



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

RAFAEL DOS SANTOS MAGALHÃES

ESPECTROSCOPIAS ÓPTICAS APLICADAS À ANÁLISE FORENSE:
CLASSIFICAÇÃO DE GÊNERO HUMANO A PARTIR DE IMPRESSÕES DIGITAIS

NOVEMBRO DE 2023

ESPECTROSCOPIAS ÓPTICAS APLICADAS À ANÁLISE FORENSE:
CLASSIFICAÇÃO DE GÊNERO HUMANO A PARTIR DE IMPRESSÕES DIGITAIS

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

Novembro de 2023



SUMÁRIO

Lista de Figuras	Error! Bookmark not defined.
1 Resumo	4
2 Introdução	6
3 Objetivo	Error! Bookmark not defined.
4 Metodologia	16
5 Resultados e Discussão	19
6 Conclusão	25
7 Referências	25



Resumo

Impressões digitais encontradas em cenas de crime são de suma importância na resolução dos delitos cometidos. Contudo, nem sempre os padrões característicos de cristas e sulcos presentes nas impressões digitais são suficientes para a identificação do doador, pois muitas vezes essas marcas podem estar incompletas, borradas ou de difícil observação. Por conter componentes químicos característicos do indivíduo que depositou a impressão digital, uma análise de sua composição química pode fornecer importantes evidências do autor do delito. Nesse contexto, a presente proposta tem como objetivo geral contribuir no desenvolvimento e aprimoramento de metodologias para a utilização da espectroscopia Raman na avaliação das impressões papilares latentes. Mais especificamente, pretende-se utilizar a espectroscopia Raman na análise dos componentes químicos presentes nas impressões digitais de indivíduos dos sexos masculino e feminino de modo a permitir a sua diferenciação. Os resultados mostraram uma correta discriminação da ordem de 90%.



Abstract

Fingerprints found at crime scenes are of paramount importance in solving committed offenses. However, the characteristic patterns of ridges and furrows are not always sufficient for donor identification, as these marks can often be incomplete, blurred or difficult to observe. Because they contain characteristic chemical components of the individual who deposited the fingerprint, an analysis of its chemical composition can provide important evidence of the perpetrator of the crime. The present proposal aims to contribute to the general development and improvement of methodologies for the use of Raman spectroscopy in evaluating latent fingerprint impressions. More specifically, the intention is to employ Raman spectroscopy in the analysis of the chemical components present in the fingerprints of individuals of both male and female sexes to allow their differentiation. The results showed a correct discrimination rate of approximately 90%.



1 Introdução

De acordo com o Atlas da Violência do Brasil de 2021 e dados do Sistema de Informação sobre Mortalidade do Ministério da Saúde (SIM/MS), no ano de 2019 foram registrados 45.503 homicídios, o que corresponde a uma taxa de 21,7 mortes por 100 mil habitantes. Na Figura 1, é mostrada a evolução entre a taxa de homicídios e a taxa de mortes violentas por causa indeterminada (MVCI) no intervalo de 2014 até 2019. Observa-se que, a partir de 2018, há uma inversão nas taxas de homicídios e de MVCI, indicando uma alta de casos de homicídios não solucionados. Em uma pesquisa do mesmo ano realizada pelo Instituto Sou da Paz, verificou-se que apenas 37% desses casos tiveram esclarecimento sobre o ocorrido. Nesse contexto, o desenvolvimento da Ciência Forense é de fundamental importância para a investigação de cenas de crime.

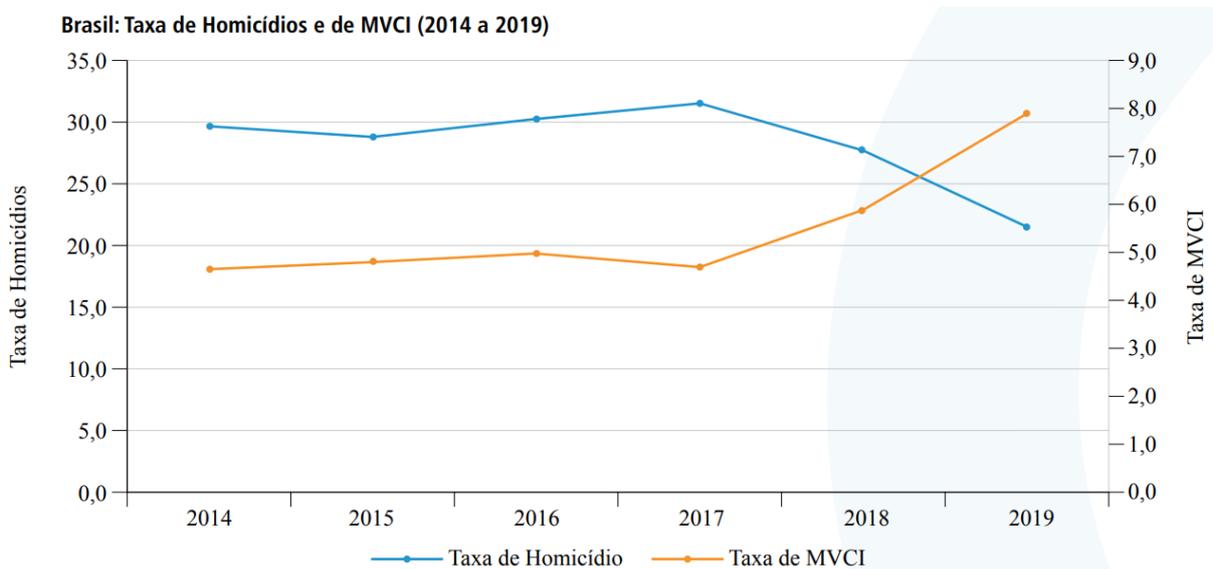


Figura 1 - Taxa de homicídios no Brasil e de Mortes Violentas por Causa Indeterminada (MVCI) nos anos 2014 a 2019. Figura retirada do Atlas da Violência de 2021



Existem diferentes formas para a identificação de indivíduos, como, por exemplo, a testemunha ocular e a análise de DNA [1]. A exemplo, há estudos em que se realizou a discriminação dos sexos pela Reação em Cadeia da Polimerase (PCR) dos cromossomos X e Y em amostras mistas de sangue, as quais foram usadas para fazer a amplificação de regiões do DNA características de cada sexo [2]. Houve uma competição entre os DNAs no momento da PCR, assim, um dos componentes se amplificava mais que o outro, a depender da situação, inibindo a amplificação do outro. Como resultado, foram observados padrões que tornaram possível a separação entre os sexos dos indivíduos que compõem a amostra de sangue. Outro estudo foi realizado utilizando a mesma técnica de PCR, porém trocando amostras de sangue por polpas dentárias, tecidos do interior do dente responsáveis por sua nutrição [3]. Como resultado, em todos os casos foi possível realizar a distinção dos sexos com base no DNA presente na polpa dentária.

Contudo, mesmo havendo diferentes formas de se analisar evidências em cenas de crime, a análise de impressões digitais é a mais importante no ramo, visto que é extremamente comum encontrá-las nesses locais. As digitais são formadas por rugosidades da pele da ponta dos dedos. Tais rugosidades formam padrões únicos, que definem uma “assinatura” para cada pessoa. As impressões digitais, por sua vez, são marcas com formato único depositadas sobre uma superfície, o que pode se dar de quatro formas distintas, levando à sua classificação em: exemplares, latentes, patentes e plásticas.

