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;
- b) Adicionar de 40% a 90% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa a) à uma solução em refluxo compreendendo de 5% a 30% em massa de pelo

menos um corante fluorescente benzazólico;

c) Adicionar de 5% a 35% em massa de pelo menos um agente de silanização, e manter a solução em refluxo por 12 a 60 horas.

[0021] Em um terceiro objeto, as nanopartículas magnético-fluorescentes compreendendo um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico são obtidas por um processo compreendendo as etapas de:

a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;

b) Adicionar de 40% a 90% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa “a” à uma solução em refluxo compreendendo de 5% a 30% em massa de pelo menos um corante fluorescente benzazólico;

c) Adicionar de 5% a 35% em massa de pelo menos um agente de silanização, e manter a solução em refluxo por 12 a 60 horas.

[0022] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de uma nanopartícula magnético-fluorescente como agente de contraste e/ou material revelador, em que a nanopartícula magnético-fluorescente compreende um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico.

[0023] Em um quinto objeto, a presente invenção apresenta um processo de revelação de impressões digitais, compreendendo as etapas de:

a) Deposição de nanopartícula magnético-fluorescente sobre resíduos latentes de impressões digitais em uma superfície, em que a nanopartícula magnético-fluorescente compreende um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico;

b) Iluminação com lâmpada UV de comprimento 340-380 nm;

c) Registrar a fluorescência emitida pela nanopartícula.

[0024] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0025] São apresentadas as seguintes figuras:

[0026] A figura 1 apresenta o espectro de emissão máxima de fluorescência (usando comprimento de onda de excitação de 350 nm) para os diferentes pós produzidos no presente invento em comparação com os materiais de Oliveira et al usando as mesmas proporções (utilizou-se o rendimento médio da reação).

[0027] A figura 2A é uma fotografia tirada após a separação de fases de um pó comercial magnético-fluorescente para impressão digital e a figura 2B mostra a homogeneidade do pó produzido no presente invento.

[0028] A figura 3 apresenta as curvas de estabilidade térmica do material. A análise de TGA demonstra as perdas percentuais de massa em função da temperatura.

[0029] A figura 4 mostra os espectros de absorbância (normalizada) das sucessivas medidas realizadas na etapa de lavagem final dos pós magnético-fluorescente A, B e C.

[0030] A figura 5 apresenta curvas de magnetização versus campo magnético aplicado para os diferentes materiais. As curvas demonstram a magnetização de saturação para cada pó.

[0031] A figura 6 são imagens de impressões digitais latentes reveladas com o pó magnético-fluorescente A em diferentes tipos de superfícies.

[0032] A figura 7 são imagens de impressões digitais latentes reveladas com o pó magnético-fluorescente A de diferentes idades (entende-se como o tempo percorrido entre a deposição e a revelação).

[0033] A figura 8 são imagens de impressões digitais latentes reveladas com o pó magnético-fluorescente A de diferentes doadores.

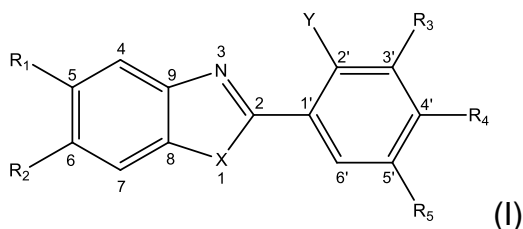
[0034] A figura 9 são imagens comparativas de uma mesma impressão digital, método *split-impression*, revelada com dois materiais distintos, onde “teste” designa o pó magnético-fluorescente A e “padrão” o revelador comercial magnético-fluorescente.

Descrição Detalhada da Invenção

[0035] A presente invenção descreve de maneira clara o processo para a obtenção de materiais híbridos magneto-fluorescentes através de um método *in situ* de revestimento, no qual partículas magnéticas são revestidas com sílica e ligadas quimicamente à corantes fluorescentes benzazólicos. A funcionalização da superfície dos núcleos magnéticos revestidos com sílica é realizada pela adição *in situ* de um reagente de silanização, o qual faz a ligação química entre o corante fluorescente benzazólico e a rede de sílica. Essas nanopartículas magnético-fluorescente na forma de pó podem ser utilizadas para diversos fins, por exemplo, como agente revelador de impressões digitais latentes.

[0036] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta uma nanopartícula magnético-fluorescente compreendendo um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico.

[0037] Em uma concretização, o corante fluorescente benzazólico possui uma fórmula geral (I):



Onde:

Y = H ou OH;

X = O, NH e S;

R₁ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₂ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₃ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₄ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₅ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH.

[0038] Em uma concretização, o núcleo magnético da nanopartícula é de magnetita.

[0039] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes compreendendo as etapas de:

- a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;
- b) Adicionar de 40% a 90% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa a) à uma solução em refluxo compreendendo de 5% a 30% em massa de pelo menos um corante fluorescente benzazólico;
- c) Adicionar de 5% a 35% em massa de pelo menos um agente de silanização, e manter a solução em refluxo por 12 a 60 horas.

[0040] Em uma concretização a solução é mantida em refluxo por 36 horas a 60 horas.

