

O POTENCIAL DE APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CRIMINALÍSTICA

Daniel Matias da Silva Santos

Bacharel em Física pela Universidade Federal de Goiás (UFG)

Especialista em Ciências Forenses IFAR/LS

E-mail: danielmati@gmail.com

Resumo

A Espectroscopia Raman é uma técnica analítica de caracterização de substâncias baseada no fenômeno físico conhecido como espalhamento Raman. O espectro obtido a partir dos feixes espalhados é uma característica da composição química e estrutura molecular da amostra e provê informações tal qual uma assinatura ou impressão digital química de cada material ou composto. Apesar de sua pouca utilização na prática forense, é ampla a possibilidade de aplicação desta ferramenta na criminalística, podendo ser usada para identificar vestígios em diversos ramos das ciências forenses. O objetivo deste trabalho de revisão foi identificar o potencial de aplicação da Espectroscopia Raman na criminalística, descrevendo o alcance e limitações de seu uso na caracterização de vestígios materiais.

Descritores: Espectroscopia Raman, Espalhamento Raman, Ciências forenses, Criminalística.

THE APPLICATION POTENTIAL OF RAMAN SPECTROSCOPY IN CRIMINALISTICS

Abstract

Raman Spectroscopy is an identification and chemical characterization technique based on the physical phenomenon known as Raman scattering. The spectrum obtained from scattered beams is a characteristic of the chemical composition and molecular structure of the sample and provides information such as a chemical fingerprint or signature of each material or compound. Despite its limited use in forensic practice, it is widely possible to apply this tool in criminalistics, and it can be used to identify traces in various branches of forensic science. The aim of this review was to identify the application potential of Raman Spectroscopy in criminalistics, describing the scope and limitations of its use in traces characterization.

Keywords: Raman spectroscopy, Raman scattering, Forensic science, Criminalistics.

INTRODUÇÃO

A análise e caracterização de vestígios materiais apreendidos ou encontrados em locais de crime são de suma importância no procedimento de persecução penal. Por isso, o desenvolvimento de técnicas e protocolos que sejam eficientes e confiáveis é objeto de estudo dos diversos ramos das ciências da natureza aplicados às ciências forenses.

No âmbito da Química Forense, a Espectroscopia Raman é uma técnica analítica de caracterização de substâncias baseada no fenômeno físico conhecido como espalhamento Raman. Essa técnica consiste em um laser de uma frequência específica e baixa potência que é incidido em um ponto particular da amostra por meio de um microscópio. O laser interage com os compostos químicos presentes na amostra e então são por ela dispersados em diferentes frequências, conforme os elementos químicos e ligações moleculares que a constituem (ANDRADE, FARIAS E GOMES, 2015). Dessa maneira, o espectro obtido a partir dos feixes inelasticamente espalhados é uma característica da composição química e estrutura molecular da amostra e provê informações tal qual uma assinatura ou impressão digital química de cada material ou composto (MURO *et al.*, 2014).

Todavia, os dados analíticos resultantes do experimento podem ser muito complexos ou conter ruídos. Ademais, espectros de amostras que possuem naturezas químicas similares podem não ser distinguidos por simples comparação visual, de sorte que seja necessário que os dados sejam tratados por métodos matemáticos e estatísticos no intuito de corrigir fenômenos alheios ao experimento, como o da fluorescência, bem como extrair informações químicas relevantes com o uso de ferramentas quimiométricas (DOTY *et al.*, 2015).

A Espectroscopia Raman tem como uma de suas principais vantagens a sua natureza não destrutiva, o que possibilita que a mesma amostra seja caracterizada com o

uso de outra técnica, ou usada para a produção de contraprova, sendo, portanto, adequada para a solução de problemas forenses (VIRKLER e LEDNEV, 2008). Além do mais, é uma técnica relativamente rápida, dado que os espectros podem ser obtidos e identificados num intervalo da ordem de 30 segundos (HARGREAVES *et al.*, 2008), sua aplicação prescinde de preparação prévia da amostra e a assinatura espectral pode ser obtida a partir de quantidades residuais de material, com volume da ordem de 10^{-15} litros ou massa da ordem de 10^{-12} gramas (SIKIRZHYTSKI, SIKIRZHYTSKAYA e LEDNEV, 2011).

