

Rocha Paulo Manico

Espectroscopia de Raman e Imagiologia de Infravermelho no Estudo de Impressões Digitais Latentes e Vestígios de Explosivos Associados

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC



Rocha Paulo Manico

**Espectroscopia de Raman e Imagiologia de
Infravermelho no estudo de Impressões
Digitais e Vestígios de Explosivos Associados**

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química Forense

Orientador: Prof. Dr. Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento

Fevereiro de 2016

Universidade de Coimbra

Dedicatória

À minha mãe, Maria Elisa Luís da Silva, e à memória do meu pai,

Paulo António Manico.

Agradecimentos

Esta dissertação é resultado do contributo de inúmeras pessoas que para ela contribuíram por formas diversas, com críticas, sugestões, discussões, atribuição de material, criação de condições, entre outras. Porém, devo salientar uma dessas pessoas, designadamente o Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço. Conheci-o, em Março de 2014, aquando dos estágios curriculares, na cadeira com o mesmo nome. Durante esse período tive a oportunidade de trabalhar com o equipamento FTIR com grande autonomia, pois o equipamento estava à nossa disposição. A partir desse momento, senti-me mais à vontade no uso do equipamento, e observei uma grande abertura da parte do Professor. O professor Rui Fausto, como gosta de ser tratado, não só me orientou e me aconselhou no que fazer, como de forma directa influenciou a minha escolha neste trabalho.

Ao Camões I.P., por me ter concedido a bolsa de estudos, sem a qual não teria condições materiais para cá estar e realizar esta dissertação.

À Professora Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio, cordenadora do Mestrado em Química Forense, pelo apoio e ter sabido solucionar inúmeras situações que foram surgindo ao longo do curso, a maioria relacionada com a minha situação de estudante estrangeiro.

Ao Professor Doutor Ricardo Rodrigues de França Bento, co-orientador da dissertação, pelos conselhos, amizade e correções preliminares da tese.

Ao Professor Doutor José Leandro Simões de Andrade Campos, por me ter fornecido as amostras de explosivos usadas nas experiências, bem como bibliografia sobre estes materiais.

Ao Raginto Mário Abage, meu amigo e colega; aos meus irmãos, Pedro Paulo Manico, Edgar Paulo Manico, Orlando Paulo Manico, pelo apoio e incentivo. Ao meu filho Leonilson Rocha Manico e sua mãe, minha mulher, Leopoldina Murerra.

Ao Bernardo Albuquerque Nogueira, estudante de Mestrado em Química Avançada, pela preciosa ajuda no uso do equipamento Raman.

Por último, e não menos importante, a todos os professores do Departamento de Química da Universidade de Coimbra (UC); à Polícia da República de Moçambique (PRM); à Polícia Judiciária (PJ); aos meus colegas do Curso de Mestrado em Química Forense da UC; aos colegas do Residência José António de Almeida - Cave Direita e às funcionárias dos SASUC, que de forma directa ou indirecta sempre estiveram por perto, ao longo deste tempo, dando apoio sempre que foi necessário.

À todos, o meu muito obrigado!

Sou biólogo e viajo pela savana do meu país. Nessas regiões encontro gente que não sabe ler livros mas que sabe ler o mundo. Neste universo de outros saberes, sou eu o analfabeto.

Mia Couto, "E se Obama fosse africano?"

Índice

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iii
Índice de tabelas.....	iv
Índice de figuras.....	v
Lista de Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO 1.....	x
INTRODUÇÃO.....	x
1.1. Introdução.....	11
1.2. Biometria.....	11
1.2.1 A Lofoscopia.....	12
1.2.2 Impressões digitais - resenha histórica.....	13
1.2.3 A Dactiloscopia.....	15
1.2.3.1 Formação e individualidade das impressões digitais.....	16
1.2.3.2 Classificação das impressões digitais.....	18
1.2.3.3. Composição dos vestígios lofoscópicos.....	19
1.3. Explosivos.....	21
1.3.1. Historial.....	21
1.3.2. Definição de explosivo e explosão.....	22
1.3.3 Classificação dos explosivos químicos.....	25
1.3.3.1. Explosivos primários.....	26
1.3.3.2. Explosivos secundários ou altos explosivos.....	28
1.3.3.3. Propelentes.....	28
1.3.4. Combustão, deflagração e detonação.....	28

1.4. Objectivos.....	29
1.5. Estado da arte e o que o estudo traz de novo.....	30
CAPÍTULO 2.....	31
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	31
2.1. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.1.1. Generalidades	32
2.1.2. Aplicações	33
2.1.3. Instrumentação.....	34
2.2. Espectroscopia Raman	35
2.2.1. Breve introdução	35
2.2.2. Fundamentos da espectroscopia Raman	35
2.2.3. Instrumentação para Espectroscopia Raman.....	37
2.2.4. Aplicações, vantagens e desvantagens da espectroscopia de Raman relativamente à espectroscopia de infravermelho.....	38
CAPÍTULO 3.....	39
PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Amostras usadas para o presente estudo	40
a) RDX (ciclotrimetilenotrinitramina)	40
b) FOX – 7 ou 1,1-Diamino-2,2-dinitroetano.....	40
c) Hexanitroetilbeno (HNS)	42
d) HMX ou Ciclotetrametilenotetranitroamina ou <i>Her Majesty's explosive</i>	43
e) TNT (Trinitrotolueno)	44
f) ANFO.....	45
3.2. Instrumentação e Métodos Usados	46
3.2.1. Equipamento usado para a análise dos vestígios por espectroscopia de infravermelho	46
3.2.1.1. Condições de obtenção dos espectros e construção de biblioteca de espectros de explosivos por IV	48

3.2.2. Condições experimentais usadas para a análise das amostras por espectroscopia de Raman	49
CAPÍTULO 4.....	51
DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	51
4.1. Espectros das amostras dos explosivos por IV	52
4.1.1. Biblioteca de espectros	57
4.2. Espectros das amostras dos explosivos por espectroscopia de Raman	60
4.3. Identificação de amostras “cegas” por IV, comparação com os espectros da biblioteca, e estatística associada à identificação de explosivos presentes nas amostras.	64
4.4. Identificação de compostos em impressões digitais contendo de 0 a 3 explosivos e estatística de acerto	66
4.5. Imagiologia química na detecção de vestígios de explosivos em impressões digitais ..	68
4.6 Identificação de amostras “cegas” analisadas por espectroscopia de Raman, comparação com a biblioteca e estatística de identificação	71
4.7. Imagiologia química na detecção de vestígios de explosivos em impressões digitais por espectroscopia de Raman	74
CAPÍTULO 5.....	77
CONCLUSÃO	77
5.1 Conclusão	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

Índice de tabelas

Tabela 1. 1: Ilustra a classificação de substâncias explosivas de acordo com os seus grupos moleculares.	25
Tabela 3.1. Propriedades de FOX-7.....	41
Tabela 3.2. Propriedades fisico-químicas do HNS.....	42
Tabela 3.3. Propriedades fisico-químicas do HMX.....	44
Tabela 3.4. Propriedades fisico-químicas do TNT.....	45
Tabela 3.5. Propriedades fisico-químicas do ANFO.....	46
Tabela 3.6. – Parâmetros usados para a obtenção dos espectros de IV das seis amostras de explosivos usados.....	49
Tabela 4.1. - Mostra o número de vezes que uma ou mais amostras foi identificada em cada ensaio, incluindo a falha de identificação da amostra e falso positivo.	67

Índice de figuras

Figura 1.1. Diferentes aspectos das impressões digitais ^[5]	18
Figura 1.2: Classificação de Oloriz baseada na confluência de cristas	19
Figura 1.3: Classificação de substâncias explosivas segundo o seu desempenho	26
Figura 2.1. Localização da região espectral do infravermelho, as suas divisões e os comprimentos de onda aproximados.....	32
Figura 2.2. Esquema adaptado de configuração de um instrumento de imagiologia de FTIR.....	35
Figura 2.3: Espectro de Raman que indica a posição da difusão Rayleigh.....	36
Figura 2.4. Esquema adaptado de um instrumento Raman.....	37
Figura 3.1. Fórmula estrutural de ciclotrimetilenotrinitramina	40
Figura 3.2. Fórmula estrutural do FOX - 7.....	41
Figura 3.3. Fórmula estrutural de HNS	42
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas do HNS.....	42
Fig. 3.4.: Fórmula estrutural do HMX.....	44
Figura 3.5: Estrutura química de 2,4,6 – trinitro tolueno.....	45
Figura 3.6. - FTIR <i>thermo scientific</i> “Nicolet IN10MX”.....	47
Figura (3.7) Imagem adaptada de FTIR <i>thermo scientific</i> mostrando.....	48
Figura 3.8. – Imagem do espectrómetro Raman Labram HR (em cima)	50
Figura 4.1.a). Imagem óptica da amostra de explosivo de RDX	52
Figura 4.1.b) - Espectro de infravermelho de RDX.....	52
Figura 4.2. - Espectro de infravermelho de FOX-.....	53
Figura 4.3. - Espectro de infravermelho de HNS	53
Figura 4.4. - Espectro de infravermelho de HMX.....	54
Figura 4.5. - Espectro de infravermelho de TNT	54
Figura 4.6. - Espectro de infravermelho de ANFO.....	55

Figura 4.7. - Esquema adaptado de interpretação do espectros dos explosivos para a construção da base de dados.	56
Figura 4.8. - Match do espectro de IV do ANFO	58
Figura 4.9. - Match do espectro de IV do composto FOX-7.....	58
Figura 4.10. - Match do espectro de IV do composto TNT	59
Figura 4.11. - Match do espectro de IV do composto HNS	59
Figura 4.13 – Espectro de Raman de FOX-7	61
Figura 4.14. – Espectro de Raman de HNS excitado.....	61
Figura 4.15. – Espectro de Raman de HMX excitado.....	62
Figura 4.16. – Espectro de Raman de ANFO	62
Figura 4.17. – Espectro de Raman de TNT.....	63
Figura 4.18 – Observa-se uma inclusão (imagem óptica) ca. de 50 μm^2 (em cima à esquerda do espectro)	66
Tabela 4.1. - Mostra o número de vezes que uma ou mais amostras foi identificada em cada ensaio, incluindo a falha de identificação da amostra e falso positivo.	67
Figura 4.19 - Imagem química de uma impressão digital.....	69
Figura 4.20 - Imagens química e óptica de uma impressão digital (em cima) contaminada com HNS. Em baixo: o <i>match</i> (91.03 %) obtido para a identificação do contaminante.....	70
Figura 4.21 – Match do espectro de Raman de ANFO (925.60) entre a amostra questionada e a presente na biblioteca de explosivos <i>explosive compounds</i>	73
Figura 4.22 – Match do espectro de Raman de TNT (943.46) entre a amostra questionada e a presente na biblioteca de explosivos “ <i>explosive compounds</i> ”.	73
Figura 4.24 - Imagem dos espectros de gordura e FOX – 7 com indicação das suas regiões de absorção	75
Figura 4.25 – mostra imagens químicas das impressões digitais em vários planos	76

Lista de Abreviaturas

- a.C - Antes de Cristo;
- ADN - Ácido desoxirribonucleico;
- ATR - Reflexão Total Atenuada (em Inglês, *Attenuated Total Reflectance*);
- Ca - Cerca.
- CCD - Dispositivo de carga acoplada (em Inglês, *Charge – coupled device*)
- d.C. - Depois de Cristo;
- DTGS - Sulfato de Triglicina Deuterado (em Inglês, *Deuterated triGlycine Sulfate Detector*);
- FOX – 7 - 1,1-Diamino-2,2-dinitroeteno;
- FT - Transformada de Fourier;
- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (em Inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*);
- HMX - Ciclotetrametilenotetranitramina ou octogeno (em Inglês, *Her Majesty's explosive or High Melting point eXplosive or High- velocity Militar eXplosive*);
- HNS - Hexanitroestilbeno;
- IV - Infravermelho;
- PETN - Tetranitrato de pentaeritrina (em Inglês, *Pentaerythritol tetranitrate*);
- PVP - Polivinilpirrolidona;
- RDX - Ciclotrimetilenotritramina (em Inglês, *Reserch Department eXplosive*);
- TATB - 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzeno;
- Tetryl - 2,4,6-trinitrofenil–N-metilnitramina (em Inglês, *2,4,6–trinitrophenylmethylnitramine*);
- TNT - Trinitrotolueno;
- UV - Ultravioleta;

Nota: Para indicação das figuras, tabelas e gráficos, por questões organizacionais, é usado o ponto decimal em vez da vírgula decimal.

Resumo

As técnicas espectroscópicas têm adquirido bastante interesse em áreas forenses, não só devido à simplicidade e rapidez na obtenção dos resultados das análises mas, particularmente, devido à não destruição de amostras usadas, que podem assim ser reanalisadas. Neste âmbito, o presente trabalho tinha como objectivo analisar a possibilidade do uso das espectroscopias de infravermelho (IV) e de Raman na identificação da presença de resíduos de explosivos em impressões digitais “recolhidas em pessoa suspeita de manipular previamente partículas de explosivos”. Com recurso a estas técnicas, foram identificados com sucesso 6 explosivos em impressões digitais, nomeadamente, nitrato de amónio (ANFO), 1,1-diamino-2,2-dinitroeteno (FOX-7), trinitotoueno (TNT), ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), ciclotetrametilenotetranitroamina (HMX) e hexanitroetilbeno (HNS). As amostras de explosivos foram analisadas sem pré-tratamento, após introdução de pequenas quantidades de cada uma delas sobre uma janela de fluoreto de bário (BaF₂) ou lâmina de *pyrex*, consoante a análise fosse por espectroscopia de infravermelho ou de Raman. No infravermelho os espectros foram obtidos em transmissão, usando um detector LN *Cooled MCT*, tempo de aquisição de 5 s, resolução espectral de 4 cm⁻¹, e gama espectral definida 4000 - 650 cm⁻¹. Em Raman, usou-se um *laser* de 633 nm como fonte de excitação, abertura de 200 µm, objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações. Os espectros das amostras obtidos neste estudo, foram comparados com os da literatura. Procedeu-se, depois, à construção de uma biblioteca de espectros de explosivos, para posterior uso nos ensaios com “amostras cegas”. Foram também usadas as imagiologias químicas de infravermelho e de Raman, com o objectivo de visualizar e identificar os vestígios de explosivos presentes em impressões digitais latentes. O estudo provou que ambas as técnicas são eficazes para a análise e identificação de amostras de explosivos em impressões digitais latentes.

Palavras-chave: Espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de Raman, explosivos, impressão digital, imagiologia química e mapeamento por infravermelho e Raman (*Raman mapping*).

Abstract

Spectroscopic techniques have been acquiring a considerable importance in forensic fields of research, not only due to their simplicity and celerity relative to the results of the analysis, but particularly due to the non-destruction of the samples, which can be then reanalyzed. In such context, the present work – Raman Spectroscopy (RS) and Infrared Imaging (IR) in the study of latent fingerprinting and traces of associated explosives – intends to analyze the possibility of using the above mentioned spectroscopic techniques in the identification of the presence of traces of explosives in fingerprints collected in “people suspected of previous explosive manipulation”. By making use of such techniques, there were successfully identified six explosive chemicals in fingerprints, namely ammonium nitrate (ANFO), 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7), trinitrotoluene (TNT), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), cyclotetramethylenetetranitroamine (HMX) and hexanitrostilbene (HNS). The samples of explosives were analyzed without pre-treatment, after having introduced small amounts of each one of them on a window of barium fluoride (BaF_2) or on a pyrex blade, whether the analysis would be conducted by IR or RS, respectively. In the IR domain, the spectra were obtained in transmission mode, using a LN Cooled MCT detector, acquisition time of 5 s, spectral resolution of 4 cm^{-1} and spectral gamma defined between 4000 and 650 cm^{-1} . In the RS domain, a laser of 633 nm was used as excitation source, with aperture of $200 \mu\text{m}$, lens camera of $10\times$, acquisition time of 30 seconds and 2 accumulations. The spectra of the samples obtained in this study were compared with those available in the literature. After this, a library with the spectra of the explosives, for further use in “blind sampling assays”, was constructed. RS and IR chemical imaging were also used with the aim of visualizing and identifying traces of explosives in latent fingerprints. This study has shown that both spectroscopic techniques are effective for the analysis and identification of explosive samples in latent fingerprints.

Keywords – IR spectroscopy, Raman Spectroscopy, explosives, fingerprints, chemical imaging and Raman mapping.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

A proliferação e uso indiscriminado de explosivos para fins criminais constitui um desafio importante para as ciências forenses e criminais, designadamente a química forense, na busca de métodos e técnicas que permitam, por um lado, rápida identificação das substâncias explosivas e dos suspeitos e, por outro, que tais técnicas não sejam invasivas de modo a permitirem o possível rastreio das provas. Nesta perspectiva, as espectroscopias de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Raman são técnicas interessantes, pois permitem a identificação de produtos químicos desconhecidos de forma rápida, não invasiva, sem a necessidade de preparação da amostra, e podem ser facilmente utilizadas por agentes de segurança em todo o mundo. Estas técnicas exploram os níveis de energia vibracional das moléculas, para fornecer informação específica sobre a composição química da molécula, sua estrutura e ambiente químico.

O trabalho centra-se na identificação de explosivos, designadamente: nitrato de amónio (ANFO), 1,1-diamino-2,2-dinitroeteno (FOX-7), trinitotoueno (TNT), ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), ciclotetrametilenotetranitroamina (HMX) e hexanitroestilbeno (HNS) por espectroscopia de infravermelho e Raman, em impressões digitais, partindo-se de uma situação hipotética em que um “suspeito” tinha manipulado ou entrado em contacto com partículas de explosivos. O trabalho aborda também o tema genérico da impressão digital, desde o seu historial, estrutura, composição química e utilidade no âmbito das ciências forenses, efectuando-se a sua revelação por imagiologia química de infravermelho e Raman.

1.2. Biometria

Biometria, ou reconhecimento biométrico, é uma ciência de identificação automática do indivíduo que tem como base características anatómicas, fisiológicas e comportamentais. Esta palavra provém do Grego e deriva dos termos *bio* (vida) e *metron* (medida)^{[1][2]}. Surge como uma resposta à ineficácia dos sistemas de identificação tradicionais, que tinham como base o que o indivíduo sabe (como um número de código, por exemplo o número de um documento de identificação) e o que ele traz consigo

(nomeadamente, passaporte, bilhete de identidade, cartões bancários, etc), elementos que podem ser facilmente falsificados, esquecidos ou furtados, e pouco servem para associar, com certo grau de certeza, um indivíduo a uma acção ou comportamento^[3]. Em contraste, a biometria oferece uma solução natural de identificação, de difícil falsificação, que não se esquece e não se partilha, sendo, por isso, um importante elemento identificativo para uso em áreas forenses.

Na prática, as características a serem usadas no reconhecimento individual são retiradas, em geral, das seguintes medidas biométricas: impressões digitais, reconhecimento facial, íris, retina, escrita manual (assinatura), odor e geometria das mãos. Assim, neste sistema de reconhecimento, após se retirar um conjunto de características relevantes de uma determinada parte do corpo, é criada uma identidade, perfil biométrico, da pessoa que, posteriormente, aquando do reconhecimento, é comparado com os perfis biométricos constantes de uma base de dados. Dependendo da medida de semelhança, a pessoa poderá ser identificada ou não^[4]. As características que tornam a biometria útil do ponto de vista prático são: *Universalidade*, que significa que todo o indivíduo possui um perfil biométrico; *Especificidade*, isto é, o perfil biométrico é específico de cada pessoa, não existindo duas pessoas com o mesmo conjunto de características; *Permanência*, as características são invariáveis com o tempo ou conhece-se a sua variabilidade específica com o tempo; e *Colectividade ou mensurabilidade*, as características biométricas podem ser medidas com um dispositivo ou sensor^[2].

Dentre os vários tipos de medidas biométricas, o presente trabalho propõe-se abordar a temática das impressões digitais, consideradas no âmbito da lofoscopia.

1.2.1 A Lofoscopia

A lofoscopia é a ciência que se dedica ao estudo da identificação humana através das impressões dermopapilares. Para esse efeito, analisa pormenorizadamente os desenhos da pele dos dedos, da palma das mãos e da planta dos pés. O termo lofoscopia é proveniente do grego “*lophos*” (relevo) e “*skopen*” (exame)^[5] e divide-se em três disciplinas, nomeadamente: *Dactiloscopia* - estuda os desenhos dermopapilares dos dedos, ou seja, as impressões digitais; *Quiroscopia* - estuda desenhos das palmas das mãos; e *Pelmatoscopia* – estuda os desenhos existentes na planta dos pés. Em todos os desenhos dermopapilares

encontram-se detalhes característicos e discriminadores dos indivíduos, compostos por elementos como cristas papilares, sulcos, poros e pontos característicos (acidentes).

A lofoscopia caracteriza-se pelos seguintes princípios: *perenidade* – as características dermopapilares surgem entre o 4.º e o 6.º mês de gestação, desaparecendo, apenas, com a putrefacção cadavérica; *imutabilidade* – os desenhos não mudam durante toda a vida, conservando-se idênticos a si mesmos quer no número das cristas, quer nas suas formas e direcções; e *diversidade* – os desenhos variam de dedo para dedo, de palma para palma, de planta do pé para planta do pé, de pessoa para pessoa, e cada desenho dermopapilar só é igual a si mesmo. Estes são os princípios que justificam que a lofoscopia seja reconhecida como ciência e aceite como meio de prova pericial em quase todo mundo.

As impressões digitais foram, e continuam a ser, o método de eleição na identificação de indivíduos para efeitos de investigação forense, pela sua relativa simplicidade de uso e baixo custo, comparativamente às amostras de ADN (ácido desoxirribonucleico) ou dentais, que são também características autênticas para cada indivíduo^{[5][6]}. Porém, o seu uso como ferramenta forense é resultado de um acumular de investigação e experimentação no decurso de muitos anos^[7]. A lofoscopia é aplicada na identificação de indivíduos quer *post mortem* ou *in vivo*, com finalidades diversas, como confirmar a identidade das pessoas, identificar suspeitos de prática de crimes ou autores de documentos, por exemplo. O presente trabalho aborda fundamentalmente a identificação de vestígios lofoscópicos latentes (resíduo de explosivos) previamente manuseados por um “suspeito”.

1.2.2 Impressões digitais - resenha histórica

Questões relativas à identificação dos indivíduos são tão antigas como a humanidade. Elas sempre ocuparam um papel importante na sociedade, pelo que a procura de mecanismos de identificação que permitissem demonstrar a identidade de uma dada pessoa, que a distinguissem das outras, constituiu preocupação elementar da sociedade, em particular no que concerne ao combate à criminalidade^{[5][6]}.

A impressão digital começou a ser utilizada como meio de identificação por diversas culturas há milhares de anos atrás. A título exemplificativo, a China já a usava como prova de identidade no ano 300 antes de Cristo (a.C.) e o Japão em 702 depois de

cristo (d.C.). Com a invenção do papel, pelos chineses em 105 d.C., torna-se comum a aposição das impressões digitais como assinatura ^[7].

A atribuição de nomes foi o primeiro sistema de identificação humana, tendo sido igualmente utilizado nos animais e plantas, a que se seguiu o uso de enfeites, como colares e pulseiras feitos de pedra e osso. Mais tarde, já na idade da pedra polida, recorreu-se à pintura. Os indivíduos pintavam-se com tinta extraída das pedras de cor (cinabre vermelha, e limonite verde-amarela) para se distinguirem. No entanto, a tinta desaparecia facilmente; para evitar tal situação, resolveu-se perpetuar essa pintura, o que deu origem ao nascimento da tatuagem. Para se tatuarem, os homens antigos, arranhavam a pele com espinhas de peixe ou picos das árvores, onde introduziam a tinta^[8]. Em Portugal, a tatuagem foi introduzida no reinado de D. Manuel I, entre 1469 – 1521, pelos navegadores, por ocasião das suas viagens à Índia.

Entre os diversos processos de identificação que foram aparecendo ao longo dos tempos, há a destacar o “ferrete”, que se baseava no uso de um instrumento de ferro aquecido para marcar os criminosos, escravos e animais, e que foi usado em muitos países. Na Rússia, por exemplo, até ao final do século XVIII, os condenados eram marcados com as letras “KAT”; na Grécia antiga, marcavam os escravos com a “Flor de lis” nos ombros, e os ladrões eram marcados com um “V” na testa; em Inglaterra, aos desertores apunha-se-lhes um “D”, e aos escravos um “S”; na França, marcavam-se os falsificadores com “F”, e os condenados a prisão perpétua com as letras “TPT”. Porém, os processos mais violentos para identificar os malfeitores foram usados por povos orientais, que recorriam à mutilação de membro ou parte do corpo do criminoso directamente relacionado com a prática do crime ou de que dependia o crime. Por exemplo, a um ladrão cortavam a mão direita, a um caluniador a língua, e aos violadores o sexo.

Com o passar dos tempos, estas práticas agressivas foram abandonadas e, no ano de 1883, Jacques Daguerre propõe o processo fotográfico como método de identificação. Porém, este método rapidamente se mostrou ineficiente, devido à existência de indivíduos com traços fisionómicos semelhantes ^[8].

Surgiu então, em 1880, a “bertilonagem” (de Alphonse Bertillon) que dá início à abordagem científica da identificação. O método baseia-se na análise de características antropométricas (incluindo marcas ou sinais particulares) tendo sido adoptado, em curto espaço de tempo, por muitos países. Bertillion partiu do pressuposto de que o esqueleto humano não sofre alterações significativas a partir do 20º ano de vida e é variável de pessoa para pessoa. Assim, procurou um método para reconhecer qualquer indivíduo, baseando-se

em várias medidas do seu esqueleto, como a estatura, envergadura, altura do tronco, medidas da cabeça, membros, comprimento do pé esquerdo, dos dedos médio e auricular esquerdos e da orelha direita; e uma descrição detalhada da pessoa, designada de “retrato falado”. A bertilonagem, embora tenha, à época, dado um grande contributo na identificação individual (e ainda hoje nos boletins policiais e clichés fotográficos se colocam alguns elementos acima descritos) não permitiu alcançar os resultados desejados, pois provou ser insegura e falível. Surgiu, então, a dactiloscopia.

1.2.3 A Dactiloscopia

A impressão digital é, a par da tatuagem e outras formas de identificação, igualmente antiga, existindo várias evidências do seu uso em acções de divórcio, testemunho, recordação e autenticação de documentos. Porém, a dactiloscopia como método científico de identificação pessoal iniciou-se em 1823, com o austríaco Johannes Evangelista Purkinje, que analisou os caracteres essenciais dos diversos tipos de impressões digitais e os classificou em nove grupos distintos principais bem definidos. William Hershell, dois anos mais tarde, descobriu que a impressão digital é absolutamente individual e, por isso, pode ser facilmente usada para identificação. Posteriormente, ampliou os estudos e a investigação sobre a dactiloscopia, e dá a conhecer a sua perenidade, imutabilidade e diversidade ^[8].