[0041] Em uma concretização, o agente de silanização é 3-(trietoxissilano)propilisocianato ou (3-aminopropil)trietoxissilano.

[0042] Em uma concretização, na etapa c a solução é mantida em refluxo por 48 horas.

[0043] Em uma concretização, as nanopartículas magnéticas são de magnetita.

[0044] Em uma concretização, as nanopartículas magnéticas revestidas com sílica são preparadas por um método de sol-gel.

[0045] Em uma concretização, o processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes compreendendo as etapas de:

- a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;
- b) Adicionar 40% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa a) à uma solução em refluxo compreendendo 30% em massa de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazol;
- c) Adicionar 30% em massa de 3-(trietoxissilano) propilisocianato, e manter a solução em refluxo por 48 horas.

[0046] Em um terceiro objeto, as nanopartículas magnético-fluorescentes compreendendo um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico são obtidas por um processo compreendendo as etapas de:

- a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;
- b) Adicionar de 40% a 90% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa “a” à uma solução em refluxo compreendendo de 5% a 30% em massa de pelo menos um corante fluorescente benzazólico;
- c) Adicionar de 5% a 35% em massa de pelo menos um agente de silanização, e manter a solução em refluxo por 12 a 60 horas.

[0047] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de uma nanopartícula magnético-fluorescente como agente de contraste e/ou material revelador, em que a nanopartícula magnético-fluorescente compreende um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico.

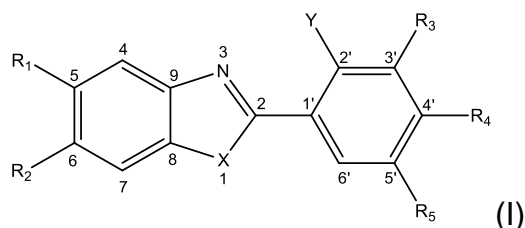
[0048] Em um quinto objeto, a presente invenção apresenta um processo de revelação de impressões digitais, compreendendo as etapas de:

- a) Deposição de nanopartícula magnético-fluorescente sobre resíduos latentes de impressões digitais em uma superfície, em que a nanopartícula magnético-fluorescente compreende um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico;
- b) Iluminação com lâmpada UV de comprimento 340-380 nm;
- c) Registrar a fluorescência emitida pela nanopartícula.

[0049] O material descrito na presente invenção apresenta elevada estabilidade física, ou seja, não ocorre separação de fases e ainda apresenta estabilidade térmica podendo ser aplicado em superfícies com temperaturas que podem variar de 25 °C até 900 °C.

Corantes fluorescentes Benzazólicos

[0050] Os compostos fluorescentes da presente invenção compreendem quaisquer derivados de compostos fluorescentes benzazólicos que tenham grupos químicos capazes de reagir quimicamente com agentes de silanização. Exemplos de derivados desses corantes benzazólicos que podem ser utilizados compreendem os derivados do tipo 2-fenilbenzazóis, com fórmula geral (I):



Onde:

Y = H ou OH;

X = O, NH e S;

R₁ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₂ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₃ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₄ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₅ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH.

[0051] As estruturas químicas derivadas do núcleo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis (Y = OH, X = O, NH ou S) apresentam mecanismo de ESIPT (do inglês, *Excited State Intramolecular Proton Transfer*), onde ocorre uma transferência protônica intramolecular quando no estado excitado da molécula. Corantes como os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis sofrem mudanças estruturais quando excitados por luz ultravioleta, resultando em um elevado deslocamento de Stokes (diferença entre os comprimentos de onda de absorção e de emissão). Corantes que não sofrem ESIPT apresentam valores de deslocamentos de Stokes na faixa de 50 a 70 nm, enquanto os que exibem ESIPT estão na faixa de 100 a 250 nm. Para fins práticos, isso significa que compostos benzazólicos com ESIPT apresentam emissão de luz no estado sólido, o que possibilita a sua aplicação como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética (MRI) ou revelador de impressão digital.

Método de síntese dos corantes fluorescentes benzazólicos

[0052] O método de Hein adotado para a síntese dos compostos fluorescentes benzazólicos da presente invenção é usualmente adotado em laboratórios de síntese orgânica no qual consiste na condensação de anilinas *orto*-substituídas

com ácidos carboxílicos substituídos em ácido polifosfórico em temperatura elevadas (em torno de 180 °C) por aproximadamente 4 a 5 horas. A mistura reacional foi vertida em gelo, e o pH neutralizado, filtrada e seca a temperatura ambiente. Foi purificado por cromatografia em coluna, obtendo um produto sólido de cor amarela e fluorescente na região laranja sob exposição à luz UV 365 nm, com rendimento de 62 a 70%.

Partículas magnéticas revestidas com sílica

[0053] As partículas magnéticas da presente invenção compreendem quaisquer compostos magnéticos capazes de receber o revestimento com sílica. Em uma concretização, as partículas são de óxido de ferro, na forma de magnetita, revestida com sílica. Exemplos de partículas magnéticas que podem ser utilizados compreendem os compostos que apresentam comportamento ferromagnético, ferrimagnético ou superparamagnético. Ferritas cúbicas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3) e os 30% restante é constituído de óxidos de outros metais divalentes, podendo ser o próprio íon ferro.

