

Espectroscopia Raman: um novo método analítico para investigação forense em cruzamento de traços

Juliano de Andrade Gomes^{1,a} e Maurício da Silva Sercheli^{1,b}

¹Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal – IC/PCDF

SAI Sudoeste, bloco C - Complexo da Polícia Civil - Brasília/DF, Brasil. CEP 70.610-000

^ajulianogomes8@yahoo.com.br, +55 61 9278-3020/3044-6954

^bmauricio.sercheli@gmail.com, +55 61 8152-2227/3526-2227

Abstract. In the field of Questioned Document Examination, in-situ pen's ink investigation, on the surface of a particular medium, is a challenge to Forensic Science. Nowadays, Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) are the main techniques used for such analysis. However, they are destructive and complex operational techniques because require complicated extraction procedures to isolate the components of the ink before the exams. In this context, Raman spectroscopy became the new promising technique in this area, since it offers, nondestructively, the direct identification and characterization of inks on the surface of the paper. Therefore, this study utilizes the Raman spectroscopy to, firstly, identify and differentiate ink pen, and special attention was given to black tone, which are difficult to be distinguished by current techniques. Secondly, some intersecting lines constituted by inks that had different spectra, i.e., those inks that have different chemical compositions, were selected and analyzed, with the main purpose of identifying the tracing chronological sequence. The method is based on a simple mathematical treatment of Raman spectra obtained at different depths in the region of intersection lines. The success in using this procedure is related as well as other process employed for the same objective: the two-dimensional surface mapping of the intersection region, followed by statistical correlation analysis of spectra individually collected in the intersection involved inks.

Resumo. Em Documentoscopia, o exame de tinta *in-situ*, sobre a superfície de um determinado suporte, é um desafio para a ciência forense. Hoje em dia, a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (GC-MS) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) são as principais técnicas utilizadas para tal análise. No entanto, tais técnicas são destrutivas e de difícil operacionalidade, pois exigem complicados procedimentos de extração para isolar os componentes da tinta antes da realização dos exames. Nesse contexto, a Espectroscopia Raman tem se mostrado uma técnica promissora e bastante adequada, já que oferece, de modo não destrutivo, a direta identificação e caracterização das tintas encontradas na própria superfície do papel. Assim sendo, este trabalho utiliza-se da Espectroscopia Raman, inicialmente, para identificar e diferenciar tintas de caneta, sendo que uma atenção especial foi dada às tintas de tonalidade preta, as quais são difíceis de serem distinguidas pelas técnicas atuais. Posteriormente, foram selecionados e analisados alguns cruzamentos entre as tintas que apresentaram espectros distintos, ou seja, aquelas tintas que possuem diferentes composições químicas, com o objetivo de identificar a sequência cronológica dos lançamentos. O método baseia-se num tratamento matemático simples dos espectros Raman, obtidos em diferentes profundidades na região do cruzamento. Salienta-se a obtenção de sucesso na utilização desse procedimento, bem como de outro processo empregado para o mesmo propósito: o mapeamento bidimensional na superfície da região de intersecção entre as tintas, seguido da análise estatística de correlação com os espectros coletados individualmente nas tintas envolvidas no cruzamento.

Palavras chave: Espectroscopia Raman; Tintas de caneta; Cruzamento de Traços

Introdução

Com o surgimento de diversos tipos de canetas no mercado mundial, para atender determinadas especificações, com base em suas aplicações e usos comerciais, as tintas de canetas são fabricadas de acordo com suas propriedades físicas, como densidade, cor, viscosidade, tensão superficial e resistência à água. Esses critérios são alcançados controlando a composição química das tintas, que pode variar consideravelmente ao ser modificada a concentração de componentes como corantes, solventes e realçadores de viscosidade. Na maioria das vezes, é preciso, no exame documentoscópico, métodos para identificação e classificação destas tintas, para a elaboração de um laudo pericial conclusivo.

Como é sabido, cada documento tem sua feitura própria. Em regra, no ocidente, os textos são redigidos de cima para baixo e da esquerda para a direita. Desta forma, acréscimos de traços, normalmente, podem contrariar esta sequência natural de direção. Desse modo, ao adicionar escritos em documentos já elaborados, os novos traços poderão cruzar com os do texto primitivo e, assim, muitas vezes, se for demonstrado que este traço está por cima do outro, quando deveria estar por baixo, o acréscimo se tornará evidente. Portanto, surge a necessidade de se verificar a prioridade de lançamentos, largamente discutida em Documentoscopia¹.

Atualmente, as identificações de tintas, bem como a análise destas em cruzamento de traços, ainda são um desafio para a ciência forense. Dentre as principais técnicas utilizadas^{2,3} para elucidar tais questões, temos: (i) a inspeção ocular, o uso de lupas ou até mesmo de microscópios – técnicas que, muitas vezes, nos dão a nítida idéia de um traço sobre o outro quando na realidade temos o oposto, desta forma, é preciso tomar o devido cuidado, pois matrizes mais fortes parecem estar sobre as matrizes mais fracas e nem sempre temos os estreitamentos, as descontinuidades, os arrastes, etc; (ii) o exame da luz filtrada – técnica que requer a necessidade das tintas apresentarem diferentes propriedades óticas, sendo quase inviável a utilização para tintas de tonalidade preta; (iii) a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa, a cromatografia líquida de alta eficiência, a espectroscopia no infravermelho e a fluorescência de raios-x – tais técnicas apresentam grande desvantagem: são destrutivas, de difícil operacionalidade e requerem complexos procedimentos de extração e isolamento dos componentes da amostra para a análise.