Impressões exemplares são aquelas deliberadamente coletadas do indivíduo, seja para fins de inscrição cadastral ou na prisão por suspeita de crime (ver Figura 2). As impressões digitais patentes são aleatórias e visíveis a olho nu e, em geral, são causadas a partir da transferência de material estranho ao dedo para uma superfície como, por exemplo, a deposição de pó acumulado nos dedos. As plásticas são aquelas deixadas em superfícies macias, que tomam a forma das rugosidades da digital, como tinta fresca, argila ou cola. Já as latentes são invisíveis a olho nu, tendo origem desconhecida. Sua criação é dada após a deposição de substâncias compostas pelas secreções naturais das glândulas da derme, principalmente as sudoríparas

écrinas e as sebáceas [4]. Por conta de sua unicidade, as impressões digitais e seus fragmentos podem ser coletados e usados para que seja feita uma comparação em prontuários de identificação civil e assim elucidar o autor da deposição. Essa técnica tem sido a mais utilizada desde o século passado, demonstrando assim sua eficiência [5].



Figura 2 - Esquema de uma impressão digital genérica, após deixar sua marca em um substrato.

Na derme, são encontradas as glândulas sudoríparas e sebáceas (secretoras), que interagem com a epiderme por meio dos poros (ver Figura 3). As glândulas sudoríparas são responsáveis pela produção do suor e estão presentes em toda superfície do corpo dos mamíferos, incluindo as pontas dos dedos [6].

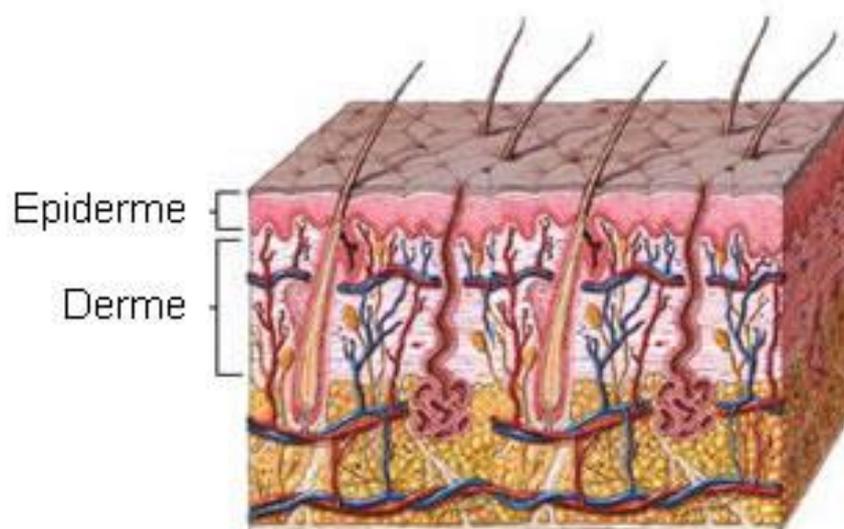




Figura 3 - Ilustração das camadas da pele, separadas em derme e epiderme.

As glândulas sudoríparas podem ser divididas em écrinas e apócrinas, sendo as últimas localizadas normalmente nas axilas, couro cabeludo, região genital e ao redor das auréolas mamárias. Já as écrinas são responsáveis pela abertura dos poros da pele e estão presentes por todo o corpo, principalmente nas solas dos pés e palmas das mãos e, portanto, têm um papel importante na composição da impressão digital. Suas secreções são compostas por aproximadamente 99% de água, mas diversos outros compostos orgânicos e inorgânicos foram encontrados, como proteínas, lipídeos, amônia e sódio [7,8].

As glândulas sebáceas são amplamente distribuídas pelo corpo, exceto nas mãos e nos pés. Elas têm a função de secretar sebo, uma substância oleosa que desempenha um papel importante na formação das marcas digitais. Devido à ausência de glândulas sebáceas nas mãos e nos pés, a transferência de sebo para as pontas dos dedos ocorre apenas quando há contato com outras partes do corpo, como quando as mãos são passadas pelo rosto ou cabelos. O sebo é composto por diversos componentes como triglicerídeos, esqualeno, ésteres lipídicos, colesterol e ácidos graxos livres. Dentre esses componentes, os ácidos graxos livres são os mais abundantes nos resíduos encontrados nas marcas de dedos [8]. Em função da diversidade de substâncias que podem ser encontradas na impressão digital, uma análise mais detalhada de sua composição química pode gerar informações como a presença de substâncias ilícitas e/ou perigosas. Além disso, é extremamente comum que as pessoas toquem no próprio corpo ou em objetos presentes no ambiente como maçanetas, copos ou em algum tipo de alimento. Tudo isso pode deixar resquícios nas digitais e pode ser usado para uma melhor caracterização, não só do indivíduo que cometeu o crime, mas também do contexto em que foi cometido. Dessa forma, uma análise detalhada da composição química da impressão digital, determinada com o auxílio de métodos químicos ou físicos, pode ajudar a criar ou desvendar o perfil do doador, resultando em informações que possam levar ao verdadeiro culpado [9].



Desde o final dos anos 90, pesquisadores forenses têm se dedicado ao desenvolvimento de metodologias para explorar os componentes químicos presentes nas impressões digitais, com o objetivo de encontrar informações como o tempo transcorrido após a deposição da impressão digital, o sexo do indivíduo que a depositou ou se o mesmo usou substâncias ilícitas [10]. Para realizar as análises químicas, algumas técnicas são empregadas, tais como a espectroscopia de absorção de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman surgiu com Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928 [11] e se popularizou com o decorrer do tempo até se tornar uma ferramenta extremamente difundida e utilizada na ciência analítica, por sua capacidade de fornecer informações sobre a composição química e estrutural dos materiais. Com essa técnica, é possível determinar e quantificar as substâncias presentes em uma amostra, por meio de seus padrões espectrais característicos [12].

Essa técnica consiste na incidência de um feixe de radiação eletromagnética monocromático (luz de uma única cor) sobre a matéria. De maneira clássica, o campo elétrico dessa radiação altera a configuração eletrônica da matéria gerando um momento de dipolo \vec{P} , que, para baixas energias, pode ser expresso por

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

onde $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ e o $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade, que depende das coordenadas e das frequências vibracionais dos núcleos. Assim, pode-se reescrever $\vec{\alpha}$ em função das coordenadas normais de vibração Q :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_o + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_o Q + \dots$$

Sendo Q uma vibração de frequência ω_v , tem-se

$$Q = Q_o \cos(\omega_i t)$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_o + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_o Q_o \cos(\omega_i t)$$

Assim, tem-se que, para o dipolo induzido, a expressão fica



$$P = \vec{\alpha}_o E_o \cos(\omega_o t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_o Q_o E_o \cos(\omega_o t) \cos(\omega_i t)$$

$$P = \vec{\alpha}_o E_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_o Q_o E_o \{ \cos[(\omega_o - \omega_i)t] + \cos[(\omega_o + \omega_i)t] \} \quad (1)$$

Onde o primeiro termo à direita da equação (1) se refere ao espalhamento Rayleigh (Espalhamento elástico), ou seja, um dipolo oscilante de frequência ω_o igual à frequência da onda incidente. Já o segundo e terceiro termos são referentes aos espalhamentos inelásticos Raman Stokes ($\omega_o - \omega_i$) e Raman anti-Stokes ($\omega_o + \omega_i$), respectivamente. Os espalhamentos inelásticos se caracterizam pela diferença nas frequências de oscilação, podendo ser maior ($\omega_o + \omega_i$) ou menor ($\omega_o - \omega_i$) que a frequência da onda incidente sobre a amostra.

