



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

RAUL LOPES AGUIAR

**O USO DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA AVALIAÇÃO DE
IMPRESSÕES DIGITAIS: UMA PROVA DE CONCEITO**

BRASÍLIA
11 DE NOVEMBRO DE 2021



Raul Lopes Aguiar

O USO DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA AVALIAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS: UMA PROVA DE CONCEITO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte integrante à obtenção do título de Bacharel em Física.

Área de pesquisa: Análise Forense

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Brasília

11 de novembro de 2021



Lista de figuras

Fig. 1. Espectros Raman do (a) nitrato de potássio, (b) nitrato de ureia e (c) 2,4 dinitrotolueno obtidos a partir dos resíduos de marcas de dedo contaminados com diferentes compostos (lado direito da Figura). Figura adaptada da referência: Malka et al. (2013).....	16
Fig. 2. Exemplo do espectro Raman de uma digital depositada em uma lâmina. A curva vermelha é de uma digital depositada recentemente (fresh), enquanto a azul é de uma digital analisada após 1 mês (1 month). Figura adaptada da referência: Andersson et al.,2017.	16
Fig. 3. Espectro FTIR de regiões de secreção das glândulas sebáceas (em vermelho) e sudoríparas écrinas (em azul). Figura adaptada da referência: Dorakumbura et al. (2018). ...	19
Fig. 4. Formulas estruturais do Ibuprofeno, paracetamol e Aspirina	20
Fig. 5. Espectro Raman da impressão digital.	23
Fig. 6. Espectro FTIR da impressão digital.	23
Fig. 7. Regiões para aquisição dos espectros Raman, em (A), e FTIR, em (B). Enquanto o espectrômetro Raman possui uma lente objetiva de 50X, o FTIR possui uma lente objetiva de 10X.	24
Fig. 8. Espectros Raman dos fármacos Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol na forma de pó.	24
Fig. 9. Espectros FTIR dos fármacos Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol na forma de pó	25
Fig. 10. Comparação dos espectros Raman de: aspirina pura (i-a), impressão contaminada com aspirina (i-b); ibuprofeno puro (ii-a), impressão contaminada com ibuprofeno (ii-b); paracetamol puro (iii-a) e impressão contaminada com paracetamol (iii-b).....	25
Fig. 11. Comparação dos espectros FTIR de: aspirina pura (i-a), impressão contaminada com aspirina (i-b); ibuprofeno puro (ii-a), impressão contaminada com ibuprofeno (ii-b); paracetamol puro (iii-a) e impressão contaminada com paracetamol (iii-b).....	26
Fig. 12. Espectros Raman da digital livre de contaminação (a) e contaminada com ibuprofeno (b).	28
Fig. 13. Espectros FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e contaminada com ibuprofeno (b).	28
Fig. 14. Espectros FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e contaminada com aspirina (a), ibuprofeno (b) e paracetamol (c).	29



Fig. 15. Espectros de FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e do óleo de soja (b). 29

Fig. 16. Espectros de FTIR da aspirina (b), ibuprofeno (c) e paracetamol (d) solubilizados em água (A) e óleo de soja (B). Os espectros da água pura (A – (a)) e do óleo de soja (B – (b)) também são mostrados. 30

Fig. 17. Espectros de FTIR das impressões digitais contaminadas com Ibuprofeno (B) em concentrações variando de 4 – 32000 $\mu\text{mol/L}$ 31

Fig. 18. Imagem de um agregado de ibuprofenos obtido no microscópio de FTIR. 32



Resumo

Introdução: A ciência forense é uma importante responsável para o aprimoramento da produção de provas técnicas pelas polícias em cenas de crime. Dentre as várias formas de identificação de um indivíduo na cena do crime, a análise da impressão digital é uma das técnicas mais utilizadas e importantes. Destaca-se neste trabalho a espectroscopia vibracional, especificamente o Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier- FTIR, como técnicas de análise de impressão digital. Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento de metodologias para a detecção e identificação de substâncias endógenas e exógenas presentes em impressões digitais por meio das técnicas de espectroscopias Raman e FTIR, bem como para a identificação do limite de detecção das técnicas para fármacos lícitos diluídos presentes na impressão digital. **Metodologia:** Para coletar os dados, um dedo limpo foi esfregado sobre a frente/testa para garantir quantidade suficiente de secreção sebácea na impressão digital. Com isso, a ela foi depositada sobre um substrato coberto por alumínio. Os fármacos utilizados foram Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol em sua forma pó, originalmente em comprimidos. O dedo rico em sebo foi propositalmente tocado sobre a superfície do pó, e logo após depositada sobre o substrato para análise. Para a diluição utilizou-se água destilada com concentrações entre $3,2 \times 10^{-2}$ – $3,9 \times 10^{-6}$ mol/L. Com uma micropipeta, a solução foi depositada sobre o dedo, e então depositada sobre o substrato de vidro laminado. **Resultados:** O espectro Raman da impressão digital livre de contaminação, apresentou bandas vibracionais as quais foram atribuídos às ligações do tipo $C = C$, $C - C$, $C - CH_3$, ligações do tipo $C = C$, vibrações de CH_3 , CH e $C - C$, típicas dos lipídeos, ácidos graxos, proteínas e carotenoide. Para o espectro FTIR, as bandas mais evidentes são encontradas nas regiões $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ e $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de 1450 e 1165 cm^{-1} , típicas dos lipídios. Os espectros dos fármacos, de modo geral, são caracterizados por bandas em torno de 1750 cm^{-1} , associadas a vibrações do grupo éster ($C = O$), vibrações de estiramento ($C = C$) do anel benzeno na região de 1550 e 1650 cm^{-1} e vibracionais associadas à deformação do CH_2/CH_3 em torno de 1450 cm^{-1} . Os espectros FTIR da impressão digital com os fármacos diluídos apresentaram evidente mudança na região $1132 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, entretanto não foi possível detectar a presença de substâncias exógenas por meio da técnica de espectroscopia Raman. A intensidade dos picos na região em que o espectro apresentou mudança não é proporcional à concentração, o que pode ser explicado pelo fato de que a água destilada não é um solvente eficaz no caso dos fármacos escolhidos para o presente estudo. **Conclusão:** As técnicas de espectroscopia vibracionais foram eficazes na identificação da aspirina, do ibuprofeno e do paracetamol presentes na impressão digital em sua forma de pó. Na técnica de espectroscopia FTIR se mostrou capaz de identificar contaminantes presentes em impressões digitais para concentrações na ordem de 10^{-6} mol/L. Ainda, este estudo mostrou o quão poderoso é a ferramenta de espectroscopia vibracional na detecção de contaminantes presentes em impressões digitais, e em alguns casos, na identificação dos mesmos.



Abstract

Introduction: Forensic science is an important responsible for the improvement of technical evidence production by police officers at crime scenes. Among the various ways of identifying an individual at the crime scene, fingerprint analysis is one of the most used and important techniques. Vibrational spectroscopy stands out in this work, specifically Raman and FTIR, as fingerprint analysis techniques. Thus, this work aims to contribute to the development of methodologies for the detection and identification of endogenous and exogenous substances present in fingerprints through Raman and FTIR spectroscopy techniques, as well as the detection limit of techniques for legal drugs dilute present in the fingerprint. **Methodology:** To collect the data, a clean finger was rubbed over the forehead to ensure a sufficient amount of sebaceous secretion on the fingerprint. It was deposited on a substrate covered with aluminum. The drugs used were Aspirin, Ibuprofen and Paracetamol in its powder form, originally in tablets. The sebum-rich finger was purposely touched on the surface of the powder, and soon after deposited on the substrate for analysis. For the dilution, distilled water with a concentration between $(3,2 \times 10^{-2} - 3,9 \times 10^{-6} \text{ mol/L})$. With a micropipette, the solution was deposited onto the finger, and then deposited onto the laminated glass substrate. Results: The Raman spectrum of the contamination-free fingerprint showed vibrational bands which were attributed to the bonds type $C = C$, $C - C$, $C - CH_3$, $C = C$, CH_3 vibrations, CH and $C - C$, typical of lipids, fatty acids, proteins and carotenoids. For the FTIR spectrum, the most evident bands are found in the regions $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ and around 1450 e 1165 cm^{-1} , typical of lipids. The spectra of drugs, in general, are characterized by bands around 1750 cm^{-1} , associated with vibrations of the ester group ($C = O$), stretching vibrations ($C = C$) of the benzene ring in the region of 1550 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} and vibrational associated with deformation of CH_2/CH_3 around 1450 cm^{-1} . The FTIR spectra of the fingerprint with the diluted drugs showed an evident change in the $1132 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, however it was not possible to detect the presence of exogenous substances by means of the Raman spectroscopy technique. The intensity of the peaks in the region where the spectrum changed is not proportional to the concentration, which can be explained by the fact that distilled water is not an effective solvent for the drugs chosen for the present study. **Conclusion:** Vibrational spectroscopy techniques were effective in identifying aspirin, ibuprofen and paracetamol present in the fingerprint in its powder form. The FTIR spectroscopy technique was able to identify contaminants present in fingerprints at concentrations in the order of 10^{-6} mol/L of distilled water. Furthermore, this study showed how powerful the vibrational spectroscopy tool is in detecting contaminants present in fingerprints, and in some cases, identifying them.



Sumário

1. Introdução	8
2. Objetivo	10
2.1. Objetivos Gerais	10
2.2. Objetivos Específicos	10
3. Referencial Teórico	11
3.1. Espectroscopia Raman	11
3.2. Espectroscopia no Infravermelho	17
4. Metodologia	20
5. Dados Experimentais e Análise	22
5.1. Espectros vibracionais da Impressão Digital e dos Fármacos utilizados.	22
5.2. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos na forma de pó	25
5.3. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos solubilizados em água.	26
5.4. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos solubilizados em diferentes concentrações	30
6. Conclusão	33
7. Referência Bibliográfica	34



1. Introdução

Segundo os dados do Atlas de Violência do Brasil, os homicídios no ano de 2018 foram as principais causas de mortalidade entre jovens de 15 a 29 anos, em que as vítimas foram, principalmente, homens, negros e solteiros (Cerqueira et al., 2020). No total, ocorreram mais de 57 mil homicídios. O principal instrumento foi a arma de fogo. De acordo com dados oficiais, apenas 6% dos homicídios dolosos são solucionados no Brasil. Um dos pontos que necessita de uma maior atenção do poder público é o aprimoramento da produção de provas técnicas pelas polícias. Neste contexto, a ciência forense surge como uma importante aliada.