É neste contexto que surge a espectroscopia Raman, uma técnica que se tem mostrada bastante promissora⁴, devido a diversos fatores: (i) alta capacidade de identificar compostos químicos; (ii) preparação da amostra desnecessária, conseguindo realizar medidas diretamente sobre o material ou até mesmo em material acondicionado em sacos plásticos ou vidros; (iii) exame rápido, não invasivo e não destrutivo, permitindo a direta identificação e caracterização das tintas encontradas na própria superfície do papel. Assim, essa importante característica de preservação do vestígio material, após o exame pericial ter sido realizado, está em acordo com o Código de Processo Penal Brasileiro⁵, o qual dispõe sobre a possível conservação do material probatório para a realização, caso seja necessário, de um novo exame. Tal método utiliza-se de um laser específico de baixa potência, centrado num ponto particular da amostra através de um microscópio. O feixe laser interage com os compostos químicos presentes na amostra, de tal forma que a luz é retroespalhada em diferentes frequências, dependendo tanto dos elementos químicos quanto de suas ligações nas moléculas. Portanto, em princípio, podem-se distinguir todas as composições químicas de diferentes tintas. No entanto, se as tintas tiverem a mesma composição química, evidentemente, seus espectros Raman serão idênticos.

Dessa maneira, a espectroscopia Raman, em análise de tintas, fornecerá uma resposta baseada nas características inerentes de cada tinta, distinguindo-as quimicamente. Ainda, devido à possibilidade de distinção de cada composição, a ordem cronológica da sobreposição de camadas de tintas poderá ser determinada, solucionando a questão do cruzamento de traços.

Os objetivos deste trabalho são essencialmente dois: (i) utilizar a espectroscopia Raman para se efetuar um estudo, no intuito de distinguir diferentes tintas de caneta, principalmente as de cor preta, difíceis de serem analisadas por outras técnicas; (ii) utilizar também a espectroscopia Raman para se propor, em especial, um método de análise para resolver a sequência cronológica de linhas em cruzamentos de traços, ou seja, para determinar qual traço foi escrito primeiro.

Procedimento Experimental

Preparação das amostras: Neste trabalho, foram estudadas 17 canetas diferentes. Estas canetas possuíam, no total, 23 tipos de tintas, nas quatro principais cores utilizadas: sendo cinco na cor preta, nove na cor azul, sete na cor vermelha e duas na cor verde (veja a Tabela 1). As amostras estudadas consistiam em traços aplicados diretamente sobre papel sulfite branco, de tamanho A4, de modo a simular a escrita. Os padrões de traços coletados foram: horizontais, verticais e inclinados (ângulo de 45°). Além disso, uma série de amostras de traços cruzados, ortogonais entre si, foi preparada usando diferentes canetas, sendo que atenção especial foi dada ao estudo de tinta na tonalidade preta. O tempo de coleta entre todos os traços foi da ordem de 45 minutos, o que resulta em uma maior probabilidade de mistura de tintas no cruzamento e também maior dificuldade na solução da ordem cronológica. A prioridade de lançamentos era conhecida.

Tabela 1. Especificação das diversas canetas examinadas, separadas por cores, códigos e marcas.

	Cor preta	Cor azul	Cor vermelha	Cor verde
1	Preta-1a, CIS 4 cores	Azul-1a, CIS 4 cores	Vermelha-1a, CIS 4 cores	Verde-1a, CIS 4 cores
2	Preta-2b, BIC 4 cores	Azul-2b, BIC 4 cores	Vermelha-2b, BIC 4 cores	Verde-2b, BIC 4 cores
3	Preta-5c, Mega Star	Azul-3c, Crown	Vermelha-4c, Pilot BP-S	-
4	Preta-8d, Uni pin	Azul-6d, Congresso de analítica	Vermelha-11d, Slim basic	-
5	Preta-14e, BIC	Azul-7e, Uni-ball	Vermelha-12e, BIC	-
6	-	Azul-9f, Seguros BRB	Vermelha-13f, Mega Star	-
7	-	Azul-10g, BIC	Vermelha-15g, Pilot ball	-
8	-	Azul-16h, Pilot	-	-
9	-	Azul-17i, caneta tinteira	-	-

Espectroscopia Raman: O espectrômetro Raman utilizado neste experimento foi o “Renishaw inVia Raman microscope”, fabricado pela *Renishaw*⁶, UK. Na aquisição dos espectros foram utilizados lasers com excitação em comprimentos de onda de 514 nm e 785 nm e o intervalo máximo de medida do deslocamento Raman ficou compreendido entre 100 e 3200 cm^{-1} . O feixe de laser foi focado num ponto específico da amostra utilizando-se um microscópio com quatro objetivas (5x, 20x, 50x e 100x). Três tipos de medidas foram efetuadas: (i) pontual, em região fora do cruzamento, para a identificação e classificação da tinta de caneta; (ii) em profundidade, fora e dentro da região do cruzamento entre dois traços (variação de 20 μm entre medidas consecutivas) e (iii) mapeamento bidimensional em região que abrangesse, além dos traços isolados, o próprio cruzamento (da ordem de 20.000 espectros coletados na região analisada). Os dois últimos métodos foram utilizados com o objetivo de se determinar qual dos traços foi lançado primeiro.

Resultados e Discussão

Identificação das tintas: Para o estudo de identificação das tintas, foram coletadas medidas Raman, utilizando objetiva de 50x (veja um exemplo de uma das regiões selecionadas, apontada por uma seta, para a amostra preta-1a na Figura 1). Através do uso do laser de 514 nm obtiveram-se os melhores resultados para as cores de tonalidade preta, azul e verde. Entretanto, para as tintas na cor vermelha, o laser que conseguiu melhores resultados foi o que possui comprimento de onda de 785 nm.