Em termos quânticos, pode-se dizer que a transição entre os níveis energéticos das vibrações de uma substância pode se dar de três formas. No primeiro caso, tem-se uma transição de um estado vibracional fundamental m para um estado virtual de energia mais elevada, de tal forma que, por ser instável, tende a liberar energia e voltar ao estado inicial, sendo esse o espalhamento elástico ou Rayleigh. Em um segundo caso, ocorre igualmente a transição do estado fundamental m para um estado virtual de maior energia. Entretanto, ao liberá-la, ele volta para um estado n de maior energia que seu estado inicial m , mostrando que a energia emitida por essa transição é inferior à cedida inicialmente, caracterizando o espalhamento Raman do tipo Stokes. Por fim, tem-se o espalhamento anti-Stokes, em que a transição ocorre de um estado n para um virtual de maior energia e, ao liberá-la, decai para um estado m , assim liberando mais energia que a cedida inicialmente (Ver Figura 4) [13].

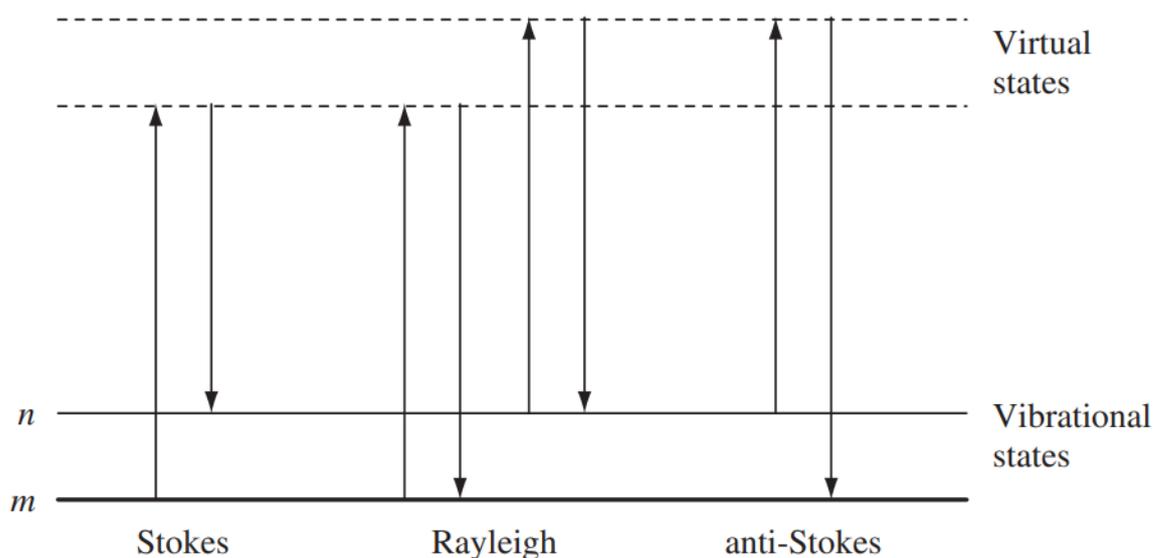


Figura 4 - Esquema do processo vibracional Raman. Figura retirada da referência [13].

Por fornecer informações sobre as energias vibracionais de moléculas e materiais sólidos, líquidos e gasosos, a espectroscopia Raman tem se mostrado uma ferramenta poderosa na identificação e quantificação de espécies químicas presentes em uma impressão digital, tendo em vista que o conjunto dos modos vibracionais dessas substâncias está univocamente relacionado à sua identidade química.

Nesse sentido, vários trabalhos empregando a espectroscopia Raman no estudo de impressões digitais têm sido publicados ao longo dos últimos anos. Com essa técnica, é possível detectar, nas impressões digitais, a presença de substâncias endógenas, tais como lipídeos, proteínas e carotenoides (ver Figura 5) [4, 14], bem como de substâncias exógenas, como drogas lícitas [15] e ilícitas [16, 17] (Ver Figura 6). Em complemento, a espectroscopia Raman também foi utilizada na detecção de explosivos (Ver Figura 7).

Em outras abordagens, essa técnica foi utilizada para estudar a cinética de degradação dos componentes químicos presentes nas impressões digitais após sua deposição, fornecendo assim, uma nova metodologia para determinar a idade da impressão digital (ver Figura 8).

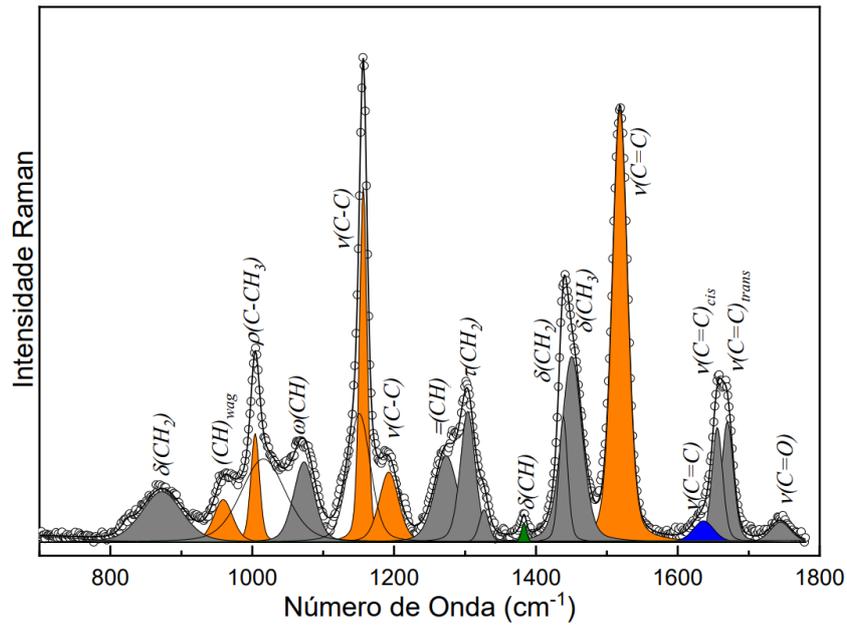


Figura 5 - Espectro Raman característico do sebo encontrado em uma impressão digital. Figura adaptada da referência [4].

