



ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE RAMAN, SERS E FTIR NA IDENTIFICAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO FORENSE DE BATONS POR QUIMIOMETRIA

Emilly M Lopes¹;

¹ Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha

emillymendeslopes@gmail.com

Palavras-chave: Vestígios, Criminalística, Cosméticos.

Introdução

A análise de vestígios cosméticos apresenta relevância para a Química Forense, uma vez que resíduos de produtos de uso pessoal podem ser encontrados em superfícies relacionadas a ocorrências criminais. Entre esses vestígios, os batons apresentam potencial como evidência forense devido às diferenças de composição entre formulações comerciais, possibilitando sua caracterização e discriminação. Técnicas espectroscópicas vêm sendo empregadas na análise de materiais forenses por permitirem a obtenção de informações relacionadas à composição molecular das amostras, muitas vezes com reduzida necessidade de preparo. A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da radiação e fornece informações estruturais das moléculas presentes. A Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) utiliza uma superfície metálica para intensificar o sinal Raman, favorecendo a análise de pequenas quantidades de material. Já a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) baseia-se na absorção de radiação infravermelha e permite identificar informações relacionadas aos grupos funcionais presentes nas amostras. Além da análise espectroscópica, métodos quimiométricos podem ser empregados para reconhecer padrões e diferenciar amostras com características semelhantes. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo comparar as técnicas Raman, SERS e FTIR na identificação e discriminação forense de quatro amostras de batons nacionais depositadas sobre pontas de cigarro e tecidos, avaliando o potencial de cada técnica associada ao tratamento quimiométrico dos dados.

Material e Métodos

Foram analisadas quatro amostras de batons nacionais, selecionadas de diferentes marcas e tonalidades: Batom 1 (Natura Una, marrom 1C), Batom 2 (Make B, Essential Nude), Batom 3 (Avon, 120 Rosa Radiante) e Batom 4 (Quem Disse, Berenice?, Nudeli). As amostras foram avaliadas na forma de batom puro e como vestígios depositados sobre duas superfícies de interesse forense: pontas de cigarro e pedaços de tecido. Também foram analisadas amostras das superfícies sem a presença de batom, utilizadas como referências para a identificação de contribuições espectrais provenientes dos substratos.

Foram empregadas três técnicas espectroscópicas: espectroscopia Raman, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) e espectroscopia no infravermelho por



transformada de Fourier (FTIR). As análises Raman foram realizadas em um microscópio Raman confocal HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR Evolution, permitindo a aquisição dos espectros diretamente nas regiões selecionadas das amostras. Para as análises SERS, foi utilizada uma superfície metálica de ouro como substrato, visando intensificar o espalhamento Raman e possibilitar a avaliação dos vestígios em condições de maior sensibilidade espectroscópica. As análises por FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker ALPHA II, equipado com acessório ATR (Reflectância Total Atenuada), possibilitando a análise direta dos materiais.

No conjunto experimental foram obtidos 24 gráficos Raman, 18 gráficos SERS e 14 gráficos FTIR. Os espectros foram organizados, tratados e representados graficamente no software Origin. Todos os conjuntos de dados passaram por etapas de pós-processamento, incluindo correção de linha de base, com o objetivo de reduzir contribuições de fluorescência e deslocamentos do fundo espectral, além de suavização e identificação de bandas e picos relevantes. A interpretação foi realizada por comparação entre os espectros dos batons puros, das superfícies de referência e dos vestígios, buscando distinguir sinais característicos das formulações cosméticas daqueles associados aos substratos.

Após o tratamento individual dos espectros, os dados serão organizados para aplicação da Análise de Componentes Principais (PCA). A PCA será empregada como ferramenta quimiométrica para avaliar simultaneamente as variáveis espectrais, verificar a formação de agrupamentos e investigar a possibilidade de discriminar os quatro batons considerando as diferentes técnicas e superfícies analisadas.

Resultados e Discussão

Foram obtidos 14 gráficos por FTIR, 24 por Raman e 18 por SERS, contemplando os quatro batons, os materiais de referência e os vestígios depositados sobre tecido e pontas de cigarro. A avaliação inicial dos espectros mostrou que as amostras apresentam perfis espectrais distintos, embora existam regiões de sobreposição entre diferentes batons. Dessa forma, a identificação não deve ser baseada exclusivamente na presença de uma única banda, mas na combinação do conjunto de sinais, intensidades e distribuição espectral de cada amostra.

Nos espectros de FTIR, foram observadas bandas relacionadas a grupos funcionais presentes nas formulações dos batons, além de contribuições dos materiais utilizados como substrato. A comparação com os espectros das superfícies de referência mostrou-se necessária para evitar que sinais próprios do tecido ou da ponta de cigarro fossem interpretados como características da amostra cosmética. No espectro do tecido puro, destacaram-se bandas em 3334, 1635, 1217 e 1027 cm^{-1} . As bandas em 3334 e 1635 cm^{-1} podem estar relacionadas a grupos funcionais presentes na composição das fibras, enquanto os sinais em 1217 e 1027 cm^{-1} também são compatíveis com contribuições da estrutura polimérica/celulósica do material. A presença dessas regiões no tecido de referência demonstra que, nos vestígios, a contribuição do substrato precisa ser considerada na interpretação. Assim, essas bandas não devem ser utilizadas isoladamente como marcadores de um determinado batom.