Entretanto, há limitações que devem ser destacadas. A presença de ruídos como o da fluorescência pode impossibilitar o uso da técnica, haja vista que o espectro deste fenômeno pode sobrepor ao do efeito Raman. Além disso, sua aplicação pode não detectar componentes químicos presentes em pequenas quantidades na amostra (traços), assim, nos casos em esta identificação seja indispensável para a caracterização completa do material em estudo a aplicação da técnica demandaria o uso de equipamentos cada vez mais sensíveis e, conseqüentemente, mais caros, trazendo também uma barreira de ordem prática a sua utilização. Outra desvantagem é que a Espectroscopia Raman não é sensível a metais puros e suas ligas (VAŠKOVÁ, 2011).

Apesar de suas vantagens, ainda são poucos os ramos das ciências forenses em que esta ferramenta é utilizada na prática (DOTY *et al.*, 2015). Desta forma, é importante descrever, por meio de uma revisão de estudos especializados, quais as possibilidades de aplicação da Espectroscopia Raman para a caracterização de substâncias típicas encontradas em locais de crime e objetos incriminados, bem como identificar o potencial do seu uso para a solução de problemas forenses.

Artigos especializados reportam o uso da espectroscopia Raman para identificar vários tipos de vestígios materiais com finalidade forense, tais como: resíduos de disparo de arma de fogo (GSR - *gunshot residues*) (BUENO, SIKIRZHYTSKI e LEDNEV, 2012), explosivos (LÓPEZ-LÓPEZ e GARCÍA-RUIZ, 2014), drogas (ANDREOU *et al.*, 2013), tintas automotivas e de caneta (ZIĘBA-PALUS e MICHALSKA, 2014; GOMES e SERCHELI, 2011),

fibras, cabelo, mancha de sangue (DOTY, MCLAUGHLIN e LEDNEV, 2016), fluidos biológicos (VIRKLER e LEDNEV, 2009).

Apesar de sua pouca utilização na prática forense, conforme citado por Doty *et al.* (2015), é ampla a possibilidade de aplicação desta ferramenta na criminalística, podendo ser usada na identificação de vestígios relacionados a balística forense, toxicologia forense, documentoscopia (ROMÃO *et al.*, 2011), acidentes de trânsito (ANDRADE, FARIAS E GOMES, 2015), antropologia forense e etc.

O objetivo deste trabalho foi identificar o potencial de aplicação da Espectroscopia Raman na criminalística, descrevendo o alcance e limitações de seu uso na caracterização de vestígios materiais.

METODOLOGIA

Para a elaboração deste trabalho de revisão foram utilizados artigos encontrados nas bases de dados do *Google Scholar*, *Scielo* e *BVS*, bem como artigos compartilhados na rede social *ResearchGate*, que é voltada para profissionais da área da ciência e pesquisadores, publicados entre os anos de 2007 e 2016. Os termos e palavras-chave pesquisados foram: *Raman spectroscopy forensics*, *Raman scattering forensics*, *Raman spectroscopy criminalistics*, *Raman scattering criminalistics*.

DISCUSSÃO

Balística forense

Resíduos de disparo de arma de fogo (GSR) são um conjunto de partículas, comburidas ou não, provenientes dos componentes da munição (propelente, espoleta, estojo ou projétil, bem como fragmentos da alma do cano) quando do disparo da arma. Atualmente, o uso de técnicas analíticas para detecção e identificação de GSR tem se

tornado uma prática comum no âmbito da balística forense. Sua análise pode fornecer informações valiosas para estimar a distância do tiro, identificar orifícios de entrada de projéteis expelidos por arma de fogo e para determinar se uma pessoa esteve em contato com uma superfície exposta ao GSR ou na vizinhança no momento do disparo (LÓPEZ-LÓPEZ, DELGADO e GARCÍA-RUIZ, 2013).