Porém, só em 1891, Vucetich faz a primeira identificação dactiloscópica de um vestígio digital impresso em sangue e deixado no local do crime (tratava-se de um crime de homicídio). Para isso, usou um sistema por si criado, dando desta feita início ao uso deste método de identificação no âmbito criminal. Tal sistema propagou-se rapidamente à nível mundial. Vucetich designava o seu sistema de ecnofalangeometria, tendo sido mais tarde sugerida a substituição do termo por dactiloscopia, pois o método baseia-se no estudo e classificação dos desenhos dermopapilares formados na polpa dos dedos por uma série de relevos epidérmicos (os quais, de facto, não aparecem só nos dedos, mas também na palma das mãos e na planta dos pés).

Ainda no âmbito de estudos de identificação, Francis Galton, em 1881, estudou as minúcias (detalhes) das impressões digitais, o que permitiu desenvolver o primeiro sistema de classificação de impressões digitais baseado em arcos, presilhas e verticilos. Galton reafirmou que as impressões digitais eram únicas e persistentes, e concluiu que não havia

nenhuma ligação entre as fricções da pele e o carácter do indivíduo. Este método foi posteriormente desenvolvido por Eduard Henry, tendo ficado conhecido mundialmente pelo sistema dactiloscópico de Galton-Henry, ainda hoje utilizado.

É somente em 1902 que Portugal começa a usar a dactiloscopia, sendo oficializada mais tarde, pela portaria de 5 de Julho de 1904. Dois anos mais tarde, por decreto de 18 de Janeiro, é adoptado o sistema Galton-Henry conjuntamente com o sistema de Bertillon “antropometria”. Em 15 de Dezembro de 1927, o Decreto 14713 reorganiza o registo policial, destinado a arquivar cadastros dos indivíduos detidos à ordem das diversas polícias^[8]. A primeira descoberta de um criminoso através das impressões digitais deixadas no local do crime, em Portugal, data de 1911, e foi efectuado pelo investigador Rodolfo Xavier da Silva. O mesmo investigador tinha já identificado, em 1904, o cadáver de um desconhecido, através das impressões digitais da vítima.

1.2.3.1 Formação e individualidade das impressões digitais

As impressões digitais são as cristas e sulcos dos padrões das extremidades dos dedos e têm sido usadas extensivamente para a identificação pessoal. As propriedades biológicas de formação das impressões digitais estão devidamente estudadas e têm sido usadas para identificação, quer civil, quer criminal^{[9][10]}.

As impressões digitais estão completamente formadas a partir dos 6 meses do desenvolvimento fetal, e as configurações das cristas dos dedos não se alteram durante a vida toda, excepto na decorrência de acidentes, como contusões ou cortes nas extremidades dos dedos^[11]. Estas propriedades fazem das impressões digitais um identificador biométrico extremamente atractivo. Os organismos biológicos são, geralmente, consequências das interações dos genes e do ambiente envolvente. Assim, assume-se que a aparência física e as impressões digitais são, no geral, parte de um fenótipo individual.

No caso das impressões digitais os genes determinam as características padrão. A formação das impressões digitais é similar ao crescimento ou desenvolvimento dos

capilares e vasos sanguíneos ou angiogénese^{1 [11]}, e as características gerais das impressões digitais emergem quando a pele na ponta dos dedos se começa a diferenciar. No entanto, o fluxo de líquido amniótico em torno do feto e a sua posição no útero mudam durante o processo de diferenciação o que faz com que as células na ponta dos dedos cresçam em microambientes que são um pouco diferentes de mão em mão e dedo para dedo. Desta forma, os detalhes mais finos das impressões digitais são determinados por essa mudança de microambiente, e esta pequena diferença do microambiente é amplificada pelo processo de diferenciação celular^[12]. Existem muitas variações durante a formação das impressões digitais que tornam virtualmente impossível que duas impressões sejam iguais. Mas, visto que as impressões digitais são diferenciadas a partir dos mesmos genes, elas não têm padrões totalmente aleatórios. Assim, é correcto afirmar-se que o processo de formação das impressões digitais é um sistema mais caótico que aleatório^[11].

Como já se disse, a identificação das impressões digitais é baseada em duas premissas: (i) persistência: a característica básica das impressões digitais de não se alterarem com o tempo; e (ii) individualidade: as impressões digitais serem únicas para cada indivíduo. A validade da primeira premissa é estabelecida pela anatomia e morfogénese das fricções das cristas da pele, enquanto que a segunda é garantida por resultados científicos^[9].

Em termos forenses, a importância das impressões digitais estende-se desde a identificação criminal à civil. Este tipo de identificação possibilita a detenção de fugitivos que se evadem da prisão e continuam a sua actividade criminosa, e também uma determinação precisa do número de detenções e condenações anteriores, bem como informações de número de condenações impostas a um dado suspeito. Por causa do seu uso sistemático no campo da investigação criminal, desde os primeiros tempos que as impressões digitais tem sido associadas, por muitos, apenas à identificação criminal em detrimento das outras aplicações úteis, como são os casos das aplicações civis. Nestas últimas, as impressões digitais são uma ajuda inestimável na identificação de vítimas de amnésia, pessoas desaparecidas ou cadáver desconhecido. As vítimas de grandes catástrofes podem ser rápida e positivamente identificadas quando as suas impressões digitais estão num arquivo, proporcionando assim um benefício humanitário não normalmente associado ao registo de impressões digitais^[13].

¹ Angiogénese – é o termo usado para descrever o mecanismo de crescimento de novos vasos sanguíneos a partir dos já existentes.

1.2.3.2 Classificação das impressões digitais

Impressão digital é a marca ou sinal deixado em certas superfícies pelos relevos da parte da pele dos dedos ^[14]. A classificação das impressões digitais recorre ao uso de várias técnicas, com vista a atribuir a uma impressão digital uma categoria específica, de acordo com as suas propriedades geométricas. As referidas categorias estão pré-especificadas e estabelecidas na literatura.

Comummente, o aspecto exterior da pele na superfície dos dedos das mãos caracteriza-se por enrugamento contínuo ou relevos que são denominados de cristas (linhas papilares) e sulcos (vales), ausência de pêlos e excreções sebáceas, e pela abundância de glândulas sudoríparas. Os espaços existentes entre essas cristas (linhas) são os sulcos interpapilares (intercristas)^[8]. Nos desenhos dermopapilares encontram-se os seguintes elementos: cristas papilares, sulcos, poros e pontos característicos (acidentes) ^[5].

As impressões digitais podem ter 3 aspectos diferentes, nomeadamente: *Impressão moldada* - resultante da pressão exercida com o dedo sobre uma superfície plástica mole qualquer; *Impressão visível* - as cristas papilares estão revestidas de qualquer matéria corante: tinta, sangue, suor misturado com poeira, etc. Têm a particularidade de se reproduzirem exactamente, desde que postas em contacto com superfícies adequadas; *Impressão latente*² - é a resultante do contacto dos dedos suados com uma superfície. Esta impressão é invisível, ou francamente visível à luz directa, sendo mais frequente em locais de crime e mais problemática em termos de revelação. Os referidos tipos de impressão são mostrados na Figura 1.1.



Figura 1.1. Diferentes aspectos das impressões digitais^[5].

² Impressão latente – quando um dedo toca numa superfície, os poros das cristas dermopapilares depositam resíduos (segregações) de transpiração. Estes resíduos consistem maioritariamente em água (99%) e o restante em sais inorgânicos (NaCl) e substâncias orgânicas (ureia). O suor dos dedos faz com que as cristas sejam reproduzidas se forem apoiadas em superfícies aptas, resultando impressões invisíveis ou fracamente visíveis à luz directa, por não haver contraste entre a matéria das impressões e a cor do seu suporte^[6]. Na Figura 1.1., a impressão digital latente que se mostra está em fase de revelação.

Dos vários métodos de classificação e subclassificação existentes, o de Frederico Oloriz Aguilera é o mais completo e eficiente para um trabalho de busca, comparação, identificação e arquivo. Este método baseia-se no sistema de Vucetich, e é o modelo de classificação adotado por Portugal. Tem por referência a figura do “delta”, advindo esta designação da similitude que certas figuras dermopapilares apresentam relativamente à correspondente letra do alfabeto grego. O “delta” apenas surge em dactilogramas que possuam os três sistemas de cristas, pois resulta da confluência das limitantes destes. Assim, consoante a ausência, presença, número e situação dos deltas nos dactilogramas, podem classificar-se estes últimos em arcos ou adélticos – ausência de delta; monodélticos – dextrodelta (delta à direita), sinistrodelta (delta à esquerda); verticilos ou polidélticos – dois ou mais deltas, como mostra a Figura 1.2.

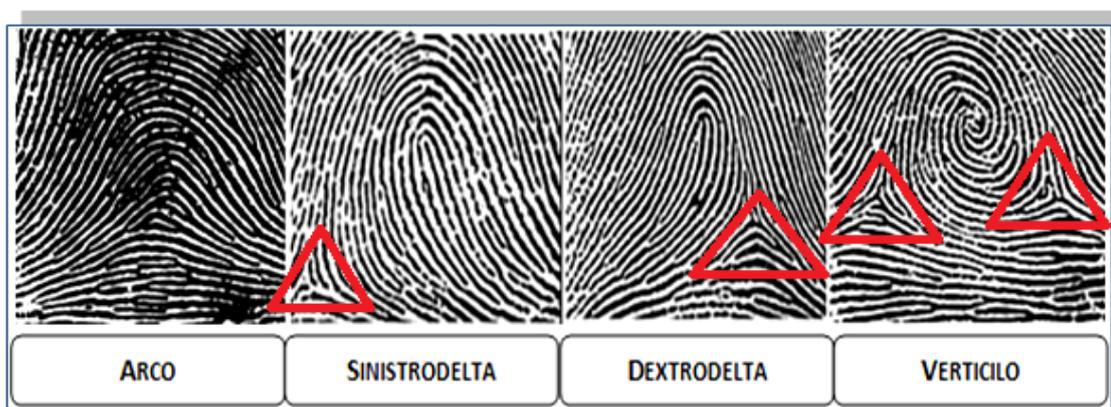


Figura 1.2: Classificação de Oloriz baseada na confluência de cristas^[5].

1.2.3.3. Composição dos vestígios lofoscópicos

Os vestígios de impressões digitais resultam de secreções de glândulas existentes na pele ao tocar-se numa determinada superfície. Assim, são deixados, nas referidas superfícies, resíduos de gordura, suor, aminoácidos e proteínas, os quais permitem obter as impressões digitais. Para além dessas substâncias, componentes exógenos como substâncias previamente manuseadas, microrganismos e drogas de abuso podem ser também encontrados em impressões latentes. Podem ainda ser encontradas nas impressões latentes, células epiteliais.

Os resíduos de substâncias depositam-se nas superfícies de forma mais ou menos contínua, de acordo com a morfologia das cristas, e podem conter grande variedade de

químicos em apenas alguns poucos micrómetros. Após um período de 1-2 meses ocorre secagem e evaporação ^[6].

A pele³ é o maior órgão humano, e produz secreções através de glândulas sudoríparas (écrinas e apócrinas) e sebáceas, sendo que, nas palmas das mãos e nas plantas dos pés são encontradas somente as glândulas écrinas, as quais secretam aproximadamente 99% da água presente no suor. As glândulas sebáceas localizam-se em regiões do corpo onde o folículo piloso está presente.

Especificamente, as glândulas sudoríparas que produzem parte da secreção glandular integrante de um fragmento de impressão digital segregam fluidos constituídos por compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre os componentes inorgânicos temos a água, sais minerais (cloretos, íão sódio, potássio, outros íões metálicos, sulfatos, fosfatos, amónia e íão cálcio); No que concerne aos componentes orgânicos, têm-se aminoácidos, lactatos, ureia, amónia, ácido úrico, creatinina, glicosamina, açúcares, peptídeos, entre outros. A transpiração das mãos ocorre em resposta ao estímulo enviado a partir do neocórtex e dos centros límbicos quando o indivíduo se encontra sobre stress emocional.

Das glândulas sebáceas, provem as substâncias que constituem o principal componente das impressões digitais: os lípidos; estes, incluem ácidos graxos livres, glicerídeos, ésteres de cera, esqualeno e hidrocarbonetos. Para além destes compostos, as glândulas sebáceas produzem álcoois e ácidos insaturados que podem também ser encontrados em impressões latentes.

Os lípidos que são encontrados nos resíduos de impressões digitais variam de acordo com a idade e o sexo. Há estudos que defendem que as mulheres depositam mais resíduos de glândulas sebáceas que os homens da mesma idade pelo facto de ser comum o uso de cosméticos oleosos, como cremes hidratantes, e, as impressões digitais latentes de adultos possuem o dobro da massa de carbono quando comparada com as impressões de crianças, devido à presença de ésteres de ácido graxos de maior peso molecular e de baixa volatilidade na secreção sebácea de indivíduos adultos em contraste com a de crianças que contém ésteres de ácidos de cadeia mais curta (que por serem voláteis tornam também as impressões latentes menos resistentes à degradação)^[5].

Os vestígios lofoscópicos, nomeadamente as impressões latentes, presentes na cena do crime, são frequentemente encontrados de forma fragmentada, distorcida e manchada.

³ A pele desempenha funções fundamentais como protecção do organismo contra atritos, patógenos, perda excessiva da água, regulação da temperatura corporal, excreção de várias substâncias, contém terminações nervosas sensoriais que permitem a percepção da dor, tacto, pressão e temperatura além de permitir a identidade humana.

A sua qualidade é influenciada pela elasticidade da pele, humidade, pressão exercida, natureza da superfície, quantidade de suor, gordura, secreções presentes, etc. Os vestígios lofoscópicos podem ser contaminados por substâncias ou factores ambientais como a temperatura, a exposição à luz e à água, que podem alterar a natureza química e física de um vestígio. Deste modo, o conhecimento da composição de vestígios lofoscópicos permite fornecer informações sobre a identidade do suspeito e possíveis substâncias por si manipuladas ^[5].

1.3. Explosivos

1.3.1. Historial

A pólvora negra terá sido, provavelmente, a primeira composição explosiva. No ano 220 a.C. foi reportado um acidente envolvendo a pólvora negra⁴, quando alguns alquimistas chineses a fabricavam. A pólvora foi utilizada pelos chineses como pirotécnico e, ao longo dos tempos foi evoluindo, nomeadamente na composição e propriedades físicas, com consequentes reflexos na potência balística, permitindo o seu emprego na indústria mineira e como propelente de projecteis e armamentos. Porém, somente no século XIII a pólvora foi introduzida na Europa, quando Roger Bacon, em 1249, fez experiências com nitrato de potássio e produziu pólvora. Em 1320, Berthold Schwartz⁵ começou a produzir e estudar as propriedades da mistura explosiva. Os seus resultados terão provavelmente acelerado a sua adopção e uso na Europa para utilização militar e civil ^[15].

A pólvora contém combustível e oxidante. O combustível consiste numa mistura de carvão vegetal, enxofre e salitre (nitrato de potássio; do latim *sale* (sal) + *nitru* (nitro)) em proporções de massa de 6:1:1. Com o aumento crescente da importância do uso de explosivos no campo da mineração, as limitações da pólvora negra tornaram-se evidentes,

⁴ Os alquimistas adicionaram salitre (KNO₃) e enxofre ao minério de ouro; no entanto, esqueceram-se de, inicialmente, adicionar o carvão. Na tentativa de rectificar o erro adicionaram o carvão no último passo e, como resultado, produziram pólvora, que explodiu.

⁵ Monge alemão, cuja existência é, no entanto, questionada, terá estudado os escritos de Bacon e começado a fazer pólvora negra e a estudar as suas propriedades.

o que motivou a busca por explosivos mais potentes que respondessem às necessidades então vigentes. Em 1846, foi descoberta a nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) pelo italiano Ascaio Sobrero, no que constituiu uma verdadeira revolução, devido ao muito maior poder de explosão deste composto comparativamente à pólvora negra. No entanto, a nitroglicerina é perigosa, devido à sua enorme instabilidade e fácil ignição ^{[15][16]}.

A nitroglicerina só bastante mais tarde foi introduzida na indústria, por Alfredo Nobel (em 1863), com a designação de “óleo explosivo”. O processo de fabricação da nitroglicerina foi desenvolvido pelo seu pai, que construiu uma pequena fábrica em Estocolmo. O método inicial de fabricação consistia em adicionar glicerol a uma mistura arrefecida de ácido nítrico e sulfúrico, em jarras de pedras, que de seguida eram agitadas e mantidas sob refrigeração com água gelada ^[15]. Embora a nitroglicerina tivesse enormes vantagens enquanto explosivo relativamente a pólvora negra (visto que contém o combustível e o oxidante na mesma molécula, permitindo deste modo um contacto mais profundo entre ambos os componentes), como já se disse, era muito insegura. Em 1867, Nobel desenvolveu a dinamite, que veio alterar definitivamente o uso de compostos explosivos nas áreas militar e civil (nomeadamente, no sector mineiro). A dinamite foi uma “resposta” aos insistentes problemas de insegurança da nitroglicerina, em especial no que toca a sua fácil iniciação.

A necessidade de produção de explosivos cada vez mais potentes, seguros e diversificados continuou, tendo sido realizada, no início do século XX, a síntese industrial do trinitrotolueno ($C_7H_5N_3O_6$). Com o desenvolvimento dos detonadores derivados do chumbo (como o fulminato e nitreto de chumbo) amplia-se a gama de aplicação, quer dos explosivos químicos, quer dos explosivos físicos ^[16]. Aliado ao frequente desenvolvimento tecnológico, foram produzidos ao longo dos tempos mais compostos e formulações explosivas, desde a pólvora sem fumo, em 1867, até aos explosivos atómicos. Falar-se-á mais à frente neste trabalho, com algum detalhe, de outros explosivos actuais.

1.3.2. Definição de explosivo e explosão

Os explosivos são definidos como substâncias ou misturas de substâncias que, devido ao oxigénio que contêm, sofrem rápida oxidação, com libertação de grandes quantidades de energia e formação de gases. Provoca-se assim um aumento repentino de

pressão. O oxigénio necessário para a oxidação pode encontrar-se combinado com o azoto ou com o cloro. Incluem-se nas referidas substâncias todas as misturas de combustíveis, suspensões de poeiras finas, misturas de gases, entre outras^[17]. Desta forma, um composto é considerado explosivo quando possui instabilidade natural que pode ser activada por uma fonte de energia térmica (calor ou chama), mecânica (choque ou fricção), e decompor-se bruscamente libertando grande quantidade de energia que pode ser convertida em trabalho para fins industriais, civis ou militares, de acordo com a sua sensibilidade e potência. Têm maior importância militar e industrial os explosivos menos sensíveis, que podem ser mais facilmente controlados.

A explosão é um violento rebentamento que ocorre devido à acção de um estímulo externo seguido de súbita libertação de enorme quantidade de energia que pode provir do excesso de pressão de vapor de uma fervura, de produtos de uma reacção química envolvendo materiais explosivos ou ainda de uma reacção nuclear incontrolável, por exemplo. A energia produzida pode ser dissipada como onda de choque, propulsão de fragmentos ou por emissão térmica e radiação ionizante. Existem diversos critérios de classificação⁶ de explosões. É possível, por exemplo, classificá-las como: Explosão física, como o excesso de pressão de vapor de uma fervura; Explosão química, como em uma reacção química; e explosão atómica, como nas bombas atómicas^{[15] [18]}.

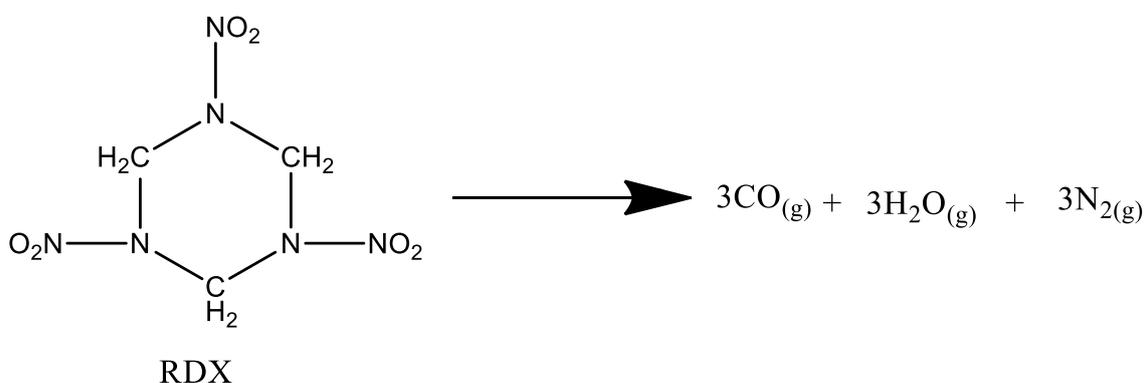
a) Explosão atómica – é o violento rebentamento de um dispositivo explosivo cuja força destrutiva provém de reacções nucleares de fissão, de fusão, ou da combinação de ambas. Produz energia atómica ou nuclear, milhões a biliões de vezes superior à energia produzida por uma explosão química. Embora as ondas de choque produzidas por ambos os tipos de explosão sejam similares, a atómica tem maior duração temporal e maior intensidade. As explosões atómicas também emitem intensas radiações infravermelha, ultravioleta e gama.

b) Explosão física – origina-se quando uma substância explosiva é comprimida e se submete a rápida transformação física. Simultaneamente, a energia potencial da substância transforma-se em cinética, aumentando rapidamente a temperatura, o que resulta numa onda de choque.

⁶ As explosões podem também ser classificadas como: explosões pneumáticas, eléctricas, nucleares e químicas^[16].

c) Explosão química – resulta da reacção química ou mudança de estado que ocorre num espaço extremamente curto de tempo, com geração de enorme quantidade de calor e geralmente formação de uma grande quantidade de gás⁷.

Os explosivos químicos contêm, geralmente, oxigénio, nitrogénio e elementos oxidáveis (combustível) como carbono e hidrogénio, sendo que, em geral, o oxigénio está ligado ao nitrogénio, como nos grupos NO, NO₂ e NO₃. A excepção a esta regra são as azidas, nomeadamente a azida de chumbo (PbN₆), e compostos nitrogenados como o triiodeto de nitrogénio (NI₃) e a azoimida (NH₃NI₃), que não contêm oxigénio. Havendo uma reacção química, o hidrogénio e o oxigénio molecular separam-se e ligam-se com os componentes do combustível, como mostra a equação de reacção característica do explosivo RDX (reacção 1.1), resultando na libertação de uma grande quantidade⁸ de calor e gás^[15].



Reacção 1.1 Equação da reacção de RDX, com libertação de calor de cerca de 1127, 36 KJ/mol e gás.

A energia libertada durante a reacção (calor da reacção) é a diferença entre a energia necessária para quebrar a molécula explosiva nos seus elementos e o calor libertado na recombinação desses elementos para formar CO₂, H₂O, N₂, etc.

⁷ A decomposição de substâncias explosivas é uma reacção de oxidação-redução em que ocorre transferência de electrões.

⁸ A quantidade de calor libertado pela reacção de RDX é de cerca 1127, 36 KJ/mol a uma temperatura de 4500 K^[19].

1.3.3 Classificação dos explosivos químicos

Ao longo dos tempos, foram propostos diversos critérios de classificação dos explosivos: segundo a sua natureza química, origem, velocidade de decomposição, desempenho e usos. Neste trabalho usa-se o critério da natureza química, segundo o qual os explosivos podem ser divididos em 2 grupos: substâncias explosivas e misturas explosivas (como a pólvora negra). O grupo das substâncias explosivas inclui moléculas que têm propriedades explosivas, nomeadamente: compostos nitro; ésteres nítricos; nitraminas; derivados dos ácidos clorídrico e perclórico; azidas; fulminatos; acetilenos; peróxidos; ozonídeos, entre outros.

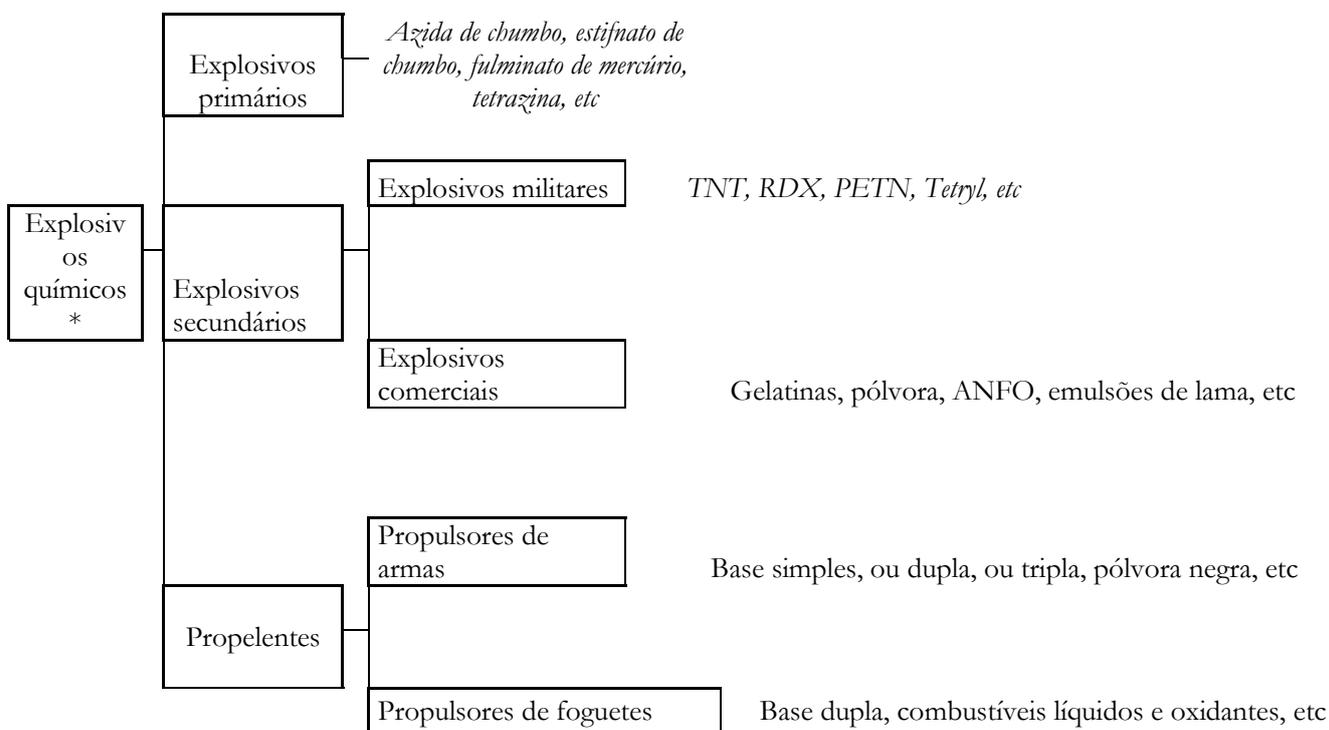
A relação entre as propriedades explosivas de uma molécula e a sua estrutura foi proposta por Van't Hoff e por Plets, em 1909 e 1953, respectivamente. De acordo com Plets, as propriedades explosivas de qualquer substância dependem da presença de grupos estruturais característicos. Deste modo, ele agrupou os explosivos em 8 classes, como se mostra na Tabela 1. 1.