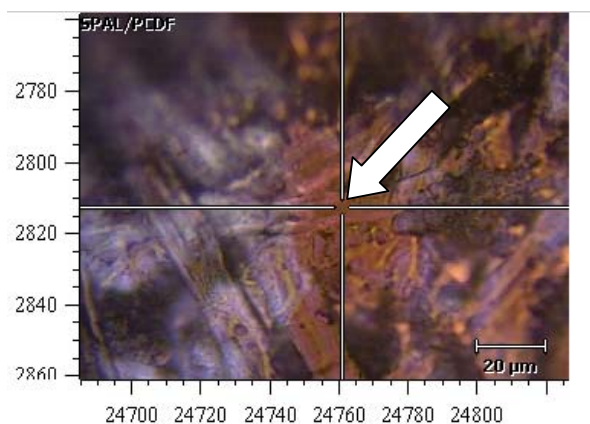


Figura 1. Exemplo de uma das regiões selecionadas, apontada pela seta, para se coletar os dados para a amostra preta-1a, utilizando-se uma objetiva de 50x.

Para uma mesma tinta foram coletados espectros Raman em diversas posições, bem como em diferentes orientações dos traços, a saber: verticais, horizontais e inclinados (ângulo de 45°). Os resultados (figuras não apresentadas neste trabalho) mostram que os espectros Raman, para uma determinada tinta, são idênticos, independentemente da orientação dos traços e da região escolhida.

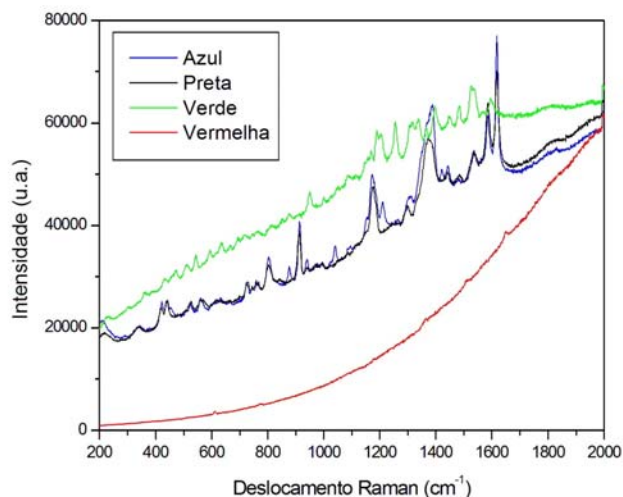


Figura 2. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm e objetiva de 50x, para um exemplo de cada cor de tinta estudada, aleatoriamente selecionada.

A Figura 2 mostra um espectro Raman, aleatoriamente selecionado, para cada uma das tonalidades de tinta estudadas aqui. Os espectros são facilmente distinguíveis, devido à diferença em suas composições químicas. Além disso, para tintas de mesma tonalidade (veja as Figuras de números 3 a 6), em especial na cor preta, na maioria dos casos, é possível distinguir características espectrais, como posição do pico e intensidade relativa entre os picos, que são exclusivas de cada tinta individualmente, mesmo que grande percentual do espectro seja idêntico. Contudo, existem

padrões emergentes dos dados coletados revelando que algumas tintas examinadas possuem “assinaturas” semelhantes, o que evidencia uma relativa concordância entre suas fórmulas, a qual pode ser atribuída a um determinado fornecedor de tinta.

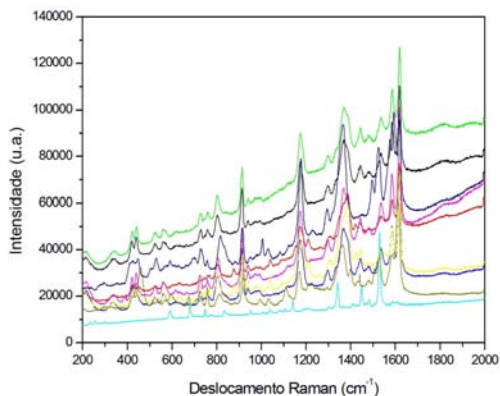


Figura 3. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm e objetiva de 50x, para todas as nove canetas de tinta na cor azul estudadas.

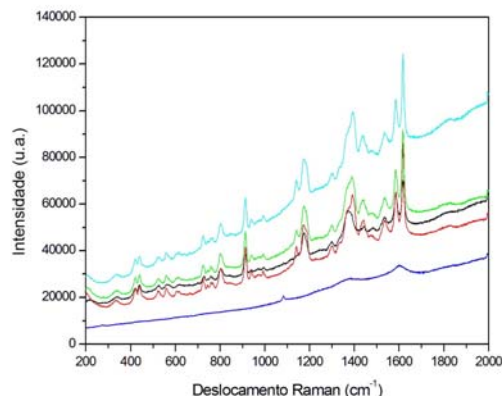


Figura 4. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm e objetiva de 50x, para todas as cinco canetas de tinta na cor preta estudadas.

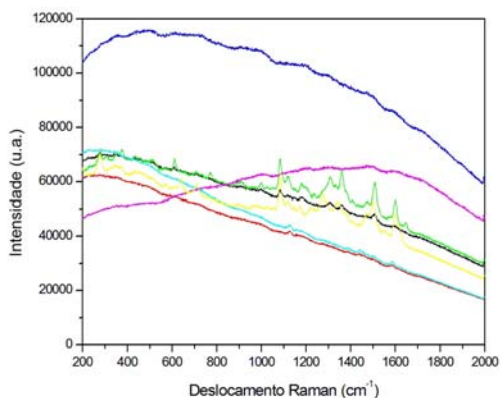


Figura 5. Espectros Raman coletados, com laser de 785 nm e objetiva de 50x, para todas as sete canetas de tinta na cor vermelha estudadas.