[0054] O presente invento mostra que o método de imobilização dos corantes na sílica que recobre as nanopartículas magnéticas permite que não ocorra a separação de fases entre o corante e as partículas magnéticas. Os corantes dessa forma imobilizados conservam todas as suas propriedades ópticas, fornecendo elevada durabilidade do pó magnético-fluorescente formado, preservando o magnetismo e a fluorescência em estado sólido das nanopartículas, pelo estabelecimento de ligações químicas entre o corante e a superfície de sílica revestindo as nanopartículas magnéticas.

[0055] A presente invenção apresenta a produção de materiais híbridos magnético-fluorescentes estáveis e unidos por ligação química, com emissão de fluorescência no estado sólido, utilizando corantes fluorescentes pouco abordados na literatura, como os corantes benzazólicos.

[0056] Esses corantes podem ser utilizados como reveladores de impressões

digitais em superfícies. Para cada tipo de superfície existe uma técnica recomendada, para as superfícies não porosas ou superfícies lisas, elas repelem umidade e muitas vezes aparecem polidas, como vidro, metal, plástico, madeira envernizada ou pintada, sendo a técnica do pó indicada a essa situação. A escolha entre os pós que é indicado naquela situação envolve a análise da cor da superfície e a porosidade. Entre os materiais aplicados até então, todos apresentam uma única coloração, mesmo se submetidos à luz UV, por exemplo, enquanto que as nanopartículas na presente invenção sem iluminação UV são da cor marrom, e sob iluminação de radiação UV são verdes fluorescentes. Isso torna um ponto positivo para o material, pois ele tem comportamento visual mútuo e ainda é magnético, apresentando maiores possibilidades de contraste com a superfície.

[0057] Outro ponto positivo é que se tratam de nanopartículas, sendo possível com sua utilização a visualização de todas as minúcias das impressões, e são elas que são responsáveis pelo processo de identificação da pessoa, por comparação entre as minúcias reveladas com as minúcias de uma impressão catalogada. O material comercial atualmente possui uma granulometria variada, de partículas nanométricas e micrométricas, enquanto que este material é uniformemente nanométrico.

Exemplos

[0058] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Método de síntese das partículas de ferro revestidas, *in situ*, com sílica

[0059] O método da coprecipitação aquosa de sais de ferro, na proporção de 2:1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}), em ambiente não oxidativo e alcalino, para formação de óxido de ferro [$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$] foi adotado. Usou-se o cloreto férrico hexahidratado como fonte de íons Fe^{3+} e o sulfato ferroso heptahidratado como fonte de íons Fe^{2+} . A mistura das soluções foi aquecida à temperatura de

50 °C, onde foi adicionada ao meio reacional a solução básica para coprecipitação dos íons de ferro, hidróxido de amônio 30%, por 30 minutos. A reação foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 2 horas, onde foi adicionado *in situ*, o tetraetilortosilicato (TEOS), que por uma reação sol-gel forma uma casca de sílica nas nanopartículas magnéticas, dando origem a partículas do tipo *core-shell* ou *núcleo-casca*.

Método de síntese dos materiais híbridos magnético-fluorescentes

[0060] O método atual exhibe uma síntese de forma mais rápida, com a eliminação de uma etapa do método pelo estado da técnica, a funcionalização *in situ* de nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas com um corante fluorescente benzazólico. Neste método, o corante fluorescente benzazólico é dissolvido no solvente orgânico acetato de etila (30 mL), e aquecido até o refluxo, posteriormente, se adiciona ao meio, as partículas magnéticas revestidas com sílica. Então, é adicionado *in situ* um reagente de silanização (3-(trietoxissilano)propilisocianato) para promover a ligação química entre o corante benzazólico e as partículas magnéticas revestidas com sílica. A reação é mantida aquecida até o refluxo por 48 horas.

[0061] Foram realizadas a síntese de três pós híbridos magnético-fluorescentes, com diferentes razões mássicas entre o corante fluorescente e as nanopartículas de óxido de ferro estabilizadas com sílica. A quantidade adicionada do agente sililante 3-(trietoxissilano)propilisocianato variou conforme a quantidade de corante. A tabela abaixo apresenta as quantidades usadas em cada reação.

Tabela 1. Quantidades de reagentes para cada concretização.

Materiais	Nanopartículas revestidas sílica	Corante fluorescente	Agente sililante
Pós	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazol	3-(trietoxissilano) propilisocianato
<i>Pó magnético-fluorescente A</i>	300 mg	200 mg	0,25 mL

<i>Pó magnético-fluorescente B</i>	750 mg	100 mg	0,125 mL
<i>Pó magnético-fluorescente C</i>	1500 mg	100 mg	0,125 mL

[0062] Ao final da etapa de síntese, os sólidos obtidos foram lavados e centrifugados com etanol para purificação. As soluções de lavagens foram monitoradas por absorvância no ultravioleta-visível, até que as moléculas do corante que não estavam ligadas à sílica fossem removidas (Figura 4). O produto obtido foi seco em estufa durante a noite a 50 °C.