A Microscopia Eletrônica de Varredura é o procedimento padrão para análise dessas partículas. No entanto, esta técnica não é aplicável para identificação de resíduos dos propelentes ou originados de munições não tóxicas (*clear range* ou NTA – *Non Toxic Ammunition*), que não contêm metais pesados, especialmente o chumbo, em sua composição, uma vez que os GSR são por ela caracterizados por meio de seus componentes inorgânicos (MURO *et al.*, 2014).

López-López, Delgado e García-Ruiz (2012) introduziram uma metodologia rápida de análise dos compostos orgânicos dos GSR com o uso da Espectroscopia Raman. Foram analisados os resíduos obtidos de diferentes tipos de munições e verificou-se alta similaridade entre o espectro do GSR e da munição que o produziu, possibilitando a associação do GSR a um tipo específico de munição. No mesmo estudo, foi verificada a capacidade de triagem dessa técnica, ao caracterizar outras substâncias que eventualmente podem ser encontradas nas roupas das vítimas, suspeitos ou atiradores e que poderiam ser confundidas com os GSR.

Segundo Bueno, Sikirzhytski, e Lednev (2012), o calibre da arma de fogo teria influência na natureza química dos GSR produzidos. Com o uso da Espectroscopia Raman combinada com o método quimiométrico de máquinas de vetores de suporte (SVM - *support vector machine*) foi realizado um estudo, ainda que preliminar devido ao número limitado de combinações de munições e armas de fogo, que revelou a possibilidade do uso dessa técnica para associar o GSR ao conjunto arma/munição que o produziu por meio de alguns parâmetros, como por exemplo, o calibre. No entanto, a aplicação potencial do método requer um extenso estudo e catálogo dos espectros de diferentes

tipos de armas/munições. Uma aplicação forense simples do método proposto seria a negação do suposto vínculo entre um GSR coletado no local do crime e a arma suspeita.

Toxicologia e farmacologia forense

A espectroscopia Raman é utilizada para identificar e quantificar vários tipos de drogas a partir de diferentes formatos de amostras que vão desde grandes quantidades apreendidas a resíduos encontrados em bebidas alcoólicas, roupas, impressões digitais, unhas, dinheiro e fluidos corporais (WEST e WENT, 2011).

Segundo o *Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs (SWGDRUG)*, grupo vinculado ao Departamento de Justiça dos Estados Unidos, que estabelece as melhores práticas para o exame forense de drogas apreendidas, a espectroscopia Raman está classificada entre os métodos analíticos com maior poder de discriminação dessas substâncias (SILVEIRA *et al.*, 2013; SWGDRUG, 2014).

Essa técnica pode ser aplicada na rotina de um laboratório pericial para a identificação de amostras de cocaína, metilenodioximetanfetamina (MDMA) em comprimidos de *ecstasy*, solventes e inalantes, fornecendo subsídios para a elaboração de laudos mais completos, seguros e céleres. Ainda, tem como vantagem ser mais rápida, econômica e de fácil aplicação quando comparada a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (SILVEIRA *et al.*, 2013).

Com o surgimento de espectrômetros Raman portáteis, é possível a detecção de drogas ilícitas no local de sua apreensão, mesmo em ambientes que exigem rapidez na análise como aeroportos (HARGREAVES *et al.*, 2008).