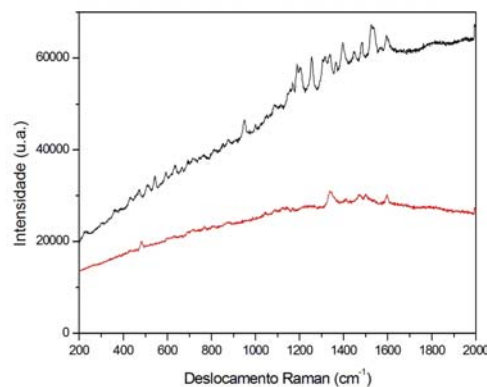


Figura 6. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm e objetiva de 50x, para as duas canetas de tinta na cor verde estudadas.

Das nove diferentes canetas analisadas na cor azul (Figura 3), cinco foram possíveis de se distinguir. Das cinco diferentes canetas na cor preta (Figura 4), três foram possíveis de se distinguir. Das sete diferentes canetas na cor vermelha (Figura 5), seis foram possíveis de se distinguir. As duas diferentes canetas na cor verde foram possíveis de se distinguir (Figura 6). As tintas de canetas da mesma cor que não foram possíveis de serem diferenciadas, ou seja, que possuem espectros Raman idênticos em ambos os comprimentos de onda utilizados, como por exemplo, a caneta BIC e a caneta BIC 4 cores, bem como as canetas de propaganda (Congresso de Analítica, Seguros BRB, Mega Star, etc.), permitem inferir que as tintas podem ter sido provenientes de um mesmo fornecedor/lote.

Cruzamento de traços – mapeamento da profundidade: Dependendo da especificidade de cada tinta utilizada, pode-se identificar a ordem cronológica dos traços. Vale salientar que, na intersecção de dois traços, diferentes organizações nas camadas de tintas podem acontecer: as tintas

podem formar camadas discretas, pode ocorrer alguma interdifusão na interface das tintas ou, até mesmo, as tintas podem se misturar completamente, tornando-as indistinguíveis⁷.

Nesse sentido, foram efetuadas medidas experimentais em pontos próximos ao cruzamento de traços (com o intuito de se coletar espectros de cada tinta separadamente) e no próprio cruzamento, em três ou seis profundidades diferentes (com o objetivo de se verificar qual tinta foi escrita primeiro). Os dados foram coletados entre duas tintas na tonalidade azul e entre duas tintas na tonalidade preta. Para tanto, utilizou-se o laser com comprimento de onda de 514 nm. Salienta-se que, no cruzamento, os traços eram ortogonais entre si e também foi utilizada a objetiva de 50x.

Primeiramente, o resultado das medidas no cruzamento de traços entre tintas de cor azul (azul-1a e azul-17i) pode ser visualizado na Figura 7. Os espectros Raman foram coletados com laser de 514 nm, sobre os traços isolados de cada tinta (espectros superior e inferior) e em profundidade sobre o cruzamento dos traços entre essas tintas, sendo que o traço da “caneta 17i” estava localizado abaixo do traço da “caneta 1a”. As profundidades de cada medida estão diferenciadas por cores, sendo que foram realizadas três medidas a partir da superfície do papel com cerca de 20 μm de distância entre cada medida. As linhas verticais mostram os picos Raman analisados para definição da ordem dos lançamentos.

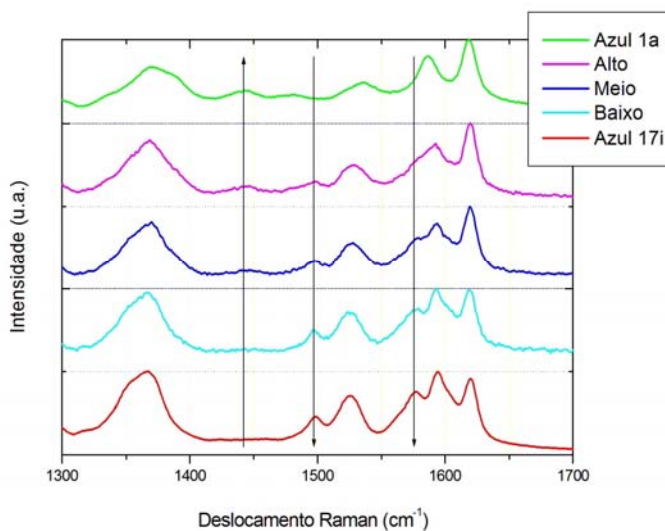


Figura 7. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm, sobre os traços isolados de cada tinta (azul-1a na cor verde e azul-17i na cor vermelha) e em 3 diferentes profundidade sobre o cruzamento entre essas tintas, sendo que o traço da “caneta 17i” estava localizado abaixo do traço da “caneta 1a”. As profundidades de cada medida estão diferenciadas por cores (rosa, azul e azul claro), de modo que “Alto” significa na superfície do papel, “Meio” significa cerca de 20 μm abaixo da superfície e “Baixo” da ordem de 40 μm abaixo da mesma superfície. As linhas verticais mostram os picos Raman analisados para definição da ordem dos lançamentos.

Analisando os três espectros centrais da Figura 7 pode se notar que eles são uma mistura dos espectros individuais de cada tinta isoladamente. Essa análise é bem ilustrativa, já que se consegue visualizar o surgimento do pico situado próximo de 1575 cm^{-1} (linha vertical à direita), característico do espectro Raman da tinta azul-17i, a partir da superfície, onde praticamente não existia, até a região mais profunda. Note que o espectro da superfície do papel (“Alto”), assemelha-se ao espectro do azul-1a, enquanto que o espectro a uma profundidade de 40 μm da superfície (“Baixo”), assemelha-se ao espectro do azul-17i. Dessa forma, fica evidente que a tinta azul-1a está lançada sobre a 17i, ou seja, a azul- 1a foi lançada em momento posterior. No entanto, na maior parte dos casos, não é possível fazer esse tipo de identificação apenas visualmente.