[0063] A Figura 5 apresenta medidas de magnetização, para o pó magnético, o pó magnético com sílica e pó magnético-fluorescente A.

Processo de Revelação de Impressões Digitais

[0064] O pó de nanopartículas magnético-fluorescente são usadas como material/agente revelador de impressões digitais latentes, em um processo compreendendo:

- a) Deposição do pó sobre resíduos latentes de impressões digitais em diferentes tipos de superfícies. Utilizando um objeto carregador de material, como da patente US4381159A. O objeto atrai uma quantidade de pó magnético-fluorescente e aplica-se sobre os resíduos de impressões digitais.
- b) Limpeza do excedente do pó sobre a superfície, atraindo novamente com um objeto magnético o excedente de pó ou assoprando-o.
- c) Iluminação com lâmpada UV de comprimento 350-365nm e fotografia das formas reveladas das cristas dérmicas papiloscópicas.

[0065] O processo consiste em espalhar o pó sobre toda uma superfície, para haver aderência/adsorção do pó nas impressões digitais e elas fiquem visíveis. A característica magnética do material permite que haja apenas contato entre o material e a superfície, diferente de outro material sólido não magnético, onde esse processo de espalhar o pó sobre a superfície é feita com um pincel, e estes se não manuseados corretamente ao espalhar o pó, podem danificar uma impressão latente na superfície pela abrasão das cerdas com a impressão. Cabe

lembrar que alguns critérios como cicatrizes presentes são usados como comparativo entre impressões, e o ferimento de um resíduo com a cerda pode levar a um falso-positivo. Para a iluminação, foram utilizadas lanternas de radiação UV comerciais, designadas com o comprimento de onda de 365 nm.

[0066] As imagens das impressões digitais reveladas foram capturadas usando a câmera fotográfica de um aparelho celular. As imagens foram registradas sob luz visível e sob luz ultravioleta, utilizando uma lanterna portátil ultravioleta de LED, com comprimento de onda de aproximadamente 365 nm, para iluminar as amostras reveladas. Alternativamente, buscando uma melhor visualização das minúcias das digitais, adotou-se a utilização de um filtro laranja entre a lente de captura e os objetos fotografados sob luz ultravioleta.

[0067] O método de depósito das impressões digitais seguiu pela orientação de como todos os voluntários doadores deveriam proceder. Primeiramente se avaliou a limpeza do dedo, para não haver marcas de dedo sujas ou manchadas. Foi solicitado que o dedo polegar direito fosse posicionado em cima da superfície, girando da esquerda para a direita sobre a superfície no momento do contato, sendo a pressão exercida pelo dedo controlada pelo doador (ID natural). Posteriormente, uma nova coleta foi realizada, solicitando que o voluntário “carregasse” sua impressão digital, orientando passar o dedo na parte oleosa da testa, próximo ao couro cabeludo, seguindo pela fricção dos dedos para homogeneizar o resíduo. Da mesma forma, foi solicitado que o dedo polegar direito “carregado” fosse posicionado em cima da superfície, girando da esquerda para a direita sobre a superfície no momento do contato, sendo a pressão exercida pelo dedo controlada pelo doador (ID sebácea). Todas as amostras coletadas permaneceram armazenadas em condições ambientais de temperatura e umidade, ficando expostas ao meio (variação de temperatura, umidade e luminosidade). A quantidade de material usada não foi estimada na pesquisa, sendo restrita a avaliação da qualidade das revelações.

[0068] Os estudos seguiram as recomendações da INTERNATIONAL FINGERPRINT RESEARCH GROUP; Guidelines for the Assessment of

Fingerprint Detection Techniques (2019).

[0069] Nas imagens das figuras 6 a 9 dos resíduos latentes de impressões digitais processadas com a técnica do pó, empregando as nanopartículas da presente invenção, foi possível observar que o material se mostrou homogêneo, pela intensa emissão de fluorescência quando colocado sob luz ultravioleta, permitindo que fosse facilmente detectado e fotografado.

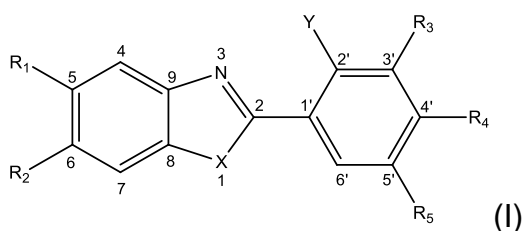
[0070] O desempenho do material se mostrou eficiente para com impressões de diferentes idades, revelando com sucesso marcas de dedo de até 45 dias. Marcas de dedo de diferentes pessoas, de ambos os sexos e idades distintas também apresentaram clareza na revelação, tornando-se nítidas principalmente pelo contraste do material pela elevada fluorescência emitida. Por fim, o material torna-se uma alternativa de uso, pelo teste comparativo com um revelador padrão comercial (magnético-fluorescente), exibindo capacidade superior em algumas situações e equivalente em outras, dependendo das características, principalmente da superfície.