No campo da análise forense de medicamentos, a identificação de drogas benzodiazepínicas é relevante, pois, devido ao efeito sedativo e relaxante que esta provoca em quem a consome, inclusive potencializado por sua mistura com bebidas alcoólicas, elas podem ser usadas em crimes facilitados por drogas, por exemplo, roubos e estupros, já que reduzem a capacidade de defesa da vítima. Foi demonstrado o potencial da técnica na diferenciação de medicamentos benzodiazepínicos de mesmo princípio

ativo, produzidos por empresas farmacêuticas diferentes, ou com princípios ativos diferentes, produzidos pela mesma empresa. A diferenciação também foi possível por meio das substâncias excipientes, nos casos em que a assinatura espectral do princípio ativo estava quase ausente (MONTALVO *et al.*, 2014).

Acidentes de trânsito

Em casos de colisão ou atropelamento com fuga do autor é comum que lascas de tintas do veículo sejam os únicos vestígios encontrados no local do acidente. Desse modo, é importante que essas amostras sejam analisadas com o intuito de estabelecer o seu tipo e origem ou de compará-las com o material do carro suspeito (ZIĘBA-PALUS e TRZCIŃSKA, 2013).

Por meio do exame dos pigmentos que compõem a tinta, é possível a discriminação de tintas automotivas de mesma cor usando a espectroscopia Raman. Zięba-Palus e Michalska (2014) reportaram o método usando sessenta e seis amostras de tintas automotivas de cor azul, originadas de carros de diferentes modelos e fabricantes. Entretanto, em alguns casos, a identificação pode ser prejudicada devido ao fenômeno de fluorescência. O poder de discriminação estimado no experimento foi de 97% para as amostras com acabamento sólido e 99% para as amostras com acabamento metálico.

Em alguns casos a velocidade do veículo no momento da colisão pode ser determinada por meio do efeito *needle slap*, que é a marca deixada na face da escala numerada do velocímetro pelo impacto da agulha devido à sua inércia. A espectroscopia Raman pode ser utilizada para comprovar a transferência de material da agulha para o painel do velocímetro. Contudo, o uso de instrumentos para analisar as marcas de fricção ou alterações morfológicas no painel do velocímetro provocadas pela agulha, como Comparador Vídeo Espectral, Microscópio Óptico ou até mesmo um conjunto de luzes combinados com diferentes filtros, se mostraram mais eficazes haja vista que nem sempre ocorre transferência de material para o painel do velocímetro (ANDRADE, FARIAS E GOMES, 2015).

Zięba-Palus e Trzcińska (2013) apresentaram um trabalho com três casos reais de acidentes de trânsito com fuga do autor em que as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de Infravermelho foram utilizadas para examinar os vestígios de tinta encontrados no local do acidente. Concluiu-se que a espectroscopia de Infravermelho pode não prover informações suficientes sobre a composição química de uma amostra de tinta devido à baixa concentração de pigmentos. Por outro lado, a espectroscopia Raman se mostrou sensível a pequenas quantidades de pigmentos orgânicos. Ainda, destacou-se o caráter complementar dessas técnicas e a importância de combiná-las na análise de tintas com finalidade forense.

Documentoscopia

Na área da documentoscopia, a espectroscopia Raman vem sendo aplicada para solucionar problemas que envolvem a comparação de tintas e a verificação da prioridade de lançamentos em cruzamentos de traços (ROMÃO *et al.*, 2011). Atualmente, as principais técnicas utilizadas para solucionar essas questões são a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa e a cromatografia líquida de alta eficiência, embora tais técnicas micro deterioram a amostra examinada (GOMES e SERCHELI, 2011).

Gomes e Sercheli (2011) realizaram um estudo aplicando a espectroscopia Raman para analisar tintas de caneta de diferentes tipos e fornecedores. Os resultados apresentados mostraram o potencial da técnica para identificar e distinguir tintas com composição química bem similar, com destaque para as tintas de coloração preta, as quais são difíceis de serem identificadas pelas técnicas comumente utilizadas. No mesmo trabalho, foi verificada a possibilidade do uso da espectroscopia Raman para determinar a ordem cronológica do lançamento dos traços, restrito ao caso em que as tintas que compõem o cruzamento possuem composições químicas diferentes.