Assim, este trabalho científico sugere, além dessa nova análise por profundidade, um tratamento matemático prático e objetivo para elucidar os problemas mais difíceis. Nesse contexto, para explicar o novo método, uma análise sobre o cruzamento de tintas de cor preta será apresentado a seguir. Trata-se do cruzamento entre duas tintas de canetas concorrentes no mercado

brasileiro, das quais as tonalidades e composições químicas são muito semelhantes. Além disso, para dificultar o problema, os espectros Raman também são muito parecidos, com diversos picos iguais. Nessa análise, foi realizado um maior detalhamento das medidas que envolveu seis profundidades distintas, conforme ilustra a Figura 8. Note que os espectros aparecem no gráfico na ordem inversa da profundidade, ou seja, o espectro superior corresponde à medida Raman mais profunda, decrescendo a profundidade de cima para baixo.

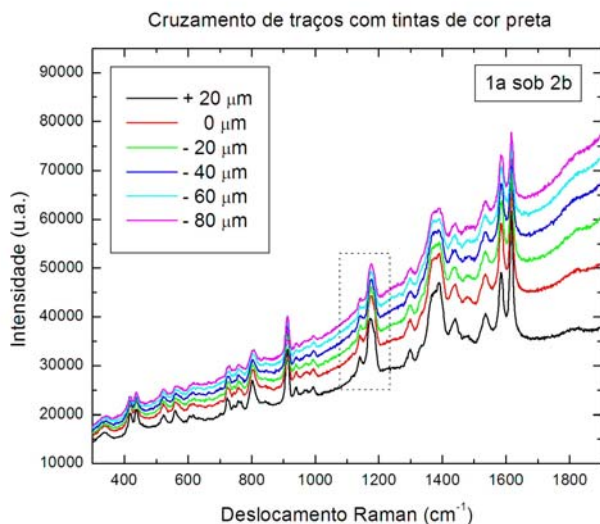


Figura 8. Espectros Raman coletados, com laser de 514 nm, sobre o cruzamento de traços de tintas de cor preta, com o traço da “caneta 1a” localizado abaixo do traço da “caneta 2b”. As profundidades de cada medida estão diferenciadas por cores, sendo que o zero é a superfície do papel. A região pontilhada mostra os picos Raman que foram analisados através de um tratamento matemático simples.

À primeira vista, os espectros são extremamente semelhantes. Mas, um olhar com maior atenção revela sutis diferenças. Para saber onde atacar o problema deve-se estudar atentamente os espectros individuais de cada tinta utilizada no cruzamento e fazer uma subtração, de um pelo outro, para verificar quais principais picos os diferenciam. Na Figura 9, os espectros individuais de cada tinta isolada são apresentados, ampliados na região de interesse. Note que o pico de 1141 cm^{-1} (linha vertical à esquerda) somente está presente no espectro da tinta 2b (linha pontilhada vertical esquerda). Assim, este foi o ponto espectral escolhido para abordar o problema da solução da ordem cronológica no cruzamento.

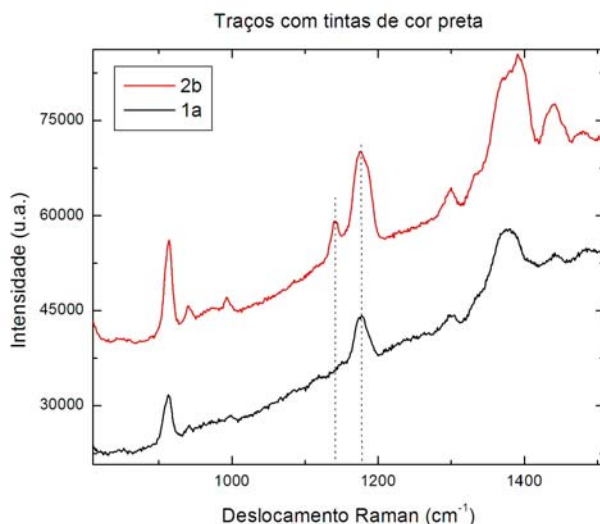


Figura 9. Detalhe das regiões de interesse dos espectros Raman coletados, com laser de 514 nm, para os traços de tintas de cor preta, isoladamente. O espectro de cor vermelha é referente à tinta da “caneta 2b” e o de cor preta à tinta da “caneta 1a”. As linhas verticais pontilhadas mostram a principal diferença entre os espectros, ou seja, a ausência do pico localizado em 1141 cm^{-1} para a tinta da “caneta 1a”.

A Figura 10 mostra a região de análise ampliada (área pontilhada da Figura 8). Agora é mais fácil visualizar que esse pico (1141 cm^{-1}) fica cada vez mais evidente conforme as medidas aproximam-se da superfície.

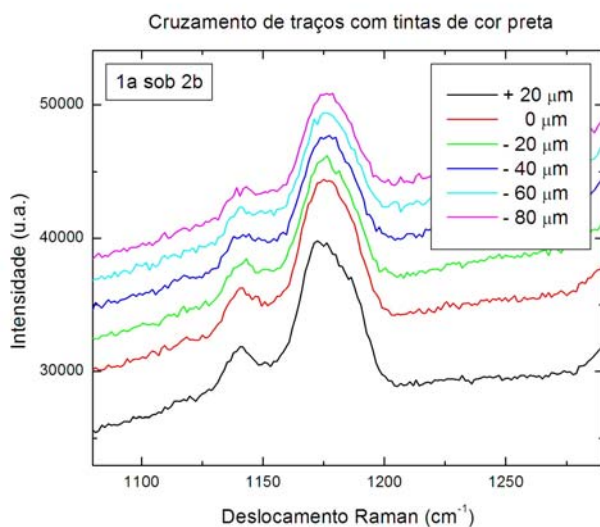


Figura 10. Detalhe dos espectros Raman realizados sobre o cruzamento de traços de tintas de cor preta, com o traço da “caneta 1a” localizado abaixo do traço da “caneta 2b”, correspondente aos picos da região pontilhada da Figura 2.