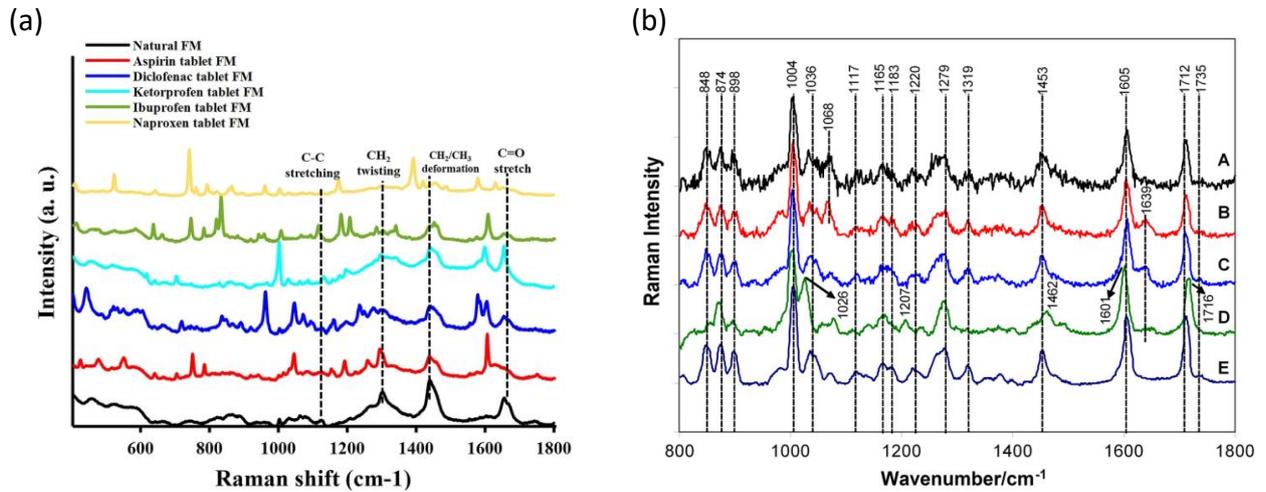


Figura 6. Espectros Raman de impressões digitais contaminadas com drogas medicamentosas (a) e drogas de abuso (b). Figuras adaptadas das referências [18] e [19], respectivamente.

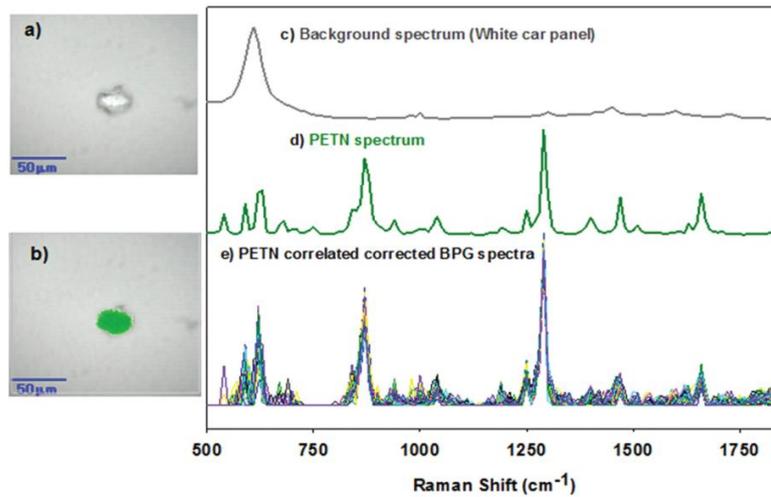


Figura 7 - Espectros Raman de impressão digital contaminada com explosivos. Figura adaptada da referência [20].

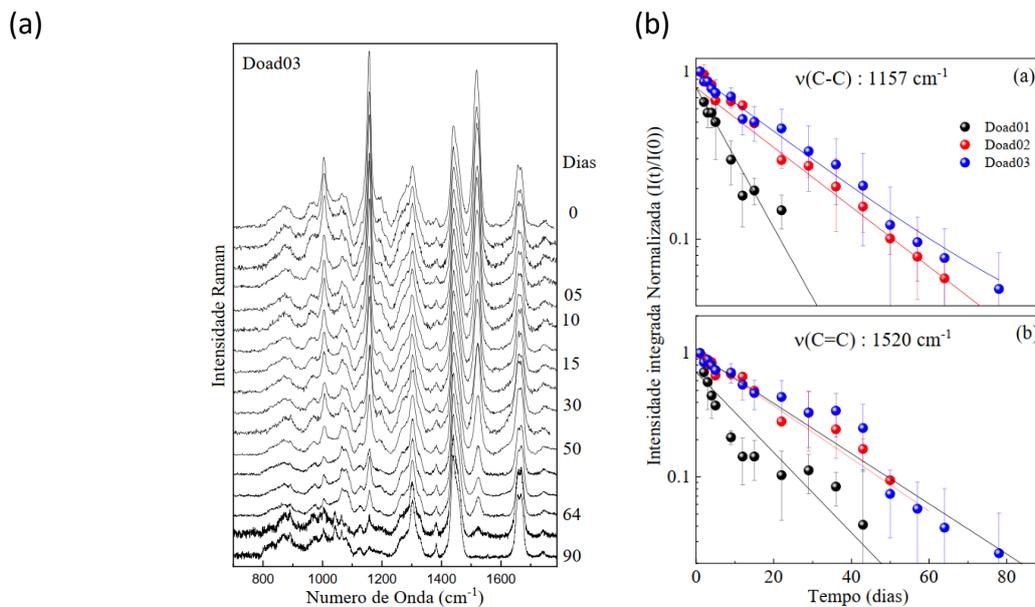


Figura 8. Espectros Raman de impressões digitais obtidos ao longo de 90 dias de deposição. Evolução da intensidade Raman ao longo do tempo de deposição dos picos associados aos carotenoides presentes em impressões. Figuras adaptadas da referência [4].

Com base na discussão acima, pode-se afirmar que a Espectroscopia Raman apresenta um grande potencial no desenvolvimento da ciência forense, uma vez que possibilita uma análise da estrutura molecular dos componentes químicos presentes na impressão digital de modo a

permitir uma grande variedade de estudos, inclusive sobre a diferenciação entre homens e mulheres.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa iniciou uma nova linha de investigação, que envolve o uso de técnicas de espectroscopias ópticas para análise de impressões digitais papilares. Como resultado dessa iniciativa, um primeiro trabalho foi recentemente publicado [21]. Nesse trabalho, empregou-se a espectroscopia Raman, auxiliada por métodos estatísticos supervisionados – “Partial Least Squares e Support Vector Machine for Discriminant Analysis (PLSDA e SVMDA, respectivamente) – na diferenciação de indivíduos dos sexos masculino e feminino. Os resultados mostraram taxas de discriminação corretas variando de aproximadamente 80 a 93% (ver Figura 9). Embora as taxas de acerto possam ser consideradas muito boas, faz-se necessária uma compreensão mais profunda acerca das características espectrais que levaram à discriminação.