Tabela 1. 1: Ilustra a classificação de substâncias explosivas de acordo com os seus grupos moleculares.

Classificação de substâncias explosivas em função do grupo	
Grupo molecular	Compostos explosivos
-O-O- e -O-O-O-	Peróxidos e azinóides orgânicos e inorgânicos
-OCIO ₂ e -OCIO ₃	Cloratos e percloratos orgânicos e inorgânicos
-N - X ₂	Onde X é um halogénio
NO ₂ e -ONO ₂	Compostos nitro e nitretos
-N=N- e -N=N=N-	Azidas orgânicas e inorgânicas
-N=C	Fulminatos
-C≡N-	Acetilenos e acetiletos metálicos
M-C	Metal ligado com carbono no mesmo composto organometálico

Alguns autores sugerem que a classificação com base apenas na presença de certos grupos moleculares é incompleta, visto que não dá qualquer informação sobre o desempenho ou uso do explosivo. Deste modo, propõem o critério do desempenho do

explosivo, classificando o explosivo químico em 3 classes ^{[15][20]}: (i) explosivos primários (ou iniciadores); (ii) explosivos secundários (ou altos explosivos); e (iii) propelentes (carburantes, combustíveis) ou baixo explosivos, como mostra a Figura 1.3.



* as composições piroténicas podem também ser classificadas como explosivos químicos

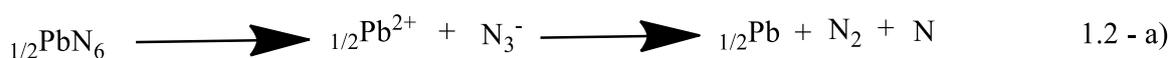
Figura 1.3: Classificação de substâncias explosivas segundo o seu desempenho^[15]

1.3.3.1. Explosivos primários

Os explosivos primários, também designados de altos explosivos primários, são constituídos por materiais de elevado grau de sensibilidade e são, normalmente, usados com o objectivo de provocar transformações noutros materiais explosivos, funcionando como iniciadores. Podem ser activados por chama, onda de choque, impacto, fricção, faísca

eléctrica ou temperaturas elevadas, o que os torna materiais de manipulação difícil. Diferem dos explosivos secundários pelo facto de transmitirem a detonação para o explosivo menos sensível, mas em geral mais potente, usado como explosivo secundário. Na detonação desses explosivos, as moléculas que os compõem dissociam-se e produzem enorme quantidade de calor e/ou ondas de choque que, por sua vez, iniciam então o conjunto de transformações químicas num segundo explosivo, mais estável. É esta a razão pela qual são também denominados frequentemente de dispositivos de iniciação ^[15].

A velocidade de detonação de um explosivo primário, situa-se no intervalo de 3500 – 5500 m/s^[15]. São exemplos de explosivos primários a azida de chumbo, estifnato de chumbo (trinitroresorcinato de chumbo), dinitrobenzofurozamida de potássio (dinitrobenzofurozono de potássio - KDNBFF, do Inglês *potassium dinitrobenzofurozan*), estifnato de bário, perclorato de potássio, azida de mercúrio, clorato de potássio e fulminato de mercúrio, sendo os últimos três raramente usados devido a questões ambientais. A título de exemplo, apresenta-se a reacção de decomposição da azida de chumbo, que ocorre de acordo com as reacções 1.2 a) e b):



A reacção a) é endotérmica, consumindo cerca de 213 kJ/mol de energia. Deste modo, um átomo de nitrogénio é expelido do ião N_3^- , e de seguida reage com outro fragmento de N_3^- para formar duas moléculas de N_2 , como mostra a reacção b). A reacção b) é extremamente exotérmica, produzindo 657 kJ/mol de energia, e a decomposição de um grupo N_3^- pode induzir a reacção de decomposição noutros 2- 3 grupos N_3^- vizinhos. Deste modo, a transição rápida da decomposição da azida de chumbo para a detonação pode ser justificada pelo facto de a decomposição de um pequeno número de moléculas poder induzir reacção num número grande de iões N_3^- , permitindo que a reacção se alastre a todo o material e se torne muito rápida^[15].

1.3.3.2. Explosivos secundários ou altos explosivos

São estáveis e detonados pela onda de choque produzida por explosão de um explosivo primário. Um exemplo deste tipo de explosivos é o composto vulgarmente designado de RDX. O RDX ($C_3H_6N_6O_6$ ou *Research Department X*, em Inglês) explode violentamente ao ser estimulado por um explosivo primário. A estrutura molecular quebra, instantaneamente e, quando a explosão se inicia, torna-se uma massa desorganizada de átomos^[15].

Estes átomos, recombina-se formando produtos gasosos e uma quantidade enorme de calor. A velocidade de detonação situa-se entre 5500 – 9000 m/s^[15]. Outros exemplos de explosivos secundários são o TNT (trinitro tolueno), tetril (2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramina), ácido pícrico, nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanadina, HMX (ciclotetrametilenotetranitramina ou *Her Majesty's eXplosive*), e TATB (2,4,6 – triamino – 1,3,5 - trinitrobenzeno).

1.3.3.3. Propelentes

Consistem em materiais combustíveis que contêm neles próprio todo o oxigénio necessário para a sua combustão. A reação de detonação baseia-se numa rápida queima sem produção de onda de choque de grande intensidade, na qual os componentes somente ardem, sem explodir. Geralmente, a queima prossegue bastante violenta e é acompanhada por chamas ou faíscas, crepitação sonora e barulho.

Os propelentes podem ser iniciados através de uma chama ou faísca, e a mudança da fase sólida para a fase gasosa é relativamente lenta, isto é, em milissegundos (ms). Exemplos de propelentes são a pólvora negra, propelente sem fumo e o nitrato de amónio.

1.3.4. Combustão, deflagração e detonação

As reacções químicas de decomposição e propagação que ocorrem nos explosivos podem apresentar diversas velocidades^[15] levando à seguinte classificação: Combustão – é uma reacção química que ocorre entre 2 ou mais reagentes (combustível e comburente) caracterizada por ser rápida, altamente exotérmica e acompanhada usualmente por chama.

A energia gerada durante a combustão aumenta a temperatura dos materiais que não reagem durante a combustão e a taxa de reacção do explosivo. Porém, a combustão é um processo complexo que envolve diversos passos, os quais dependem das propriedades da substância combustível e da temperatura a que se dá a oxidação.

Deflagração – uma substância é classificada como explosivo deflagrante quando arde mais rápida e violentamente do que um material combustível ordinário, podendo a iniciação ser provocada por chama, faísca, onda de choque, fricção ou elevada temperatura. Em geral, a substância encontra-se em condições de não confinamento e possui oxigénio intrínseco, não necessitando por isso de suplemento de oxigénio para sustentar a reacção.

Detonação – é uma reacção química que ocorre a velocidade bastante elevada, a qual é acompanhada de uma onda de choque, originando instantaneamente grande pressão de gases e alta temperatura. Também não depende do oxigénio proveniente da atmosfera para manutenção da explosão, e a velocidade da onda de choque situa-se no intervalo entre 1500 a 9000 m/s.

1.4. Objectivos

O principal objectivo deste trabalho foi analisar a possibilidade de uso das técnicas de micro-espectroscopia de Raman e infravermelho na identificação da presença de explosivos em impressões digitais “colectadas na cena do crime ou em pessoas suspeitas de estarem presentes na cena de crime”, facilitando deste modo as investigações forenses.

Nesta perspectiva, as micro-espectrometrias de Raman e infravermelho podem representar interessante alternativa à análise forense clássica, dado que têm a vantagem de serem técnicas rápidas, não-invasivas e não destrutivas. Além disso, podem detectar produtos provenientes de explosivos *in-situ*, no próprio vestígio digital, sem o pré-tratamento da amostra necessário às técnicas de separação. Todas estas características são altamente desejáveis para as investigações forenses. Diminui-se também a possibilidade de contaminação da amostra e destruição das provas, o que permite que a análise de uma amostra possa ser repetida tantas vezes quantas as necessárias. Ademais, estas características podem ser interessantes para controlo de segurança, adaptando esses sistemas para locais onde existem, por hipótese, potenciais ameaças de segurança relacionadas como o uso ilegal de explosivos.

1.5. Estado da arte e o que o estudo traz de novo

Embora o uso de técnicas espectroscópicas de Raman e imagiologia química de infravermelho seja recente para estudo de impressões digitais e vestígios forenses associados, existem já alguns estudos deste tipo. Relativamente a esta matéria, Matos^[21], no seu trabalho, identificou 4 substâncias conhecidas, com grupos funcionais distintos, ferozbarbital, mirtazepina, cafeína e ácido benzóico, e uma desconhecida (de facto, paracetamol), como contaminantes de impressões digitais. No entanto, tratou-se de um estudo exploratório, que não aborda também a possibilidade de estudo de amostras de explosivos.

Devem ainda referir-se os artigos de Chen *et al.* e de Bhargava *et al.* citado por Ossa *et al.*^[22] que propuseram a detecção de vestígios de RDX em impressões digitais latentes. Ossa *et al.*^[22], propõem o estudo de toda a impressão da mão, justificando que poderia aumentar a possibilidade de detectar a presença de resíduos de explosivos no caso das impressões digitais terem sido exaustivamente limpas pelos suspeitos (sabendo que esta é a parte da mão mais intensamente examinada para fins de segurança). Porém, estes estudos, embora tenham a vantagem de se concentrarem na análise da impressão digital humana para a identificação forense tradicional da pessoa e obter simultaneamente informações dos resíduos encontrados nessas impressões digitais latentes, basearem-se na imagiologia espectral no infravermelho próximo (NIR-HSI). Pretende-se agora, no presente estudo, explorar também o uso da espectroscopia de infravermelho na região de infravermelho médio e da espectroscopia de Raman.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

2.1.1. Generalidades

Os métodos espectroscópicos de análise têm como base as interações da radiação com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou espécies atômicas de interesse. São classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. Tais regiões⁹ incluem os raios γ , os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelho (IV), microondas e radiofrequências (RF)^[23].

A espectroscopia de infravermelho estuda a interação da radiação electromagnética de comprimentos de onda da região do infravermelho com a matéria. A região espectral do IV compreende a radiação com número de ondas entre 12.800 a 10 cm^{-1} (ou comprimento de ondas de $0,78$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$) e, divide-se, sob ponto de vista de aplicação e instrumentação, em três zonas, nomeadamente: infravermelho próximo, médio e longínquo (distante), cujos intervalos de comprimentos de onda (nm) constam da Figura 2. 1 ^[24].

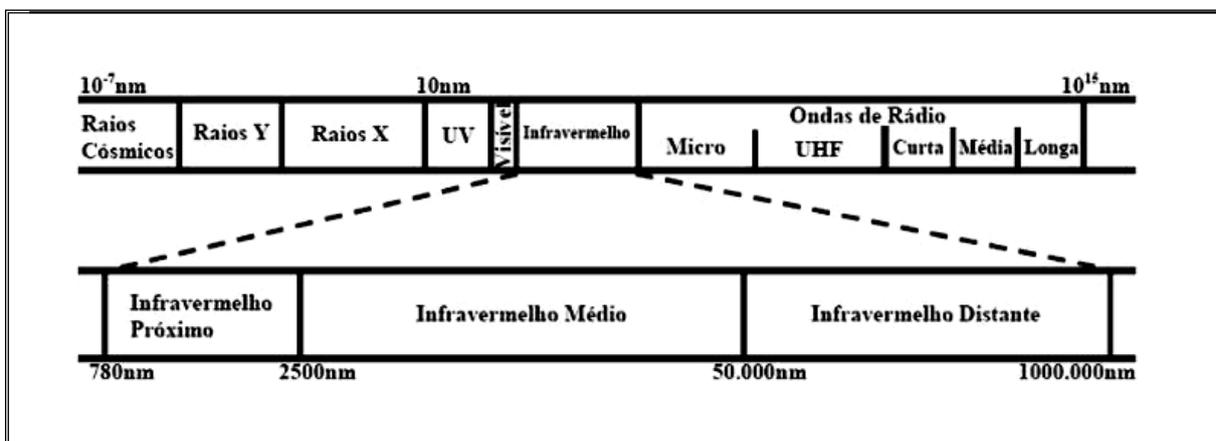


Figura 2.1. Localização da região espectral do infravermelho, as suas divisões e os comprimentos de onda aproximados.

As técnicas e aplicações de métodos baseados nessas três regiões espectrais do IV são relativamente diferentes, sendo a região da radiação do IV médio a mais utilizada devido ao aparecimento de instrumentos com transformada de Fourier (FTI) que melhoram

⁹ Nos dias actuais incluem-se também técnicas como a espectroscopia acústica, de massas e de eletrões, embora não usem radiação electromagnética.

a relação sinal – ruído e limites de detecção. A radiação infravermelha é pouco energética, não causando, por isso, transições electrónicas das espécies moleculares, mas antes alteração dos estados vibracionais das moléculas. Para que uma molécula absorva radiação infravermelha é necessário que sofra variação no momento dipolar da molécula como resultado do movimento vibracional. É requerido que a energia dessa radiação seja a energia necessária para que ocorra uma transição quantizada entre níveis vibracionais da molécula, e, como se disse, que o modo vibracional deve originar uma variação não nula do momento dipolar. Só nestas condições o campo eléctrico oscilante da radiação pode interagir com a molécula e promover a transição quântica ^{[21][24]}.

Este método explora o facto de muitos grupos funcionais de moléculas orgânicas ou inorgânicas mostrarem características de vibração particulares, permitindo, assim, a sua identificação espectroscópica. Tanto o elevado conteúdo de informação que compreende, como a facilidade de adaptação desta técnica para um sem número de aplicações particulares, representam excelentes propriedades, que têm sido responsáveis pelo sucesso da espectroscopia de IV como método analítico de excelência, tanto em análises qualitativas, como quantitativas.

2.1.2. Aplicações

Com recurso à espectroscopia de infravermelho pode identificar-se a presença de grupos funcionais particulares nas moléculas da substância de interesse, devido às frequências características de vibração dos diferentes grupos que são uma “assinatura” vibracional única, que os diferencia dos demais. Na prática, a identificação de uma molécula desconhecida é possível pela comparação do espectro desse composto com espectros existentes em bibliotecas de espectros de infravermelho.

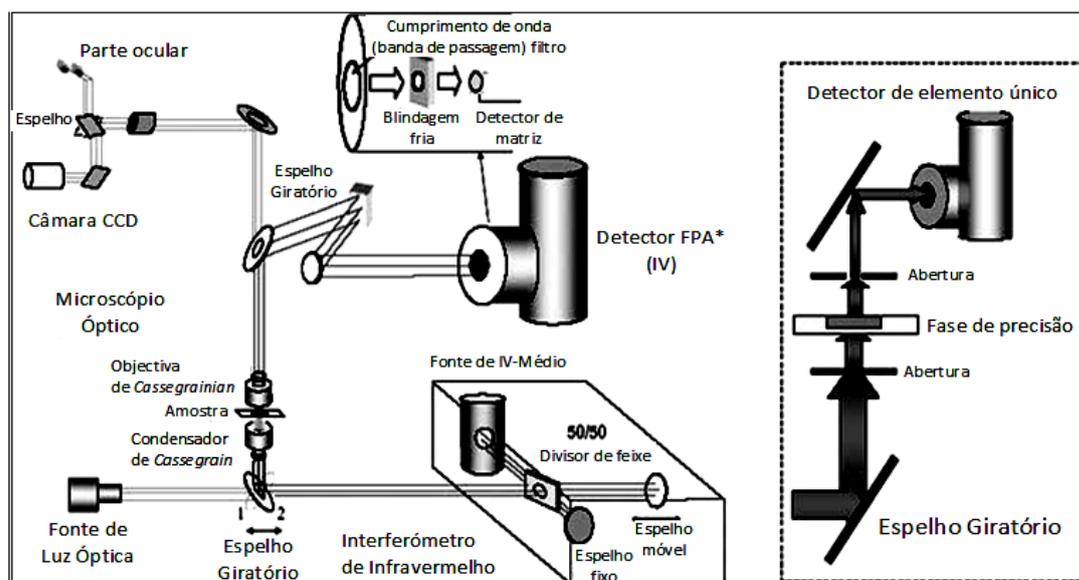
A espectroscopia de IV pode ser utilizada para análise de substâncias cristalinas, líquidas, gases, materiais amorfos, pós e polímeros. É uma técnica rápida e de fácil utilização, os instrumentos são relativamente baratos e a análise das substâncias não necessita, em geral, de uma preparação demorada da amostra. Como desvantagens, podem referir-se o facto de não ser recomendável para o estudo de soluções aquosas, devido ao facto da água absorver grande parte da radiação infravermelha, e de não detectar entidades monoatómicas, como átomos isolados, gases raros, nem moléculas diatómicas homonucleares ^{[25][26]}.

O recente desenvolvimento de imagem espectroscópica de IV por transformada de Fourier (FTIR) expandiu o uso da técnica à escala microscópica, permitindo estudar a distribuição espacial das assinaturas espectroscópicas vibracionais. O método tem reconhecimento em disciplinas físicas, biomédicas e forenses. Com recurso à imagiologia de infravermelho é possível pesquisar grandes áreas de uma amostra com resolução local extremamente elevada através da espectroscopia de infravermelho. Esta técnica constroi os pontos da imagem química de forma rápida, fazendo corresponder um espectro a cada ponto individual, sem preparação prévia e destruição da amostra, o que a torna particularmente interessante em áreas forenses^[25].

2.1.3. Instrumentação

Os espectrofotómetros com transformadas de *Fourier* são constituídos fundamentalmente por fonte de radiação, interferómetro de Michelson, porta-amostra, detector e sistema de transformada de Fourier, como mostra a Figura 2.2. Os instrumentos com transformada de Fourier dispõem de poucos elementos ópticos e não existem fendas para atenuar a radiação, o que torna a potência da radiação que chega ao detector muito maior, obtendo-se, assim uma melhor relação sinal/ruído, exactidão e rapidez.

Na prática, uma fonte de radiação monocromática é subdividida em dois feixes, A e B (cada um correspondente a metade da radiação emitida) no divisor de feixe. O feixe A segue em direcção a um espelho de posição fixa, e o feixe B parte do divisor de feixe em direcção a um espelho móvel. Ambos os espelhos reflectem os feixes incidentes de volta para a fonte e para o detector. Quando o espelho móvel se situa numa posição que permita que o feixe B percorra a mesma distância que o feixe A antes de chegar ao detector, diz-se que ambos estão em fase ou que há interferência construtiva, fazendo com que a energia que chega ao detector seja máxima. No caso contrário, em que a posição do espelho móvel faz com que o caminho do feixe B seja diferente do feixe A, diz-se que ambos feixes estão fora de fase, interferindo e reduzindo a energia que chega ao detector^[29]. O interferograma assim produzido (intensidade do sinal em função do caminho percorrido ou do tempo) é, depois, transformado (usando transformada de Fouier) no espectro (intensidade do sinal em função da frequência).



* Focal Plane Arrays (FPA) - Matrizes de plano focal

Figura 2.2. Esquema adaptado de configuração de um instrumento de imagiologia de FTIR que é constituído por um interferómetro de IR acoplado a um microscópio. Do interferograma, é então possível extrair o espectro, por aplicação de mais transformação de Fourier, o que é em geral feito no sistema informático que controla o equipamento.

2.2. Espectroscopia de Raman

2.2.1. Breve introdução

A espectroscopia de Raman resulta de princípios que regem as alterações vibracionais quantizadas que são semelhantes aos que estão associados à absorção no infravermelho. Porém, existem diferenças nos processos físicos de interação radiação-matéria que originam os dois tipos de espectros, o que lhes confere um carácter complementar^[23]. O efeito Raman verifica-se quando um feixe de luz monocromática incide na amostra e parte da radiação é dispersa inelasticamente. Apesar da maior parte da radiação dispersa apresentar a mesma frequência da radiação incidente (dispersão elástica ou de *Rayleigh*), uma parte de radiação incidente é dispersa a frequências diferentes da do feixe incidente. Em termos clássicos, este fenómeno pode ser descrito como resultado de colisões inelásticas entre fotões e moléculas, que podem levar a trocas de energias em ambos sentidos: fotão-molécula e molécula-fotão.

2.2.2. Fundamentos da espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica espectroscópica de dispersão que permite estudar os níveis de energia vibracionais das moléculas. Os seus espectros obtêm-se irradiando-se uma amostra com um laser potente que produz radiação no visível ou infravermelho próximo. Quanto a radiação laser incide sobre a amostra, a maior parte dos fótons são difundidos elasticamente, e uma pequena parte interage com os níveis de energia vibracional das moléculas (modos normais de vibração) podendo ganhar ou perder energia. As intensidades das linhas Raman são sensivelmente 0,001% da intensidade da fonte de radiação, sendo o efeito Raman, por isso, um evento de baixa probabilidade e difícil detecção e medida. A diferença de frequências (entre as frequências absolutas do fóton difundido e excitado) correspondem a um modo preciso de vibração molecular^{[23][27]}.

O espectro de Raman compreende as designadas regiões de *Stokes* e de *anti-stokes*. As regiões de *anti-stokes* e *Stokes* localizam-se uma de cada lado da linha *Rayleigh*, que ocorre ao valor de frequência do laser excitador. As linhas *anti-stokes* são menos intensas que as de *stokes*, como mostra a Figura 2.3., porque implicam uma população inicial de um nível de energia vibracional excitado^{[23][29]}.

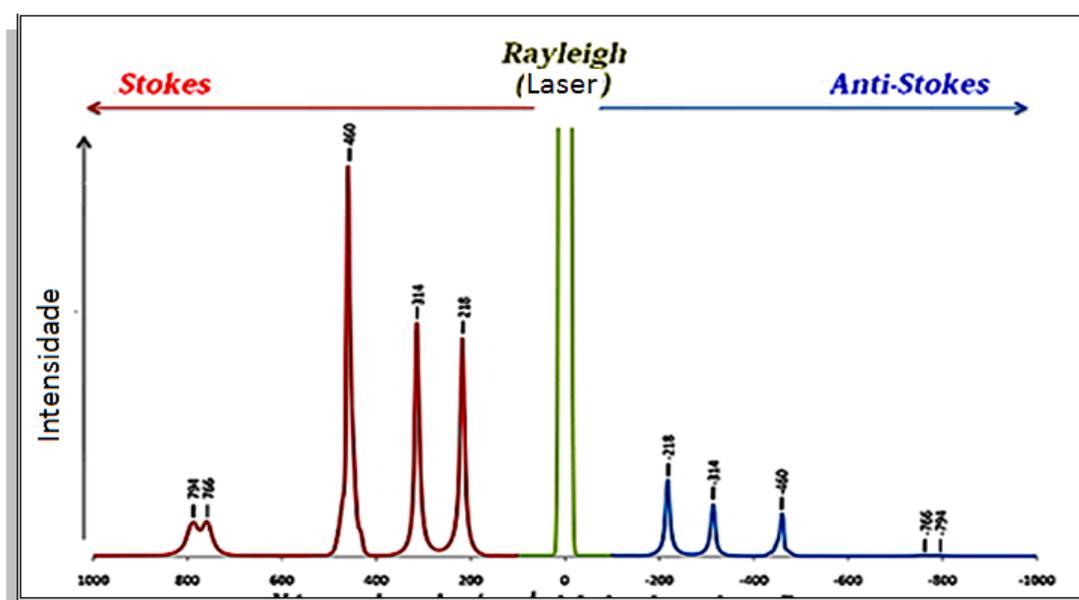


Figura 2.3: Espectro de Raman que indica a posição da difusão Rayleigh no centro, ladeado pelas bandas de difusão Raman: *Stokes* (à esquerda) e *anti-Stokes* (à direita). Adaptado de <http://triplenlace.com/2013/11/19/espectroscopia-raman-de-raman>^[30].

2.2.3. Instrumentação para Espectroscopia Raman

O equipamento típico para espectroscopia Raman¹⁰ integra os seguintes componentes básicos: uma fonte de excitação (normalmente um *laser*), sistema de iluminação da amostra e espectrómetro apropriado. Estes componentes deverão ter bom desempenho, uma vez que o sinal de Raman é de pequena intensidade.

Para aquisição do espectro de Raman, a amostra é montada na câmara de amostra e a luz do laser é focada sobre ela com auxílio de uma lente, sendo que os líquidos e sólidos são, normalmente, amostrados num tubo capilar *Pyrex*. A luz difundida é colectada usando uma outra lente, e focada na entrada da fenda do monocromador, cujas larguras estão definidas para seleccionar uma desejada resolução espectral. A luz que sai da fenda de saída do monocromador é recolhida e focada na superfície de um detector, que converte o sinal óptico em eléctrico. Este sinal é armazenado na memória de um computador. O espectro Raman é, então, a relação da intensidade do sinal em função do número de onda relativo (desvio Raman). Os equipamentos Raman, podem ser classificados como macro e micro sistemas, se a amostra está representada ao nível macro ou micro, respectivamente^{[24][29]}.

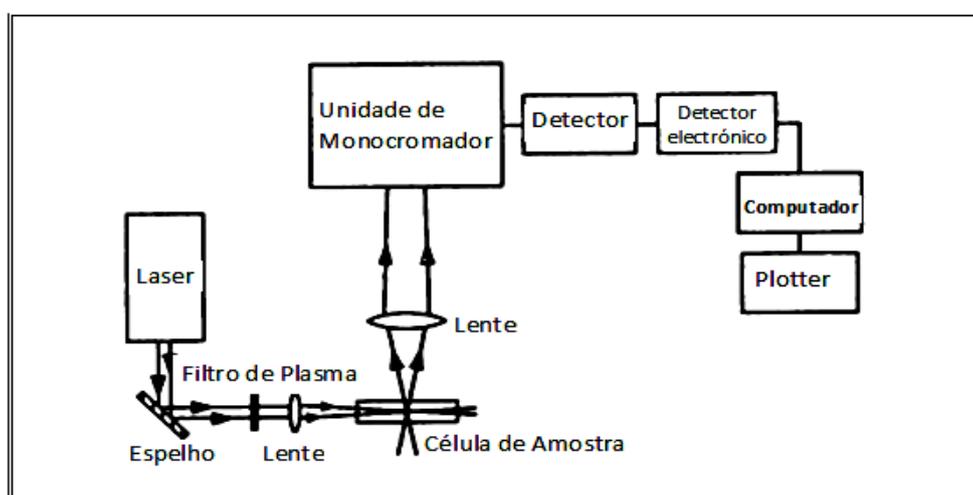


Figura 2.4. Esquema adaptado de um instrumento Raman.

As fontes usadas em espectroscopia de Raman são, em geral, *lasers*, pois necessitam de possuir intensidade suficiente para que se possam obter relações sinal-ruído razoáveis. Os principais *lasers* usados são os de Ião de Árgon (com comprimento de onda entre 488,0

¹⁰ Lin & Dence, acrescentam aos instrumentos Raman dois ou 3 monocromadores; e um sistema de processamento de sinal consistindo em um detector, um amplificador e um dispositivo de saída^[31].

ou 54,5 nm), Ião Crip-ton (530,9 ou 657,1 nm), Hélio/Néon (632,8 nm), *laser* de díodo (e.g. 782 ou 830 nm), e Nd: YAG (1 064 nm). A difusão Raman varia com a quarta potência da frequência, pelo que os lasers de Iões de Árgon e Crip-ton que emitem nas regiões espectrais do verde e vermelho têm vantagens sobre os outros *lasers* indicados. Porém, os *lasers* de díodo e o Nd: YAG, que emitem radiação no infravermelho próximo, possuem também algumas vantagens sobre os *lasers* com comprimentos de onda menores, como o facto de, em geral, não causarem fotodecomposição da amostra, mesmo quando operam com potências muito maiores, e o facto de causarem reduzida fluorescência, pois a sua radiação é pouco energética^[23].