No entanto, para ter certeza de que não se trata de um provável decréscimo da intensidade da medida com a profundidade, o que induziria a um falso positivo, propõe-se um tratamento matemático. O tratamento matemático consiste na comparação entre as intensidades relativas dos picos localizados em 1141 cm^{-1} e de 1177 cm^{-1} , conforme ilustrado nas Figuras 11 e 12.

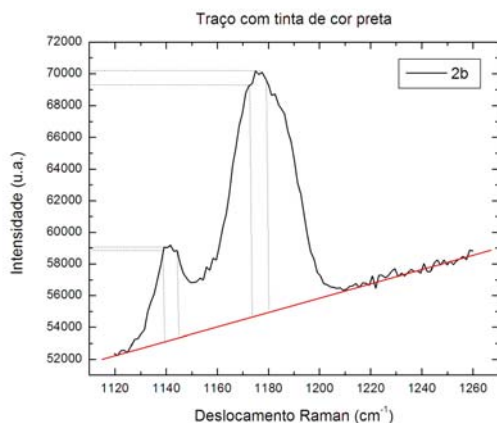


Figura 11. Detalhe dos picos de interesse, com o tratamento matemático, do espectro Raman coletados para o traço de tinta da “caneta 2b” de cor preta, isoladamente. A reta de cor vermelha é a linha de base calculada para ambos os picos. As linhas pontilhadas mostram a região de pontos do espectro que entraram no cálculo da média da altura dos picos.

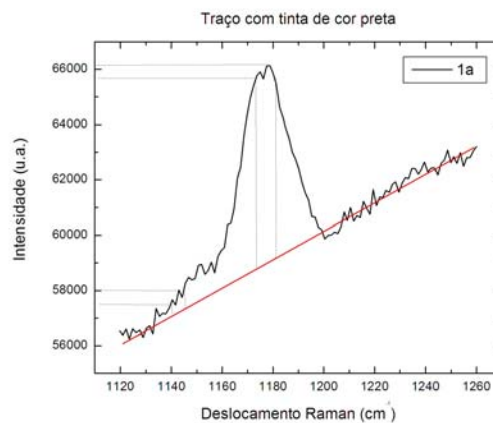


Figura 12. Detalhe dos picos de interesse, com o tratamento matemático, do espectro Raman coletados para o traço de tinta da “caneta 1a” de cor preta, isoladamente. A reta de cor vermelha é a linha de base calculada para ambos os picos. As linhas pontilhadas mostram a região de pontos do espectro que entraram no cálculo da média da altura dos picos.

As intensidades dos picos normalmente são adquiridas através do cálculo da integral (área abaixo) da curva pretendida. Como se tem uma superposição de picos, essa maneira de obtenção da intensidade absoluta de cada pico seria complexa, já que a identificação dos picos isolados seria necessária. O modelo proposto é mais simples pois usa intensidades relativas. Como os picos não sofrem alargamento, pois não se trabalha com variações de temperatura ou variações magnéticas

nas amostras, as intensidades relativas são proporcionais às alturas dos picos. Sendo assim, em um processo automático, calcula-se as alturas médias de cada pico a partir da linha de base, calculada e ilustrada por uma reta vermelha nos gráficos acima. Essas alturas médias, em torno dos picos, serão obtidas e em seguida normalizadas pela intensidade de cada pico. Note que se obtém a altura média do pico por uma questão de otimização, pois o modelo é alimentado com os deslocamentos Raman (faixa de pontos no eixo X) em torno dos quais estão localizados todos os picos em diferentes profundidades. A escolha de uma faixa de pontos ao invés do ponto exato do pico se deve ao fato de haver pequena variação da posição do pico (cerca de $1-3 \text{ cm}^{-1}$), em função da profundidade, devido a pequenas mudanças em propriedades físicas locais. Futuramente, o ideal é montar um sistema de detecção do pico através da derivada nula. Assim, tomaríamos sempre o valor máximo dos picos.

Dessa maneira, depois de se calcular as intensidades relativas de cada pico, ou seja, a altura normalizada do pico em 1177 cm^{-1} e do pico em 1141 cm^{-1} , divide-se uma pela outra. Assim, pode-se obter a proporção entre os picos. Nas Figuras 11 e 12, visualmente, pode-se notar que a proporção entre as alturas destes picos na tinta 2b é acentuadamente menor do que a proporção na tinta 1a – que tende ao infinito, já que o pico não existe nessa tinta. Assim, ao calcular as proporções entre os picos para as diferentes profundidades, haverá a possibilidade de identificação da ordem cronológica do lançamento dos traços. Como se conhece a proporção entre os picos da tinta 2b, a tendência dos valores encontrados em função da profundidade ao se aproximar desse valor conhecido, resultaria na maior proporção de tinta 2b naquela localização de profundidade.

Nesse sentido, a Figura 13 abaixo mostra os resultados obtidos nesse caso de cruzamento de tintas de cor preta.