Dentre as várias formas de identificação de um indivíduo (testemunha ocular, análise de DNA (Allwood et al., 2020) e o reconhecimento facial (Zeinstra et al., 2018)) a análise da impressão digital é uma das técnicas mais utilizadas e importantes. As impressões digitais são desenhos formados por elevações da pele presentes nos dedos, deixados em uma superfície (Senna, 2014; Hemanth and Balas, 2018). Nela, estão presentes substâncias endógenas e exógenas: as endógenas são secreções das glândulas presentes no corpo humano, tais como as glândulas sebáceas e sudoríparas, enquanto as exógenas são produtos externos ao corpo humano, tais como drogas ou produtos farmacêuticos. A análise das impressões pode permitir que um agente policial descreva o que ocorreu, como ocorreu e quem cometeu o crime. Contudo, a análise delas não é uma tarefa fácil, pois, além da possibilidade de estarem depositadas sobre uma grande variedade de superfícies, elas são formadas por uma ampla gama de substâncias. Portanto, o desenvolvimento de novas metodologias para a revelação da impressão digital, bem como para a análise dela e de seus resquícios é de suma importância para o direcionamento da investigação policial.

A comparação de fragmentos de impressões digitais encontrados em locais de crime com impressões presentes em prontuários de identificação civil ou coletadas a partir de suspeitos indicados pela investigação é uma das técnicas mais utilizadas para elucidação de autoria de delitos desde o século passado (Holder et al., 2011). Contudo, existem fatores que limitam a utilização desta técnica, que dentre eles destacam-se a condição morfológica da impressão digital e do local de sua deposição. Por vezes, os vestígios revelados por este método não apresentam condições técnicas adequadas para comparação em bancos de prontuários de identificação. Assim, devido a sua grande importância social é imprescindível que a ciência



forense continue a ser desenvolvida e aperfeiçoada, gerando novos meios e recursos para o processamento e investigação do local de crime.

Dentre as várias técnicas forenses para a análise da impressão digital e identificação de resíduos nela contida, encontram-se as técnicas de espectroscopia vibracional Raman e Infravermelho (Haan, 2006; Becue, 2020). Tais técnicas demonstra-se como ferramentas poderosas e não destrutivas de moléculas químicas (Souza, 2018). Como a secreção encontrada em impressões digitais são substâncias químicas (aminoácidos, proteínas, açúcares, glicerídeos e ácidos graxos, por exemplo), estas técnicas se tornam eficazes na identificação das impressões, bem como a possibilidade da detecção de substâncias exógenas (Edwards e Day, 2006).

Dessa forma, este trabalho se propõe a desenvolver metodologias para detectar a presença de fármacos lícitos em impressões digitais por espectroscopia vibracional, bem como seu limite de detecção. Como resultado deste trabalho, espera-se que a metodologia aqui utilizada possa ser aprimorada e aplicada na detecção de drogas ilícitas em impressões digitais presentes em cena de crime. Em estudos recentes, os espectros Raman e FTIR foram empregadas na detecção de antibióticos usados na quimioterapia, tais como Doxorubicina, Epirubicina e Daunorubicina, em diferentes concentrações (Makki et al., 2019). Além disso, também foi estudado o espectro Raman de diferentes dosagens de Sitagliptina, usado para o tratamento de diabetes tipo 2 (Bakkar et al., 2021). Mas nenhum estudo quantitativo foi realizado utilizando estas ferramentas para avaliar soluções em água destilada de fármacos presentes em impressões digitais.



2. Objetivo

2.1. Objetivos Gerais

Em virtude da espectroscopia Raman e FTIR fornecerem informações da composição química do material, identificando este por meio dos modos vibracionais característicos de cada substância, este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento de metodologias para a detecção e identificação de substâncias endógenas e exógenas presentes em impressões digitais por meio das técnicas de espectroscopias Raman e FTIR.

2.2. Objetivos Específicos

Desenvolver metodologias de identificação de substâncias exógenas presentes em impressões digitais por meio das técnicas de espectroscopias Raman e FTIR. Como modelo foram estudadas impressões digitais contaminadas com drogas lícitas, dos quais são Ácido Acetilsalicílico (Aspirina), Ibuprofeno e Paracetamol.

Determinar o limite de detecção das espectroscopias vibracionais na identificação de drogas lícitas na impressão digital.



3. Referencial Teórico

Com o desenvolvimento da ciência forense, várias técnicas de análises químicas e físicas têm sido empregadas. Entre elas as técnicas de espectroscopia vibracional, bem como a espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR, tem se destacado. Nessa sessão, serão revisados os princípios teóricos das técnicas de espectroscopia, a fenomenologia e ferramentas de medição utilizadas neste trabalho.

3.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta utilizada para determinar os modos vibracionais de uma substância quando se aplica um laser monocromático nela. Dentre os efeitos que podem ocorrer quando aplicada radiação sobre a matéria (radiação de ionização e excitação, interação com o núcleo, absorção, produção de pares e outros (Kittel, 1996)), aquele quando há um espalhamento dos *fótons* da fonte de radiação na matéria é chamado de espalhamento Raman, e este efeito envolve energias vibracionais sendo adquiridas por uma molécula à medida que os *fótons* incidentes de um laser são deslocados para uma energia mais baixa. No geral, tanto o espalhamento elástico como inelástico estão presentes na Espectroscopia Raman, mas apenas a inelástica é de interesse. O efeito é explicado na química e na física para obter informação de materiais para vários propósitos a partir da análise do espectro Raman (Smith; Dent, 2019).

O espectro Raman, de forma geral, apresenta informações a respeito de estados vibracionais das moléculas. No caso de sólidos e matéria condensada, os *photons* podem ser medidos. Assim, os princípios básicos das vibrações moleculares são semelhantes aos da absorção de radiação infravermelho, embora as regras de seleção sejam diferentes. No caso do Efeito Raman, a regra de seleção diz a respeito da transição entre estados vibracionais, nos quais eles ocorrem somente se a polarizabilidade destes estados for diferente (McCreery, 2005; Smith and Dent, 2019). No caso do Infravermelho, a transição de estado ocorre quando há variação na polarização.

A espectroscopia Raman consiste em empregar um laser monocromático na amostra. Dentre outros possíveis efeitos, o campo elétrico proveniente da fonte de radiação eletromagnética altera a distribuição eletrônica da amostra dando origem a um momento de dipolo elétrico induzido. Para campos de intensidade suficientemente baixas, o momento de



dipolo elétrico induzido \vec{P} é proporcional ao campo elétrico incidente, dado pela expressão (Vandenabeele, 2013):

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

em que

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cos(\omega_E t) \quad (2)$$

e $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade que, em geral, depende das coordenadas e das frequências vibracionais nucleares. A expressão (1) pode ser reescrita a partir das componentes do vetor de polarização e campo elétrico e das componentes da polarizabilidade, na forma:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yx} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3)$$

No caso em que a polarizabilidade depende das coordenadas vibracionais nucleares, pode-se escrever as componentes de $\vec{\alpha}$ em função das coordenadas normais de vibração Q :

$$\alpha_i = \alpha_{0i} + \left[\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q} \right]_o Q + O(Q)^2 \quad (4)$$

em que $O(Q)^2$ são os termos de segunda ordem e superiores. Escrevendo Q como uma vibração de frequência ω_v , tem-se

$$Q = Q_o \cos(\omega_v t). \quad (5)$$

Substituindo as expressões (2), (4) e (5) em (1), a expressão final para o momento de dipolo induzido é dada por:

$$P = \alpha_o E_o \cos(\omega_E t) + \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_o \right] Q_o E_o \cos(\omega_E t) \cos(\omega_v t) + O(Q)^2 \quad (6)$$

a qual pode ser reescrita aproximando o dipolo elétrico para os termos de segunda ordem e superiores a nulos, e reescrevendo o segundo termo como soma de cossenos, encontra-se:

$$P = \alpha_o E_o \cos(\omega_E t) + \frac{Q_o E_o}{2} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_o [\cos[(\omega_E + \omega_v)t] + \cos[(\omega_E - \omega_v)t]] \quad (7)$$

em que o primeiro termo desta expressão é caracterizado como Espalhamento Rayleigh (não há mudança de frequência do feixe espalhado), o segundo e o terceiro por Espalhamento Anti-



Stokes e Stokes, respectivamente (há mudança de frequência do feixe espalhado); ω_E é a frequência da fonte de radiação incidente, e ω_ν é a frequência da coordenada normal de vibração, α_0 é a polarizabilidade dos elétrons na molécula; Q são os modos normais de vibração da molécula, E_0 é o valor máximo do campo oscilante da radiação incidente. Portanto, o espalhamento Raman é verificado quando há variação na polarizabilidade em função da coordenada normal de vibração, e isto que define a regra de seleção Raman. Ou seja:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (8)$$

O espalhamento Raman é um evento raro de se ocorrer. As moléculas em temperatura ambiente e antes da excitação de um laser monocromático têm maior probabilidade de estar no estado vibracional fundamental, ou seja, antes do efeito Raman ocorrer, se de fato for o caso. A razão entre as intensidades dos espalhamentos Stokes e Anti-Stokes depende do número de moléculas no estado fundamental e nos estados vibracionais excitados, seguindo uma distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[\frac{-(E_n - E_m)}{kT} \right] \quad (9)$$

em que N_n é o número de moléculas no estado vibracional excitado n , N_m é o número de moléculas no estado vibracional excitado m ; g_n e g_m é a degenerescência dos estados n e m ; $E_n - E_m$ é a diferença de energia entre os estados vibracionais; k é a constante de Boltzmann ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Esta equação não contradiz com a equação (7), visto que o sinal das intensidades das linhas Stokes é mais intenso que as anti-Stokes. A concentração de moléculas no estado vibracional fundamental é, em geral, maior que a concentração nos estados excitados. Conseqüentemente, o espalhamento Raman resulta em linhas Stokes com alta intensidade do que linhas anti-Stokes. Para encontrar esta razão de forma semelhante à expressão (9), é preciso compreender é a dependência da intensidade do sinal Raman perante parâmetros ligados à amostra e a instrumentação.