[0071] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Nanopartícula magnético-fluorescente **caracterizada por** compreender um núcleo magnético e um revestimento de sílica ligado quimicamente a um corante fluorescente benzazólico.

2. Nanopartícula, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** compreender um corante fluorescente benzazólico com fórmula geral (I):



Onde:

Y = H ou OH;

X = O, NH e S;

R₁ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₂ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₃ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₄ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH;

R₅ = H, CH₃, COOH, NO₂, NH₂, CN, NCS, OH, CHO, Cl, Br, I, F, SO₃H e SH.

3. Nanopartícula, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizada pelo** núcleo magnético ser de magnetita.

4. Processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes, **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) Preparar nanopartículas magnéticas revestidas com sílica;

b) Adicionar de 40% a 90% em massa de nanopartículas magnéticas da etapa a) à uma solução em refluxo compreendendo de 5% a 30% em massa de pelo menos um corante fluorescente benzazólico;

c) Adicionar de 5% a 35% em massa de pelo menos um agente de silanização, e manter a solução em refluxo por 12 a 60 horas.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** agente de silanização ser 3-(trietoxissilano)propilsocianato.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 5, **caracterizado pelas** nanopartículas magnéticas serem de magnetita.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, **caracterizado por** preparar as nanopartículas magnéticas revestidas com sílica por um método de sol-gel.

8. Nanopartícula magnético-fluorescente **caracterizada por** ser obtida por um processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 4 a 7.

9. Uso da nanopartícula magnético-fluorescente, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 8, **caracterizado por** ser como agente/material revelador de impressão digital.

10. Processo de revelação de impressão digital **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) Deposição de nanopartícula magnético-fluorescente sobre resíduos latentes de impressões digitais em uma superfície, em que as nanopartículas são conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 8;

b) Iluminação com lâmpada UV de comprimento 340-380 nm;

c) Registrar a fluorescência emitida pelas nanopartículas.