A análise dos espectros Raman também evidenciou diferenças entre as formulações. Como exemplo, o espectro do Batom 4 apresentou sinais em 3698, 3648, 2825, 2482, 2260, 2037, 1950, 1764, 1326, 989, 892, 816, 730 e 401 cm^{-1} . Entre essas regiões, os sinais em 1326, 989, 892, 816, 730 e 401 cm^{-1} apresentaram-se como características relevantes para a comparação do perfil espectral dessa amostra. Entretanto, a atribuição de uma banda a um único ingrediente não pode ser estabelecida somente pela posição do pico, pois as formulações são misturas complexas e diferentes componentes podem contribuir para uma mesma região espectral. A comparação entre os espectros puros dos quatro batons e os espectros dos substratos permite, portanto, avaliar quais sinais permanecem associados ao vestígio e quais podem ser atribuídos à superfície.

Nos espectros Raman, também foram observadas regiões de maior intensidade de fundo e fluorescência, principalmente em determinadas condições de análise. O pós-processamento permitiu reduzir essas contribuições e tornar mais evidente o conjunto de bandas utilizado na comparação. A necessidade de correção de linha de base é especialmente importante em vestígios sobre superfícies, uma vez que o espectro resultante corresponde à combinação das contribuições do batom, do substrato e de possíveis efeitos instrumentais ou de fluorescência.

A aplicação de SERS produziu modificações no perfil espectral em relação à Raman convencional, incluindo alterações na intensidade e na definição de determinadas bandas. Esse comportamento é compatível com a finalidade da técnica de utilizar uma superfície metálica para intensificar o espalhamento Raman. A análise do espectro obtido para o substrato de ouro também foi considerada como referência experimental, de modo que sinais associados ao sistema de análise não fossem automaticamente atribuídos ao batom. A comparação entre o ouro isolado, os batons e os vestígios SERS é, portanto, necessária para avaliar quais bandas podem ser efetivamente relacionadas às amostras cosméticas.

Nos vestígios depositados sobre tecido e pontas de cigarro, verificou-se maior complexidade espectral devido à sobreposição entre sinais do batom e do substrato. Essa característica é particularmente relevante para uma aplicação forense, pois o objetivo não é apenas caracterizar o batom em sua forma pura, mas verificar se seu perfil espectral pode ser reconhecido quando presente em uma matriz diferente. A comparação das referências dos substratos com os respectivos vestígios constitui, dessa forma, uma etapa essencial para a discriminação.

De maneira geral, os resultados obtidos até o momento indicam que Raman, SERS e FTIR fornecem informações complementares sobre os materiais analisados. O FTIR contribui principalmente para a caracterização de regiões associadas aos grupos funcionais das formulações e dos substratos, enquanto Raman e SERS permitem comparar perfis vibracionais e alterações de intensidade em diferentes condições de aquisição. Apesar das diferenças observadas entre os espectros, ainda não é possível afirmar, apenas pela inspeção visual, que cada técnica seja capaz de discriminar definitivamente os quatro batons. Todos os espectros já passaram pelas etapas de pós-processamento e encontram-se em condições de serem submetidos à análise quimiométrica.



Como etapa subsequente, será realizada a Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando as variáveis espectrais dos diferentes grupos de amostras. A análise multivariada permitirá verificar se os quatro batons apresentam agrupamentos distintos e se esses agrupamentos permanecem identificáveis na presença das contribuições do tecido e da ponta de cigarro. A comparação dos resultados da PCA entre FTIR, Raman e SERS permitirá avaliar qual abordagem apresenta maior capacidade de diferenciar os materiais e, consequentemente, discutir o potencial conjunto dessas técnicas para a identificação e discriminação de vestígios de batom em contexto de Química Forense.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento demonstram a possibilidade de obtenção de informações espectroscópicas a partir de vestígios de batom depositados em diferentes superfícies utilizando Raman, SERS e FTIR. Entretanto, a etapa de processamento dos dados ainda está em andamento, sendo necessária a realização do pré-processamento e das análises quimiométricas por PCA e LDA para estabelecer conclusões definitivas quanto à capacidade de discriminação das amostras. Espera-se que a comparação entre as técnicas permita identificar suas vantagens e limitações na caracterização de resíduos de batom e determinar seu potencial de aplicação em análises forenses.

Agradecimentos

À coorientadora Leandra Campo, ao orientador Leori Tartari e às instituições pelo suporte e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Referências

BRERETON, R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester: Wiley, 2003.

CHOPHI, RITO. et al. Trends in the forensic analysis of cosmetic evidence. Forensic chemistry, v.14, 2019.

CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, v. 75, p. 790–798, 1979.

DE GELDER, J. et al. Reference database of Raman spectra of forensic relevant materials. Journal of Raman Spectroscopy, v. 38, p. 1133–1147, 2007.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. Introductory Raman spectroscopy. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003.

FISHER, R. A. The use of multiple measurements in taxonomic problems. Annals of Eugenics, v. 7, p.179-188, 1936.



HORIBA SCIENTIFIC. Raman data and analysis. [S. l.]: HORIBA Scientific, [s. d.].

Disponível em:

https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Molecular_and_Microanalysis/MacroRAM/RA-TN18-Raman_Data_and_Analysis.pdf

JOLLIFFE, I. T. Principal component analysis. 2. ed. New York: Springer, 2002.

KNEIPP, K. et al. Single molecule detection using SERS. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 9, p. 1667–1670, 1997.

LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 17, p. 3391–3395, 1982.

LI, J. F. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature*, v. 464, p. 392–395, 2010.

LÓPEZ, MARIA. et al. Confocal Raman spectroscopy to trace lipstick with their smudges on different surfaces. *Talanta*, v. 123, p. 135-139, 2014.6

SIEGEL, J. A. Forensic chemistry: fundamentals and applications. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2015.

YU, PENG PENG. et al. Recent advances in surface-enhanced Raman spectroscopy for analytical applications. *ACS Omega*, v. 10, n.24, p. 25158–25175, 202