A intensidade do sinal Raman depende de dois parâmetros principais: α e β , de tal forma que α refere-se aos parâmetros relacionado a amostra, e β aos parâmetros relacionados a instrumentação (Vandenabeele, 2013; Sonntag, 2018):

$$I = \alpha \cdot \beta \quad (10)$$



Para analisar a expressão (10), será levado em consideração somente o parâmetro α . Sabe-se que a intensidade do espalhamento de uma onda eletromagnética é dada por:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \bar{\nu}^4 p_0^2 \sin \theta}{2 \epsilon_0} \quad (11)$$

em que c é a velocidade da luz, $\bar{\nu} = 1/\lambda$ é o número de onda absoluto, p_0 é a amplitude do momento de dipolo induzido oscilante, ϵ_0 é a permissividade elétrica, θ é o ângulo entre a direção do momento de dipolo e a direção em que a medida é feita. No equilíbrio termodinâmico, a partir da expressão (6), como o espalhamento Stokes muda a energia do laser para mais baixo, ao contrário do Anti-stokes, a razão entre eles é:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_k)^4}{(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_k)^4} \exp\left(\frac{hc\bar{\nu}_k}{kT}\right) \quad (12)$$

em que $\bar{\nu}_0$ é o número de onda do laser incidente, $\bar{\nu}_k$ é o número de onda do estado vibracional k , e a expressão do numerador no expoente é a diferença de energia do laser antes de depois do espalhamento.

Ainda, para moléculas mais complexas, como proteína e lipídeos, a regra de seleção pode ser determinada de forma aproximada utilizando a mecânica quântica e teoria de grupos. Dessa forma, a polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é descrita como um operador $\hat{\alpha}$, e a equação que descreve este tensor de polarizabilidade é dado pela integral (Smith and Dent, 2019):

$$[\alpha]_{k \rightarrow j} = \int \psi_v^{j*} \hat{\alpha} \psi_v^k d\tau \quad (13)$$

em que k e j são números quânticos que representam seus respectivos estados, τ é a coordenada espacial da integral. Como aqui é considerado apenas a parte independente do tempo, é possível utilizar a teoria de perturbação independente do tempo para encontrar o valor esperado de $[\alpha]_{k \rightarrow j}$. Substituindo a expressão (13) em (4), tem-se:

$$[\alpha]_i = \alpha_{0i} \int \psi_v^{j*} \psi_v^k d\tau + \left[\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q} \right]_0 \int \psi_v^{j*} Q \psi_v^k d\tau \quad (14)$$

Dessa forma, existem duas condições para que haja espalhamento Raman:

1. $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$, é preciso que haja variação no tensor de polarizabilidade; e
2. $\int \psi_v^{j*} Q \psi_v^k d\tau \neq 0$. Esta integral é diferente de zero quando a diferença dos números quânticos $j - k = \pm 1$, em que j e k são números que descrevem os estados



vibracionais. Estes resultados são de propriedades de funções de onda do oscilador harmônico. Com as expressões (11), (14) e suas respectivas regras de seleção, encontram-se as aproximações para que haja sinal no espectro Raman, que são relacionadas à amostra.

Por fornecer informações sobre as energias vibracionais de moléculas e materiais sólidos, líquidos e gasosos, a Espectroscopia Raman têm-se mostrado uma ferramenta poderosa na identificação e quantificação de espécies químicas presentes em uma impressão digital, uma vez que o conjunto dos modos vibracionais da substância estão univocamente relacionado à sua identidade química.

A Espectroscopia Raman é empregada na criminalística desde a década passada para reconhecer drogas lícitas e ilícitas, tais como metanfetamina (Souza, 2018), cianoacrilato (Edwards and Day, 2006; Day et al., 2004b), cafeína (Maia, 2010) e outros (Doty et al., 2016; Doty et al., 2018; Liendl, 2020). Com isso, sabendo o espectro Raman de determinado fármaco e comparando este com o espectro de uma digital, é plausível apontar se o detentor da impressão manuseou o mesmo fármaco. Essa análise é a prova de conceito (Proof of Concept, do inglês) (Griffen et al., 2015). Como exemplo, a Fig. 1 mostra os espectros Raman, ao lado esquerdo, de três substâncias geralmente encontradas em explosivos obtidas a partir de fragmentos de impressões digitais. Este espectro mostra a assinatura característica das substâncias, diferenciando uma da outra. As imagens ao lado direito da mesma figura são os resíduos dos respectivos espectros. Percebe-se que o espectro Raman é capaz de identificar as substâncias, mesmo na ordem de 10 μm .

Com a Espectroscopia Raman, também é possível distinguir, além de materiais exógenos, substâncias endógenas. Isto é, substâncias secretadas do corpo humano que estão presentes nas impressões digitais. Como apresenta a Fig. 2, os picos representam os modos vibracionais de substâncias contidas na secreção das glândulas sebáceas, como lipídeos, proteínas e ácidos (Andersson et al., 2017; Connatser et al., 2010; Day et al., 2004). Estas são glândulas microscópicas que secretam matéria oleosa, chamada sebo, para lubrificar os pelos e a pele dos mamíferos (Gartner, 2020; Eurell, 2013), que são presentes principalmente na região da frente, dorso e tórax. A partir dessa matéria oleosa, é possível identificar os componentes endógenos presentes nas digitais, sendo eles orgânicos e inorgânicos (Andersson et al., 2017).

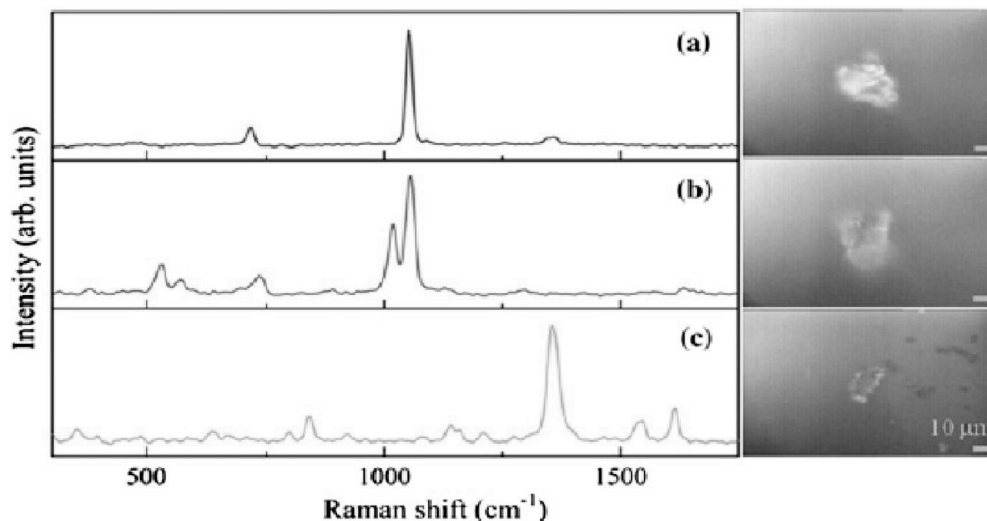


Fig. 1. Espectros Raman do (a) nitrato de potássio, (b) nitrato de ureia e (c) 2,4 dinitrotolueno obtidos a partir dos resíduos de marcas de dedo contaminados com diferentes compostos (lado direito da Figura). Figura adaptada da referência: Malka et al. (2013)

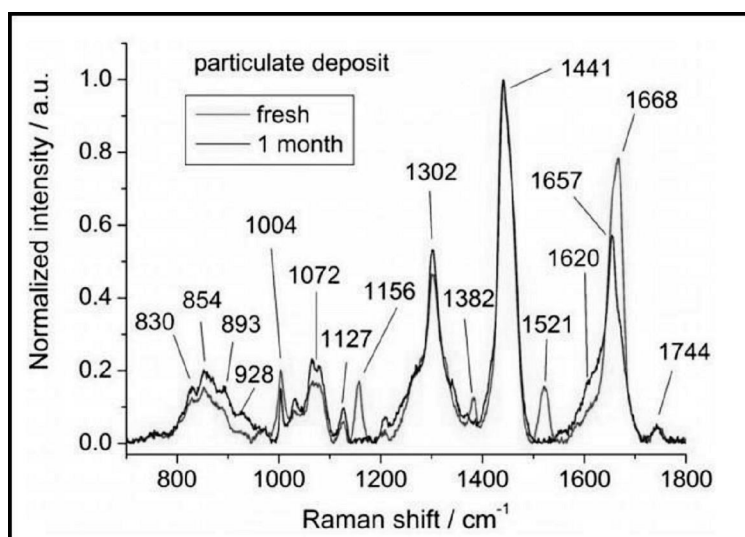


Fig. 2. Exemplo do espectro Raman de uma digital depositada em uma lâmina. A curva vermelha é de uma digital depositada recentemente (fresh), enquanto a azul é de uma digital analisada após 1 mês (1 month). Figura adaptada da referência: Andersson et al., 2017.

A Fig. 2 também mostra uma característica importante para analisar impressões digitais: sua degradação com o tempo (Becue et al., 2020; Andersson et al., 2017). Os picos nas regiões de 1156, 1382, 1521 e 1668 cm^{-1} perdem significativamente suas intensidades após 1 mês de exposição, enquanto os picos em 1302 e 1441 cm^{-1} permanecem com, aproximadamente, a



mesma intensidade depois do mesmo tempo. Isto significa que há uma alteração da informação pelo espectro Raman quando as digitais são analisadas com um longo prazo de tempo. É reconhecido também que o envelhecimento da digital causa mudança na composição química da impressão (O'Hangan et al., 2018).

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

Além da Espectroscopia Raman, a Espectroscopia no Infravermelho (IR) é uma técnica de absorção em que a energia se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Por questões práticas, o uso do FTIR é utilizado para se obter o espectro de forma rápida em uma grande região do espectro, como entre 700 a 4000 cm^{-1} por exemplo (Nandiyanto et al., 2019). Assim como no Raman, o FTIR também apresenta picos que são “digitais” das amostras em questão. Isto é, cada região representa algum composto químico (orgânico ou inorgânico), tal que o espectro completo é característico da amostra. Ambas são técnicas complementares, que mostram informações dos modos vibracionais e rotacionais de transição material estudado. Dessa forma, o FTIR também é utilizado para fornecer informações de impressões digitais.