Fluidos biológicos

Sikirzhytski, Sikirzhytskaya e Lednev (2011) demonstraram a possibilidade de se determinar o tipo de um fluido corporal desconhecido por meio de sua assinatura espectroscópica utilizando espectroscopia Raman combinada com os métodos quimiométricos de análise fatorial significativa (SFA - *significant factor analysis*), análise de componentes principais (PCA - *principal component analysis*) e o algoritmo de mínimos quadrados alternantes (ALS - *alternate least squares*). As assinaturas espectroscópicas de fluidos corporais como sangue, saliva, sêmen, suor e fluido vaginal foram catalogadas levando em conta a heterogeneidade intrínseca de cada fluido e a variação entre doadores. A natureza não destrutiva dessa técnica permite que a mesma amostra possa ser usada em exames de DNA para identificação do indivíduo.

O conhecimento do tempo de deposição de manchas de sangue encontradas no local do crime possui relevante interesse forense, tanto para determinar o tempo decorrido desde a prática do delito, como para distinguir manchas que teriam ou não relação com o crime. Nesse contexto, Doty, Mclaughlin e Lednev (2016) desenvolveram uma abordagem com o uso da espectroscopia Raman para determinar o tempo de deposição de manchas de sangue com até uma semana de idade. Os resultados obtidos indicaram uma alta correlação entre os espectros Raman das amostras e o tempo de deposição. Foi determinado que manchas de sangue com idade da ordem de horas podem ser facilmente distinguidas de manchas mais velhas, com idade da ordem de dias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos atuais especializados mostram a ampla variedade de aplicações em potencial da espectroscopia Raman na criminalística. Entretanto, o uso completo de uma determinada aplicação pode depender da elaboração prévia de bibliotecas robustas de assinaturas espectroscópicas. Por outro lado, ressalta-se sua utilidade para fornecer informações forenses mais simples, que necessitam apenas da comparação da amostra coletada com a amostra suspeita, como, por exemplo, em casos de negativa de autoria.

Nos casos em que há grande similaridade entre as composições químicas das amostras em estudo, a análise direta dos espectros obtidos pode não fornecer informações conclusivas sobre a amostra, sendo necessária a combinação da espectroscopia Raman com métodos avançados de análise estatística.

A sua natureza não destrutiva, a rapidez do procedimento de análise e a sua alta especificidade faz com que a espectroscopia Raman seja uma ótima ferramenta para ser usada também de forma complementar a outras técnicas analíticas de caracterização de vestígios materiais. Destaca-se a importância de se conhecer os limites de aplicação de cada técnica analítica empregada no processo de análise de vestígios para a correta seleção da técnica mais adequada para a solução do problema estudado no caso em concreto na prática pericial.

É provável que num futuro próximo a espectroscopia Raman seja utilizada em larga escala nos laboratórios forenses, bem como para caracterizar vestígios nos locais de crimes por meio de espectrômetros Raman portáteis combinados com softwares de análise estatística.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, Charles Albert; FARIAS, Jorge Luiz; GOMES, Juliano de Andrade. **Speed determination at the accident scene: needle slap effect.** Revista Brasileira de Criminalística, v. 4, n. 2, p. 7-18, 2015.

ANDREOU, Chrysafis et al. **Rapid detection of drugs of abuse in saliva using surface enhanced Raman spectroscopy and microfluidics.** ACS nano, v. 7, n. 8, p. 7157-7164, 2013.

BUENO, Justin; SIKIRZHYTSKI, Vitali; LEDNEV, Igor K. **Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation.** Analytical chemistry, v. 84, n. 10, p. 4334-4339, 2012.

DOTY, Kyle C. et al. **What can Raman spectroscopy do for criminalistics?.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 47, n. 1, p. 39-50, 2016.