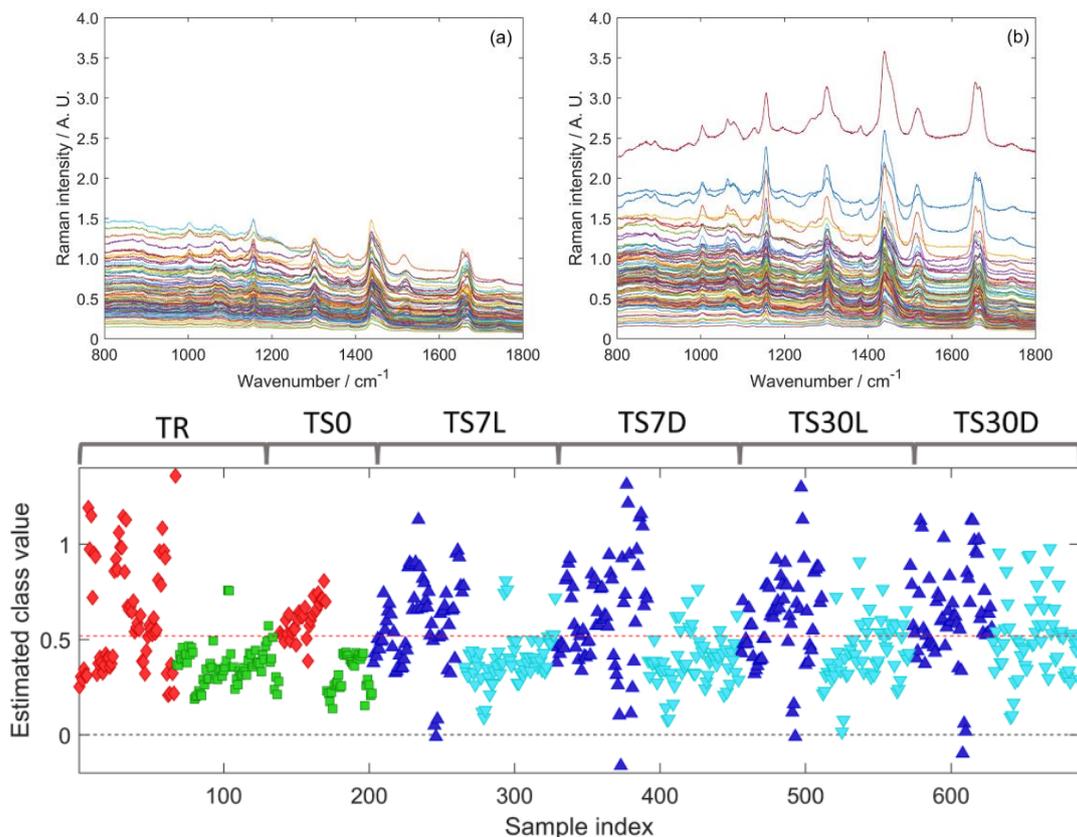


Figura 9. Espectros Raman de impressões digitais de mulheres (a) e homens (b). Em (c), valores de classe estimados para o conjunto de treinamento D0 e todos os conjuntos de teste com o modelo PLSDA desenvolvido na região de 1494 a 1768 cm^{-1} .



Os símbolos correspondem a limite de confiança de 99% (---), treino para espectros femininos (◆), treino para espectros masculinos (■), teste para espectros femininos (▲) e testes para espectros masculinos (▼). Figura adaptada da referência [21].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral contribuir para desenvolver e aprimorar metodologias para a utilização da espectroscopia Raman na avaliação das impressões digitais latentes. Esse trabalho faz parte de um projeto maior que envolve pesquisadores do Instituto de Física da UnB e agentes do Instituto Nacional de Identificação - Polícia Federal, bem como é a extensão de um projeto já em andamento de sexagem por meio da composição química das digitais.

2 Metodologia

2.1 - Amostras

Um total de 100 amostras de impressões digitais foram obtidas de 50 doadores, sendo duas impressões por doador. A fim de evitar possíveis inhomogeneidades dos componentes químicos presentes nas impressões digitais, foram adquiridos dois espectros de cada impressão digital (pontos de coletas diferentes) em cada uma das 100 impressões digitais, perfazendo um total de 200 espectros (quatro para cada doador). Dos quatro espectros obtidos para cada doador, foi gerado um único espectro médio, o qual foi analisado.

A população de doadores foi selecionada levando-se em conta a variação de sexo e idade, variando de 25 a 65 anos. Doadores foram instruídos a não usar cosméticos por 24 horas antes da coleta. Cada doador lavou as mãos com sabonete líquido neutro, o qual foi removido em abundante enxágue. Em seguida, as mãos secaram esperando-se por 10 minutos sem tocar em nada. Após esse período, cada doador passou suavemente o dedo indicador pela testa e o pressionou sobre uma lâmina de vidro revestida com papel alumínio (ver Figura 10). Os pontos de coleta foram escolhidos de modo a priorizar as bolhas mais claras e bem definidas. Os

espectros Raman foram obtidos em período máximo de 12 horas a partir da deposição nos substratos.



Figura 10 - Exemplo de substrato utilizado na coleta de impressões digitais. É possível identificar a presença de uma impressão depositado sobre a lâmina de alumínio.

2.2 – Caracterização

Os espectros Raman das impressões digitais foram obtidos por um espectrômetro LabRam HR Evolution da marca Horiba. O Espectrômetro Raman está equipado com microscópio confocal, detector CCD (Charge Coupled Device) e grade de difração de 1800 linhas/mm. As medidas foram realizadas com um laser sintonizado na linha 532 nm, potência 5 mW, focalizado na amostra por meio de uma objetiva Olympus, com ampliação de 50X (ver Figura 11)

Os espectros foram coletados na região de 800 a 1800 cm^{-1} . Para análise dos espectros, utilizou-se a ferramenta LabSpec® 5 para fazer a linha de base e a normalização dos espectros, com relação à intensidade da banda em 1450 cm^{-1} . Posteriormente, uma média aritmética dos quatro espectros obtidos de cada doador foi obtida. Para isso, foi utilizado o

software OriginPro® 9.0. Em seguida, os espectros médios foram ajustados com funções Gaussiana+Lorentziana área, utilizando o software Peakfit v4.



Figura 11 - Espectrômetro Raman utilizado para realização das medidas.

Com o objetivo de determinar se os espectros Raman das impressões digitais podem ser usados para distinguir entre doadores dos sexos femininos e masculinos, a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) foi utilizada. A PCA é uma técnica de estatística multivariada que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes (componentes). O objetivo é encontrar um meio de condensar a informação contida em várias variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas (componentes) com uma perda mínima de informação.

Uma importante etapa para a realização da análise de PCA é o pré-processamento dos dados. Como relatado anteriormente, os espectros foram normalizados segundo a intensidade da banda em 1450 cm^{-1} . Em seguida, um espectro médio de cada doador foi obtido (média de quatro espectros por doador) e comparado com as médias espectrais dos demais doadores. Posteriormente, uma matriz de covariância, construída a partir dos espectros Raman médios de

cada doador (todos os pontos do espectro), sendo 24 de doadores femininos e 26 de doadores masculinos, foi usada de modo a determinar a variância entre os diferentes gêneros.

3 Resultados e Discussão

Um espectro Raman típico de uma impressão digital é mostrado na Figura 12. O espectro mostra assinaturas características dos lipídeos (marcados na cor cinza), carotenoides (laranja), proteínas (azul), aminoácidos (vermelho) e esqualeno (verde) [4].