O espectro IR explora o fato de que as moléculas absorvem frequências que são características de suas estruturas. Essas absorções ocorrem quando a frequência de radiação (fonte) absorvida corresponde a frequência vibracional, acontecendo assim uma ressonância do sistema. Estas frequências ressonantes estão relacionadas aos modos normais de vibração correspondente ao estado da molécula. Ainda, estas frequências se associam a um movimento particular e a um tipo de ligação.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é dividida em três: próximo, médio e distante. O infravermelho próximo, de $14000\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$, e o infravermelho distante, de $400\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$, são tipicamente utilizados em astronomia, agricultura, tecnologia da comunicação e na medicina. O infravermelho médio, de $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, é utilizado para estudar vibrações fundamentais associadas à estrutura molecular da amostra. Nesta região do infravermelho são estudadas as impressões digitais e substâncias exógenas.

O Espectro Infravermelho de uma amostra é registrado quando uma fonte de luz infravermelho atravessa a amostra. A absorção ocorre quando a frequência da fonte é a mesma



frequência vibracional da amostra. Sendo assim, para que um sinal seja ativo no espectro Infravermelho, é preciso que esteja associado a isso uma mudança no momento de dipolo da molécula, diferente do sinal no espectro Raman, para o qual é preciso uma mudança na polarizabilidade. Este momento de dipolo, de forma geral, é dado pela expressão (1). Dessa forma, uma transição IR é ativa somente quando:

$$\frac{\partial P}{\partial Q} \neq 0 \quad (15)$$

Moléculas diatômicas homonucleares, tais como N₂ e O₂, não apresentam sinais IR, mas apresentam sinal Raman. Moléculas mais complexas, tais como o Ibuprofeno, Paracetamol e a Aspirina, possuem várias ligações distintas, e seus espectros IR são mais complexos. Átomos que pertencem ao grupo CH₂X₂, em que X representa algum outro átomo, podem produzir até nove diferentes vibrações.

Na região do infravermelho médio, de 400 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, a literatura divide em duas as regiões de absorção do espectro IR: a região dos grupos funcionais (≥ 1500 cm⁻¹) e a região de *fingerprints* (< 1500 cm⁻¹), na qual a nomenclatura deste último é semelhante no espectro Raman (500 cm⁻¹ – 1500 cm⁻¹). O primeiro é relacionado a região de grupos funcionais de ligação simples, duplas e triplas. Nela, se encontram compostos alifáticos, álcoois, hidrocarbonetos e compostos carbônicos, por exemplo. Na segunda região, existem bandas que formam um padrão que pode ser usado como *impressão digital* para determinada amostra: ou seja, uma relação unívoca entre a amostra e o espectro FTIR.. Esta região é bastante utilizada por espectrômetros FTIR, pois as medidas mostram bandas de vibrações fundamentais da amostra. Tais fornecem espectros ideias para determinar a composição da amostra.

Como mencionado, o FTIR é uma técnica utilizada para se obter o espectro IR de forma rápida, diferente de um espectrômetro dispersivo que realiza medidas em uma pequena faixa de frequência por mais tempo. Nesta técnica, em vez de utilizar uma fonte de luz monocromática, utiliza-se uma fonte contendo várias frequências ao mesmo tempo para se medir em uma larga faixa de frequência. Espectrômetros com Transformada de Fourier são instrumentos que se fundamentam no efeito de interferências de ondas e produzem os interferogramas, com configurações similares ao Interferômetro da Michaelson. Entretanto, a Transformada de Fourier é necessária para apresentar o gráfico no domínio das frequências e para que ele possa ser interpretado como um espectro de infravermelho.



Como exemplo, a Fig. 3 apresenta o espectro FTIR de amostras coletadas de secreções de glândulas sebáceas e sudoríparas écrinas (que são pela secreção do suor (Gartner, 2020)). As regiões em vermelho e em azul do espectro representam as bandas características do material secretado em cada glândula. Da região que está presente as impressões digitais, interessa saber, principalmente, o espectro das glândulas sebáceas. Nele, a banda de absorção próximo de 1750 cm^{-1} representa a tensão da ligação Carbono-Oxigênio ($\text{C}=\text{O}$) presentes na função Éster, enquanto o pico próximo de 3000 cm^{-1} representa tensões do CH_2 e CH_3 presentes em ácidos graxos, compostos alifáticos e glicerídeos (Nandiyanto et al., 2019; Dorakumbura et al., 2018).

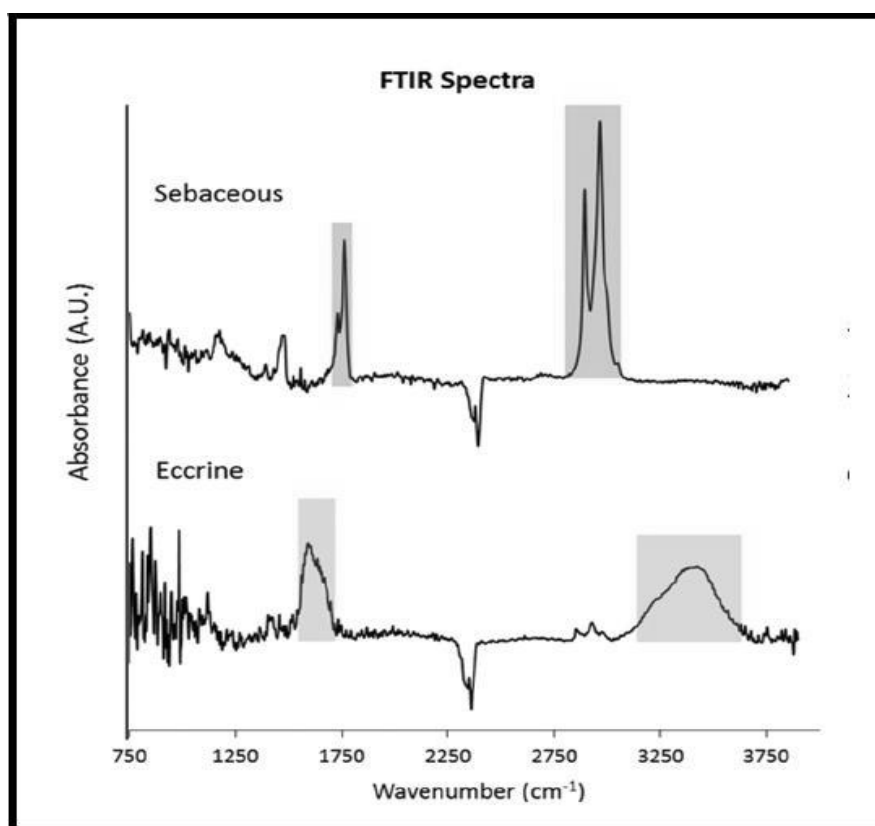


Fig. 3. Espectro FTIR de regiões de secreção das glândulas sebáceas (em vermelho) e sudoríparas écrinas (em azul). O pico negativo de ambos espectros é devido ao CO_2 do ar, que não tem relação com a amostra. Figura adaptada da referência: Dorakumbura et al. (2018).



4. Metodologia

Para o preparo da amostra de impressões digitais, um dedo indicador limpo (lavado com água e sabão neutro, enxaguado e seco) foi esfregado sobre o rosto/testa para garantir a presença de secreções sebáceas suficientes para análise. Em uma primeira etapa este dedo indicador foi então levemente pressionado em alguns miligramas dos fármacos em pó de interesse. Qualquer excesso de substância foi removido com um cotonete, deixando para trás nenhum ou mínimo vestígio visível (a olho nu) da substância no dedo. O dedo contendo a substância de interesse foi então levemente pressionado em uma lâmina de vidro revestida com papel alumínio comercial. O Alumínio foi escolhido por não mostrar sinal Raman ativo.

Os fármacos lícitos utilizados neste estudo foram: Ibuprofeno, Aspirina (Ácido Acetilsalicílico) e Paracetamol. As fórmulas estruturais destas moléculas são mostradas na Fig. 4.

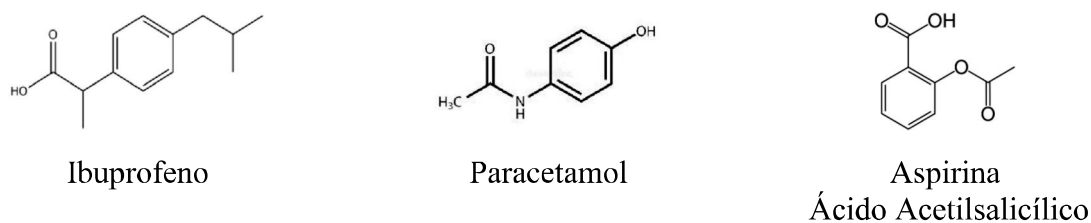


Fig. 4. Formulas estruturais do Ibuprofeno, paracetamol e Aspirina

Em segunda etapa, os diferentes fármacos, solubilizados em água em diferentes concentrações ($4,15 \times 10^{-2}$ – $3,9 \times 10^{-6}$ mol/L), foram gotejados sobre o dedo indicador, previamente limpo e esfregado sobre o rosto/testa. Depois de seco o dedo indicador foi então levemente pressionado em uma lâmina de vidro revestida com papel alumínio comercial. A fim de se estudar o papel da água destilada nas características espectrais, utilizou-se também óleo de soja como solvente, apesar deste último não ser gotejado sobre o dedo indicador.

Para a diluição dos fármacos, os mesmos foram primeiramente pesados em balança analítica Mettler Toledo, 52 g – 0,1 μ g, e depositados em um Becker de vidro, onde em seguida foram acrescentados diferentes volumes de água destilada. Para facilitar a diluição, o becker foi depositado em um banho ultrassônico *Elmasonic S 30 (H)* em temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida, para homogeneizar a solução, o becker foi posto em um agitador magnético *Kasvi* por 10 minutos, com o auxílio de uma barra magnética.



Para depositar as amostras sobre o dedo indicador, utilizou-se uma Micropipeta Monocanal $100 \mu\text{L} - 1000 \mu\text{L}$. Os substratos contendo as impressões digitais foram posteriormente analisados nos microscópios ópticos acoplados aos espectrômetros de FTIR e Raman para a aquisição dos espectros.