Quando se pretende analisar amostras gasosas, coloca-se a célula de amostra entre dois espelhos alinhados paralelamente de modo a obter-se um maior percurso óptico do feixe excitador (sistema “multi-pass, ou passagem múltipla”).

2.2.4. Aplicações, vantagens e desvantagens da espectroscopia de Raman relativamente à espectroscopia de infravermelho

Como referido, tanto a espectroscopia de Raman como a de infravermelho são técnicas que podem proporcionar informações sobre a estrutura molecular de amostra em diferentes estados físicos. Ambas são caracterizadas pela facilidade de amostragem. O maior valor da espectroscopia de Raman reside no facto de permitir o estudo de substâncias em solução aquosa ou amostras muito hidratadas. O maior inconveniente é a baixa de sensibilidade^[26].

Outras vantagens instrumentais de espectroscopia Raman são o facto de se poder fazer a amostragem à distância, usando fibras ópticas, e a possibilidade de manejar espécies inorgânicas com maior detalhe que a espectroscopia de infravermelho, pelo facto das energias vibracionais das ligações metal-ligante se situarem, em geral, na região de 100 a 700 cm^{-1} , sendo que as frequências mais baixas nesta região são difíceis de ser estudadas por infravermelho, mas facilmente acessíveis à espectroscopia Raman^{[31] [32]}.

A caracterização dos explosivos utilizando espectroscopia de Raman foi sugerido por Urbanski, em 1964. Actualmente, ela tem ganho interesse como método de detecção de explosivos, devido à sua facilidade de utilização, aliada às melhorias na instrumentação (fonte, espectrómetro e detector) e processamento de sinal^[26].

CAPÍTULO 3
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Amostras usadas para o presente estudo

Para a realização deste estudo, foram usados 6 explosivos, obtidos no LEDAP (Laboratório de Energia e Detónica), todos sob a forma de cristais, nomeadamente:

a) RDX (ciclotrimetilenotrinitramina)

RDX, Figura 3.1, é um pó branco e cristalino utilizado em composições explosivas militares. É considerado um dos mais estáveis e potentes explosivos. A sua molécula possui a estrutura pouco vulgar de um anel de seis membros compreendendo três azotos e três grupos metileno, com um grupo nitro ligado a cada um dos azotos do anel. Este elevado número de oxigénios e nitrogénios fazem do RDX um excelente explosivo ^[33].

O método mais simples para a sua preparação é a adição de hexametilenotetramina ($C_6H_{12}N_4$) a ácido nítrico concentrado, a 25 °C, seguida de aquecimento até aos 55 °C. O RDX é precipitado com água fria, e a mistura é então fervida para remover qualquer impureza solúvel. A purificação de RDX é realizada por recristalização em acetona ^[19].

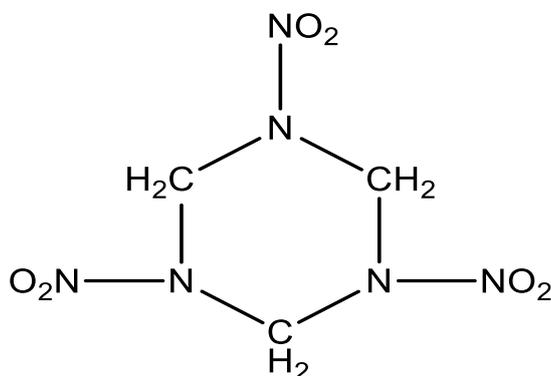


Figura 3.1 - Fórmula estrutural de ciclotrimetilenotrinitramina ou 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacilhoexano, 1), ou simplesmente RDX.

b) FOX – 7 ou 1,1-Diamino-2,2-dinitroeteno

Por mais de meio século, o principal componente explosivo de granada de artilharia e outros engenhos explosivos foi o RDX. Embora não fosse o material mais energético disponível, era relativamente fácil de produzir, num único passo, através de reagentes facilmente disponíveis. Porém, o RDX mostra várias imperfeições no que toca às suas

propriedades quando usado como alto explosivo^[34]. É sensível ao impacto, fricção, descarga electrostática e calor, e esta sensibilidade tem sido a causa de demasiados e sérios acidentes. Consequentemente, procurou-se um material explosivo que, no mínimo, fosse tão energético como o RDX, mas ao mesmo tempo fosse menos sensível à estimulação externa. Um desses compostos é uma molécula designada por 1,1-diamino-2,2-dinitroeteno, também conhecido como FOX -7 (Figura 3.2).

A molécula de FOX-7 é estruturalmente semelhante a muitas outras moléculas energéticas conhecidas, por exemplo, o 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzeno (TATB). O TATB, em particular, é conhecido por ser extremamente insensível à estimulação externa. Esta semelhança estrutural do FOX-7 a outros compostos, porém, não o torna fácil de produzir, visto que a sua síntese envolve um processo constituído por várias etapas. O que faz o 1,1-diamino-2,2-dinitroeteno particularmente atractivo é, de facto, a grande segurança que confere à sua manipulação^{[35][36]}.

Embora o 1,1-diamino-2,2-dinitroeteno tenha sido originalmente isolado por trabalhadores russos, a sua síntese foi reportada na literatura científica por trabalhadores da Agência de Defesa e Investigação Sueca (FOA), de onde derivou o acrónimo por que é vulgarmente conhecido FOX -7, sendo que o X se refere a um explosivo^{[35][36]} (como em RDX, etc). Na Tabela 3.1 estão indicadas algumas das suas propriedades.

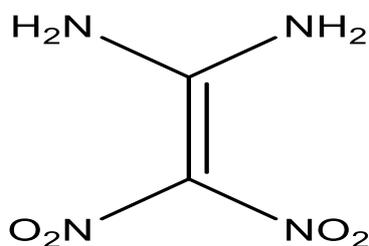


Figura 3.2 - Fórmula estrutural do FOX - 7.

Tabela 3.1 - Propriedades de FOX-7.

Propriedades	
Fórmula química	C ₂ H ₄ N ₄ O ₄
Massa molar	148,08
Densidade	1 885 g/cm ³
Ponto de fusão	238° C (460 ° F; 511 K) (decompõe-se)

c) Hexanitroestilbeno (HNS)

Tal como no caso do FOX-7, o 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno ou 1,2-bis ((2,4,6-trinitrofenil)-etileno), mais conhecido por HNS, foi resultado da busca e atenção dada aos compostos energéticos de baixa sensibilidade ao atrito e impacto. O HNS é um composto nitro-aromático com baixa pressão de vapor, alta estabilidade química em vácuo, e temperatura de decomposição de 260 °C. A Figura 3.3 mostra a estrutura da molécula de HNS ^{[36][37]}.

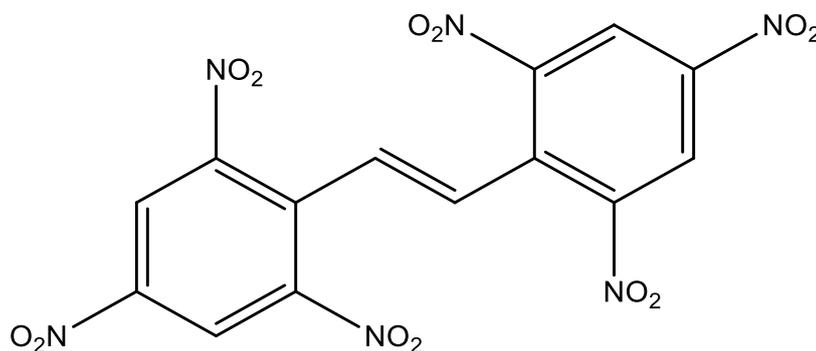


Figura 3.3 - Fórmula estrutural de HNS.

Entre diversas aplicações, o HNS é usado em sistemas aeroespaciais, militares e industriais, devido ao facto de a sua iniciação ser fundamentalmente feita por meio de uma onda de choque, possuir baixa sensibilidade e não se decompor quando exposto a grandes variações ambientais, como descargas eléctricas, impacto, atrito ou temperaturas relativamente elevadas. Actualmente, o HNS é produzido através de um método de síntese complexo que envolve uma etapa de halogenação do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), por meio de soluções aquosas de hipoclorito de metais alcalinos e alcalino terrosos, na presença de tetra-hidrofurano e metanol ou tolueno e metanol, o qual resulta num bom rendimento ^[38]. No final, os cristais finos de HNS devem ser lavados com álcool e purificados em sistema de refluxo com acetona. Na Tabela 3.2 indicam-se algumas das suas propriedades.

Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas do HNS.

Propriedades físico químicas do HNS	
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₆ N ₆ O ₁₂
Massa molecular	450,1 g/mol

Volume de gás na explosão	8 766 dm ³ /kg
Calor de explosão (H ₂ O liq.)	8 4089,7 J/g
Calor de explosão (H ₂ O gas.)	8 4010,2 J/g
Massa específica	81,74 g/cm ³
Temperatura de fusão	8 318°C
Sensibilidade ao impacto	85 Nm
Sensibilidade ao atrito	8 240 N
Sensibilidade do impacto	5 J
Densidade	1,74 g/cm ³

d) HMX ou Ciclotetrametilenotetranitroamina ou *Her Majesty's explosive*

O HMX, cujo nome IUPAC é 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azaciclo-octano ou ciclotetrametilenotetranitroamina (C₄H₈N₈O₈), Figura 3.4, é um dos modernos componentes energéticos para propelentes sólidos, devido às suas propriedades de ausência de fumos, alto impulso específico e estabilidade térmica. De acordo com as condições utilizadas durante a cristalização, o HMX pode existir em quatro fases polimórficas, nomeadamente: formas α , β , γ e δ , sendo que a forma β , monoclinica, é a mais estável à temperatura ambiente e de maior interesse, sendo usada para aplicações gerais. O γ -HMX, monoclinico, é o mais sensível em condições de temperatura ambiente ^[39].

Os polimorfos α , ortorrômbico, e β , monoclinico, podem ser directamente sintetizados utilizando o “processo Bachmann”, obtendo-se inicialmente o explosivo na forma α , sendo o polimorfo β posteriormente obtido por meio de recristalização em acetona. Este processo produz simultaneamente o RDX, sem polimorfismo, e o HMX. Os cristais de HMX, muito finos (entre 2 a 10 μ m de diâmetro), são de uso em formulações de propelentes e ogivas. Estes cristais de pequena dimensão são menos sensíveis à fricção e apresentam maior uniformidade do que cristais maiores. Para aumentar a resistência ao impacto e, conseqüentemente, a segurança na manipulação do HMX, é adicionada polivinilpirrolidona (PVP) durante a transição de fase cristalina entre o polimorfo γ e o β ^[39]. Na Tabela 3.3 indicam-se algumas das suas propriedades físico-químicas.

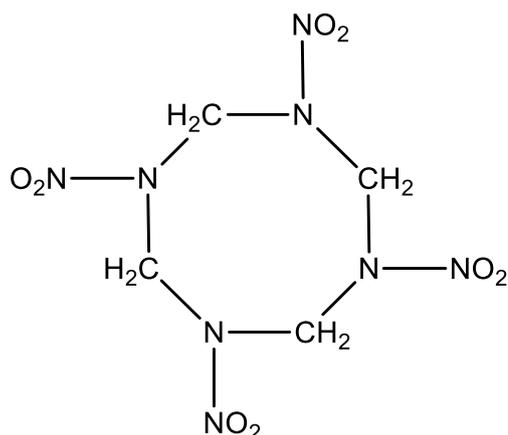


Fig. 3.4 - Fórmula estrutural do HMX.

Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas do HMX.

Propriedades físico químicas do HMX	
Calor da combustão	2820 ± 2,8 kJ/mol fase sólida
Ponto de deflagração	287 °C
Velocidade de detonação, confinado	9 100 m/s (1.9 g/cm ³)
Volume de detonação de gás	927 L/kg
Sensibilidade ao impacto	7,5 J
Sensibilidade à fricção	120 N

e) TNT (Trinitrotolueno)

O TNT, ou 2,4,6-trinitrotolueno (Figura 3.5), é um composto explosivo usado tanto para fins militares como civis. É um sólido amarelo, inodoro, sintetizado a partir da mistura do tolueno com ácido sulfúrico e nítrico. Um elevado número de nitroderivados podem ser obtidos a partir do TNT por exemplo o 2,2',4,4',6,6'-hexanitroestilbeno (HNS), tal como visto anteriormente ^{[37][40]}.

O TNT é produzido através da nitração do tolueno com mistura de ácido sulfúrico e nítrico em vários passos, sendo o primeiro deles a conversão do tolueno em mononitrotolueno, seguindo-se a conversão deste em dinitrotolueno e, finalmente, em trinitrotolueno bruto. Os passos da nitração requerem alta concentração da mistura de ácidos com grupos sulfônicos (SO₃). Porém, o TNT bruto contém vários isómeros e compostos fenólicos nitro-sulfônicos. Para a sua purificação, trata-se o TNT bruto com 4% de sulfato de sódio a pH 8 – 9, o qual converte os compostos trinitro fenólicos em

derivados de ácidos sulfônicos, que são removidos por lavagem com uma solução alcalina. O TNT puro é então lavado com água quente ^[19]. Na Tabela 3.4 indicam-se algumas das suas propriedades.

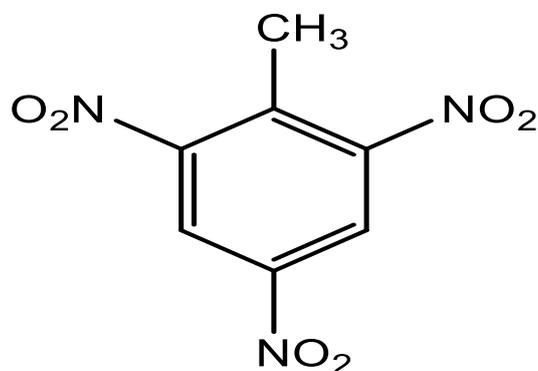


Figura 3.5 - Estrutura química de 2,4,6 – trinitro tolueno.

Tabela 3.4. Propriedades físico-químicas do TNT.

Propriedades físico químicas do TNT	
Fórmula molecular	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆
Solubilidade em água	115 mg/L (at 23 °C)
Peso molecular	227,1311 g/mol
Temperatura de ebulição	240° C (explode)
Densidade	1,654 g/cm ³ (sólido) 1,47 g/cm ³ (derretido)
Velocidade de explosão	6900 m/s
Sensibilidade à fricção	

f) ANFO

O ANFO (NH₄NO₃) é um explosivo granulado de densidade baixa, comumente à base de nitrato de amónio poroso e gasóleo. Devido ao baixo preço, tecnologia de fabrico simples e acessibilidade da matéria-prima requeridas para a sua produção, este tipo de explosivos compete muito eficientemente com outros explosivos existentes comercialmente, sendo usado em aplicações tanto civis (extração mineira, abertura de túneis, etc) como militares. Testes laboratoriais e de campo realizados nas indústrias

mineiras mostraram que a substituição de nitrato de amónio não poroso, usado na agricultura, pelo poroso, melhora consideravelmente a eficiência de acção do ANFO [41].

Geralmente, o ANFO consiste em 94,5% de nitrato de amónio (AN) e 5,5% de óleo combustível fóssil (FO), o que torna as propriedades do ANFO muito próximas das características de nitrato de amónio. Para aumentar a densidade e resistência em água, a composição do ANFO pode ser alterada através da mistura de nitrato de amónio com nitroglicol gelatinizado a 20-40% ou nitroglicerina gelatinizada com misturas de nitroglicol [19][41]. Na Tabela 3.5 indicam-se as suas propriedades mais relevantes no contexto deste trabalho.

Tabela 3.5 - Propriedades físico-químicas do ANFO.

Propriedades físico químicas do ANFO	
Fórmula molecular	NH ₄ NO ₃
Densidade	0,85 g/cm ³
Energia (trabalho efectivo)	1,078 KJ/kg
Velocidade	3 000 m/s a 15°C em 40 mm
Resistência à água	Muito fraca

3.2. Instrumentação e Métodos Usados

Para a realização deste trabalho, os vestígios de explosivos foram analisados com recurso às espectroscopias de infravermelho e de Raman.

3.2.1. Equipamento usado para a análise dos vestígios por espectroscopia de infravermelho

As experiências de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Imagiologia do Departamento de Física da UC. Para análise dos vestígios de explosivos, foi usado um espectrómetro FTIR *Thermo Scientific “Nicolet IN10MX”* (Figura 3.6), que pode funcionar em modo de transmissão, reflexão total atenuada (ATR) e reflectância difusa. Porém, todos os espectros das amostras de explosivos foram obtidos em modo de transmissão, usando uma janela de fluoreto de bário (BaF₂), como suporte. O equipamento *Nicolet IN10MX* é um espectrómetro de infravermelho com microscópio integrado, o que torna simples e

intuitiva a análise de amostras com dimensões micrométricas e, também, proporciona melhor desempenho, velocidade e sensibilidade. Possui câmara de vídeo associada ao microscópio e duplo monitor que permite uma visualização instantânea de imagem óptica da amostra e dos espectros ^[42].

O espectrómetro FTIR *Nicolet IN10MX* está equipado com três detectores, Figura 3.7, designadamente:

- DTGS (*deuterated triglycine sulfate*) – é um detector padrão, pouco sensível, e mais lento que os outros. Todavia, é económico e funciona à temperatura ambiente. A gama espectral do DTGS situa-se entre $7600 - 450 \text{ cm}^{-1}$.
- MCT ou LN Cooled MCT (*mercury cadmium telluride ou liquid nitrogen cooled mercury cadmium telluride*) – é um detector sensível e rápido. A sua gama espectral $7800 - 650 \text{ cm}^{-1}$, e permite *mapping* rápido. Para o seu funcionamento necessita de nitrogénio líquido como fluido de arrefecimento, cujo tempo de vida no detector é de cerca de 16 horas. Este foi o detector usado para a análise das amostras de explosivos utilizadas no presente trabalho.
- Multicanal (ou LN MCT *linear array*) – tal como o MCT, necessita de ser arrefecido por azoto líquido, sendo particularmente útil quando se necessita de fazer *mapping* ultra-rápido. A sua gama espectral $7800 - 720 \text{ cm}^{-1}$.

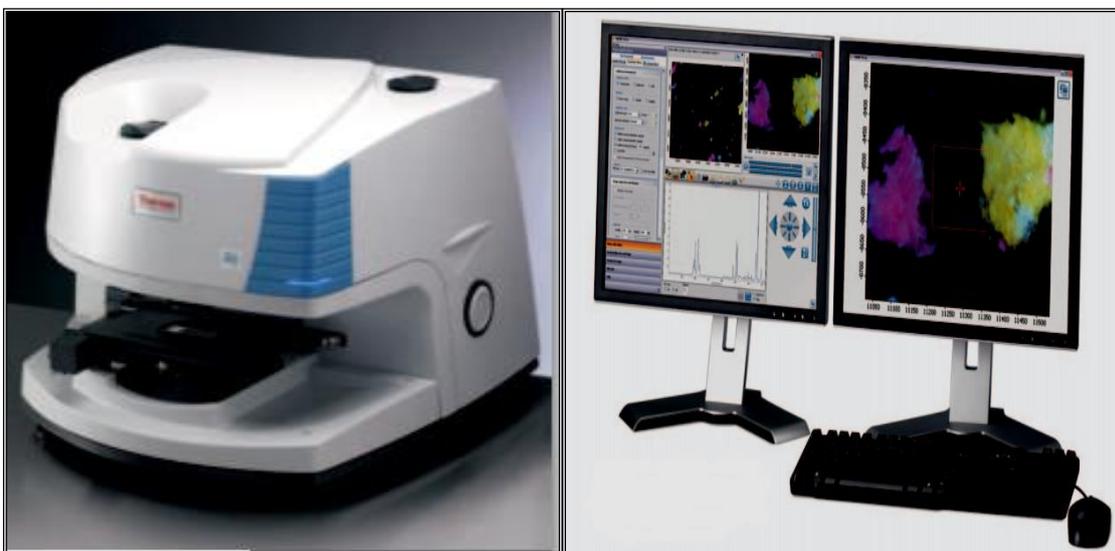


Figura 3.6 - FTIR *thermo scientific* “*Nicolet IN10MX*” à esquerda, e monitor duplo, à direita, usados na realização do presente trabalho.

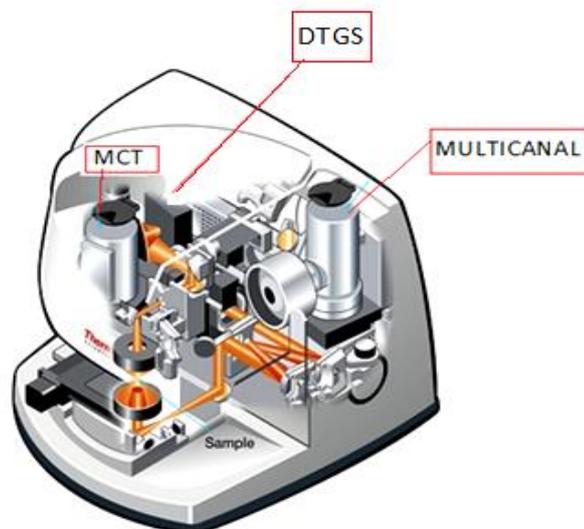


Figura 3.7 - Imagem adaptada de FTIR thermo scientific mostrando a posição dos três detectores de que o sistema *Nicolet IN10MX* dispõe [42].

O microscópio integrante do sistema é controlado pelo *software Omnic Picta*. O programa possui diversas funções, organizadas em separadores específicos, APÊNDICE I, que se encontram agrupados em 4 separadores fundamentais: *View and Collect*, *Analyse Spectra and Maps*, *Analyse Images* e *Wizards*, os quais permitem aceder rapidamente a todas as funções do sistema, desde os parâmetros de recolha de imagem, escolha de detectores, processamento de imagem, manipulação de *joystick* virtual, escolha da resolução espectral, número de *scans* e visualização dos resultados obtidos.

3.2.1.1. Condições de obtenção dos espectros e construção de biblioteca de espectros de explosivos por IV

Pelo facto de a biblioteca de referência disponível não conter materiais de referência da mesma classe química que as amostras de explosivos analisadas, APÊNDICE IV, foram obtidos os espectros de infravermelho das seis amostras de explosivos com o objectivo de se construir uma pequena biblioteca para a utilização com o sistema *Omnisc Picta*. As amostras foram analisadas após introdução de pequenas quantidades de cada uma delas sobre uma janela de BaF_2 , sem pré-tratamento.

Os espectros foram obtidos em transmissão usando um detector LN *Cooled MCT* e tempo e resolução espectrais de 5 s e 4 cm^{-1} , respectivamente. A gama espectral definida foi de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$. Na Tabela 3.6 e APÊNDICE II são indicados os principais parâmetros usados. O computador foi programado para executar automaticamente a recolha dos espectros do *background* (APÊNDICE II) antes da obtenção dos espectros de cada uma das amostras dos explosivos. Cada espectro representou uma acumulação de cerca de 650 scans.

Tabela 3.6 – Parâmetros usados para a obtenção dos espectros de IV das seis amostras de explosivos usados.

Parâmetros	
Modo de aquisição	Transmissão
Detector	LN Cooled MCT
Tempo de aquisição	20 s
Nº de scans	64 cm^{-1}
Resolução espectral	Alta (4)
Gama espectral	$4000 - 650\text{ cm}^{-1}$
Resolução óptica de imagem	
Abertura (largura e altura)	$100\text{ }\mu\text{m}$

3.2.2. Condições experimentais usadas para a análise das amostras por espectroscopia de Raman

Para além do equipamento FTIR, também foi usado para a análise das amostras de explosivos o espectrómetro Raman *Labram HR evolution (Horiba scientific)*, Figura 3.8. Este equipamento é um espectrómetro Raman compacto que integra um microscópio confocal *Olympus* com plataforma XYZ; está equipado com três objectivas de 10x, 50x, 100x; câmara de vídeo CCD; dois *lasers*: He/Ne (633 nm) com uma potência de 30 mW e laser de estado sólido (532 nm) com uma potência de 50 mW; e detector CCD multicanal refrigerado por ar. O Raman *Labram HR evolution* é controlado pelo *software labSpec6*, que permite o acesso e manipulação de todos os componentes do espectrómetro.

Nas experiências, foram usados os seguintes dispositivos e parâmetros de aquisição: objectiva de 10x, potência do *laser* variável (conforme a foto-sensibilidade das amostras), comprimento de onda do *laser* de 532 (verde), potência média do laser 14 mW, fenda de $100\text{ }\mu\text{m}$, grating: 600 gr/mm; o espectro foi registado entre 200 e 4000 cm^{-1} , e o tempo de aquisição variou entre 15 s e 45 s.

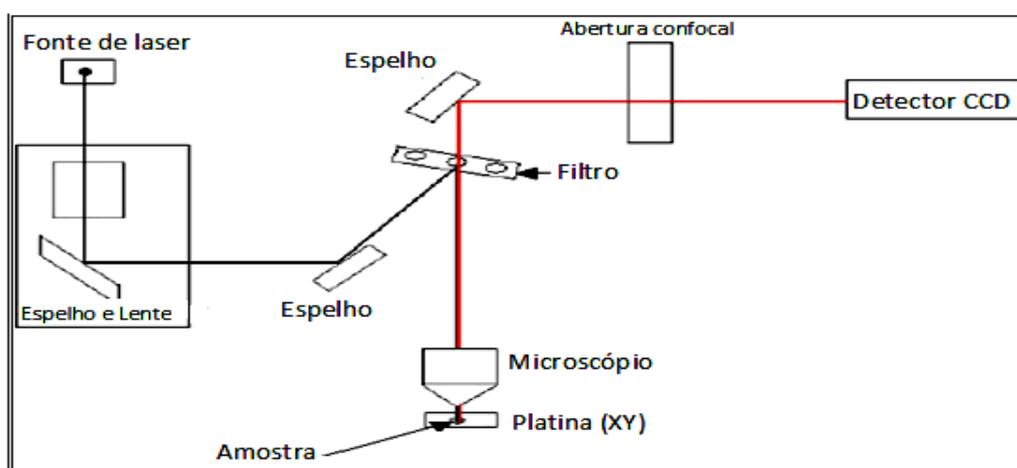


Figura 3.8 – Imagem do espectrómetro Raman *Labram HR* (em cima) e um esquema (adaptado) da sua configuração (em baixo).

As amostras foram analisadas após introdução de pequenas quantidades de explosivos sobre uma lâmina, sem pré-tratamento. Antes de efectuar qualquer análise procedeu-se à calibração do espectrómetro com um padrão de dióxido de silício (SiO_2) cuja banda mais intensa se observe a $520,6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Nas fases iniciais, as análises foram repetidas várias vezes para encontrar um comprimento de onda excitador e potência do *laser* que garantissem que a luz incidente não alterava as amostras, assegurando assim que a análise não destruía os compostos.