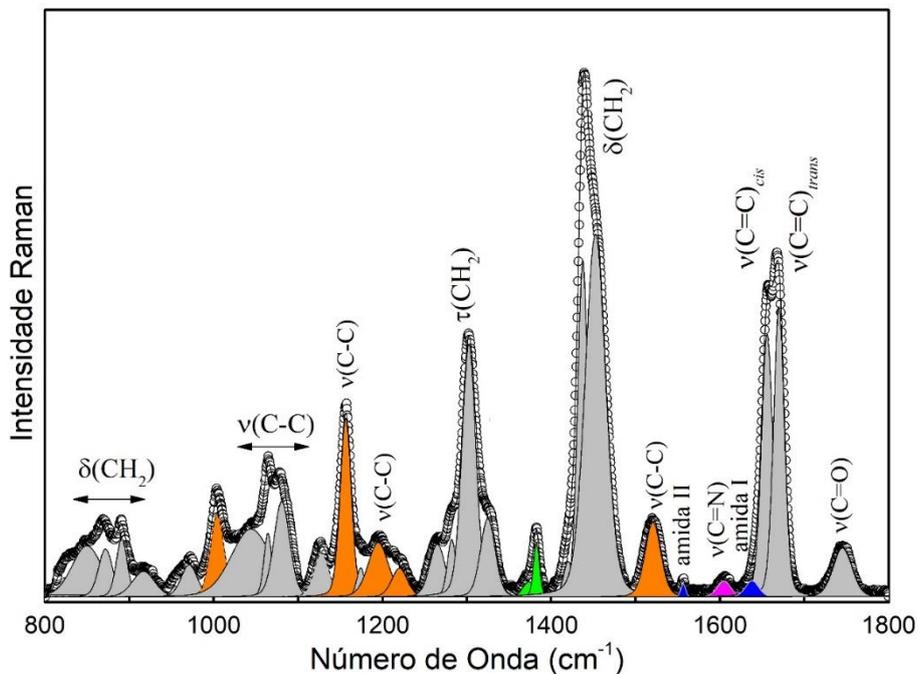


Figura 12 - Espectro Raman típico de uma impressão digital. Os modos vibracionais dos lipídeos, carotenoides, proteínas, aminoácidos e esqualeno são assinalados nas cores cinza, laranja, azul, vermelho e verde, respectivamente.

Os modos vibracionais associados aos lipídeos são encontrados em aproximadamente 870, 1050-1300, 400-1500, 1650-1700 e 1750 cm^{-1} . As vibrações dos grupos metil e metileno, tais como a deformação, torção e estiramento dos grupos CH_2 e a deformação simétrica da ligação CH_3 são encontradas em: 870, 1300, 1435 e 1450 cm^{-1} , respectivamente. A deformação no plano $=\text{CH}$, adjacente à ligação $(\text{C}=\text{C})_{\text{cis}}$ não conjugada, é encontrada em torno de 1275 cm^{-1} .

¹. Vibrações de estiramento das ligações insaturadas (C=C)_{cis} e (C=C)_{trans} são mostradas em torno de 1655 e 1670 cm⁻¹. Em complemento, as vibrações de estiramento das ligações (C=O), dos grupos éster carbonila estão em aproximadamente 1740 cm⁻¹. Os modos vibracionais associados aos carotenoides são encontrados em torno 1005 ρ(C-CH₃), 1157 ν(C-C), 1195 ν(C-C) 1220 ν(C-C) e 1520 cm⁻¹ ν(C=C). Os modos vibracionais da amida II e amida I, associados às proteínas, por sua vez, estão presentes em ~ 1557 e ~ 1638 cm⁻¹, respectivamente. Por fim, as vibrações δ(CH₂) e δ(NH₂) atribuídas, respectivamente, ao esqualeno e aos ácidos nucleicos são encontradas em aproximadamente 1380 e 1600 cm⁻¹.

Embora a Figura 12 mostre um espectro típico de uma impressão digital, pequenas variações são esperadas para cada doador. Assim, são apresentados nas Figuras 13 (a) e (b) os espectros Raman obtidos a partir das impressões digitais dos doadores do sexo feminino e masculino, respectivamente. As linhas cheias mostram as médias espectrais de cada gênero. Para melhor comparação, os espectros Raman foram normalizados com relação à intensidade da banda em 1450 cm⁻¹, associada às vibrações de deformação dos grupos CH₂/CH₃ das cadeias de hidrocarbonetos dos lipídeos.

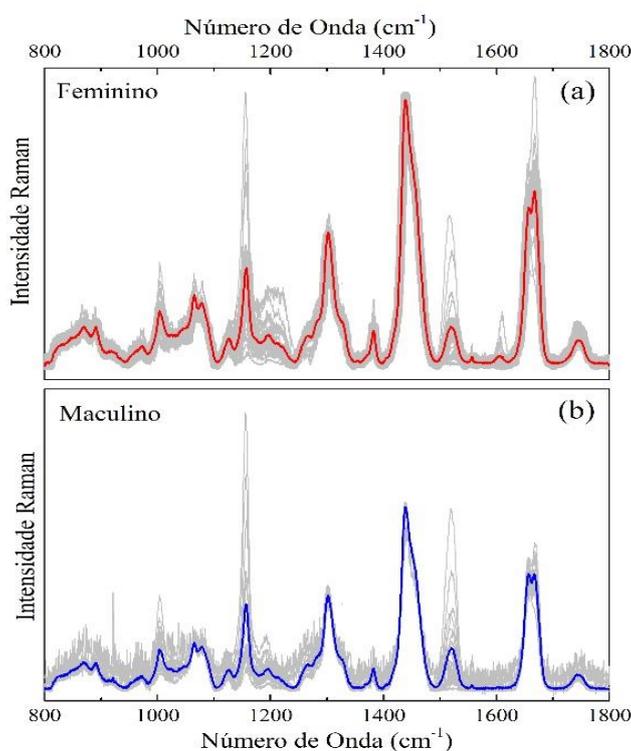


Figura 13 - Espectros Raman obtidos a partir das impressões digitais dos doadores femininos (a) e masculinos (b). As linhas cheias mostram as médias espectrais de cada gênero.

É possível notar na Figura 13 que, embora apresentem as mesmas características espectrais, é verificada uma grande variação nas intensidades relativas dos picos Raman presentes em torno de 1005, 1157, 1195 e 1220, 1520 cm^{-1} , associados aos carotenoides. Em adição, é também observado que a variação das intensidades relativas dos picos em aproximadamente 1600, 1655 e 1670 cm^{-1} é muito mais pronunciada nos espectros Raman dos doadores femininos, quando comparados com os doadores masculinos.

Com o objetivo de verificar se as variações espectrais mostradas nas Figuras 13 (a) e (b) são capazes de diferenciar os sexos dos doadores a partir a composição química presente nas impressões digitais, uma análise multivariada de Componentes Principais (PCA) foi realizada nos espectros Raman obtidos no intervalo de 800 a 1800 cm^{-1} . Esse resultado é mostrado na Figura 14.

A Figura 14 mostra a dispersão de pontos utilizando as duas primeiras componentes principais (PCs). Verifica-se, na Figura 8, que os pontos indexados aos doadores do sexo masculino (pontos azuis) e feminino (pontos vermelhos) estão distribuídos aleatoriamente no espaço das PCs, não permitindo uma separação entre eles. Esse resultado foi observado para todas as outras quatro componentes das PCs estudadas. Provavelmente, esse resultado está relacionado à grande variação das intensidades dos picos Raman, principalmente aqueles associados aos carotenoides.