Os fármacos mencionados foram escolhidos devido ao espectro Raman deles estarem, com picos de alta intensidade, na região entre 800 e 1800 cm^{-1} , (Omar et al., 2020; Griffen et al., 2015), da mesma forma que os picos da região de fingerprints da impressão digital estarem na mesma região (Andersson et al., 2017). Para o FTIR sobre estes fármacos, pouco se sabe sobre seus espectros (Mallah et al., 2015; Nugrahan et al., 2019) e o limite de detecção em ambas técnicas de espectroscopia. Levando-se em conta que os fármacos aqui utilizados não são puros, por serem genéricos, a sua composição possui excipientes que facilitam a ingestão e são farmacologicamente inativos. Tais excipientes tornam os espectros mais difusos, e sinais destes excipientes podem estar presentes nos espectros (Omar et al., 2020).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro FTIR com Microscópio Integrado, Modelo Nicolet IN10, marca Thermo Fischer Scientific. O formato do espectro foi padronizado como de absorbância. O *background* do equipamento foi realizado sobre o substrato de alumínio previamente limpo de modo a evitar possíveis sinais da lâmina de alumínio. Tanto os espectros quanto o *background* foram obtidos após 256 varreduras, perfazendo 8 minutos e 10 segundos por espectro. Os espectros foram obtidos no intervalo de $400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro LabRAM HR Evolution, marca HORIBA Scientific. Este espectrômetro foi equipado com uma grade de 1800 linhas/mm e detector CCD. As medições foram realizadas com uma fonte de excitação de laser de 532 nm (10 mW) usando objetiva de 50X de longo alcance. Os espectros foram obtidos após 6 acumulações, cada uma de 25 segundos, perfazendo 2 minutos e 30 segundos por espectro. Os espectros foram obtidos no intervalo de $800 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

Após a aquisição dos espectros, eles foram tratados e analisados por meio dos softwares LabSpec5 para realizar a linha de base, e por meio do OriginPro 9 para normalização dos gráficos e discutir os dados coletados.



5. Dados Experimentais e Análise

5.1. Espectros vibracionais da Impressão Digital e dos Fármacos utilizados.

Os espectros Raman e de FTIR da impressão digital encontram-se nas Fig. 5 e 6. A Fig. 7 mostra um exemplo de região da impressão digital em que se encontram as secreções que resultam nos espectros mostrados na Fig. 5 e 6. Percebe-se que o espectro Raman apresentado na Fig. 5 é similar ao obtido por Andersson et al. (2017) (Fig. 2, neste texto). O espectro exibe bandas vibracionais das secreções das glândulas sebáceas, bem como lipídeos, ácidos graxos, proteínas e carotenoides. A banda dos carotenoides, encontrados em 1519, 1156 e 1003 cm^{-1} , são atribuídos das ligações do tipo $C = C$, $C - C$ e $C - CH_3$ respectivamente. As bandas em 1668 e 1382 cm^{-1} , provenientes do esqualeno, são devidas às ligações do tipo $C = C$ e vibrações de CH_3 , CH e $C - C$ respectivamente (Andersson et al., 2017).

O espectro FTIR da mesma impressão digital encontra-se na Fig. 6. Este espectro possui características similares ao obtido na referência Dorakumbura et al. (2018) e mostrado na Fig. 3 deste texto. Contudo, o espectro de FTIR aqui apresentado se mostra mais definido e rico em detalhes do que a referência citada.

O espectro de FTIR da impressão digital é dominado por bandas características dos lipídeos. As bandas mais evidentes são encontradas nas regiões 2800 – 3100 cm^{-1} e 1600 – 1800 cm^{-1} e em torno de 1450 e 1165 cm^{-1} . As bandas de maiores energias podem ser atribuídas aos modos vibracionais de estiramento das ligações CH_2/CH_3 provenientes das cadeias dos hidrocarbonetos dos lipídios. Os picos em 2854 e 2924 cm^{-1} estão associados aos modos de estiramento simétrico do metileno ($\nu_s(CH_2)$) e ao modo de estiramento simétrico ($\nu_s(CH_3)$) do grupo metil da cadeia de hidrocarboneto, respectivamente. As bandas em 1744 e 1710 cm^{-1} estão associadas a vibrações de estiramento do grupo éster carbonila $\nu(C = O)$. Por fim, as bandas em torno 1450 e 1165 cm^{-1} estão associadas aos modos de deformação das ligações CH_2/CH_3 e dos modos de estiramento ligações $C - C$, respectivamente (Dorakumbura et al., 2018).

As Fig. 8 e 9 mostram os espectros Raman e FTIR dos fármacos Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol na forma de pó, respectivamente.

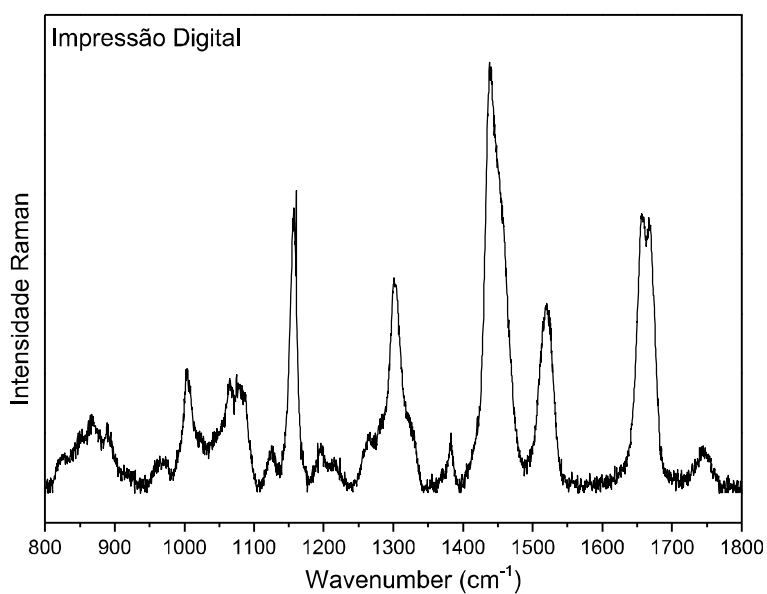


Fig. 5. Espectro Raman da impressão digital.

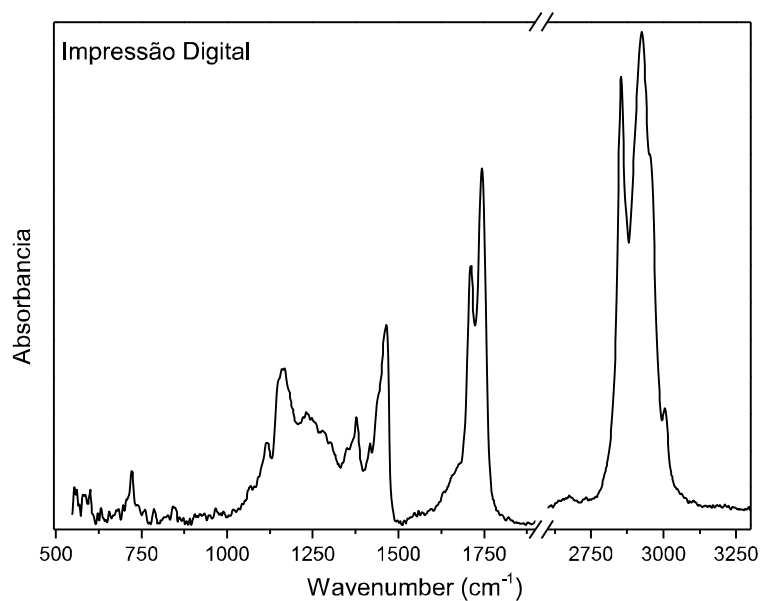


Fig. 6. Espectro FTIR da impressão digital.

Os espectros vibracionais dos fármacos aqui estudados, de modo geral, são caracterizados por bandas em torno de 1750 cm⁻¹, atribuído a vibrações do grupo éster ($C = O$), vibrações de estiramento carbono-carbono ($C = C$) do anel benzeno, na região de 1550 e 1650 cm⁻¹ e vibracionais associados a deformação do CH₂/CH₃ em torno de 1450 cm⁻¹. Vibracionais



de estiramento ligação ($C - O$) são encontrados na região de $1000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$. As regiões de mais baixa e mais alta frequência são dominadas por vibrações de deformação fora do plano e de estiramento das ligações CH_2 , respectivamente. (Shashkov et al., 2012; Muthuselvi et al., 2016; Chanda et al., 2015; Trivedi et al., 2015).

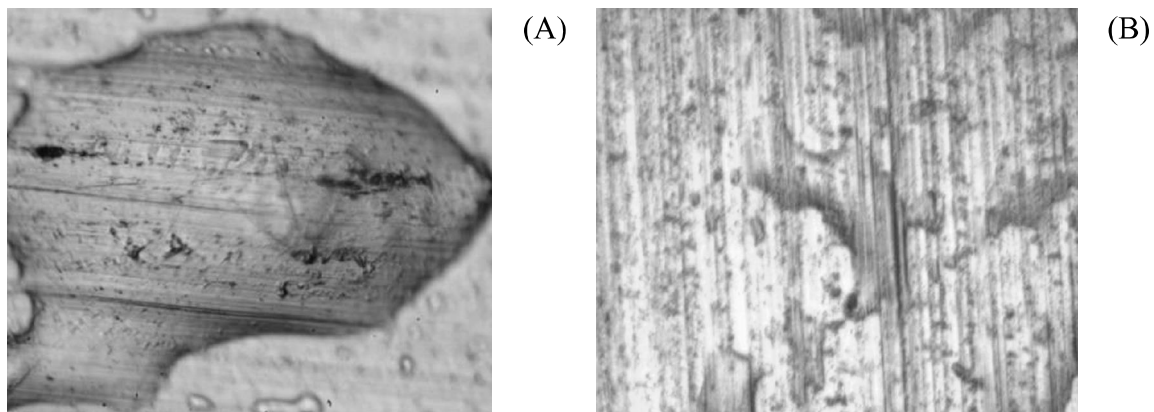


Fig. 7. Regiões para aquisição dos espectros Raman, em (A), e FTIR, em (B). Enquanto o espectrômetro Raman possui uma lente objetiva de 50X, o FTIR possui uma lente objetiva de 10X.