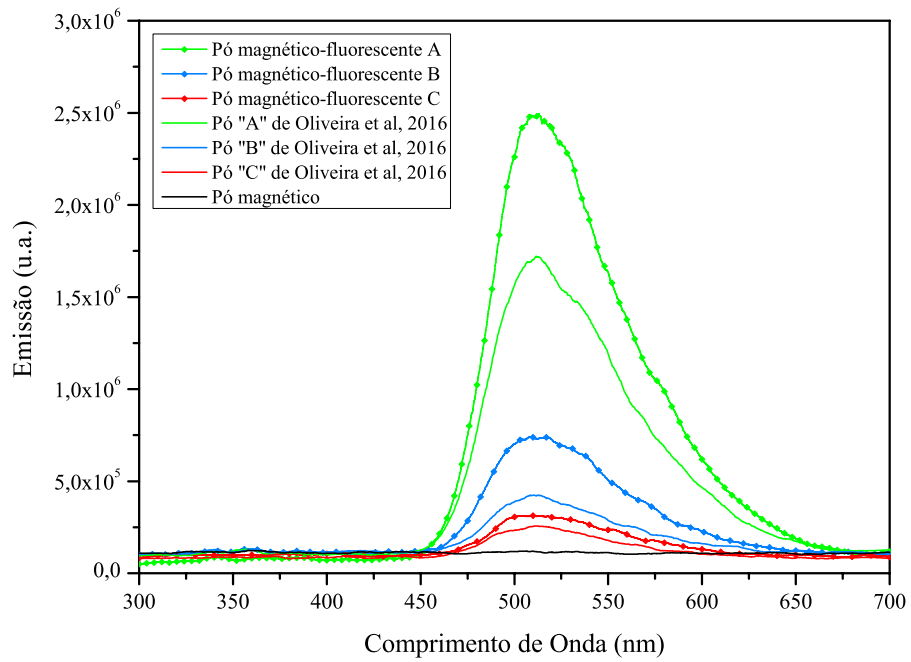
FIGURAS

Figura 1

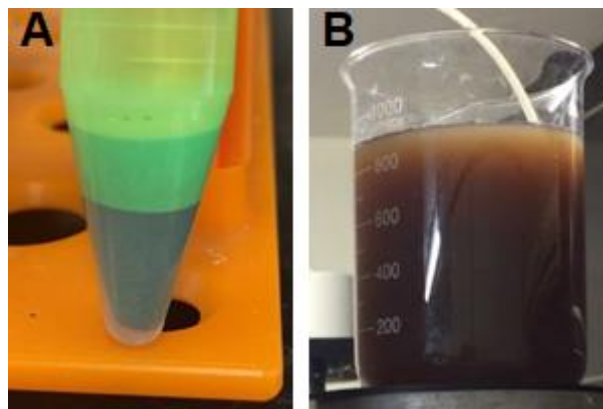


Figura 2

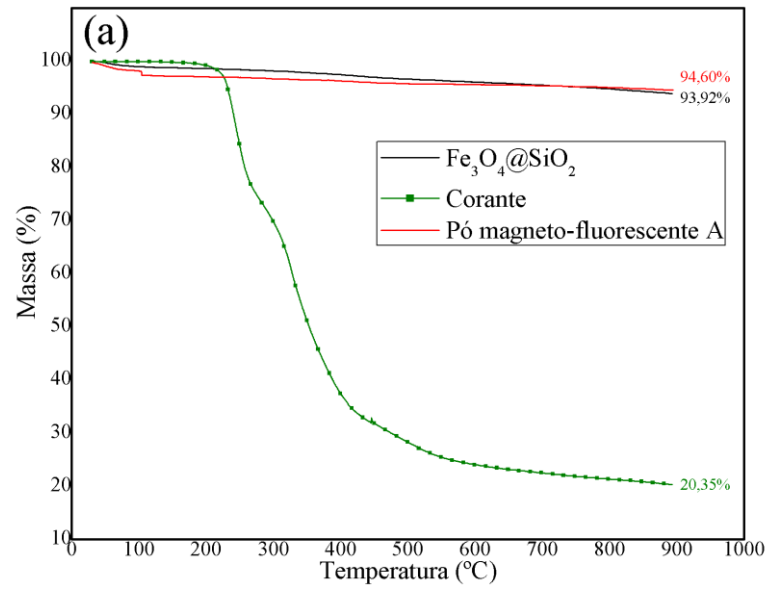


Figura 3

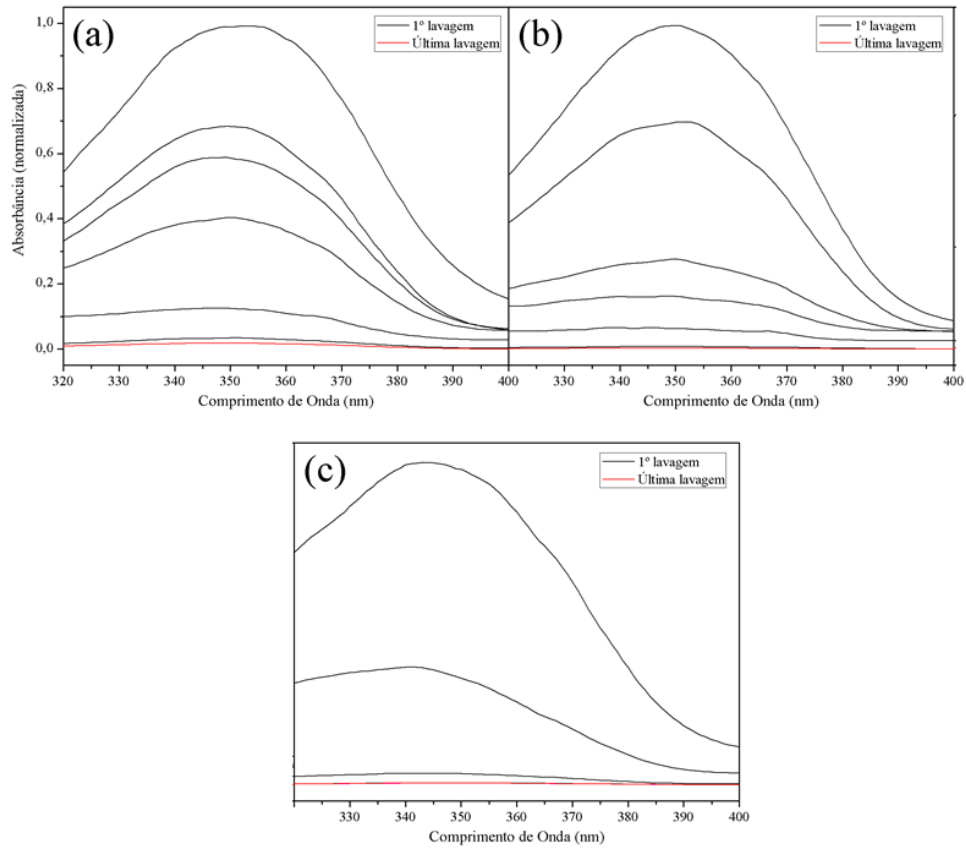


Figura 4

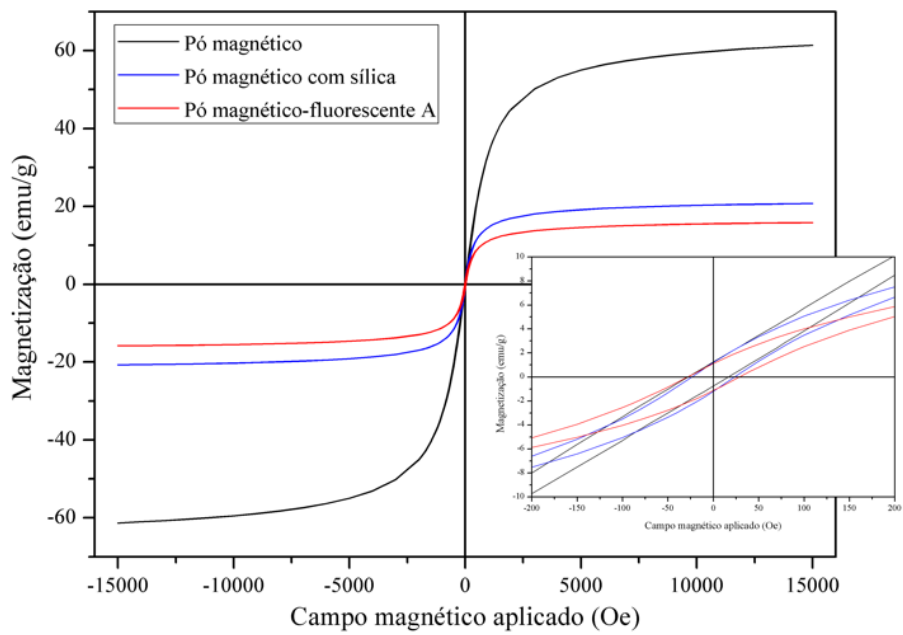