Os espectros obtidos foram então comparados com os espectros da literatura e tomados, de seguida, como espectros de referência na construção de base de dados de espectros de explosivos.

CAPÍTULO 4
DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.1. Espectros das amostras dos explosivos por IV

Nas Figuras 4.1 a 4.6 encontram-se os espectros de IV das amostras dos cristais dos explosivos analisadas em transmitância, todas sobre uma janela de BaF₂. Na Figura 4.1.a) mostra-se um exemplo de uma imagem óptica de um cristal de RDX, obtida no equipamento FTIR e, na Figura 4.1.b), o espectro de RDX em transmitância.

i) Espectro de RDX

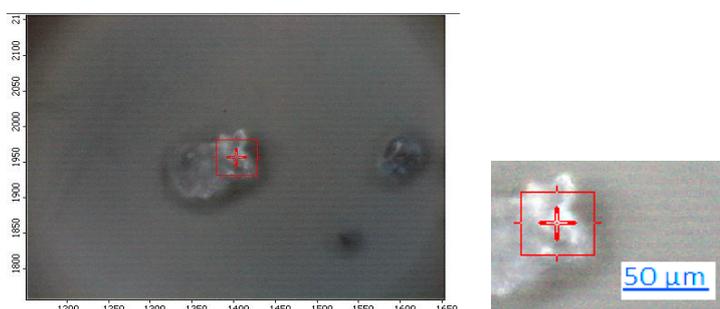


Figura 4.1.a). Imagem óptica da amostra de explosivo de RDX, observada no FTIR.

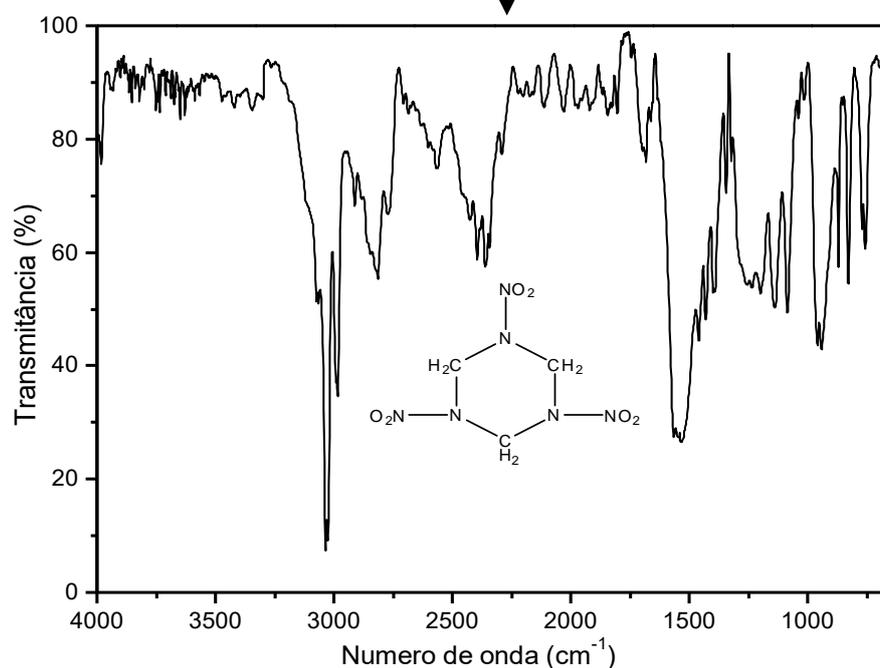


Figura 4.1.b) - Espectro de infravermelho de RDX, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

ii) Espectro de FOX-7

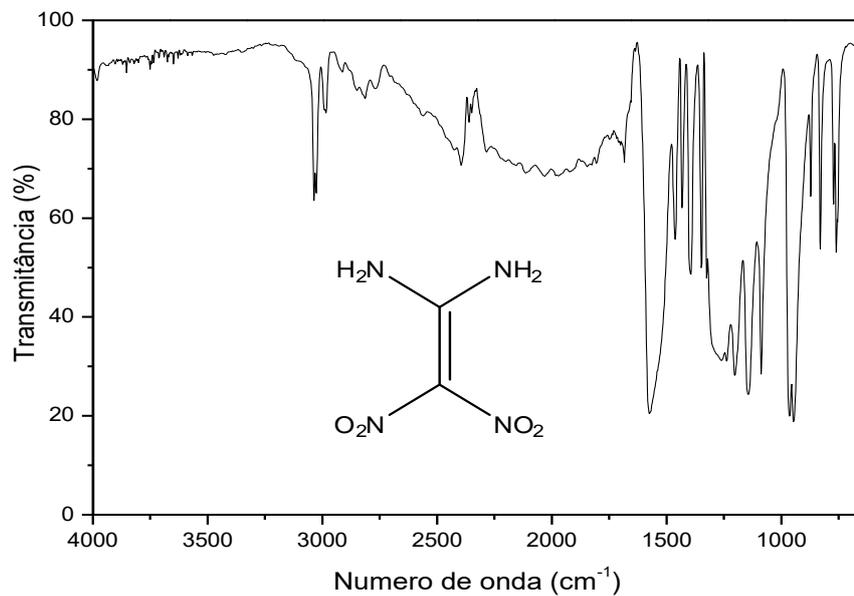


Figura 4.2. - Espectro de infravermelho de FOX-7, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

iii) Espectro de HNS

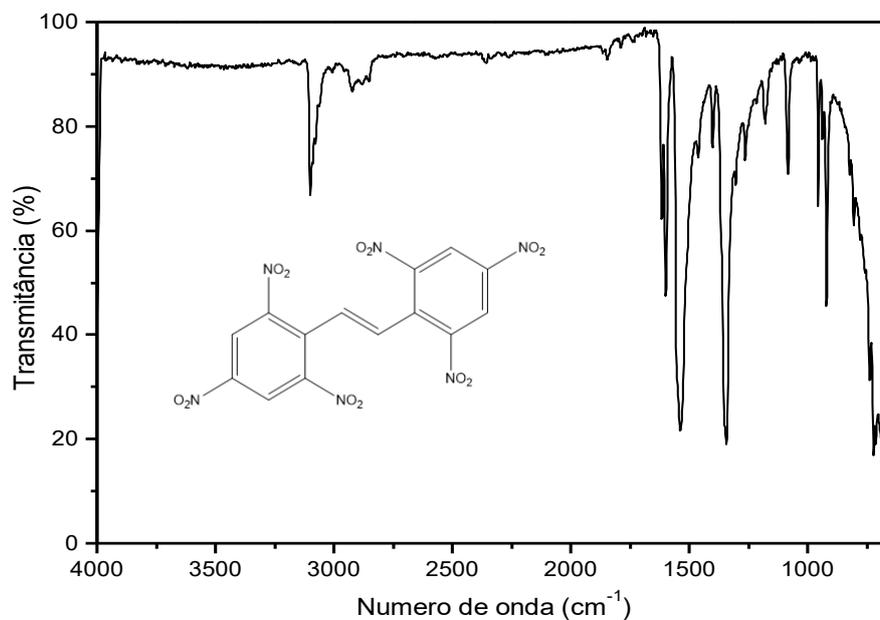


Figura 4.3. - Espectro de infravermelho de HNS, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

iv) Espectro de HMX

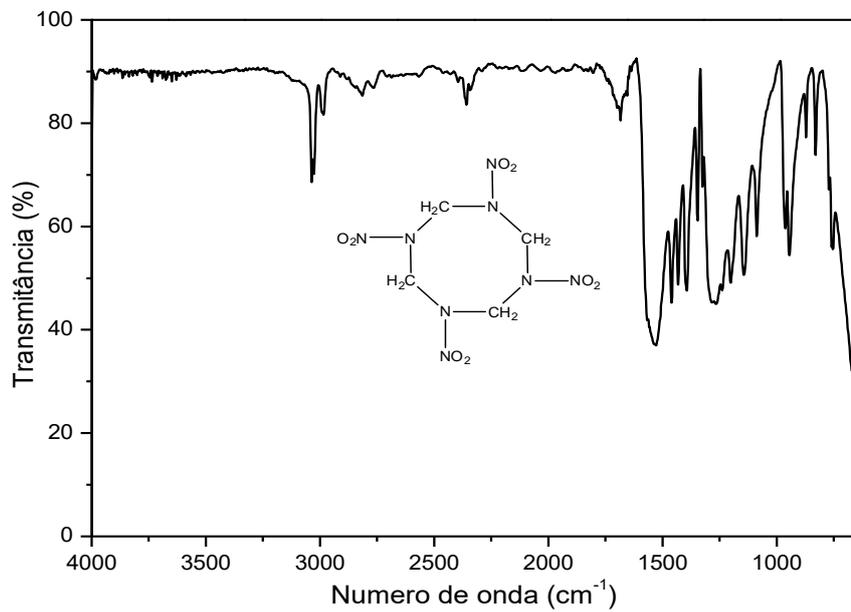


Figura 4.4. - Espectro de infravermelho de HMX, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

v) Espectro de TNT

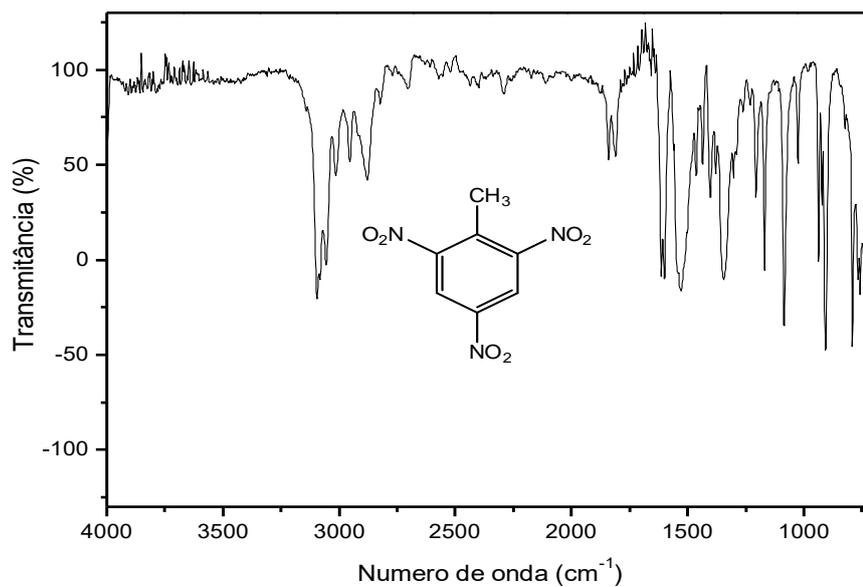


Figura 4.5. - Espectro de infravermelho de TNT, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

vi) Espectro de ANFO

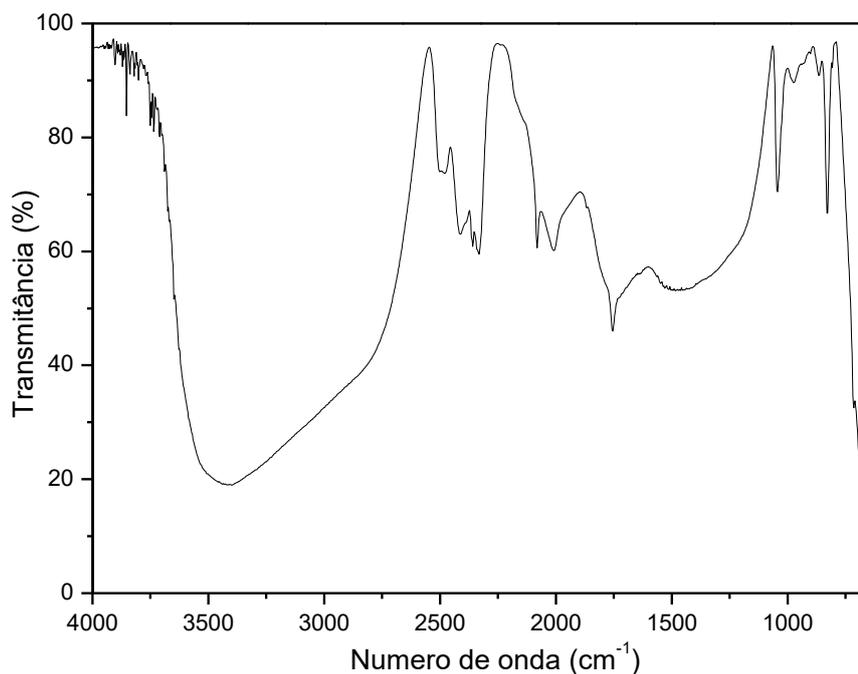


Figura 4.6. - Espectro de infravermelho de ANFO, por transmitância, tempo 5 s, resolução espectral 4 cm⁻¹ e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

A interpretação dos espectros das amostras exigiu a sua comparação com os espectros de referência disponíveis na literatura. Para tal, usou-se um esquema de identificação para a interpretação sistemática dos espectros das amostras, como mostra a Figura 4.7, e o passo final para a sua identificação foi, sempre, a comparação visual do espectro da amostra com o espectro de referência conhecido.

Os principais parâmetros de qualidade dos espectros para a colocação destes na biblioteca foram: a qualidade da linha de base, o ruído, intensidade e ausência de artefactos. Em relação à linha de base, as especificações de boa qualidade do espectro foram o posicionamento e nivelamento. Quanto ao ruído, o nível máximo de ruído foi não superior a 1% da banda mais intensa; esta última nunca ultrapassando o valor 0.9 na escala de absorbância. As bandas de vapor de água e do CO₂ deviam ter também intensidades inferiores a 0.1 de absorbância.

Relativamente ao exame visual dos espectros das amostras, este envolveu a comparação directa com os espectros disponíveis na literatura. O procedimento de reconhecimento visual, embora demorado, foi importante, porque garantiu certeza na qualidade dos espectros escolhidos para integrarem a base de dados.

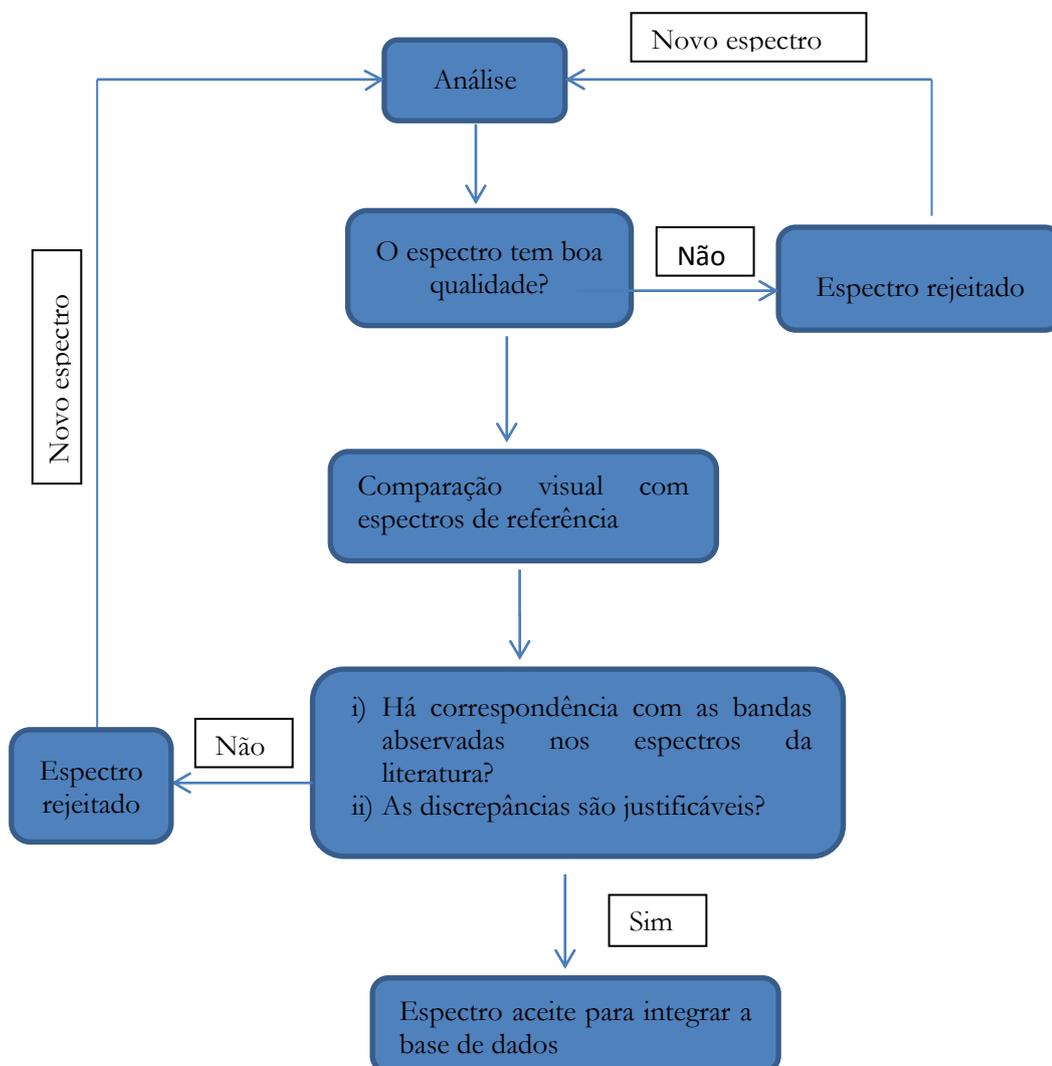


Figura 4.7 - Esquema adaptado de interpretação dos espectros dos explosivos para a construção da base de dados.

O espectro da amostra de RDX, Figura 4.1.b), apresenta bandas de absorção características em torno de 3036,5; 2984,0; 1567,1; 1460,8; 1287,2; 943,3 e 830,1 cm^{-1} . O FOX-7, Figura 4.2, revela bandas características a 3036,5; 1574,5; 1394,8; 1347,3; 1202,6; 1143,4; 963,8; 829,9 e 760,1 cm^{-1} . O HNS, Figura 4.3, bandas características a ca. de 3100,0;

2935,5; 1617,2; 1600,2; 1539,5; 1344,5; 1084,7; 921,2 e 739,7 cm^{-1} . O espectro de HMX, Figura 4.4, possui absorções características a 3036,6; 3026,8; 2414,0; 1567,0; 1460,4; 1430,9; 1287,3; 961,8; 944,6; 871,6 e 830,4 cm^{-1} . O TNT, Figura 4.5, mostra absorções características a 3096,8; 3057,2; 2880,6; 1601,9; 1530,1; 1346,7; 1170,7; 1086,6; 1026,6; 907,6; 792,3 e 733,6 cm^{-1} . E, finalmente, o ANFO, Figura 4.6, revela bandas características a 3398,7; 2331,7; 2008,4; 1754,8; 1043,8 e 828,4 cm^{-1} .

4.1.1. Biblioteca de espectros

Foi então criada uma biblioteca de espectros de IV dos explosivos com base nos espectros selecionados conforme descrito na seção anterior. Esses espectros foram considerados como referência para o prosseguimento do trabalho. O uso desta biblioteca permitiu análise rápida dos espectros das amostras “cegas” (desconhecidas) *versus* espectros de referência. Como critérios de aceitação do método, entre os espectros de referência e os obtidos nas experiências “cegas” de identificação de explosivos, foram definidos os seguintes: *match* abaixo de 50%: não correspondência; *match* entre 50 – 75%: correspondência parcial; entre 75 – 100%: boa correspondência. Verificou-se também que a qualidade do espectro colocado na biblioteca, assim como o espectro da amostra desconhecida, são essenciais para a obtenção dos *matches* elevados. Nas Figuras 4.8. e 4.9, estão indicados os *matches* obtidos para os espectros de ANFO e FOX-7 antes da inclusão de nova base de dados no sistema (com percentagem de *match* abaixo dos 50%). Nas Figuras 4.10 e 4.11, ao contrário, estão representados os *matches* de espectros de IV de TNT e HNS após a criação de base de dados de explosivos, onde se obtiveram correspondências acima de 90%. Esta “análise” simples permitiu concluir que se deveria esperar correspondência elevada nos espectros das amostras a analisar nas experiências de identificação e que o algoritmo de comparação do programa é eficiente.



Figura 4.8 - Match do espectro de IV do ANFO antes de se ter a pequena biblioteca de explosivos. O composto com maior correspondência é *Ammonium nitrate fertilizer* (41.16%), na biblioteca *common materials*.

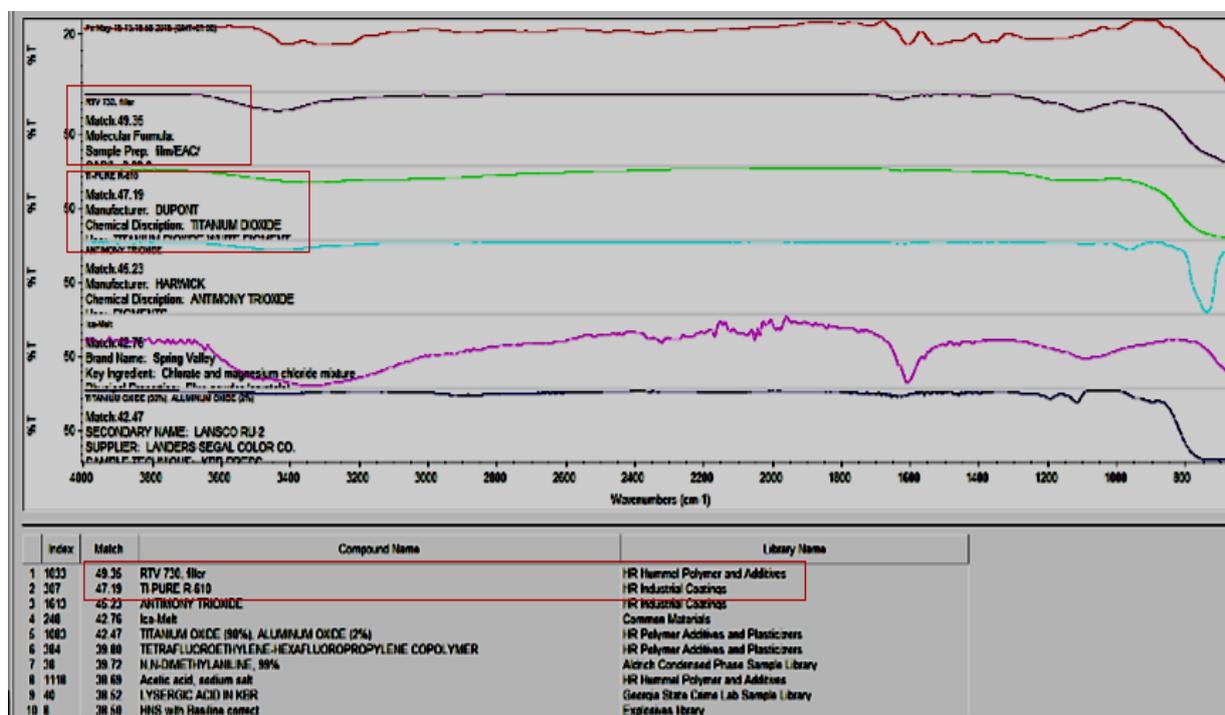


Figura 4.9 - Match do espectro de IV do composto FOX-7 antes de se ter a biblioteca de explosivos. Composto com maior correspondência *RTV 730* (49%) na biblioteca *HR hummels polymer and additives*.

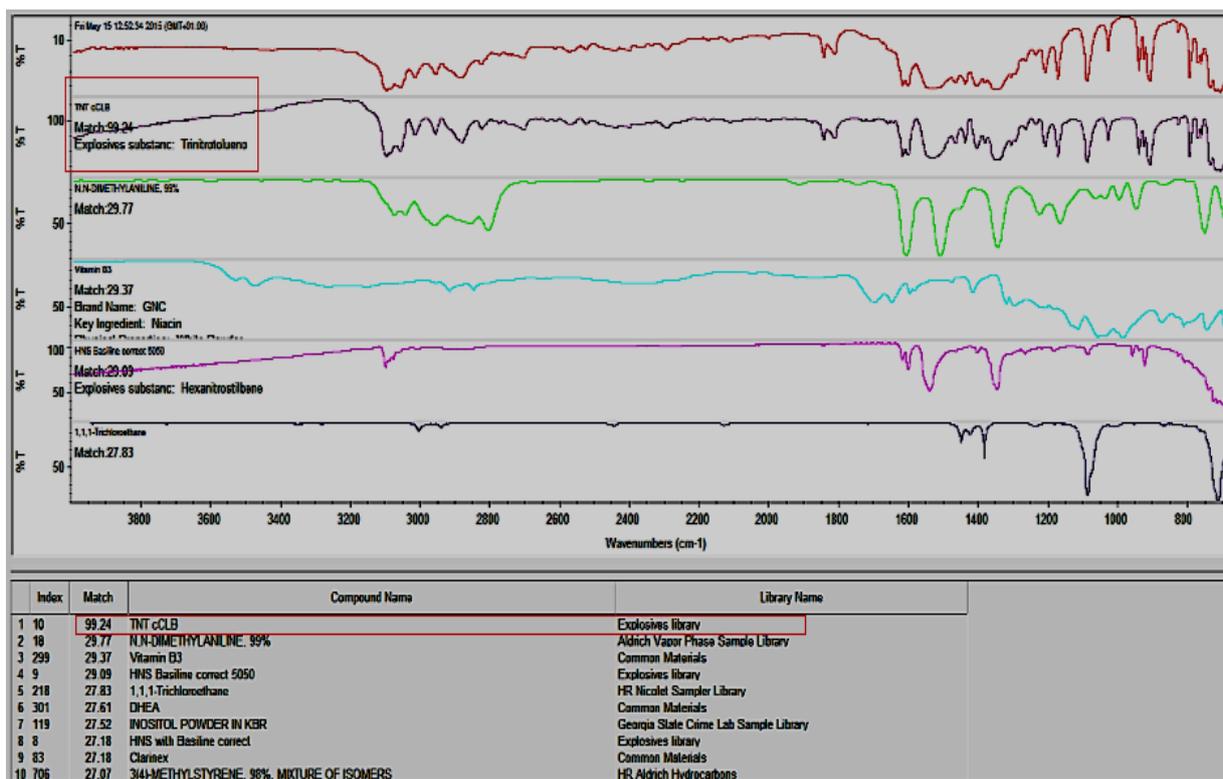


Figura 4.10 - Match do espectro de IV do composto TNT (99,03%) depois de se ter a biblioteca de explosivos. A vermelho, o espectro base de TNT e roxo (destacado), o espectro de TNT obtido.