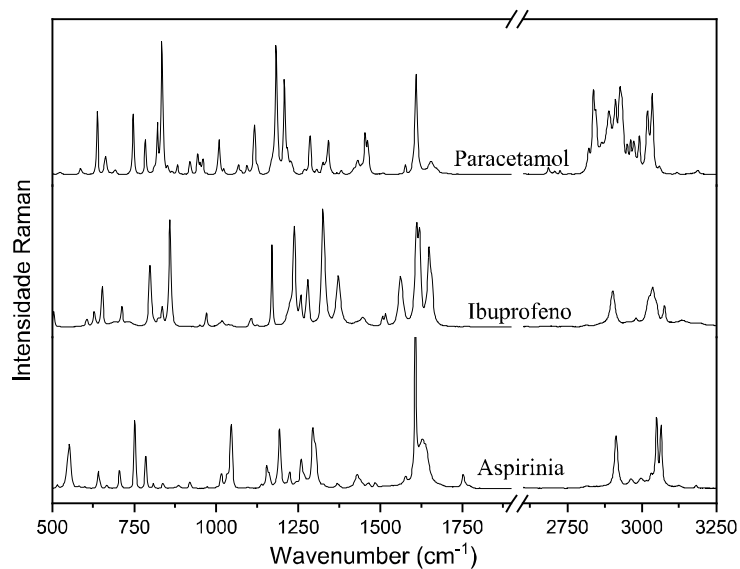


Fig. 8. Espectros Raman dos fármacos Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol na forma de pó.

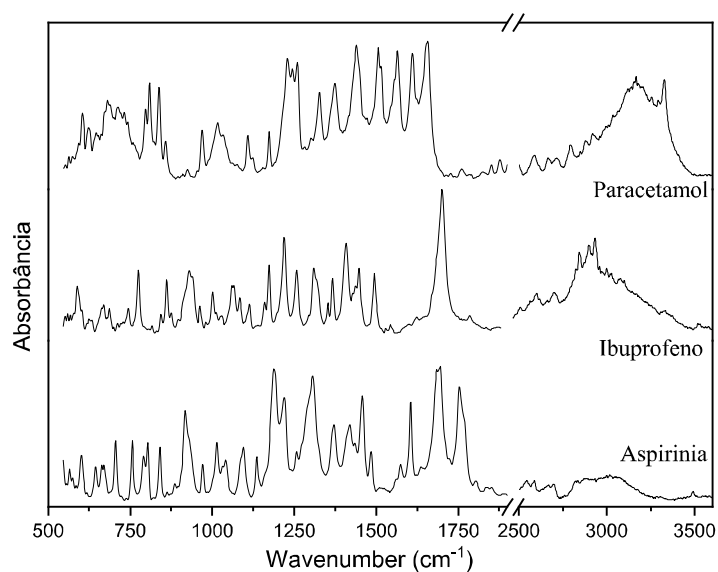


Fig. 9. Espectros FTIR dos fármacos Aspirina, Ibuprofeno e Paracetamol na forma de pó.

5.2. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos na forma de pó

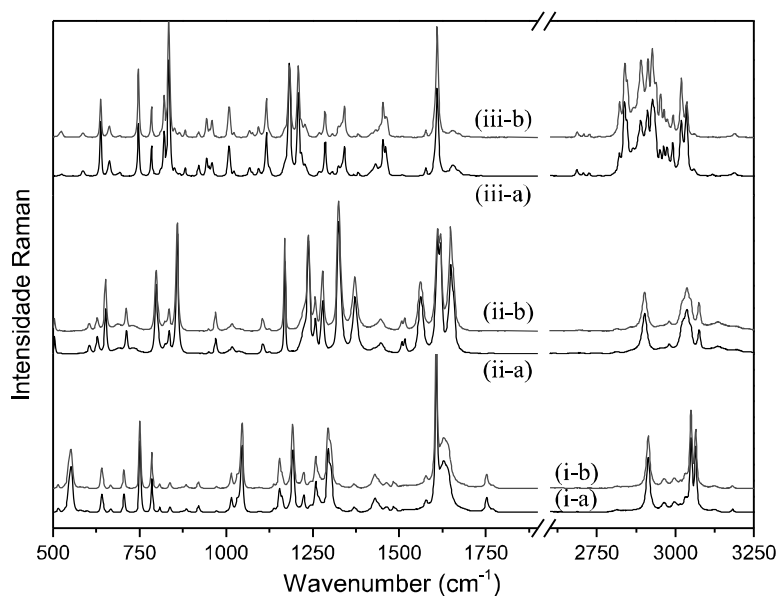


Fig. 10. Comparação dos espectros Raman de: aspirina pura (i-a), impressão contaminada com aspirina (i-b); ibuprofeno puro (ii-a), impressão contaminada com ibuprofeno (ii-b); paracetamol puro (iii-a) e impressão contaminada com paracetamol (iii-b).

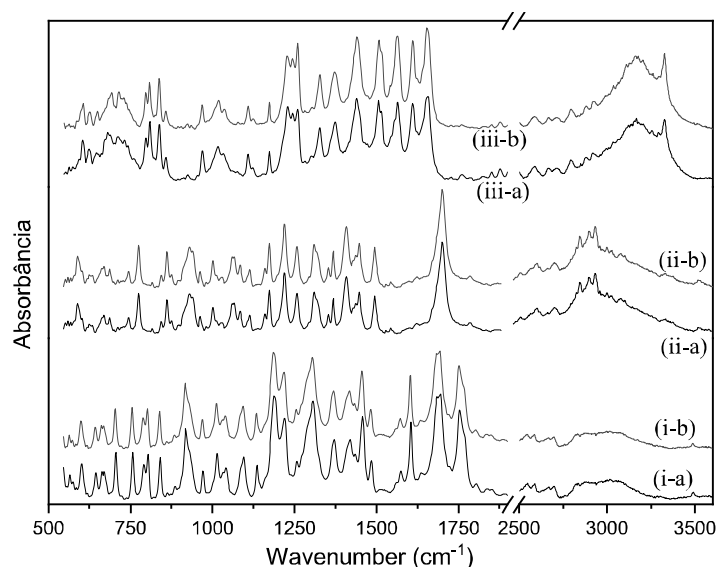


Fig. 11. Comparação dos espectros FTIR de: aspirina pura (i–a), impressão contaminada com aspirina (i–b); ibuprofeno puro (ii–a), impressão contaminada com ibuprofeno (ii–b); paracetamol puro (iii–a) e impressão contaminada com paracetamol (iii–b).

Os espectros Raman e FTIR, obtidos a partir das impressões digitais contaminadas com os diferentes fármacos na forma de pó (linhas vermelhas) são apresentados nas Figs. 10 e 11, respectivamente. Para comparação, os espectros dos fármacos puros (linhas pretas) também são mostrados nas figuras. É fácil perceber que tanto os espectros Raman quanto os espectros de FTIR das impressões digitais contaminadas são similares aos espectros dos fármacos puros. Este resultado evidencia a eficácia destas técnicas tanto na detecção quanto na identificação das drogas na sua forma de pó, presentes nas impressões digitais.

5.3. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos solubilizados em água.

A Fig. 12 e 13 mostram os espectros Raman e de FTIR obtidos a partir das impressões digitais livre de contaminação (linha preta) e contaminada (linha vermelha) com o fármaco ibuprofeno solubilizado em água em concentração de 0,032 mol/L.

Pode-se perceber que tanto o espectro Raman da impressão digital livre de contaminação quanto o espectro da impressão digital contaminada com ibuprofeno apresentam as mesmas características. O mesmo resultado foi observado para os fármacos aspirina e paracetamol.



Portanto, com a metodologia descrita na seção 3, a técnica de espectroscopia Raman não foi capaz de detectar o fármaco diluído em água presente na impressão digital. Novas metodologias para a detecção e identificação do contaminante nas impressões digitais devem ser testadas.

Por outro lado, os espectros de FTIR obtidos a partir das mesmas impressões digitais da Fig. 12, são mostradas na Fig. 13. Note que o espectro de FTIR apresentam significativas mudanças em comparação ao espectro da impressão digital livre de contaminação. Contudo, observe que o espectro resultante não apresenta as características do ibuprofeno na forma de pó. Resultado semelhante foi obtido para os demais fármacos, como pode ser visto na Fig. 14.

A Fig. 14 mostra uma comparação entre os espectros de FTIR de impressões digitais livre de contaminação (a) e contaminadas com aspirina (b), ibuprofeno (c) e paracetamol (d). Embora, os espectros das impressões digitais contaminadas com os diferentes fármacos sejam diferentes entre si, eles apresentam características similares. A semelhança espectral pode estar relacionada ao processo de solubilização das drogas tanto na água quanto nos ácidos graxos (lipídios) que compõe as impressões digitais. Além do mais, embora quimicamente diferentes, as drogas aqui estudadas apresentam semelhanças estruturais, coma a presença de um anel benzeno e de grupos ésteres.

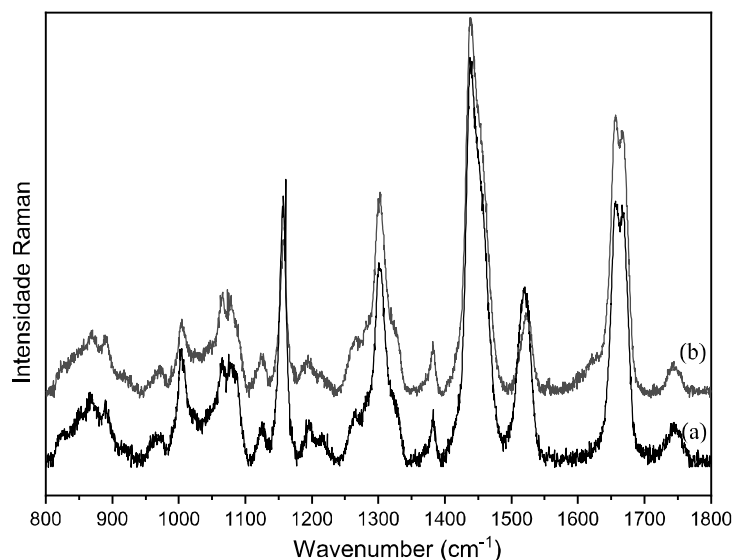




Fig. 12. Espectros Raman da digital livre de contaminação (a) e contaminada com ibuprofeno (b).