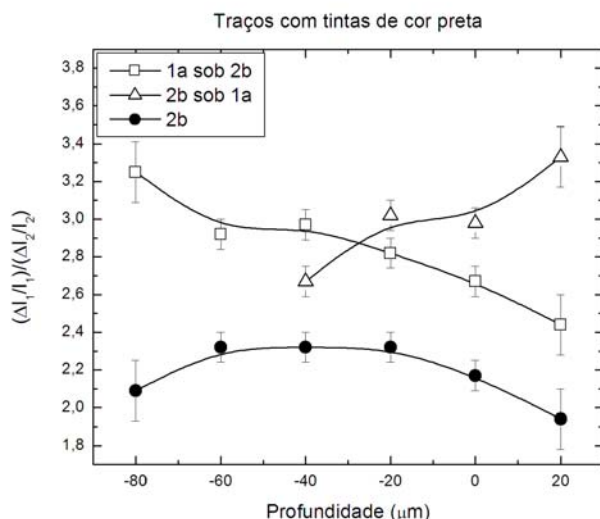


Figura 13. Proporções entre as intensidades normalizadas, em função das profundidades das medidas, dos picos de interesse dos espectros Raman da Figura 10, realizados no cruzamento de traços de tintas de cor preta e no traço de tinta da “caneta 2b” de cor preta, isoladamente. Enquanto as figuras quadradas vazadas (□) representam as medidas no cruzamento em que o traço da “caneta 1a” está abaixo do traço da “caneta 2b”, as figuras triangulares vazadas (Δ) representam as medidas no cruzamento em que o traço da “caneta 2b” está abaixo do traço da “caneta 1a”. As figuras circulares preenchidas (●) representam as medidas no traço da “caneta 2b” isoladamente.

No cruzamento em que o traço da “caneta 1a” está abaixo do traço da “caneta 2b”, a variação das proporções entre as intensidades dos picos, em função da profundidade, está representada no gráfico pela linha entre as figuras quadradas. Pode-se verificar que em regiões mais profundas o valor está em torno de $3,3 \pm 0,1$, enquanto que logo acima da superfície do papel o valor tende a $2,4 \pm 0,1$. Mesmo considerando o erro nas medidas, encontrou-se uma função decrescente do valor da proporção, aproximando-se do valor da proporção entre os picos da tinta 2b. O valor médio da proporção na tinta 2b é de $2,3 \pm 0,1$, encontrado através do mesmo estudo de profundidade, realizado fora do cruzamento, somente onde havia a tinta 2b (círculos preenchidos da Figura 13), em região próxima do cruzamento. Dessa forma, pode-se concluir que em regiões mais profundas encontra-se

uma mistura com maior quantidade de tinta 1a, enquanto que na superfície encontra-se maior quantidade de tinta 2b.

O mesmo exame foi replicado no cruzamento inverso, ou seja, naquele em que o traço da “caneta 2b” está abaixo do traço da “caneta 1a”. Daí, o resultado deve ser ao contrário do exposto acima, como pode se notar no gráfico dos triângulos da Figura 13. Neste caso, apesar da medida mais profunda ter sido feita a apenas 40 μm abaixo da superfície, nota-se claramente que em regiões mais profundas o valor é mais próximo do valor conhecido da proporção da tinta 2b, enquanto que ao se aproximar da superfície esse valor cresce, prevalecendo uma maior concentração da tinta 1a. Dessa maneira, a ordem cronológica de lançamento dos traços foi mais uma vez identificada com sucesso.

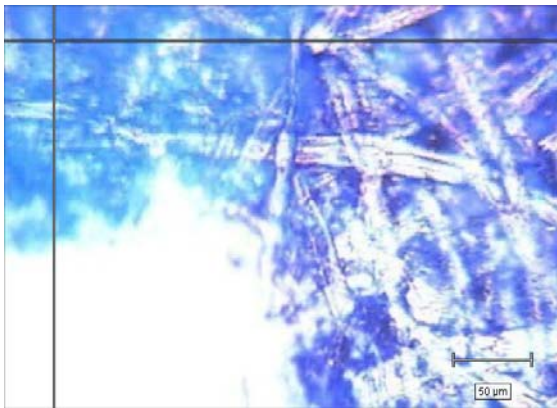


Figura 14. Região próxima ao cruzamento de traços das tintas de cor azul das canetas 7e (horizontal) e 2b (vertical), ampliada através da objetiva de 20x, onde foi realizado o mapeamento 2D de espectros Raman.



Figura 15. Principal componente da análise da correlação dos espectros Raman do mapeamento 2D com o espectro Raman da tinta da “caneta 7e” (horizontal), em azul claro.



Figura 16. Principal componente da análise da correlação dos espectros Raman do mapeamento 2D com o espectro Raman da fibra do papel, em azul claro.



Figura 17. Principal componente da análise da correlação dos espectros Raman do mapeamento 2D com o espectro Raman da tinta da “caneta 2b” (vertical), em amarelo.

Cruzamento de traços – mapeamento bidimensional: No sentido de empregar outro método para a determinação da sequência cronológica de lançamentos em cruzamento de traços, novas medidas foram efetuadas nas proximidades e na própria região do cruzamento de traços entre duas tintas na tonalidade azul (“azul-2b/BIC-4cores” na vertical e “azul-7e/Uni-ball” na horizontal). O objetivo era mapear toda a região e verificar qual tinta foi lançada posteriormente (veja na Figura 14 a região mapeada). Assim, aproximadamente 20.000 espectros foram coletados com o foco, dado por uma objetiva de 20x, na superfície do papel. Salienta-se que, no cruzamento, como

pode ser visto na Figura 14, os traços eram ortogonais entre si e as medidas foram feitas utilizando-se o laser de comprimento de onda de 514 nm.

Os espectros foram analisados utilizando-se o software Wire3.2 (*Renishaw, UK*). Desta forma, foi selecionado o modo “mapa através de componentes” (DCLS), o qual permite, através de uma superposição linear dos componentes do espectro, mostrar como resultado a identificação de qual espectro melhor representa os espectros selecionados. Nesse caso, selecionaram-se três espectros como padrões de comparação: um espectro individual da tinta azul-2b, um espectro individual da tinta azul-7e e um espectro das fibras da folha de papel, todos coletados na região próxima do cruzamento.