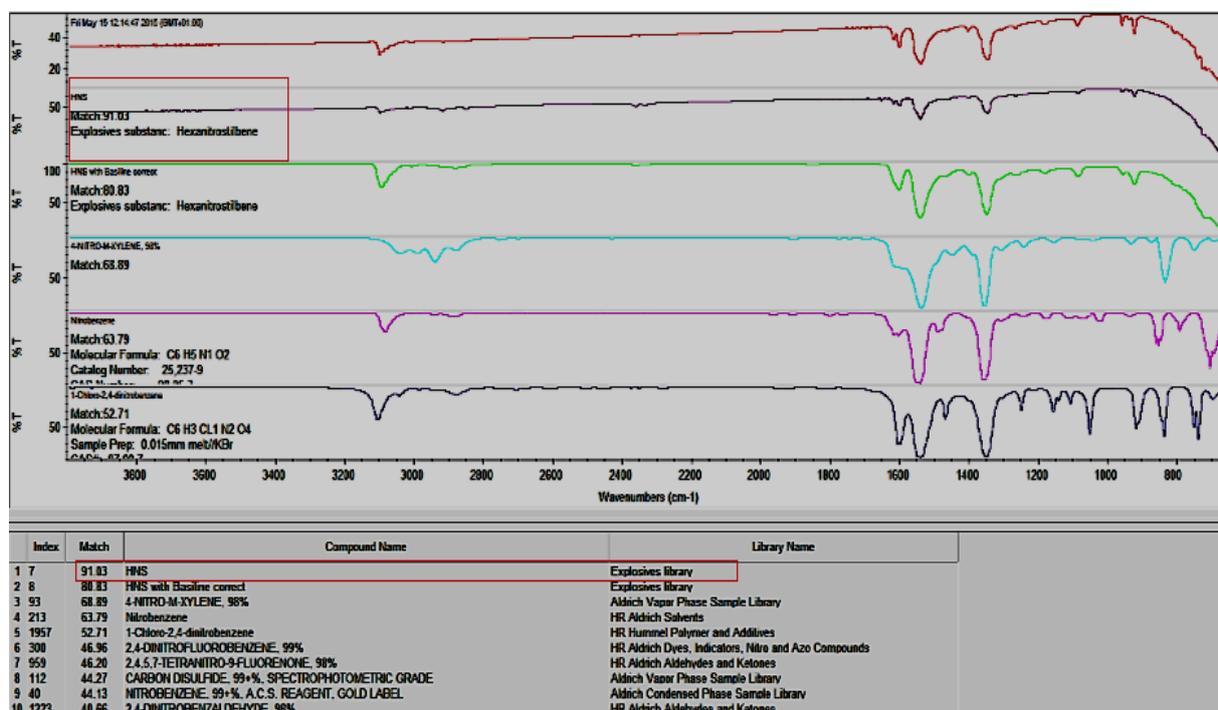


Figura 4.11 - Match do espectro de IV do composto HNS (91,03%) depois de se ter a biblioteca de explosivos. A vermelho, o espectro base de HNS e roxo (destacado), o espectro de HNS obtido.

4.2. Espectros das amostras dos explosivos por espectroscopia de Raman

Nas Figuras 4.12. a 4.17 apresentam-se os espectros das amostras de explosivos obtidos por espectroscopia de Raman, obtidos com excitação *laser* a 633 nm, abertura de 200 μm , objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

a) Espectro de Raman de RDX

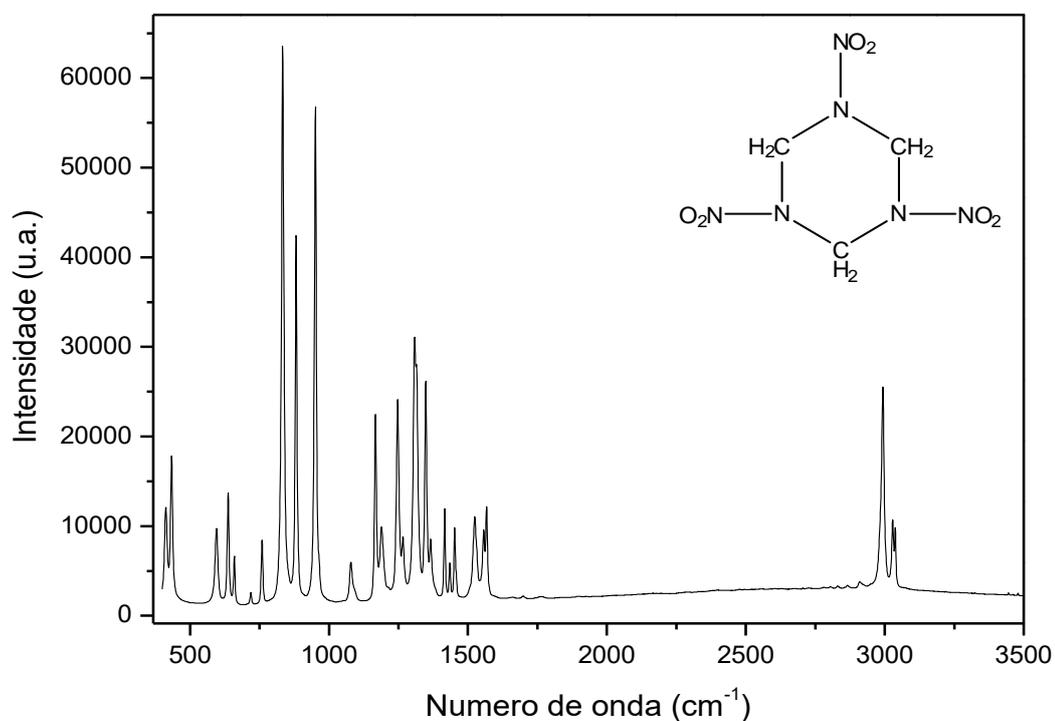


Figura 4.12 – Espectro de Raman de RDX excitado com *laser* a 633 nm, objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

b) Espectro de Raman de FOX-7

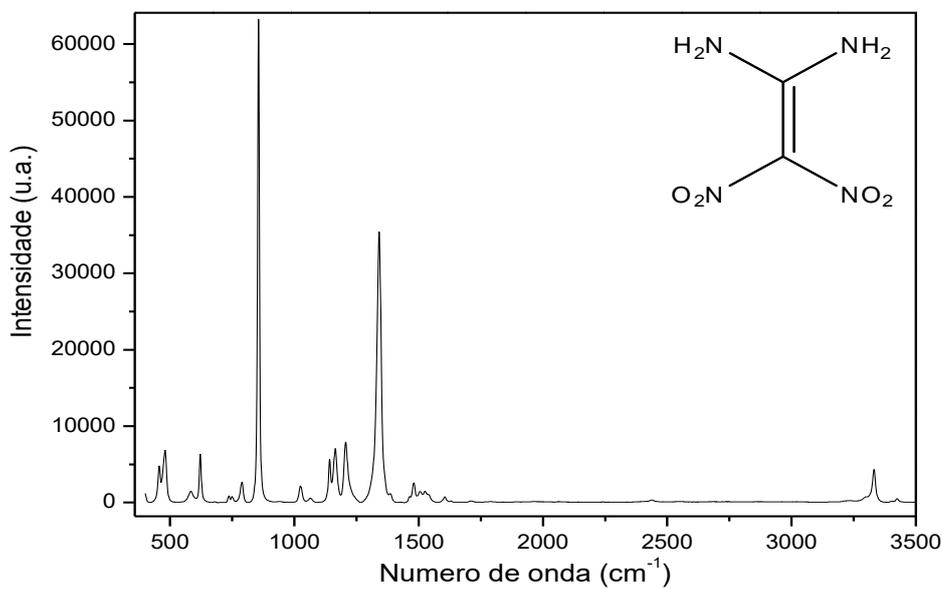


Figura 4.13 – Espectro de Raman de FOX-7 excitado com *laser* a 633 nm, objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

c) Espectro de Raman de HNS

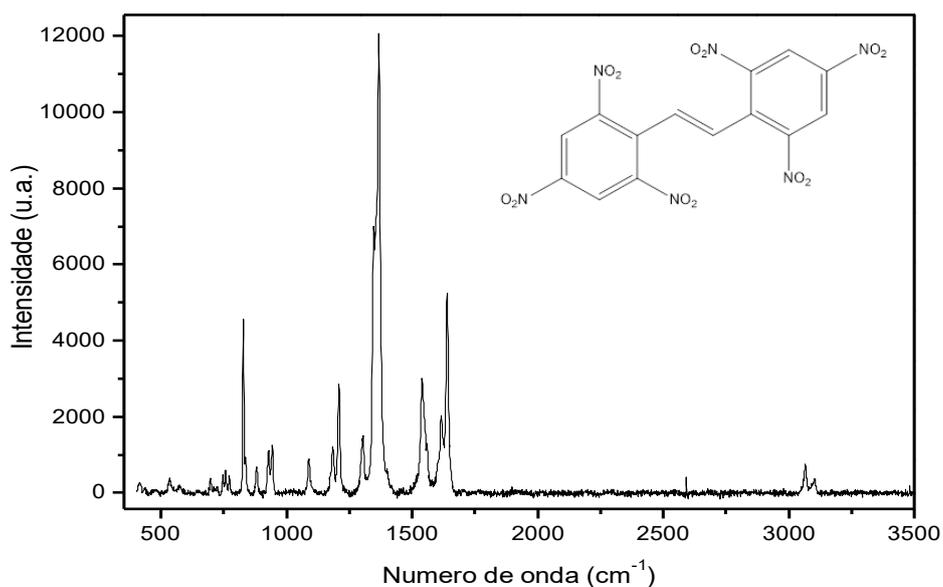


Figura 4.14 – Espectro de Raman de HNS excitado com *laser* a 633 nm, objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

d) Espectro de Raman de HMX

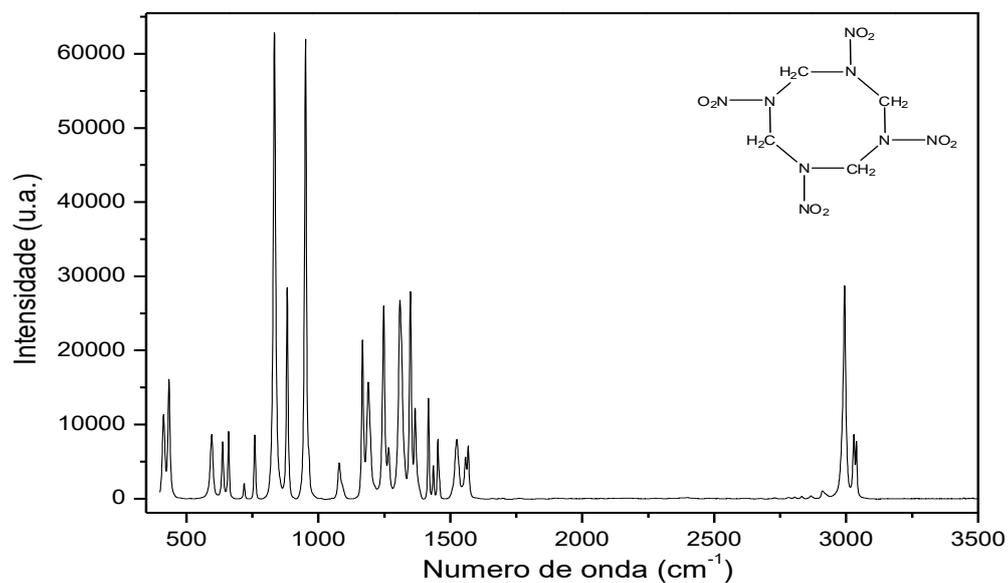


Figura 4.15 – Espectro de Raman de HMX excitado com *laser* a 633 nm, objetiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

e) Espectro de Raman de ANFO

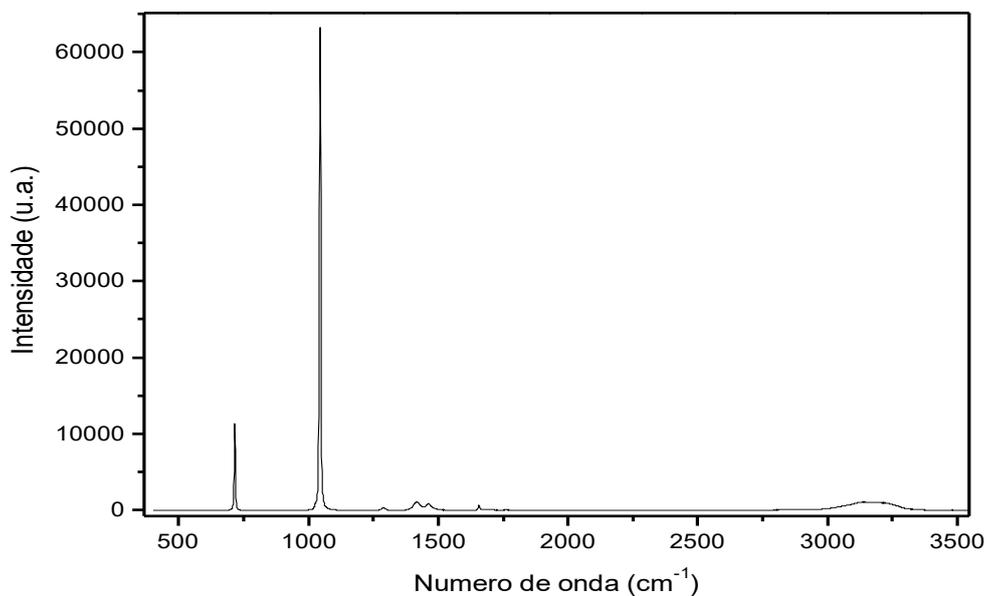


Figura 4.16 – Espectro de Raman de ANFO excitado com *laser* a 633 nm, objetiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

d) Espectro de Raman de TNT

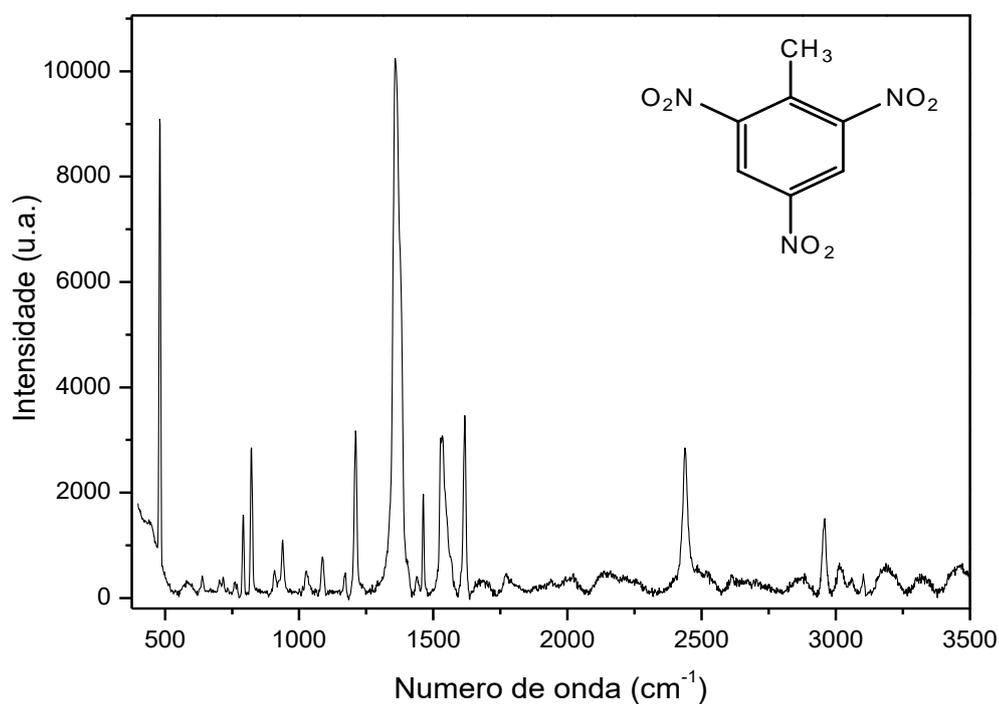


Figura 4.17 – Espectro de Raman de TNT excitado com *laser* de 633 nm, objectiva de 10x, tempo de aquisição de 30 s e 2 acumulações.

Como no caso dos estudos por espectroscopia de IV, a obtenção dos espectros de Raman das amostras dos explosivos, tinha como propósito criar uma pequena biblioteca de explosivos que permitisse a identificação rápida das substâncias explosivas presentes nas impressões digitais a estudar neste trabalho. A biblioteca foi construída usando espectros obtidos nas mesmas condições (parâmetros) de recolha das amostras dos explosivos usados. Os espectros foram inseridos na base de dados *Mirelt – KnowItall*, obedecendo aos parâmetros de qualidades seguintes: qualidade da linha de base (posicionamento e nivelamento); ruído máximo não superior a 1% da banda mais intensa; ausência de artefactos.

Para critério de aceitação do método considerou-se: *match* abaixo de 500: não correspondência; entre 500 – 750: correspondência parcial; *match* entre 750 – 1000: boa correspondência.

Os espectros das amostras de cada explosivo apresentaram uma boa concordância com os da literatura. O espectro de Raman de RDX, Figura 4.12, apresenta bandas características entre 800 e 1000 cm^{-1} , uma série de 7 picos entre 1200 e 1600 cm^{-1} e quatro bandas principais entre 2800 e 3100 cm^{-1} .

O espectro de Raman de FOX-7, Figura 4.13, caracteriza-se por bandas intensas entre 800 e 900 cm^{-1} e entre 1250 e 1300 cm^{-1} , duas bandas entre os 400 e os 500 cm^{-1} e na região 3300 - 3400 cm^{-1} . O espectro Raman de HNS, Figura 4.14, apresenta bandas intensas entre 1350 e 1450 cm^{-1} , 1550 e 1700 cm^{-1} , e três bandas entre 1250 e 1400 cm^{-1} . Para o HMX, Figura 4.15, as bandas mais intensas situam-se entre ca. 800 e ca. 950 cm^{-1} , entre 1150 e 1500 cm^{-1} , e ainda na região 400 - 500 cm^{-1} .

O espectro de Raman de ANFO, Figura 4.16, apresenta uma banda intensa a 1040 cm^{-1} , outra a ca. 725 cm^{-1} , e bandas de menor intensidade entre 1200 e 1700 cm^{-1} e entre 3000 e 3050 cm^{-1} . Finalmente, o espectro Raman de TNT, Figura 4.17, apresenta uma banda intensa a ca. 1375 cm^{-1} , duas bandas entre 1500 e 1600 cm^{-1} , duas bandas entre 750 e 850 cm^{-1} e uma a ca. 1230 cm^{-1} , para além de banda característica a ca. 2450 cm^{-1} .

4.3. Identificação de amostras “cegas” por IV, comparação com os espectros da biblioteca, e estatística associada à identificação de explosivos presentes nas amostras

Com o objectivo de identificar explosivos presentes em impressões digitais obtidas após a sua manipulação, foi realizado o registo de um conjunto de espectros de amostras preparadas com ajuda de um voluntário (sexo masculino e com idade superior a 18 anos). A experiência foi repetida por 50 vezes e consistiu na identificação do(s) explosivo(s) presentes nas amostras. O voluntário poderia apor sobre uma janela de BaF_2 uma impressão digital contendo ou um ou nenhum dos 6 explosivos cujos espectros foram inseridos nas bibliotecas de espectros que se preparou. Os espectros das amostras “cegas” foram comparados com os espectros dos explosivos disponíveis nas biblioteca para se proceder à sua identificação, Gráfico 4.1. Nesta experiência, a percentagem de identificação foi de 100%, não havendo casos de falsos positivos ou falsos negativos, ou erro na identificação.

O maior desafio em termos práticos foi a não colocação de nenhuma amostra por parte do voluntário na amostra a analisar.

Na prática, as amostras foram produzidas após o voluntário limpar o dedo indicador com algodão embebido em álcool e, depois de cerca de 2 minutos sem tocar em algum objecto, manipular um dos explosivos (ou nenhum) e colocar de seguida o dedo sobre a janela de fluoreto de bário, também limpa previamente com álcool etílico. Em todas as experiências, os espectros foram obtidos em transmitância, usando o detector LN *Cooled MCT*, tempo de 5 s, resolução espectral 4 cm^{-1} , e gama espectral $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 4.18, apresenta-se um exemplo de um espectro de uma amostra que veio a identificar-se como TNT.



Gráfico 4.1 – Número de identificações (%) dos diferentes explosivos nos 50 ensaios “cegos” realizados.

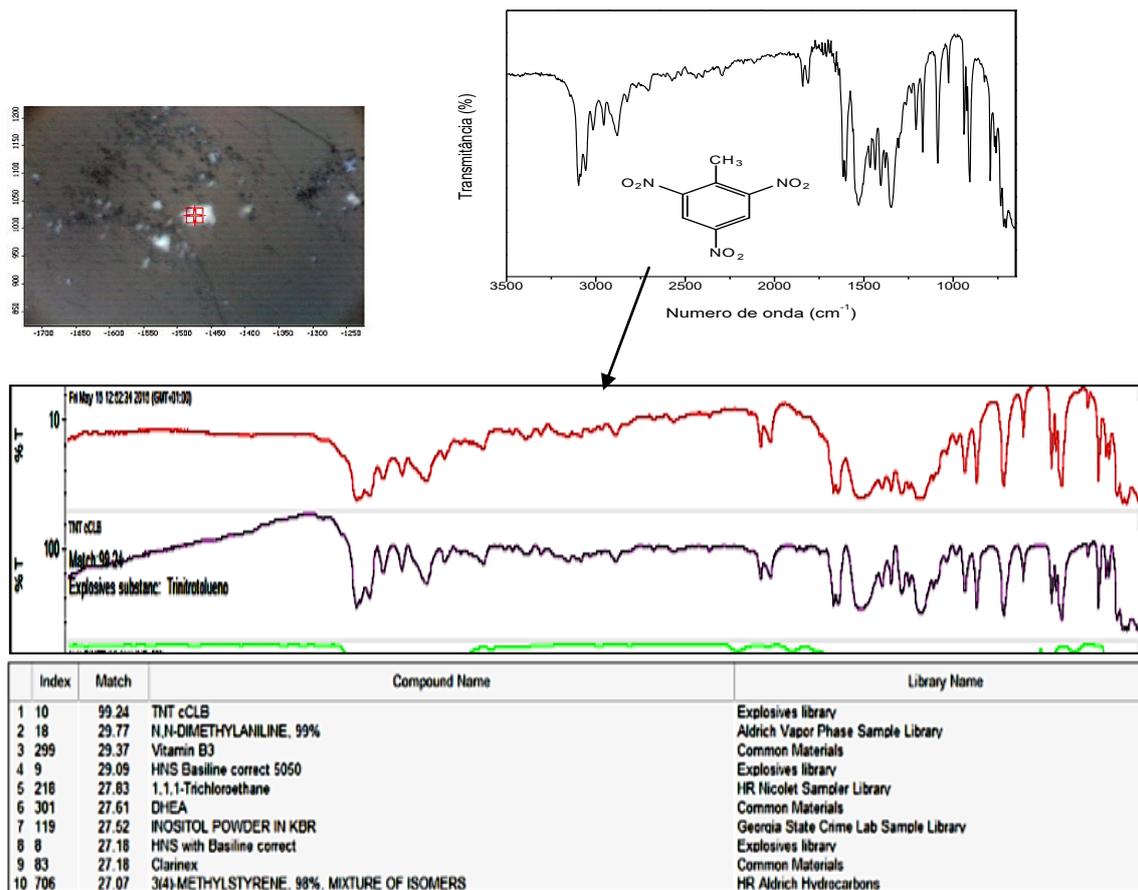


Figura 4.18 – Observa-se uma inclusão (imagem óptica) ca. de $50 \mu\text{m}^2$ (em cima à esquerda do espectro). O espectro de TNT de referência (em cima à direita); a comparação entre o espectro obtido com o da base de dados bem como o *match* obtido.

4.4. Identificação de compostos em impressões digitais contendo de 0 a 3 explosivos e estatística de acerto

Nesta parte do trabalho, foi realizado o registo de um conjunto de espectros de infravermelho de 25 amostras correspondentes a impressões digitais contendo explosivos, como inclusão. Procedeu-se, depois, à identificação dos explosivos presentes em cada amostra. Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.1. O objectivo desta experiência era verificar o grau de fiabilidade na identificação de explosivos no caso em que vários explosivos (ou substâncias em geral) estivessem presentes simultaneamente na amostra.

Como nas experiências descritas anteriormente, esta envolveu um voluntário que produziu as amostras das impressões digitais contendo os vestígios de explosivos. Em todas as experiências os espectros foram produzidos pela técnica de transmissão, com um

detector *LN Cooled MCT*, tempo de aquisição e resolução espectral de 5 s e 4 cm⁻¹, respectivamente, e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

A Tabela 4.1 resume os 25 ensaios efectuados e as amostras identificadas em cada ensaio, bem como os erros cometidos na identificação. Em termos práticos, existiam 42 substâncias a detectar (100 %), das quais 38 foram detectadas correctamente (90,47 %), existindo duas falhas e 2 dois falsos positivos (9,52 %).

No Gráfico 4.2 indicam-se os valores de acertos, falsos positivos e erros cometidos na identificação dos explosivos nos 25 ensaios realizados com 0 a 3 substâncias. Verificou-se a totalidade de acertos (3) nas vezes em que o voluntário optou por não colocar nenhuma substância a identificar; 5 acertos e um erro nas vezes em que o voluntário colocou apenas uma substância; 11 acertos e 1 falso positivo, quando decidiu colocar 2 substâncias; e, finalmente, 2 acertos e 1 falso positivo, quando decidiu colocar 3 substâncias para identificação.

Tabela 4.1. - Número de vezes que uma ou mais amostras foram identificadas em cada ensaio, incluindo a falha de identificação da amostra e o falso positivo.

Nº do ensaio	Explosivo								
	Identificação							Falso Positivo	Presente e não identificado
	RDX	FOX-7	HMX	HNS	TNT	ANFO	Nenhum		
1	x		x						
2							x		
3			x	x		x			
4	x	x							
5	x		x						
6				x		x			
7	x				x				
8							x		
9			x	x				x (TNT)	
10			x		x				
11	x	x		x					
12							x		
13						x			
14			x						
15					x			x (ANFO)	
16		x			x				
17				x		x			X*
18									X**
19				x					
20			x	x					
21		x							

22	x	x							
23			x						
24						x			
25		x		x					
Sub Total	6	6	8	8	4	5	3	2	2

* Uma amostra não identificada que veio a saber-se ser RDX.