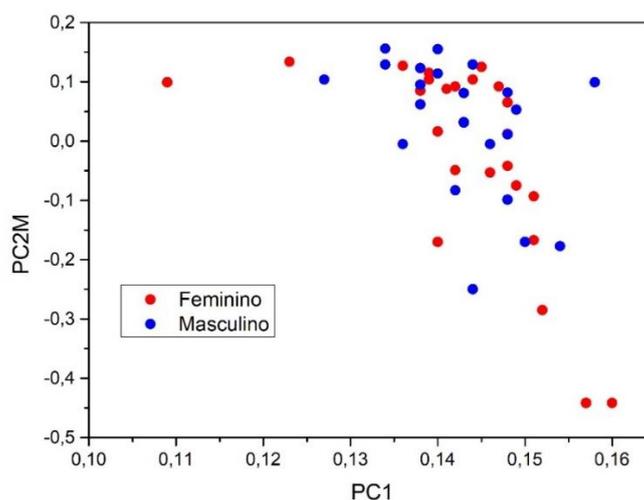


Figura 14 - PCA dos grupos de doadores masculinos (pontos azuis) e doadores femininos (pontos vermelhos) obtidos a partir da região espectral variando de 800 a 1800 cm^{-1} .



A grande variação nas intensidades relativas dos modos vibracionais associados aos carotenoides pode estar relacionada ao teor relativo desse composto presente em cada impressão digital, o que, por sua vez, pode estar relacionado à dieta alimentar de cada doador.

Os carotenoides têm papéis importantes na fisiologia dos seres vivos. Por serem poderosos antioxidantes, eles se acumulam na pele e atuam no processo de proteção contra a exposição à radiação UV. O acúmulo na pele desse composto reflete os teores de carotenoides ingeridos no dia a dia de cada doador. Como tanto a ingestão desse nutriente, como o grau de exposição à luz solar pode variar de pessoa para pessoa, pode-se esperar uma grande variação nas intensidades relativas dos modos vibracionais associadas a esse elemento. Um estudo parcial sobre o efeito da dieta rica (ou pobre) em carotenoides foi realizado na referência [4]. Nesse estudo, foi mostrado que, ao submeter um doador a uma dieta pobre em carotenoides, por apenas uma semana, a intensidade dos picos Raman a eles associados tende a zero. Por outro lado, a ingestão de alimentos ricos em carotenoides, também por uma semana, faz com que as intensidades dos picos Raman retornem à intensidade inicial (antes da dieta pobre em carotenoides).

Tal como para os carotenoides, foi verificada uma grande variação nas intensidades relativas dos picos em torno de 1600, 1655 e 1670 cm^{-1} de ambos os sexos. Para uma melhor comparação, os espectros Raman dos doadores dos sexos feminino e masculino foram normalizados quanto à intensidade do pico de mais alta intensidade na região de 1550 a 1700 cm^{-1} (ver Figuras 15 (a) e (b), respectivamente).

Curiosamente, o pico atribuído aos ácidos nucleicos ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) foi visível somente nos espectros Raman obtidos a partir das impressões digitais dos doadores do sexo feminino. Praticamente não há evidências desse pico nos espectros dos doadores masculinos.

Também é interessante notar que a intensidade relativa do pico Raman em 1670 cm^{-1} supera a intensidade relativa do pico em 1655 cm^{-1} em quase todos os espectros femininos. Um comportamento inverso é observado para os espectros masculinos.

Diante do comportamento descrito no parágrafo anterior, uma nova análise de estatísticas de componentes principais foi realizada, agora somente para o intervalo de 1550 a 1700 cm^{-1} . O resultado é mostrado na Figura 16.

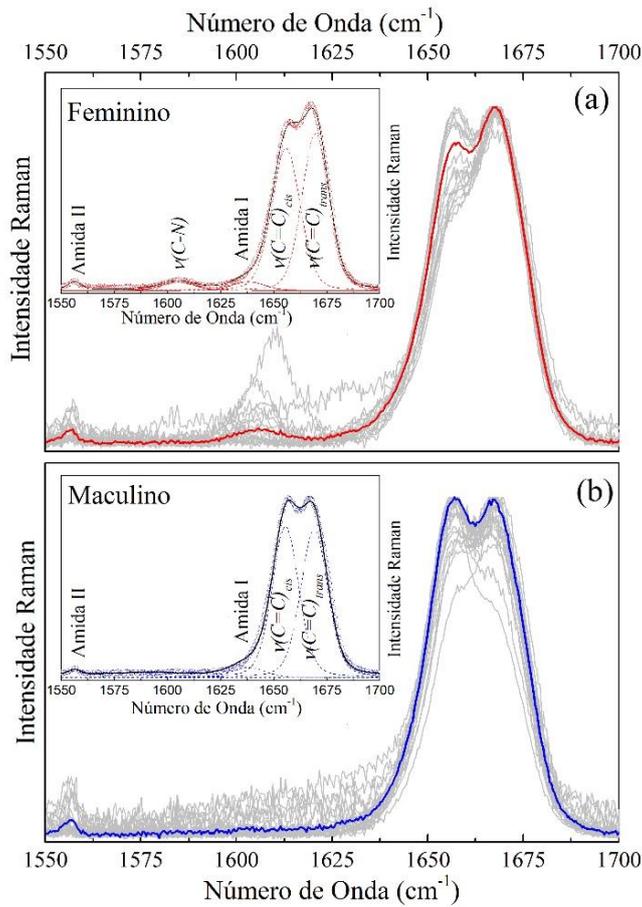


Figura 5 - Ampliações na região de 1550 a 1700 cm⁻¹ dos espectros Raman obtidos a partir das impressões digitais de doadores do sexo feminino (a) e masculino (b). As linhas cheias mostram as médias espectrais de cada gênero. As inserções em (a) e (b) mostram os espectros Raman médios de cada doador, em que as linhas pontilhadas foram obtidas a partir de ajustes com curvas lorentzianas, evidenciando as componentes dos isômeros cis e trans das ligações C=C.

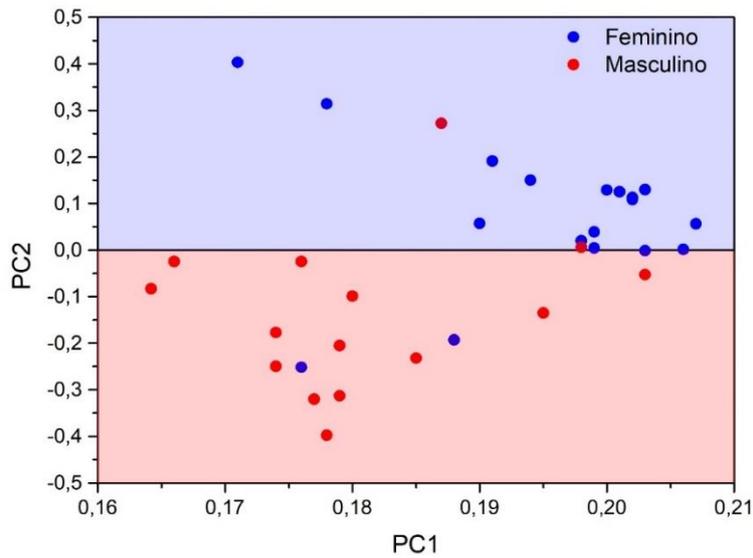


Figura 16 - PCA dos grupos de doadores femininos (pontos vermelhos) e masculinos (pontos azuis) obtidos a partir da região espectral variando de 1550 a 1700 cm⁻¹.

Pode-se observar, na Figura 16, uma clara separação entre a dispersão dos pontos utilizando as duas primeiras PCs para os dois diferentes sexos. Essa separação, provavelmente se deve à diferença existente entre os espectros Raman de cada sexo na região de 1550 a 1700 cm^{-1} , onde foi verificado uma maior variação na intensidade dos picos de 1600, 1655 e 1670 cm^{-1} (Ver Figura 17).