DOTY, Kyle C.; MCLAUGHLIN, Gregory; LEDNEV, Igor K. **A Raman “spectroscopic clock” for bloodstain age determination: the first week after deposition.** Analytical and bioanalytical chemistry, v. 408, n. 15, p. 3993-4001, 2016.

GOMES, Juliano de Andrade; SERCHELI, Maurício da Silva. **Espectroscopia Raman: um novo método analítico para investigação forense em cruzamento de traços.** Revista Brasileira de Criminalística, v. 1, n. 1, p. 22-30, 2011.

HARGREAVES, Michael D. et al. **Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an airport environment - a proof of principle study.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 39, n. 7, p. 873-880, 2008.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; DELGADO, Juan José; GARCÍA-RUIZ, Carmen. **Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy.** Analytical chemistry, v. 84, n. 8, p. 3581-3585, 2012.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; DELGADO, Juan Jose; GARCÍA-RUIZ, Carmen. **Analysis of macroscopic gunshot residues by Raman spectroscopy to assess the weapon memory effect.** Forensic science international, v. 231, n. 1, p. 1-5, 2013.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; GARCÍA-RUIZ, Carmen. **Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 54, p. 36-44, 2014.

MONTALVO, Gemma et al. **Raman spectral signatures for the differentiation of benzodiazepine drugs.** Analytical Methods, v. 6, n. 24, p. 9536-9546, 2014.

MURO, Claire K. et al. **Vibrational spectroscopy: recent developments to revolutionize forensic science.** Analytical chemistry, v. 87, n. 1, p. 306-327, 2014.

ROMÃO, Wanderson et al. **Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso.** Química Nova, 2011.

SIKIRZHYTSKI, Vitali; SIKIRZHYTSKAYA, Aliaksandra; LEDNEV, Igor K. **Multidimensional Raman spectroscopic signatures as a tool for forensic identification of body fluid traces: a review.** Applied spectroscopy, 2011, 65.11: 1223-1232.

SILVEIRA, Gustavo de Carvalho et al. **Utilização da espectroscopia Raman na identificação de drogas ilícitas em perícia criminal**. 2013.

SWGDRUG. **Scientific working group for the analysis of seized drugs (SWGDRUG) recommendations** (Version 7.0, 2014-August-14). Disponível em <<http://www.swgdrug.org/Documents/SWGDRUG%20Recommendations%20Version%207-0.pdf>>. Acesso em 9 nov. 2016.

VAŠKOVÁ, Hana. **A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy**. *Int. J. Math. Appl. Math. Modell*, 2011, 5.7: 1205-1212.

VIRKLER, Kelly; LEDNEV, Igor K. **Blood species identification for forensic purposes using Raman spectroscopy combined with advanced statistical analysis**. *Analytical chemistry*, v. 81, n. 18, p. 7773-7777, 2009.

VIRKLER, Kelly; LEDNEV, Igor K. **Raman spectroscopy offers great potential for the nondestructive confirmatory identification of body fluids**. *Forensic Science International*, v. 181, n. 1, p. e1-e5, 2008.

WEST, Matthew J.; WENT, Michael J. **Detection of drugs of abuse by Raman spectroscopy**. *Drug testing and analysis*, v. 3, n. 9, p. 532-538, 2011.

ZIĘBA-PALUS, Janina; MICHALSKA, Aleksandra. **Characterization of blue pigments used in automotive paints by Raman Spectroscopy**. *Journal of forensic sciences*, v. 59, n. 4, p. 943-949, 2014.

ZIĘBA-PALUS, Janina; TRZCIŃSKA, Beata M. **Application of infrared and Raman spectroscopy in paint trace examination**. *Journal of forensic sciences*, v. 58, n. 5, p. 1359-1363, 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao professor MSc. Charles Albert Andrade pelas contribuições ao conteúdo deste trabalho.

Não foram declarados conflitos de interesse associados à publicação deste artigo.