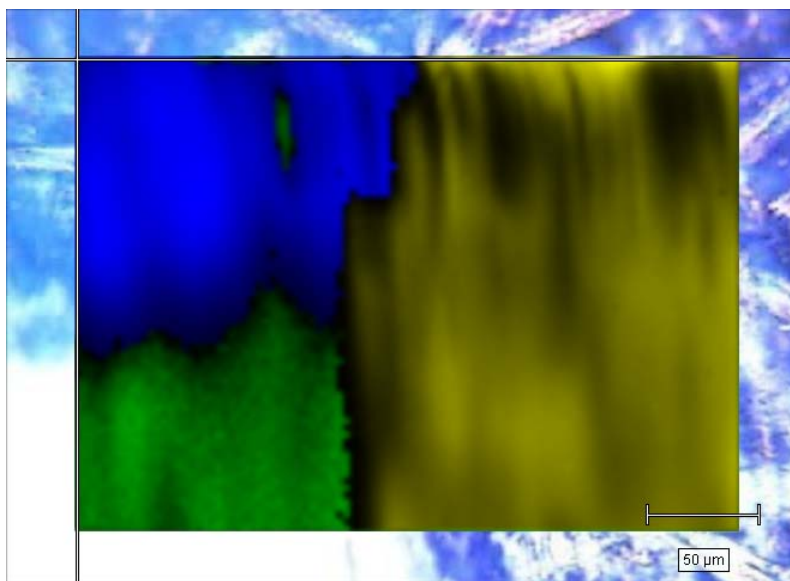


Figura 18. Composição das principais componentes da análise da correlação dos espectros Raman do mapeamento 2D com os espectros Raman isolados das fibras do papel (verde) e das tintas azuis das canetas 7e (azul) e 2b (amarelo).

As figuras 15, 16 e 17 mostram, nas cores azul claro, azul claro e amarelo, o principal componente da análise da correlação dos espectros Raman do mapeamento 2D com, respectivamente, o espectro Raman da tinta da “caneta 7e” (Figura 15), das fibras do papel (Figura 16) e da tinta da “caneta 2b” (Figura 17). Ainda, a Figura 18 mostra graficamente o resultado final da análise de correlação dos espectros Raman dos três padrões selecionados com os 20.000 espectros Raman do mapeamento 2D. Podemos inferir dessa figura que a tinta 2b (em amarelo) está sobre a tinta da “caneta 7e” (em azul), corroborando, assim, o novo método de análise proposto para determinar a sequência cronológica de linhas em cruzamentos de traços, ou seja, qual traço foi escrito primeiro.

Conclusões e Perspectivas

Os espectros Raman coletados para uma mesma tinta de caneta apresentam excelente reprodutibilidade para traços analisados nas três direções (horizontal, vertical e inclinado) bem como em diversas posições.

Os resultados apresentados mostram que a espectroscopia Raman pode ser usada para identificar e distinguir tintas com pequenas variações na composição química, com especial destaque para a tonalidade preta, cuja análise é difícil e delicada por outras técnicas de análise.

No que concerne ao estudo do cruzamento de tintas, dois tipos de análises foram apresentados e discutidos, mostrando-se que essa técnica pode ser usada para se determinar uma sequência cronológica de traços. Entretanto, é necessário que as tintas possuam composições químicas diferentes. Contudo, é evidente que ainda há muitas questões a serem abordadas para uma completa investigação, tais como: efeito de diferentes papéis, da pressão da caneta utilizada na escrita, do ângulo entre os traços no cruzamento, etc.

A análise forense de tintas em documentos requer uma série de características que vão ao encontro daquelas inerentes ao instrumento Raman, tais como: microscópio para visualização e medição da amostra; baixa potência do laser que evita danos ao material analisado; variados comprimentos de onda de lasers para ampliar o leque de aplicações; e extensa biblioteca de resultados de espectros para comparação e identificação direta de materiais. Dessa forma, a Espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica promissora para o desenvolvimento da análise forense em Documentoscopia.

No futuro, espera-se utilizar a espectroscopia Raman para criar uma extensa biblioteca de tintas de canetas, de impressoras, de carimbos, etc. Ainda, pretende-se elaborar protocolos para exames documentoscópicos, tanto na identificação e classificação de diversos tipos de tintas, bem como na determinação da sequência cronológica de traços em cruzamentos de tintas. Além disso, um estudo foi iniciado, empregando esta técnica, com o intuito de identificar a idade de lançamento de tintas em documentos questionados.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos seguintes colegas de trabalho, peritos criminais, pelo apoio e incentivo à realização deste trabalho: ao diretor do Instituto de Criminalística (IC) da Polícia Civil do Distrito Federal (PCDF), Celso Nenevê; à diretora da Divisão de Perícia Interna (IC – PCDF), Ivete Shimabuko; à chefe da Seção de Perícia Documentoscópica (IC – PCDF), Fátima Soraggi; ao Clemilton Cavalcante, perito lotado na Seção de Perícia Documentoscópica (IC – PCDF).

Referências

- ¹ Del Picchia Filho, J.; Del Picchia, C. M. R. and Del Picchia, A. M. G.; Tratado de Documentoscopia: da falsidade documental. 2ª edição, Editora Pillares, 2006.
- ² Zieba-Palus, J. and Kunicki, M.; Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. *Forensic Science International*, 158, 2006, 164-172.
- ³ Morsy, F.A.; El-sherbiny, S.I.; Awadalla, M.; A systematic approach to Egyptian ballpoint ink analysis for forensic science application. *Forensic Science Journal*, 4, 2005, 1-13.
- ⁴ 15th *International Forensic Science Symposium – Interpol – Lyon*, 2007.
- ⁵ *Código de Processo Penal*, Artigos 170 e 181, Brasil, 2009.
- ⁶ <http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy--6150>.
- ⁷ Claybourn, M. and Ansell, M.; Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud. *Science & Justice*, 40(4), 2000, 261-271.