** Uma amostra não identificada que veio a saber-se ser ANFO.

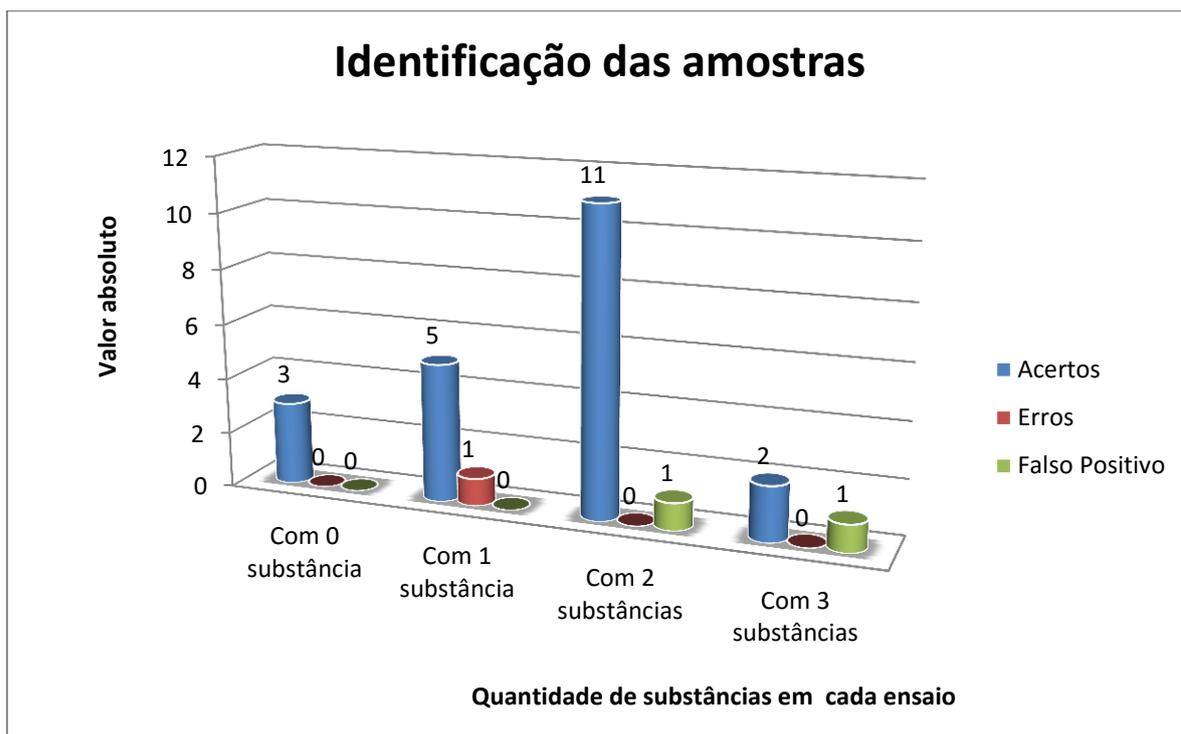


Gráfico 4.2. Número de acertos, falsos positivos e erros na identificação cometidos na análise dos 25 ensaios efectuados em amostras de impressões contendo inclusões de 0 a 3 explosivos (amostras “cegas”).

4.5. Imagiologia química na detecção de vestígios de explosivos em impressões digitais

Sumariamente, nesta parte do trabalho pretendia-se detectar e identificar vestígios de explosivos em impressões digitais utilizando mapeamento por IV. Os procedimentos metodológicos foram: 2 minutos depois de o voluntário ter limpo o dedo indicador com algodão embebido em álcool, friccionou-o na testa, manipulou os explosivos, e colocou o

dedo sobre uma janela de BaF₂ limpa previamente com álcool etílico. Em todas as experiências, os parâmetros otimizados para a recolha de imagem foram: resolução espectral: 32 cm⁻¹; números de scans: 4; tamanho do passo: 30 μm; tamanho da imagem 3 mm x 3 mm. Os espectros foram produzidos com tempo e resolução espectrais de 5 s e 4 cm⁻¹, respectivamente. Foi usada a técnica de transmissão, um detector *LN Cooled MCT* e gama espectral 4000 - 650 cm⁻¹.

A título de exemplo, apresenta-se nas Figuras 4.19 e 4.20 o mapa de uma impressão digital com vesígios de explosivo (neste caso HNS), e o ensaio de identificação de inclusão observada e mapeada.

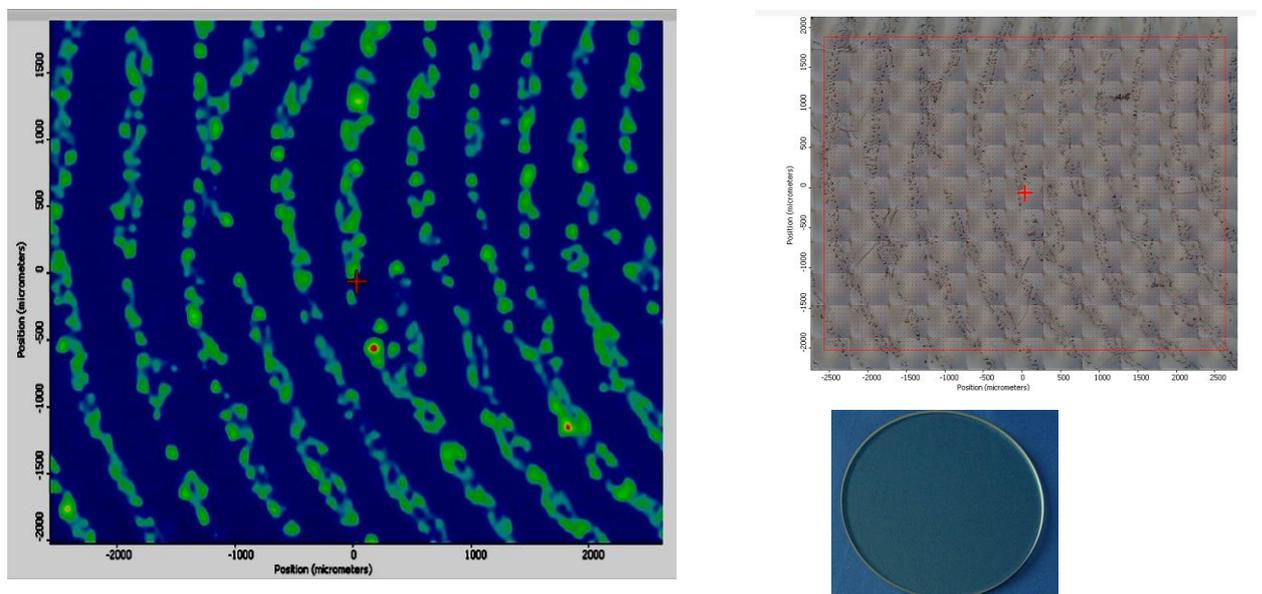
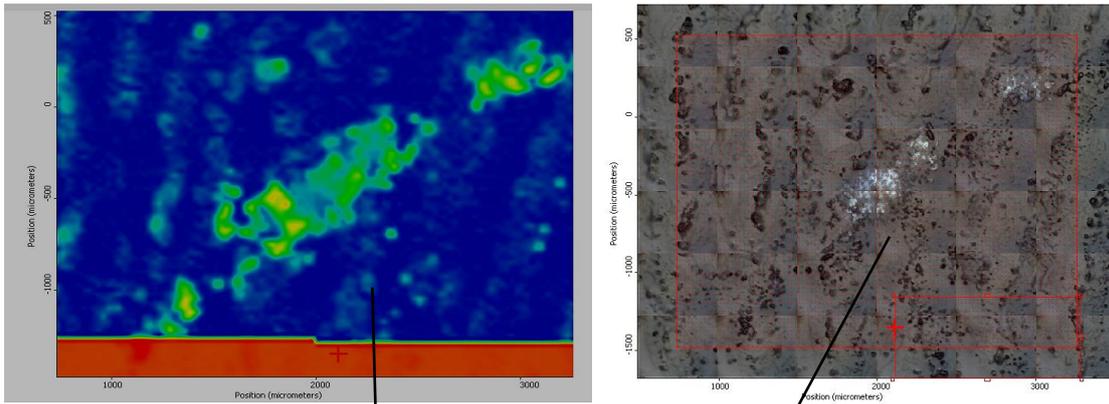
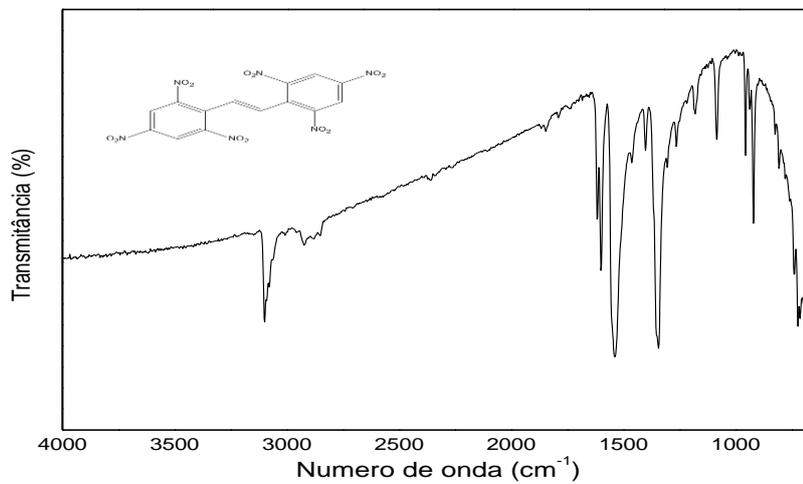


Figura 4.19 - Imagem química de uma impressão digital (à esquerda) sobre uma janela de fluoreto de bário (à direita e abaixo). Imagem óptica (à direita) da mesma impressão digital. A imagem química tem um tamanho 8,5 mm x 2 cm.



Imagens química (à esquerda) e óptica (à direita) da impressão digital contaminada com HNS.



Index	Match	Compound Name	Library Name
1	91.03	HNS	Explosives library
2	80.83	HNS with Basolina correct	Explosives library
3	68.88	4-NITRO-M-XYLENE, 88%	Aldrich Vapor Phase Sample Library
4	213	Hexobenzene	HR Aldrich Substrats
5	195.7	1-Chloro-2,4-dinitrobenzene	HR Hummel Polymer and Additives
6	300	2,4-DINITROFLUOROBENZENE, 59%	HR Aldrich Dyes, Indicators, Nitro and Azo Compounds
7	95.9	2,4,6,7-TETRANITRO-9-FLUORENONE, 98%	HR Aldrich Aldehydes and Ketones
8	112	CARBON DISULFIDE, 99+%, SPECTROPHOTOMETRIC GRADE	Aldrich Vapor Phase Sample Library
9	40	NITROBENZENE, 99+%, A.C.B. REAGENT, COLD LABEL	Aldrich Condensed Phase Sample Library
10	1223	2,4-DINITROBENZALDEHYDE, 98%	HR Aldrich Aldehydes and Ketones

Figura 4.20 - Imagens química e óptica de uma impressão digital (em cima) contaminada com HNS. Em baixo: o *match* (91.03 %) obtido na identificação do contaminante.

As experiências realizadas permitem concluir que o mapeamento por IV é uma metodologia eficaz na detecção de vestígios de muito pequena dimensão de materiais inclusos em impressões digitais latentes (neste caso, vestígio de explosivos). Uma vez detectada a inclusão, pode usar-se a estratégia de identificação descrita nas secções anteriores desta tese.

Visto que a imagiologia de IV permite a obtenção de mapas de dimensão apreciável em tempos relativamente curtos, prova-se assim que esta técnica pode ser, de facto, facilmente transposta do laboratório para a prática forense, em particular para exames preliminares no processo de obtenção de prova de manipulação de explosivos.

4.6 Identificação de amostras “cegas” analisadas por espectroscopia de Raman, comparação com a biblioteca e estatística de identificação

Como nas experiências realizadas por espectroscopia de infravermelho, também com recurso a espectroscopia de Raman, foi realizada uma experiência cujo objectivo era identificar explosivos presentes em impressões digitais após manipulação dos mesmos. A experiência foi repetida por 18 vezes e foi realizado o registo de um conjunto de espectros de amostras preparadas com ajuda de um voluntário (sexo masculino; idade superior a 18 anos). O voluntário poderia manipular e colocar sobre uma lâmina de *Pyrex* uma impressão digital contendo um dos 6 compostos cujos espectros foram inseridos nas bibliotecas de espectros (*Mirelt – KnowItall*) que se preparou. Os espectros das amostras “cegas” foram comparados com os espectros dos explosivos disponíveis na biblioteca para se proceder à sua identificação.

Para a produção das amostras, após o voluntário limpar o dedo indicador com algodão embebido em álcool e, depois de cerca de 2 minutos sem tocar em algum objecto, manipulou um dos explosivos, colocando de seguida o dedo sobre a lâmina de *Pyrex*, também limpa previamente com álcool etílico. Os espectros das amostras foram excitadas com *laser* a 633 nm, tempo de aquisição de 5 s, 3 acumulações, objectiva de 100x e gama espectral 200 - 4000 cm^{-1} .

No gráfico 4.3 mostra-se o resumo dos resultados obtidos nos 18 ensaios efectuados (100%), nos quais 16 permitiram uma identificação correcta (88.88%).

Observaram-se 2 erros na identificação do explosivo manipulado (11.11%), não havendo casos de falsos positivos ou falsos negativos.

A título exemplificativo, apresenta-se nas Figuras 4.21 e 4.22 os resultados dos *matches* obtidos nesta experiência com amostras “cegas” que vieram a identificar-se como sendo de ANFO e TNT.

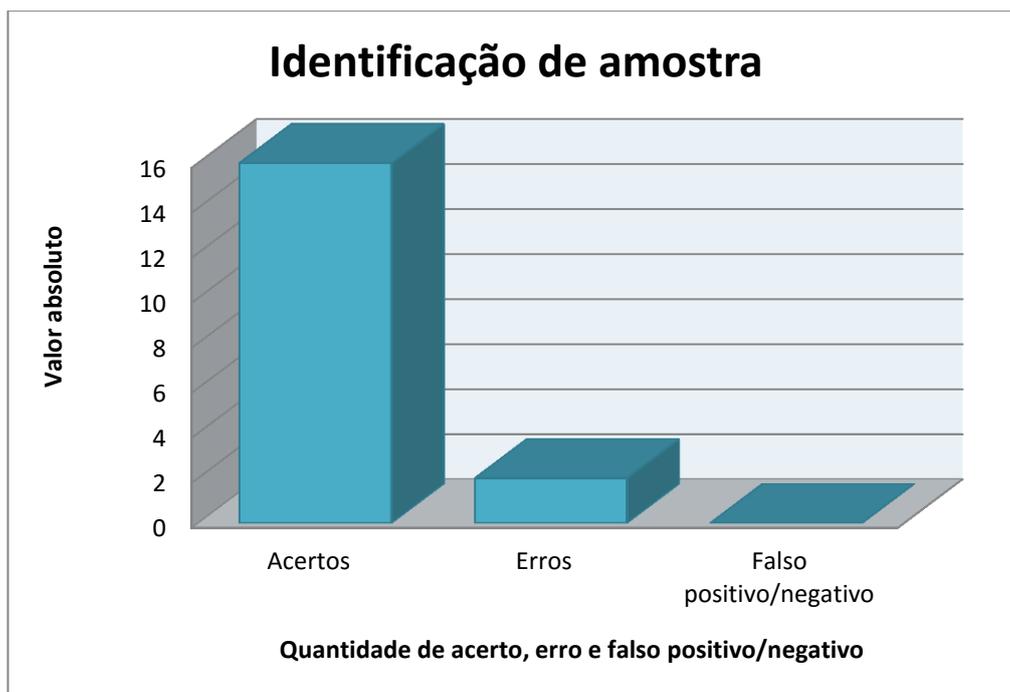


Gráfico 4.3. Número de acertos, falsos positivos e erros na identificação cometidos na análise de 18 ensaios efectuados em amostras de impressões contendo uma inclusão (amostra “cega” de explosivo).

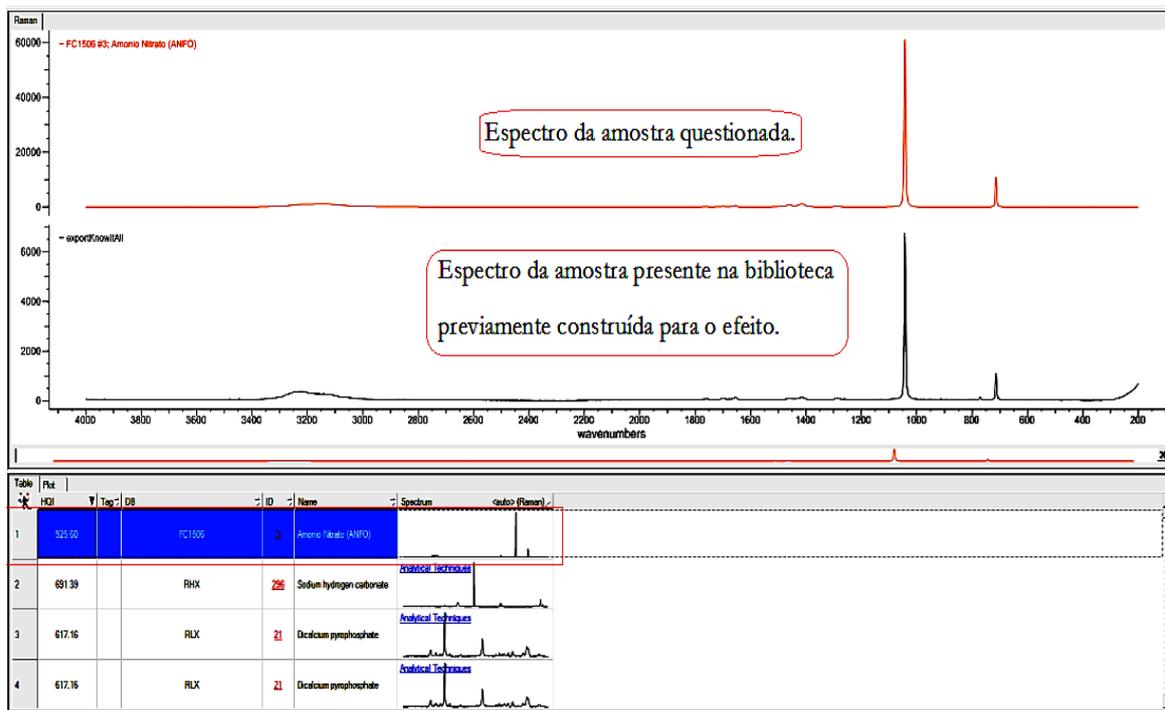


Figura 4.21 – Match do espectro de Raman de ANFO (925.60) entre a amostra questionada e a presente na biblioteca de explosivos *explosive compounds*.

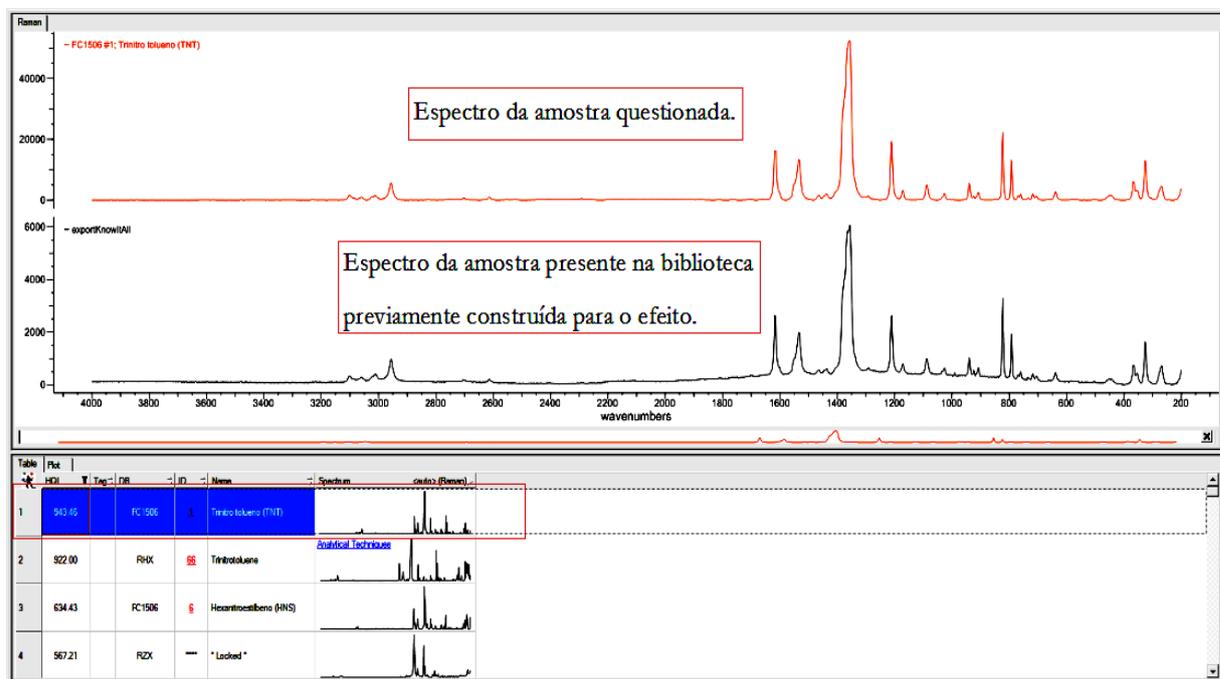


Figura 4.22 – Match do espectro de Raman de TNT (943.46) entre a amostra questionada e a presente na biblioteca de explosivos “*explosive compounds*”.

4.7. Imagiologia química na detecção de vestígios de explosivos em impressões digitais por espectroscopia de Raman

A detecção e a identificação dos vestígios de explosivos em impressões digitais com recurso ao mapeamento por Raman, APÊNDICE VI, apresentam algumas dificuldades de natureza prática, dada a menor sensibilidade da técnica quando comparada com a espectroscopia de IV. Por exemplo, a aposição da impressão digital em lâmina de *pyrex* não resultou, devido ao facto de não se poder identificar a gordura da impressão digital devido à fluorescência do vidro, que impedia o correcto registo do espectro de Raman da amostra dos vestígios a estudar; por outro lado, o uso da fita-cola como superfície forneceu boa imagem química, mas má imagem óptica. Foram optimizados o tempo de aquisição e número de acumulações. Definiram-se os seguintes procedimentos metodológicos: passados cerca de 2 minutos depois de o voluntário ter limpo o dedo indicador com algodão embebido em álcool, friccionou o dedo indicador na testa (para acumulação de gordura), manipulou os explosivos, e colocou o dedo sobre uma superfície de alumínio.

Em todas as experiências, os parâmetros optimizados para a recolha de imagem foram: *laser* de 633 nm como fonte de excitação; 3 acumulações; tempo de aquisição de 5 s, com auto-focus em cada ponto; tamanho da imagem 3 mm x 3 mm; objectiva de 100x e gama espectral 2600 – 3400 cm^{-1} . O tempo de aquisição de cada imagem foi de 175 horas.

Na Figura 4.23, é apresentado o espectro de Raman de FOX-7 e uma imagem de uma impressão digital com inclusões de FOX-7 sobre superfície de alumínio. Foi feita a análise do explosivo em questão e da gordura presente na impressão digital. Nas Figuras 4.24 e 4.25, mostram-se os espectros obtidos e a imagem óptica da amostra sobre ampliação, e 4 imagens químicas da mesma amostra, obtidas a diferentes frequências. Nas duas imagens à esquerda da Figura 4.25, podem ver-se claramente os sulcos e vales da impressão digital, e, à direita, observam-se as incrustações do explosivo presente na impressão digital.

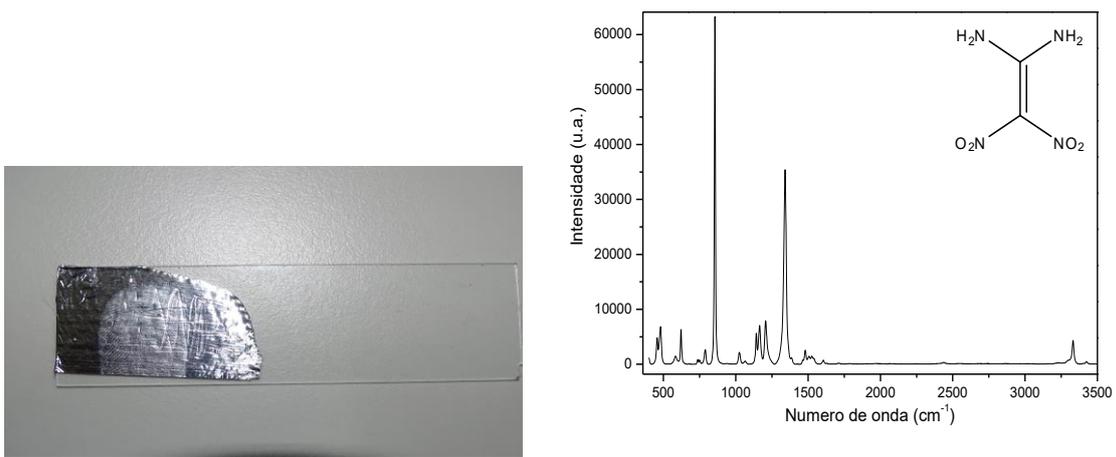


Figura 4.23 – Espectro de Raman de FOX-7 (à direita) e imagem de uma impressão digital sobre uma fita-cola com papel de alumínio envolta a lâmina de *pyrex* (à esquerda).

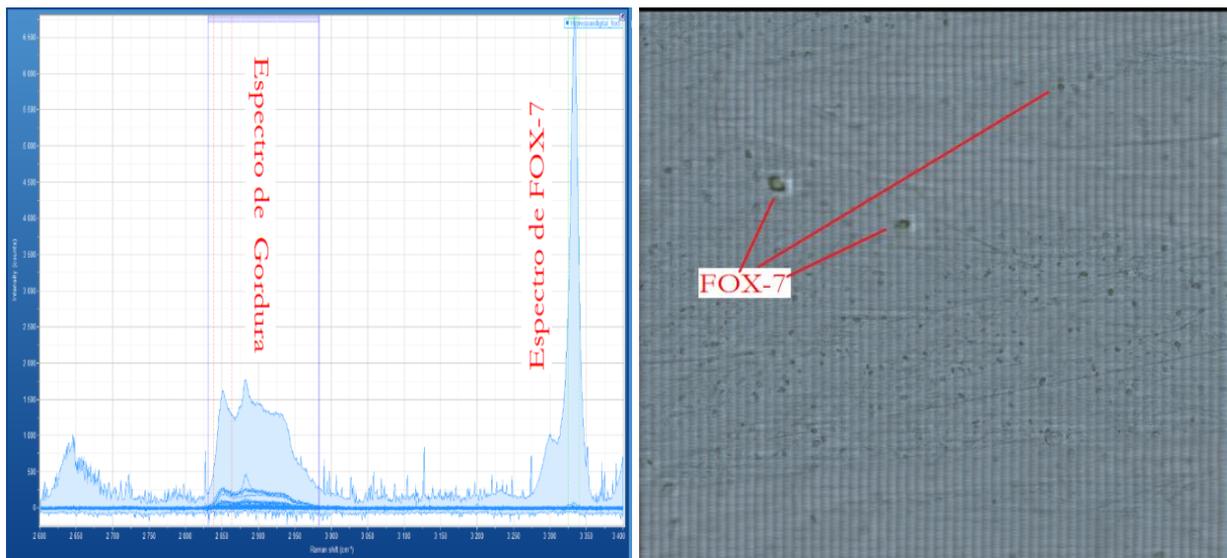


Figura 4.24 - Imagem dos espectros de gordura e FOX – 7 com indicação das suas regiões de absorção (à esquerda) e imagem óptica da impressão digital (à direita), com indicação das amostras de explosivo presente.