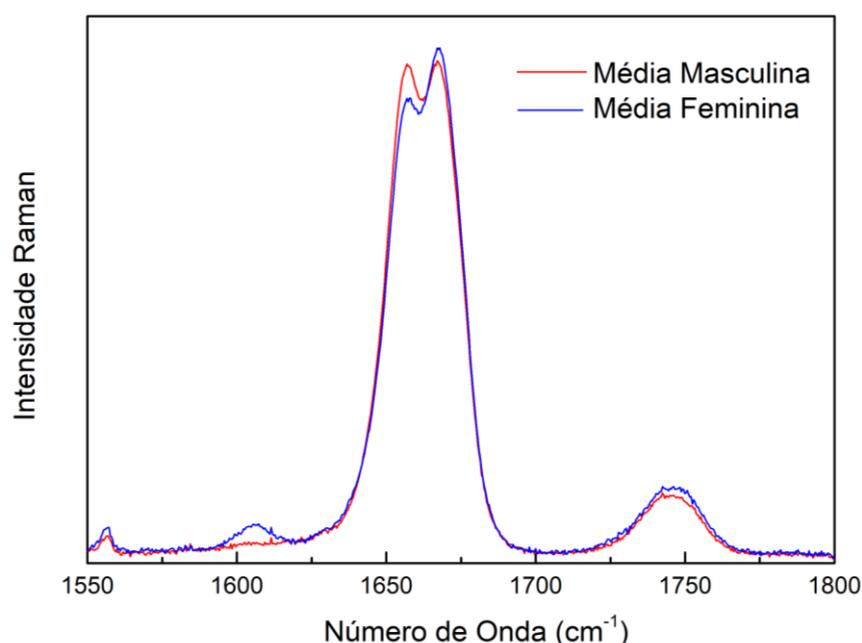


Figura 6 - Sobreposição das médias de cada sexo. Possível identificar as regiões de mais variação sendo as bandas de 1600, 1655 e 1670 cm^{-1} .

Levando-se em conta que as bandas em 1655 e 1670 cm^{-1} estão associadas, respectivamente, às ligações C=C com isomerização *cis* e *trans*, pode-se inferir que os doadores do sexo feminino apresentam um maior teor de ácidos graxos na configuração *trans* do que *cis*, como mostrado na inserção da Figura 15 (a). Por outro lado, os dados mostrados na inserção da Figura 15 (b) evidenciam que os doadores masculinos possuem um teor levemente maior de ácidos graxos na configuração *cis*, quando comparados aos de configuração *trans*. Infelizmente, ainda não há uma explicação para esses fenômenos. Provavelmente, esse comportamento está associado a questões hormonais. Contudo, mais estudos se fazem necessários a fim de elucidar essa questão.



4 Conclusão

Nesse trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada com sucesso para diferenciar o sexo de doadores masculinos e femininos, a partir de suas impressões digitais. Os espectros Raman, em conjunto com análise multivariacional, mostraram que os diferentes componentes químicos presentes nas impressões digitais podem ser usados para realizar essa diferenciação. Os resultados mostraram que os perfis espectrais associados às ligações C=C com isomerização *cis* e *trans*, em conjunto com o pico atribuído aos ácidos nucleicos, foram fundamentais para a diferenciação entre doadores dos sexos feminino e masculino.

5 Referências

[1] ALLWOOD, J. S.; FIERER, N.; DUNN, R. R. The Future of Environmental DNA in Forensic Science. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 86, n. 2, 8 nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.01504-19>

[2] KREIKE, J.; LEHNER, A. Sex determination and DNA competition in the analysis of forensic mixed stains by PCR. **International Journal of Legal Medicine**, v. 107, n. 5, p. 235–238, set. 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01245480>

[3] PÖTSCH, L. et al. Application of DNA techniques for identification using human dental pulp as a source of DNA. **International Journal of Legal Medicine**, v. 105, n. 3, p. 139–143, maio 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01625165>

[4] CARVALHO, J. P. S. **Estudo do envelhecimento da composição química de resíduos de impressão digital latente por espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física, Universidade de Brasília. Brasília, p. 82. 2022.

[5] HOLDER, E. H.; ROBINSON, L. O.; LAUB, J. H. **The fingerprint sourcebook**. US Department. of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, 2011.



- [6] MARTINI, M.-C. Déodorants et antitranspirants. **Annales de Dermatologie et de Vénéréologie**, v. 147, n. 5, p. 387–395, maio 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.annder.2020.01.003>
- [7] GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review. **Forensic Science International**, v. 223, n. 1-3, p. 10–24, nov. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.05.018>
- [8] CROXTON, R. S. et al. Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. **Forensic Science International**, v. 199, n. 1-3, p. 93–102, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.03.019>.
- [9] DAM, A. V. et al. Techniques that acquire donor profiling information from fingerprints — A review. **Science & Justice**, v. 56, n. 2, p. 143–154, 1 mar. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.12.002>
- [10] CADD, S. et al. Fingerprint composition and aging: A literature review. **Science & Justice**, v. 55, n. 4, p. 219–238, jul. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.02.004>.
- [11] SINGH, R. C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. **Physics in Perspective (PIP)**, v. 4, n. 4, p. 399–420, 1 dez. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1007/s000160200002>
- [12] Lotsch, H. K. V, Rhodes, W. T., Adibi, E. B. A., Asakura, T., Hänsch, T. W., Kamiya, T., Krausz, F., Monemar, B., Venghaus, H., Weber, H., Weinfurter, H. and Rhodes, W. T.: Lidar, Springer Series in Optical Science, 2009.
- [13] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/047001183110.1002/0470011831>
- [14] ANDERSSON, P. O. et al. Towards Fingerprint Dating: A Raman Spectroscopy Proof-of-Concept Study. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 6, p. 706–709, 18 out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/open.201700129>
- [15] MAIA, J. R. **Estudo da cafeína anidra sob condições extremas através de Espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, P. 82. 2010.
- [16] DAY, J. 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**, v. 60, n. 3, p. 563–568, fev. 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(03\)00263-4](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(03)00263-4)



[17] ANTÔNIO, M. et al. The adsorption of methamphetamine on Ag nanoparticles dispersed in agarose gel – Detection of methamphetamine in fingerprints by SERS. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, p. 152–157, 1 set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.08.008>

[18] AMIN, M. O.; AL-HETLANI, E.; LEDNEV, I. K. Detection and identification of drug traces in latent fingerprints using Raman spectroscopy. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 3136, 24 fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07168-6>

[19] DE OLIVEIRA PENIDO, C. A. F. et al. Raman spectroscopy in forensic analysis: identification of cocaine and other illegal drugs of abuse. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, n. 1, p. 28–38, jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4864>

[20] TRIPATHI, A. et al. Semi-Automated Detection of Trace Explosives in Fingerprints on Strongly Interfering Surfaces with Raman Chemical Imaging. **Applied Spectroscopy**, v. 65, n. 6, p. 611–619, jun. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1366/10-06214>

[21] SOUZA, M. A. et al. Raman spectroscopy of fingerprints and chemometric analysis for forensic sex determination in humans. **Forensic Chemistry**, v. 27, p. 100395, 1 mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100395>.