Figura 5

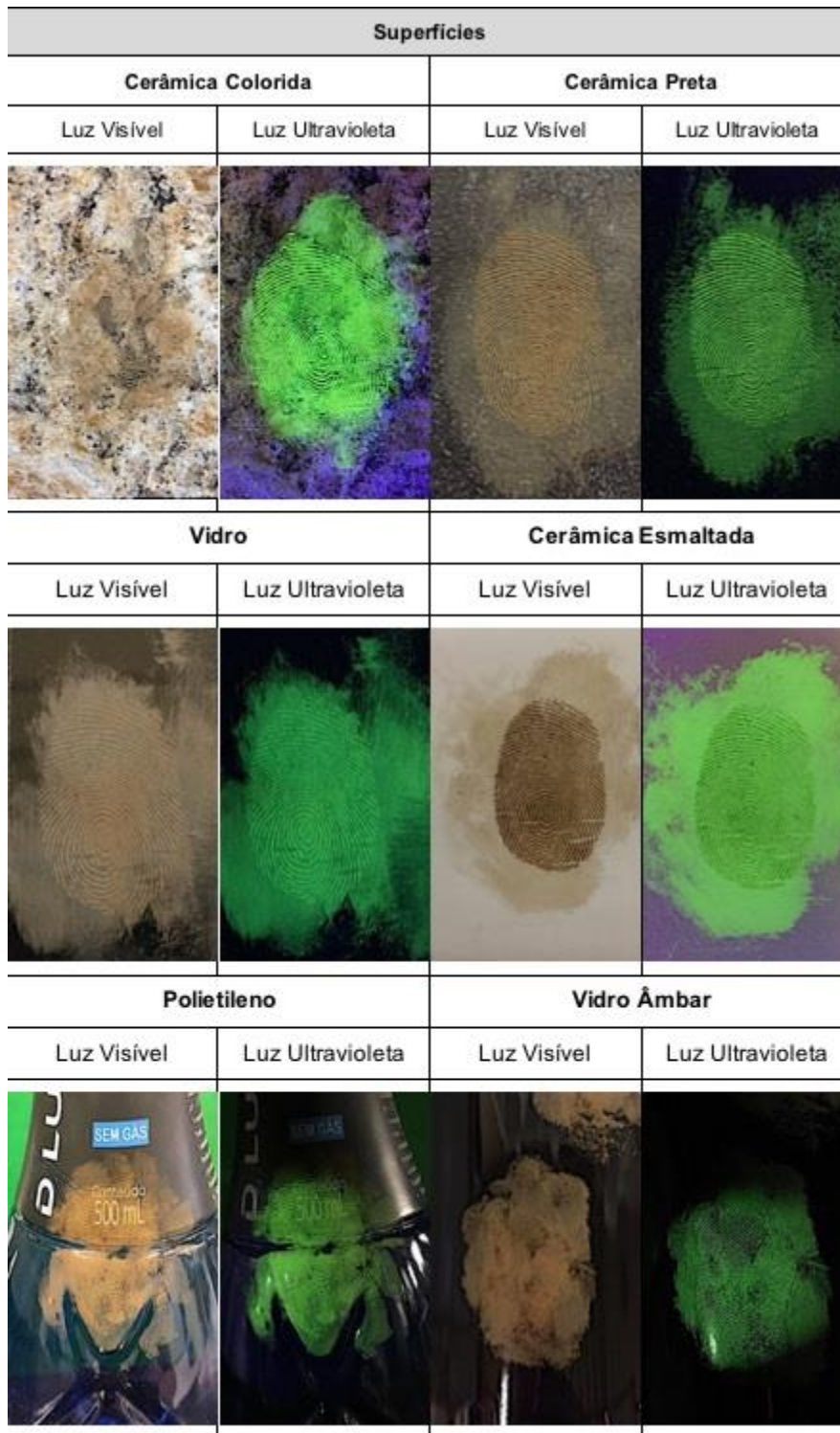


Figura 6


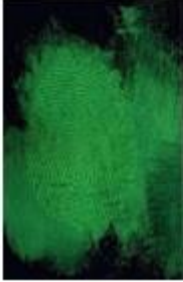





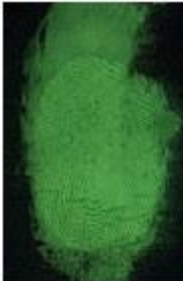

Idade	Luz Visível	Luz Ultravioleta	Luz Ultravioleta com Filtro Laranja
0 dia			
23 dias			
45 dias			