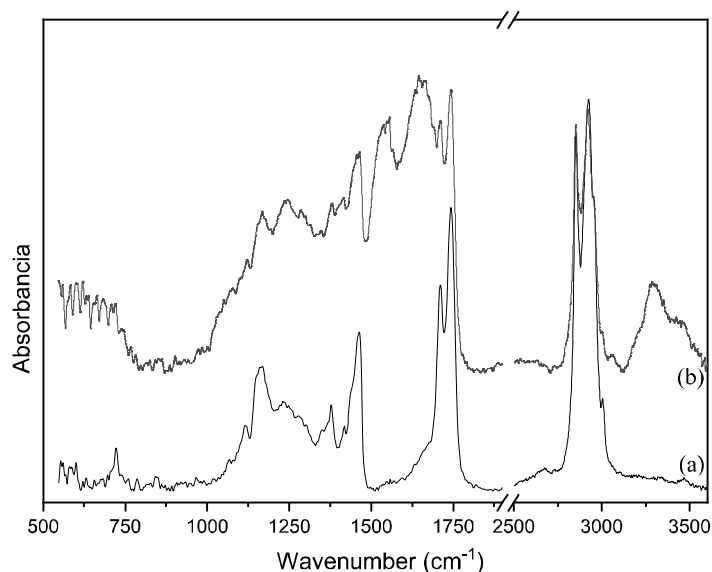


Fig. 13. Espectros FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e contaminada com ibuprofeno (b).

Assim, afim de investigar o papel do solvente nas características espectrais dos fármacos utilizados, espectros de FTIR dos diferentes fármacos, solubilizados em diferentes solventes foram obtidos. Para isso, os fármacos foram solubilizados em água e em óleo de soja, em concentrações da ordem de 1×10^{-3} mol/L. Após solubilização os compostos obtidos foram depositados sobre lâminas de vidro recoberta com alumínio e analisados por FTIR. Vale apenas enfatizar que após a deposição das amostras, foi aguardado um intervalo de 2 hs para a execução das medidas. Este procedimento foi realizado de modo a permitir a eliminação do excesso de água nas amostras.

Uma comparação entre os espectros de FTIR da impressão digital livre de contaminação (linha preta) e do óleo de soja (linha vermelha) é mostrada na Fig. 15. Note que os espectros apresentam grandes semelhanças, diferindo apenas na região de $1550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. As fracas bandas em torno de 1550 e 1650 cm^{-1} são características dos modos vibracionais $\delta(C - N - H) + \nu(C - N)$ e $\nu(C = O)$ advindos das amida-II e amida-I, respectivamente, próprias das proteínas (Lumakso et al., 2015; Dorakumbura et al., 2018). Comprovando assim, a predominância do sinal dos lipídios no espectro de FTIR da impressão digital.

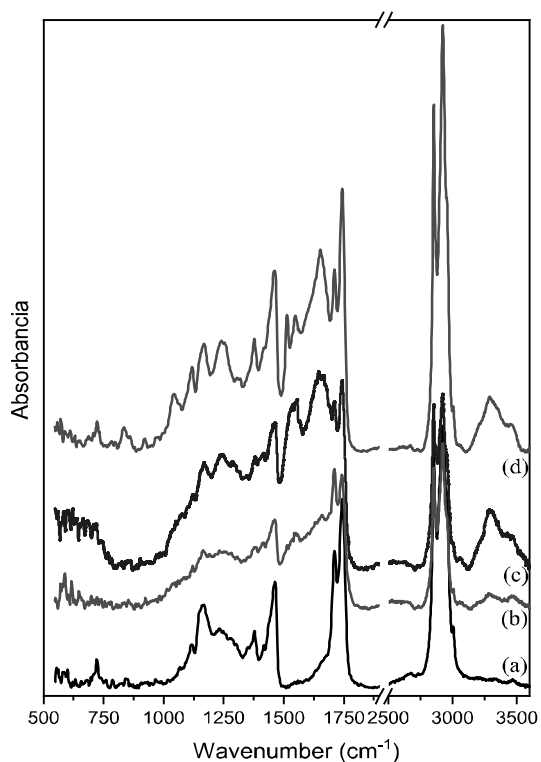


Fig. 14. Espectros FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e contaminada com aspirina (a), ibuprofeno (b) e paracetamol (c).

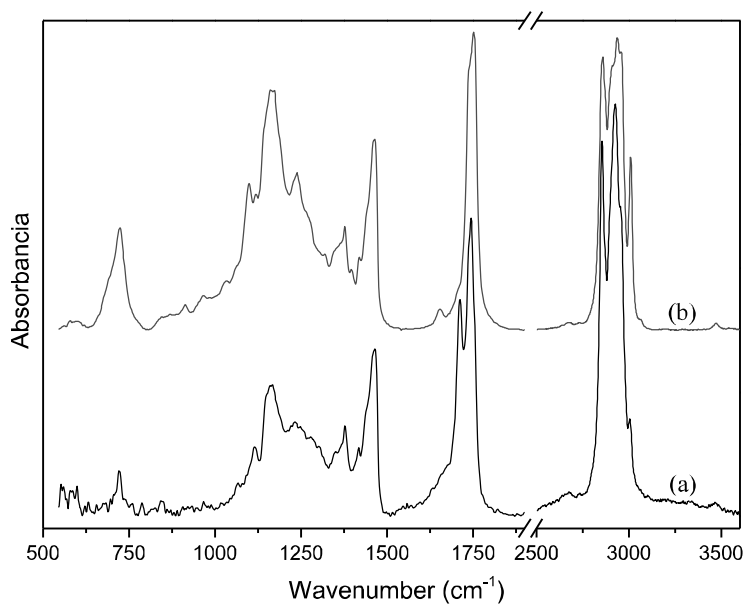


Fig. 15. Espectros de FTIR da impressão digital livre de contaminação (a) e do óleo de soja (b).

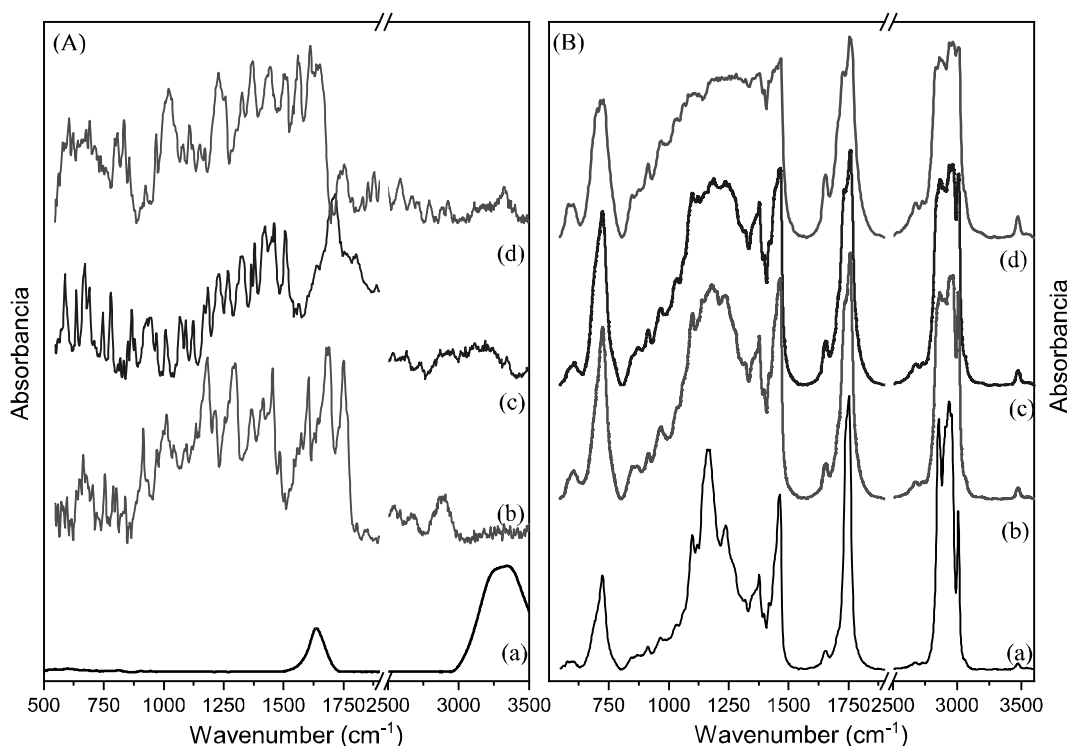


Fig. 16. Espectros de FTIR da aspirina (b), ibuprofeno (c) e paracetamol (d) solubilizados em água (A) e óleo de soja (B). Os espectros da água pura (A – (a)) e do óleo de soja (B – (b)) também são mostrados.

Os espectros de FTIR dos fármacos solubilizados em água e óleo de soja são apresentados nas Figs. 16 (A) e (B). Para comparação os espectros da água e do óleo de soja puros também são mostrados. Note que os espectros dos fármacos solubilizados em água apresentam as mesmas características dos espectros de FTIR na forma de pó, como pode ser constatado na Fig. 9, o que não ocorreu com os espectros dos fármacos solubilizados em óleo de soja. Note, contudo, que os espectros de FTIR dos fármacos solubilizados em óleo de soja (Fig. 16 (B)) não sejam exatamente iguais aos das impressões digitais contaminados com mesmos fármacos, eles apresentam características bem semelhantes, como pode ser observado na Fig. 14.

5.4. Espectros vibracionais da impressão digital contaminada com diferentes fármacos solubilizados em diferentes concentrações

A Fig. 17 mostra os espectros de FTIR de impressões digitais contaminadas com concentrações de ibuprofeno variando de variando de 4 – 32000 $\mu\text{mol/L}$. Note que, assim como



observado nos resultados da seção 5.3, os espectros de FTIR das impressões digitais contaminadas apresentam características similares entre eles e aparentemente independe de sua concentração. Resultados semelhantes foram obtidos para os fármacos aspirina e paracetamol.

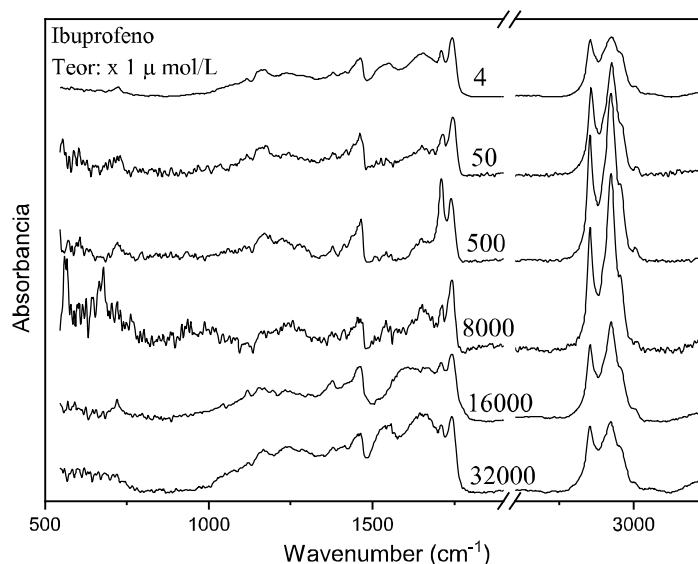


Fig. 17. Espectros de FTIR das impressões digitais contaminadas com Ibuprofeno (B) em concentrações variando de 4 – 32000 $\mu\text{mol/L}$.