Figura 7

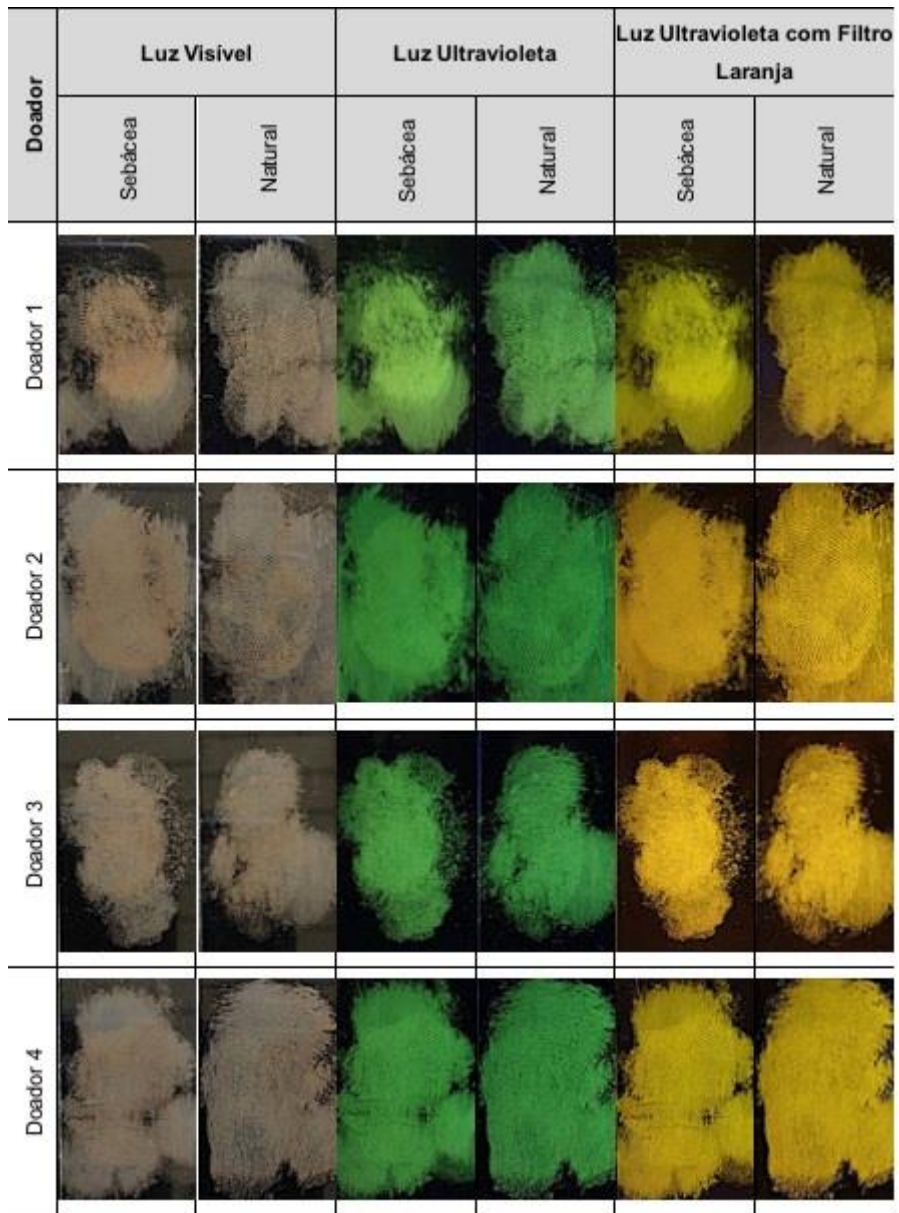


Figura 8































Superfície	Luz Visível		Luz Ultravioleta		Luz Ultravioleta com Filtro Laranja	
	Teste	Padrão	Teste	Padrão	Teste	Padrão
Vidro						
Cerâmica Esmaltada						
Cerâmica Preta						
Cerâmica Colorida						
Fita Crepe (lado não colante)						

Figura 9

Resumo**NANOPARTÍCULA MAGNÉTICO-FLUORESCENTE, SEU PROCESSO DE
OBTENÇÃO, SEU USO E UM PROCESSO DE REVELAÇÃO DE
IMPRESSÕES DIGITAIS**

A presente invenção descreve um processo de obtenção de nanopartículas magnético-fluorescentes, as quais apresentam um núcleo magnético, um revestimento de sílica e ainda um corante fluorescente ligado ao revestimento de sílica. Ainda, essas nanopartículas podem ser utilizadas como reveladores fluorescentes de impressões digitais. A presente invenção se situa nos campos da Nanotecnologia, Física, Química e Ciência Forense.