A independência da concentração pode ser explicada levando-se em conta a baixa solubilidade dos fármacos em água (Brasil, 2019), o que leva a formação de agregados mesmo em baixas concentrações (ver Fig. 18). Desta forma, desde que seja possível encontrar um agregado do fármaco na impressão digital contaminada será possível obter um espectro de FTIR semelhante ao da Fig. 17. Ou seja, a limitação na detecção da técnica de FTIR reside na dificuldade de se encontrar agregados na imagem da impressão digital contaminada. Por outro lado, substâncias que são completamente solúveis, de modo a não formarem agregados, mesmo estando presentes na impressão digital poderão ser indetectáveis por FTIR nas condições acima descritas.

É surpreendente, contudo, que no caso da espectroscopia Raman, mesmo tendo os agregados sido encontrados, não foi possível obter o espectro Raman do mesmo.

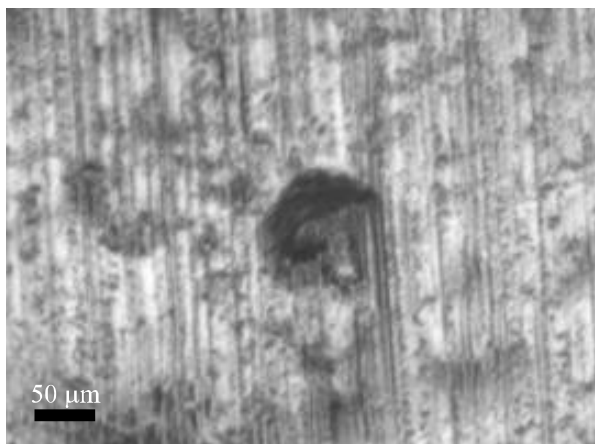


Fig. 18. Imagem de um agregado de ibuprofenos obtido no microscópio de FTIR.



6. Conclusão

Impressões digitais contêm muitas informações que podem fornecer elementos adicionais sobre o doador da impressão, o que por sua vez, pode ser especialmente útil na determinação da identidade do doador, da sua presença na cena de crime ou fornecendo evidências ligando este doador com a cena de crime.

Neste estudo as espectroscopias Raman e de FTIR foram usadas para detectar a presença de drogas/fármacos em impressões digitais de modo a preservar vestígios de evidências associadas às impressões. A metodologia aqui desenvolvida permite que os analistas façam uma conexão direta entre a impressão digital e as evidências colhidas na cena de crime, o que permite rastrear o doador, sem alterar a evidência.

Impressões digitais limpas e contaminadas com drogas lícitas foram depositadas em substrato recoberto por alumínio e analisadas por meio de seus espectros vibracionais. A metodologia aqui desenvolvida permite uma análise rápida e não destrutiva de traços de substâncias químicas presentes em impressões digitais. Os sistemas modelos estudados foram partículas de fármaco lícitos como a aspirina, paracetamol e ibuprofeno na forma pó e solubilizados em água em concentrações variando de 4 – 32000 $\mu\text{mol/L}$.

Os espectros vibracionais obtidos demonstraram a capacidade das espectroscopias Raman e de FTIR em detectar e identificar diferentes contaminantes na forma de pó presentes nas impressões digitais. Adicionalmente, foi comprovado que a espectroscopia de FTIR permite a detecção de contaminantes presentes em impressões digitais em concentrações tão baixas quanto 10^{-6} mol/L.

Assim, este estudo mostrou o uso das espectroscopias Raman e FTIR não só permite a detecção de contaminantes presentes em impressões digitais, mas em alguns casos, a identificação dos mesmos.



7. Referência Bibliográfica

ALLWOOD, Julia S.; FIERER, Noah; DUNN, Robert R. The future of environmental DNA in Forensic Science. *Applied and environmental microbiology*, v. 86, n. 2, 2020.

ANDERSSON, Per Ola et al. Towards finger - mark dating: a raman spectroscopy proof-of-concept study. *Chemistry Open*, 6(6):706, 2017.

BECUE, Andy; ELDRIDGE, Heidi; and CHAMPOD, Christophe. Interpol review of fingerprints and other body impressions 2016–2019. *Forensic Science International: Synergy*, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. RDC nº 298, de 12 de agosto de 2019. *Farmacopeia Brasileira, 6ª edição – Volume 2: Insumos farmacêuticos e especialidades*.

CERQUEIRA, Daniel Ricardo de Castro Coordenador et al. *Atlas da violência 2020*.

CHANDA, Abhijit et al. Evaluation and Isolation of Novel Binding Agent *Alstonia Scholaris* in the Formulation of Tablet. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 4, p. 1247-1258, 2015.

CONNATSER, R Maggie et al. Toward surface-enhanced raman imaging of latent fingerprints. *Journal of forensic sciences*, 55(6):1462–1470, 2010.

DORAKUMBURA, Buddhika N. et al. Revealing the spatial distribution of chemical species within latent fingerprints using vibrational spectroscopy. *Analyst*, v. 143, n. 17, p. 4027-4039, 2018.

DOTY, Kyle C; and LEDNEV, Igor K. Differentiating donor age groups based on raman spectroscopy of bloodstains for forensic purposes. *ACS central science*, 4(7):862–867, 2018.

DOTY, Kyle C et al. What can Raman spectroscopy do for criminalistics? *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(1):39–50, 2016.

EDWARDS, Howell G.M.; and DAY, Joanna S. Anomalies in polycyanoacrylate formation studied by raman spectroscopy: Implications for the forensic enhancement of latent fingerprints for spectral analysis. *Vibrational Spectroscopy*, 41(2):155–159, 2006.

EDWARDS, Howell G.M.; DAY, Joanna S. et. al. The detection of drugs of abuse in fingerprints using raman spectroscopy i: latent fingerprints. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(3):563–568, 2004a.

EDWARDS, Howell G.M.; DAY, Joanna S. et. al. The detection of drugs of abuse in fingerprints using raman spectroscopy ii: cyanoacrylate-fumed fingerprints.



Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60(8-9):1725–1730, 2004b.

EURELL, Jo Ann; and FRAPPIER, Brian L. Dellmann's textbook of veterinary histology. John Wiley & Sons, 2013.

GARTNER, Leslie P. Textbook of Histology E-Book. Elsevier Health Sciences, 2020.

GRIFFEN, Julia et. al. Comprehensive quantification of tablets with multiple active pharmaceutical ingredients using transmission raman spectroscopy—a proof of concept study. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 115:277–282, 2015.

HAAN, Patrick Voss-De. Physics and fingerprints. Contemporary physics, 47(4):209–230, 2006.

HEMANTH, Jude; and BALAS, Valentina Emilia. Biologically Rationalized Computing Techniques For Image Processing Applications. Springer, 2018.

HOLDER, Eric Himpton; ROBINSON, Laurie O.; LAUB, John H. The fingerprint sourcebook. US Department. of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, 2011.

KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. Introduction to Solid state physics, volume 8. Wiley New York, 1996.

LIENDL, Lisa et al. Raman fingerprints as promising markers of cellular senescence and aging. Gero Science, 42(2):377–387, 2020.

MAIA, José Robson. Estudo da cafeína anidra sob condições extremas através de espectroscopia Raman. 2010.

MALLAH, Muhammad Ali et al. A rapid Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopic method for direct quantification of paracetamol content in solid pharmaceutical formulations. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 141, p. 64-70, 2015.

MCCREERY, Richard L. Raman spectroscopy for chemical analysis, volume 225. John Wiley & Sons, 2005.

MUTHUSELVI, C.; PANDIARAJAN, S.; KRISHNAKUMAR, R. V. Vapor Diffusion Growth and Characterization of Aspirin–Perchloric acid Complex Crystal. Elixir Vib. Spec, v. 95, p. 40673-40678, 2016.

NANDIYANTO, Asep Bayu Dani; OKTIANI, Rosi; RAGADHITA, Risti. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. Indonesian Journal of Science and Technology, v. 4, n. 1, p. 97-118, 2019.



NUGRAHANI, Ilma; MANOSA, Elsa Yeki; CHINTYA, Lidya. FTIR-derivative as a green method for simultaneous content determination of caffeine, paracetamol, and acetosal in a tablet compared to HPLC. *Vibrational Spectroscopy*, v. 104, p. 102941, 2019.

OMAR, Jone; BOIX, Ana; ULBERTH, Franz. Raman spectroscopy for quality control and detection of substandard painkillers. *Vibrational Spectroscopy*, v. 111, p. 103147, 2020.

SENNA, Claudia Muller Goldberg. Papiloscopia como método de identificação humana: uma contribuição á investigação criminal. *Inteligência de Segurança-Unisul Virtual*, 2014.

SHASHKOV, Sergey; DOROZHKIN, Pavel. AFM-Raman Characterization of Pharmaceutical Tablets. tech. rep., NT-MDT, 2012.

SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.

SONNTAG, Matthew D. (Ed.). *Raman Spectroscopy in the Undergraduate Curriculum*. American Chemical Society, 2018.

SOUZA, Marco Antonio de. Desenvolvimento de um método analítico para a detecção de metanfetamina utilizando Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS). 2018.

TRIVEDI, Mahendra et al. Fourier transform infrared and ultraviolet-visible spectroscopic characterization of biofield treated salicylic acid and sparfloracin. *Natural Products Chemistry & Research*, v. 5, n. 3, 2015.

VANDENABEELE, Peter. *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons, 2013.

ZEINSTRA, C. G. et al. Forensic face recognition as a means to determine strength of evidence: a survey. *Forensic Sci Rev*, v. 30, n. 1, p. 21-32, 2018.

LUMAKSO, Fajar Aji et al. Detection and quantification of soybean and corn oils as adulterants in avocado oil using fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy aided with multivariate calibration. *Jurnal Teknologi*, v. 77, n. 1, 2015.

PATZEK, Tad W. A first law thermodynamic analysis of biodiesel production from soybean. *Bulletin of Science, Technology & Society*, v. 29, n. 3, p. 194-204, 2009