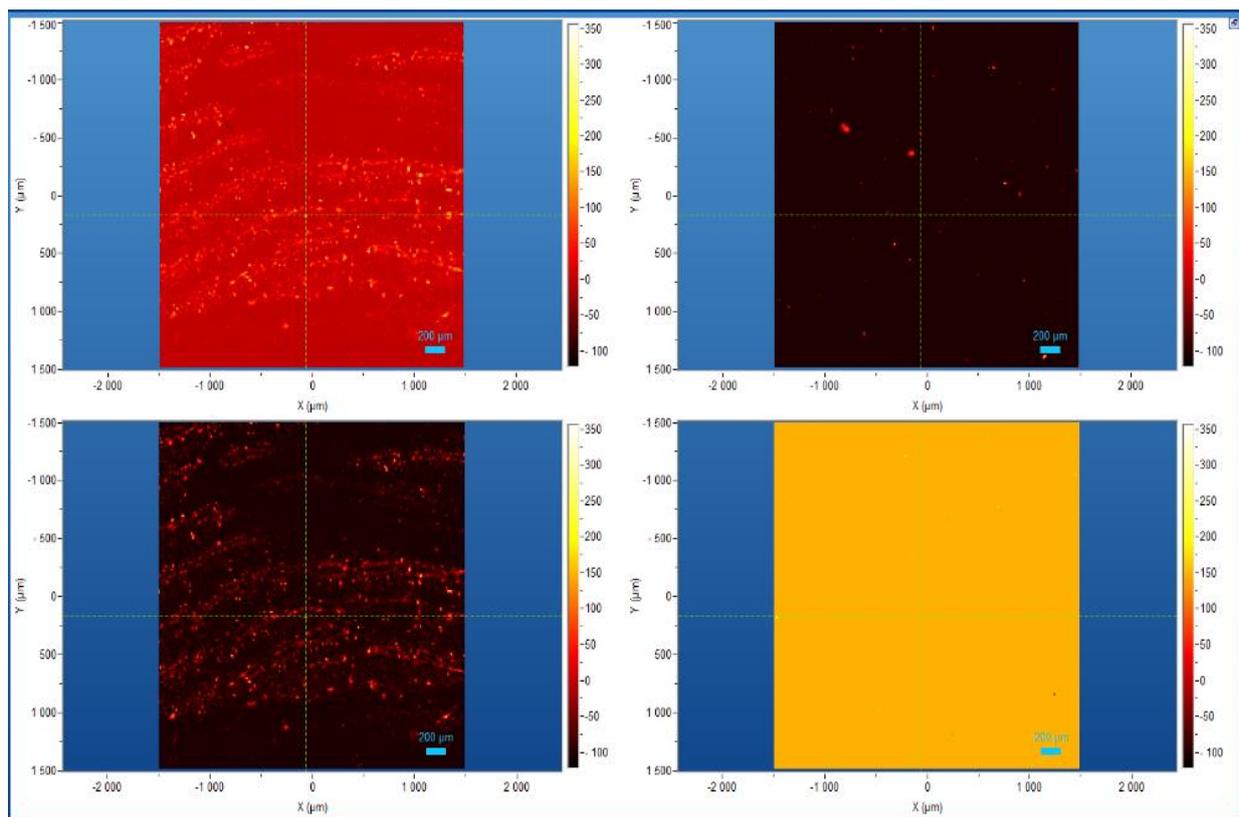


Figura 4.25 – mostra imagens químicas das impressões digitais em vários planos com coloração diferente sendo a amarela vermelha e azul (a esquerda) - mostram claramente os sulcos e cristas das impressões digitais, gorduras e pequenos fragmentos de FOX-7; Já o verde e o amarelo (a direita) ilustram, apenas, as incrustações.

As imagens da esquerda da Figura 4.25, foram obtidas em intervalos de frequência $2840 - 2860 \text{ cm}^{-1}$ e $2840 - 2970 \text{ cm}^{-1}$, que compreendem as frequências características das gorduras da impressão digital. As imagens da direita foram obtidas no intervalo de frequências $3320 - 3340 \text{ cm}^{-1}$, correspondente a uma banda de Raman de amostra do explosivo (o FOX-7).

As experiências realizadas permitem concluir que o mapeamento por Raman, à semelhança do mapeamento por IV, é uma metodologia eficaz na detecção de vestígios (neste caso, vestígio de explosivos) de muito pequena dimensão de materiais inclusos em impressões digitais latentes. No entanto, embora a metodologia de mapeamento por Raman permita a obtenção de mapas de dimensão apreciável, o tempo para a sua realização é muito elevado (na presente experiência foi de 175 horas) não sendo, por isso, uma técnica particularmente adequada para transposição do laboratório para a prática forense. Ainda assim, é uma técnica que pode ser utilizada, quando necessário, tanto como ferramenta de caracterização da amostra para detecção de explosivos, bem como de análise química.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5.1 Conclusão

No presente trabalho foi explorada a possibilidade de observar e identificar através de mapeamento químico amostras de explosivos em impressões digitais latentes, sem tratamento prévio da amostra, recorrendo às técnicas de espectroscopias de infravermelho e Raman (microanálise e *mapping*). Os resultados das análises efectuadas, tanto por espectroscopias de IV como por Raman, apresentaram excelentes resultados, atentando a utilidade deste tipo de estudos na resolução de problema em análise.

Foi criada uma pequena biblioteca de espectros de explosivos para cada uma das técnicas utilizadas, com o objectivo de permitir a identificação de amostras “cegas” por comparação entre as amostras de interesse com as disponíveis nas bibliotecas. Os resultados obtidos mostraram que qualquer das duas técnicas utilizadas permite identificar, com precisão as substâncias, mesmo nos casos em que se manipulam simultaneamente várias substâncias.

Para além das microanálises por espectroscopias de Raman ou infravermelho, também os mapeamentos por Raman e infravermelho são técnicas úteis para a identificação e análise, tanto da impressão digital, como das inclusões nela presentes. Tratando-se de abordagens mais demoradas (em especial o mapeamento por Raman), são, no entanto, menos úteis em termos práticos para aplicações forenses que as primeiras.

Como sugestão de continuação deste trabalho, pode referir-se a extensão das bibliotecas a outros explosivos e a resíduos de explosivos, e desenvolvimento de protocolos para uso de espectrómetros portáteis, para utilização em “cena de crime”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[¹] Edmund, S., Biometric Scanning Technologies: Finger, Facial and Retinal Scanning, 3-10, 2003.

[²] Bolle, R. M., Connell J. H., Pankanti, S., Ratha, N. K. and Senior, A. W., Guide to Biometrics. Springer-Verlag: New York, 1-14, 2003.

[³] Jain, A. K., Ross, A. A. and Nandakumar, K., Introduction to Biometrics, Springer US, 1-49, 2011.

[⁴] Prabhakar, S., Pankanti, S. and Jain, A.K., Biometric recognition: security and privacy concerns. Security Privacy, 1540-7993, 28 - 35, 2003.

[⁵] Segurança e ciências forense, <http://segurancaecienciasforenses.com/2014/06/18/lofoscopia-2/>, consultado em [14/01/2015].

[⁶] Peixoto, A.S. e Ramos, A.S., Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. *C.Tecn. Mat*, vol. 22, nº.1-2, ISSN 0870-8312, 29-47, 2010.

[⁷] Barnes, J. G., The Fingerprint – Sourcebook (History), NIJ, Washington, 1- 18, S/D.

[⁸] Guarda Nacional Republicana, Lofoscopia: Investigação Criminal, 1 – 19, 2011.

[⁹] Jain, A. K., Hong, L., Pankanti, S., and Bolle R., An Identity Authentication System Using Fingerprints, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 85, No. 9, 1365-1388, 1997.

[¹⁰] Lee, H. C. and Gaensslen, R. E., *Advances in Fingerprint Technology*, Elsevier, Second Edition, New York, 2001.

[¹¹] E. P. Richards, “Phenotype vs. Genotype: Why Identical Twins Have Different Fingerprints?” em linha: http://www.forensic-evidence.com/site/ID_Twins.html. consultado em [21/02/2015].

[¹²] Steen, R. G., *DNA and Destiny: Nature and Nurture in Human Behavior*, New York: Plenum Press, 1996.

[¹³] Hoover, J. E., The Science of Fingerprints Classification and Uses, United States Department of Justice Federal Bureau of Investigation, ISO-8859-1, 6 – 98, 2006.

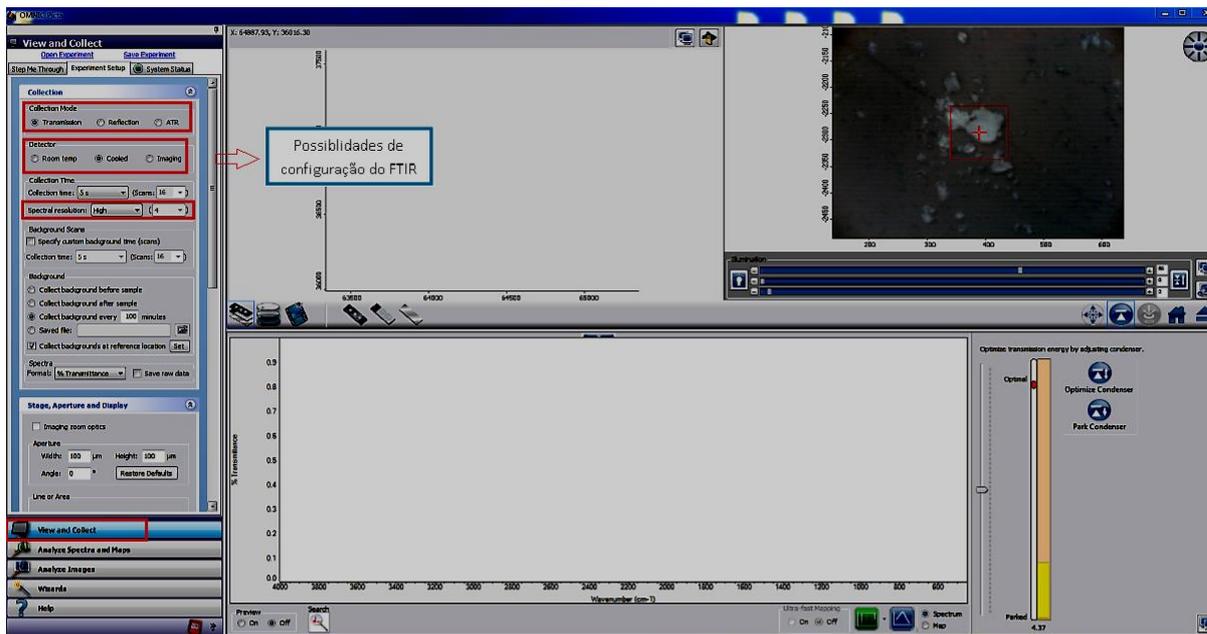
[¹⁴] Pankanti, S., Prabhakar, S. and Jain, A. K., “On The Individuality of Fingerprints”, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, v. 24, nº 8, 1010– 1025, 2002.

- ^[15] Akhavan, J., *The chemistry of explosives*. 2ª edição, Royal Society of chemistry, UK, 1 – 5, 2004.
- ^[16] Sousa, J. P. e Rei, J. M., *Formação em química de explosivos na Academia Militar, proelium – revista da academia militar*, S/D.
- ^[17] Mayer, R., Kohler, J., and Homburg, A., *Explosives*, Sixth completely revised edition, Wiley – VCH, 2007.
- ^[18] Kinney G. F. e Graham, K. J., *Explosive Shocks in Air*, Second edition, Springer-Verlag, 978-3-642-86682-1, 1-17, 1985.
- ^[19] Akhavan, J., *The Chemistry of Explosives*, 3rd edition, N° 207890, 1-161, 2011.
- ^[20] Urbanski, T., *Chemistry and technology of explosives*, PWN-polish scientific publishers, 2, 1964.
- ^[21] Matos, Ana Rita, *Dissertação de mestrado: Imagiologia química de infravermelho no estudo de impressões digitais latentes e evidências forenses associadas*, Coimbra, 2013.
- ^[22] Ossa M., Angeles F., Amigo, J. M., and Ruiz, C. G., *Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: A promising forensic tool*, Elsevier, *Forensic Science International* 242, 228–235, 2014.
- ^[23] Skoog, D., F. Holler, J. e West C., *Fundamentos da química analítica*, tradução da 8ª edição americana, Editora Thomson, 669 – 743, S/D.
- ^[24] Skoog, D., Holler, J. and Nieman, T., *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição, 341-390, 2002.
- ^[25] Bruker Optics, *FT-IR spectroscopy as a new imaging technique*, Application Note AN # 403E, 1-3, 2013.
- ^[26] Levin, I. W. and Bhargava, R., *Fourier transform infrared vibrational spectroscopic imaging: integrating microscopy and molecular recognition*, *Annual Review of Physical Chemistry* Vol. 56, 429-474, 2005.
- ^[27] *La seguridad frente a artefactos explosivos improvisados*, Spanish Ministry of Defence, 978-84-9781-531-4, 2009.
- ^[28] Mendes, Ana Rita, *Dissertação de mestrado: Implementação de uma metodologia para determinação de fibra molecular*, Coimbra, 2011.
- ^[29] Butt, N., Nilsson, M., Jakobsson, A., Nordberg, M., Pettersson, A., Wallin, S., and Ostmark, H., *Classification of Raman Spectra to Detect Hidden Explosives*, *IEEE geoscience and remote sensing letters*, VOL. 8, NO. 3, 2011.

- [30] Triplenlace, <http://triplenlace.com/2013/11/19/espectroscopia-raman-de-oxoaniones-inorganicos-tetraedricos-1-el-efecto-raman-y-el-espectro-raman/> acedido em 12/06/2015.
- [31] Lin, S. Y. and Dence, C. W., *Methods in lignin chemistry*. New York: Springer-Verlag, 162-176, 1992.
- [32] Bhargava, R., Perlman, R.S., Fernandez, D.C., Levin, I.W. and Bartick, E.G., Non-invasive detection of superimposed latent fingerprints and inter-ridge trace evidence by infrared spectroscopic imaging, *Anal. Bioanal. Chem.* 394, 2069–2075, 2009.
- [33] Davies, A. G., Burnett, A. D., Fan, W., Linfield E. H. and Cunningham J. E., Terahertz spectroscopy of explosives and drugs, Volume 11, *School of Electronic and Electrical Engineering, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK*, Number 3, 1 – 26, 2008.
- [34] Bellamy, Antony J., *High Energy Density Materials: FOX-7 (1,1-Diamino-2,2-dinitroeteno)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 978-3-540-72202-1, V. 125, 1-33, 2007.
- [35] Lim, C. H., Hong, S., Chung, K.-H, Kim, J. S. and Cho J. R., Synthesis and Characterization of 5 -Dinitromethyltetrazole, *Bull. Korean Chem.*, Vol. 29, No. 7, 1415-1417, 2008.
- [36] Daniel, M. A., Davies, P. J. and Lochert, I. J., FOX-7 for Insensitive Boosters, DSTO-TR-2449, 1- 17, 2010.
- [37] Silva, G. da e Pinheiro, G. F. M., Caracterização De 2,2',4,4',6,6'- Hexanitroestilbeno Via Análises Instrumentais, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, 681- 684, 2006.
- [38] Gump, J. C., Stoltz, C. A., Mason, B.P. and Heim, E. M., Equations of state of hexanitrostilbene (HNS), *AIP Conf. Proc.* 1426, 575-578, 2012.
- [39] Silva, G. da e Iha K., Polimorfismo: caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos, Vol.2, No.3, pp. 331-338, 2010.
- [40] Mattos, E. C., Viganó I, Dutra, R. C. L., Milton F. D. e Iha, K., Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos – parte II, *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 5, 722-728, 2002.
- [41] Zygmunt, B. and Buczkowski, D., Propellants, explosives, pyrotehnics: Influence of Anmonium Nitrate Prills Properties on Detonation Velocity of ANFO, 32, N° 5, 411-415, 2007.
- [42] Features and Applications of the Thermo Scientific Nicolet iN10 FT-IR Microscope in <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10327> 11/07/2015.

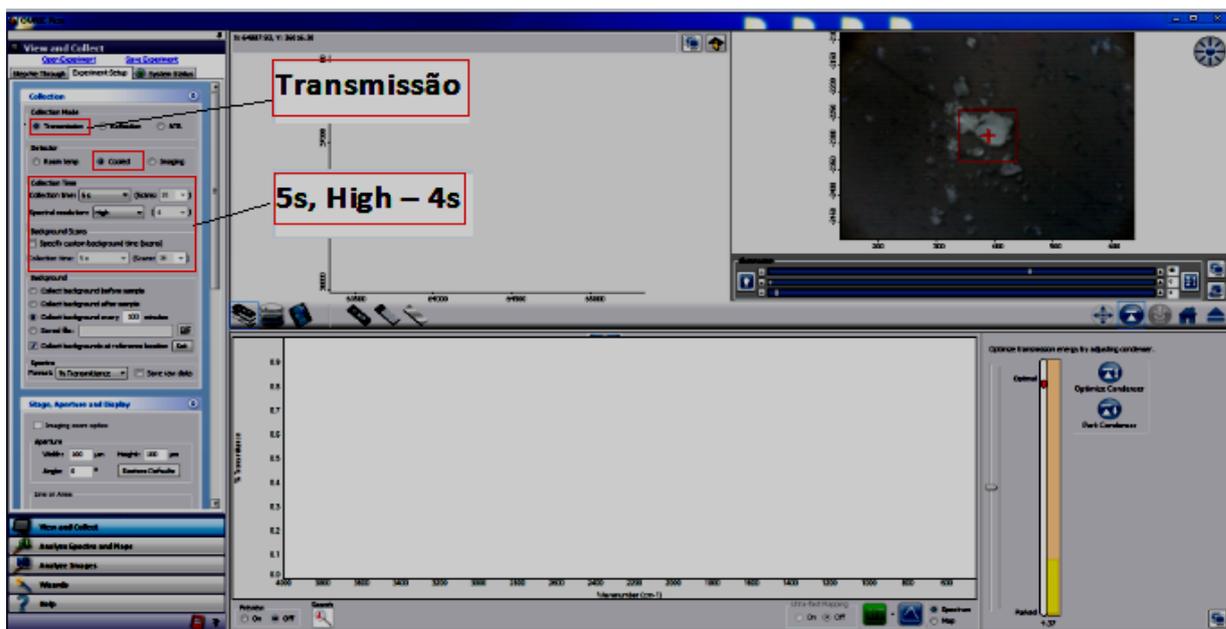
APÊNDICE

APÊNDICE I – Configurações do *software omnic picta*



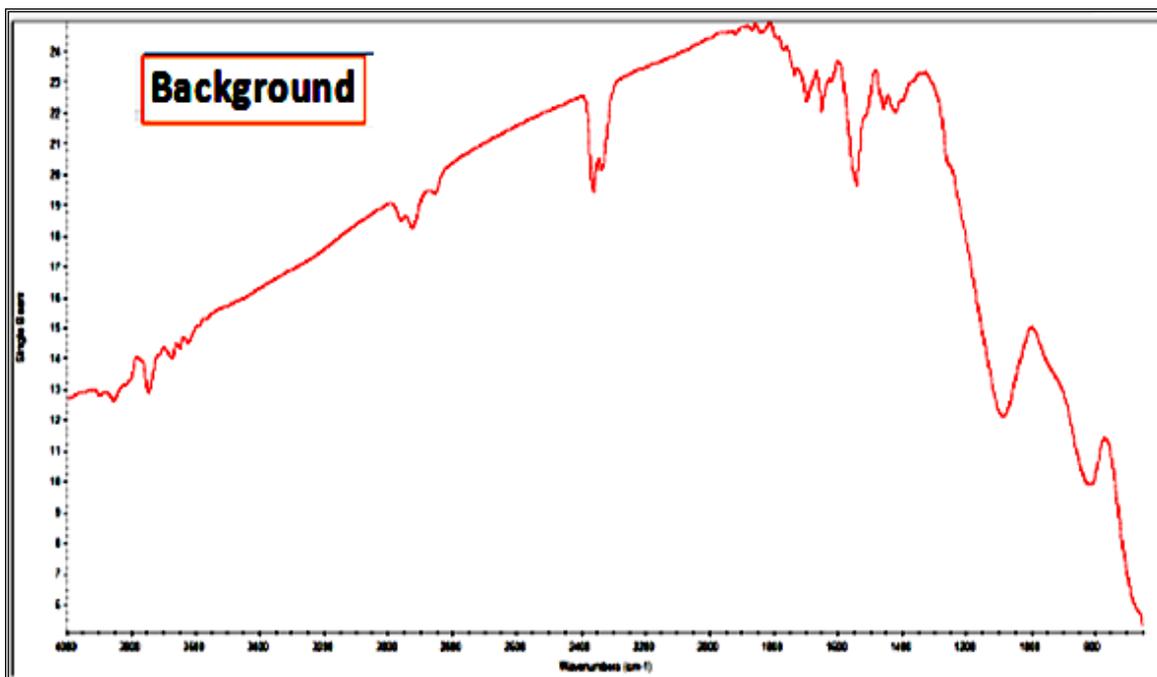
Mostra diversas possibilidades de configuração do microscópio Nicolet IN10MX através do *software omnic picta* destacando-se o modo de registro, tipo de detector, resolução espectral e análise.

APÊNDICE II – Definição do parâmetros usados para análise das amostras



Printscreen do monitor onde são indicados, de forma destacada, alguns parâmetros definidos no IV para a obtenção dos espectros das amostras de explosivos.

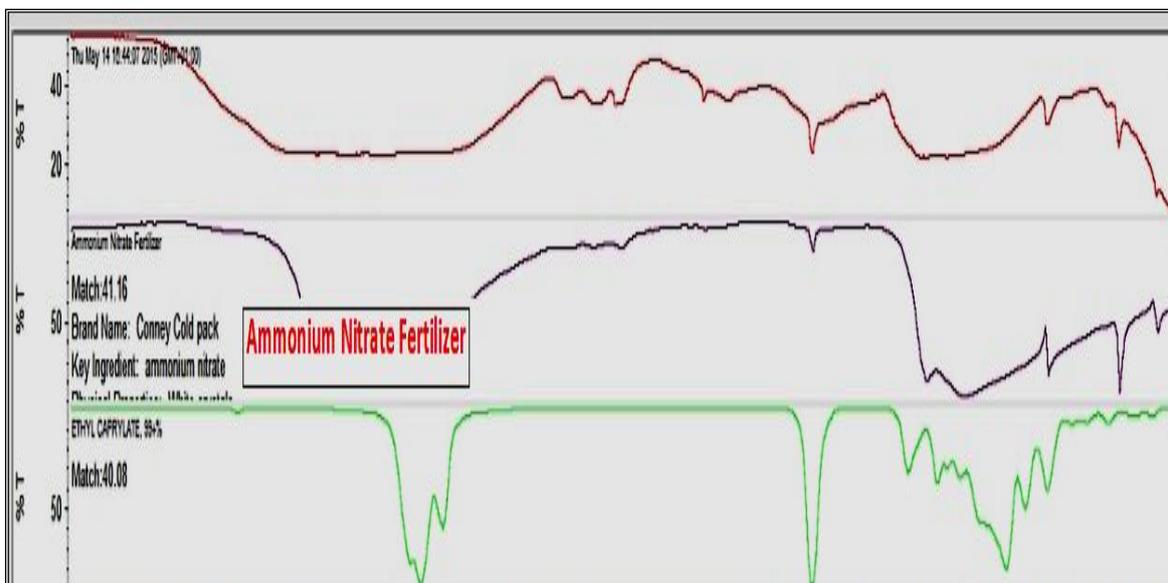
APÊNDICE III – *Background*



Background retirado antes de se proceder à análise das amostras e obtido com os mesmos parâmetros das amostras analisadas.

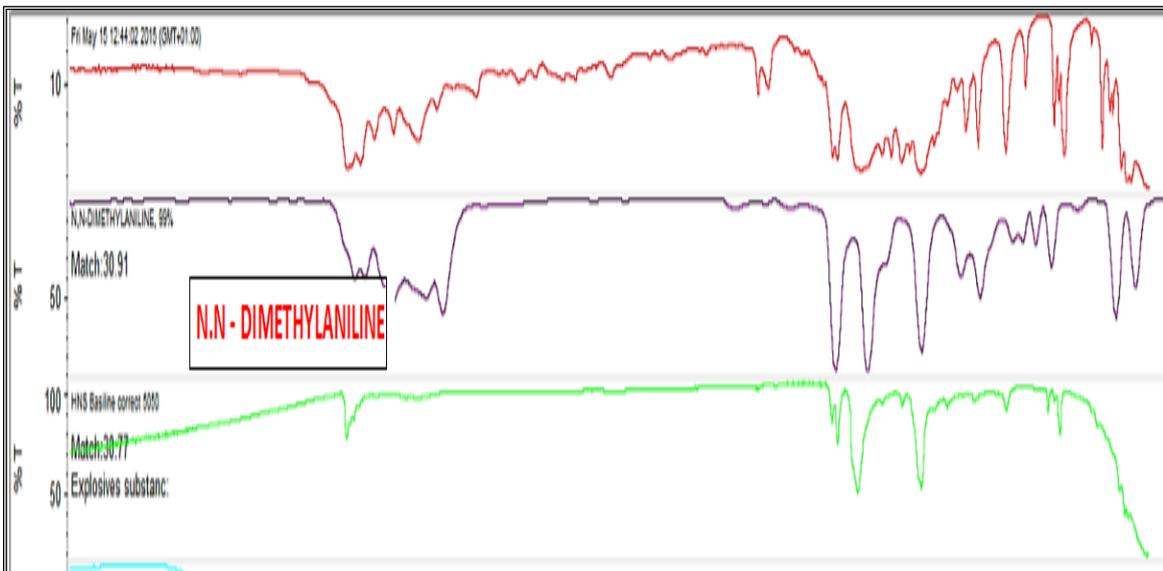
APÊNDICE IV

Ilustração dos *matches* (%) dos espectros das amostras antes da construção da base de dados (usando apenas a base de dados original do *software*).



Index	Match	Compound Name	Library Name
1	252	Ammonium Nitrate Fertilizer	Common Materials
2	37	ETHYL CAPRYLATE, 99+%	Aldrich Vapor Phase Sample Library
3	1888	Ethyl chlorothioformate	HR Hummel Polymer and Additives
4	1354	AMMONIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE, 95+%	HR Aldrich Organometallic, Inorganic, Silanes, Boranes, and
5	1353	POTASSIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE, 98%	HR Aldrich Organometallic, Inorganic, Silanes, Boranes, and
6	63	N-ETHYLURETHANE, 99%	Aldrich Vapor Phase Sample Library
7	861	TROPYLIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE	HR Aldrich Organometallic, Inorganic, Silanes, Boranes, and
8	762	METHYLTRICHLORGERMANE	HR Aldrich Organometallic, Inorganic, Silanes, Boranes, and
9	756	ETHYL 1-PYRROLIDINEACETATE, 97%	HR Aldrich Esters, Lactones, and Anhydrides
10	1191	(-)-DIMETHYL 2,3-O-BENZYLIDENE-L-TARTRATE, 99%	HR Aldrich Esters, Lactones, and Anhydrides

Match de espectro de amostra de explosivo ANFO, o primeiro, antes da criação de base de dados de explosivos. Verifica-se o *match* muito baixo correspondente a 41.16% de *ammonium nitrate fertilizer* (o segundo) presente no *common materials library*.



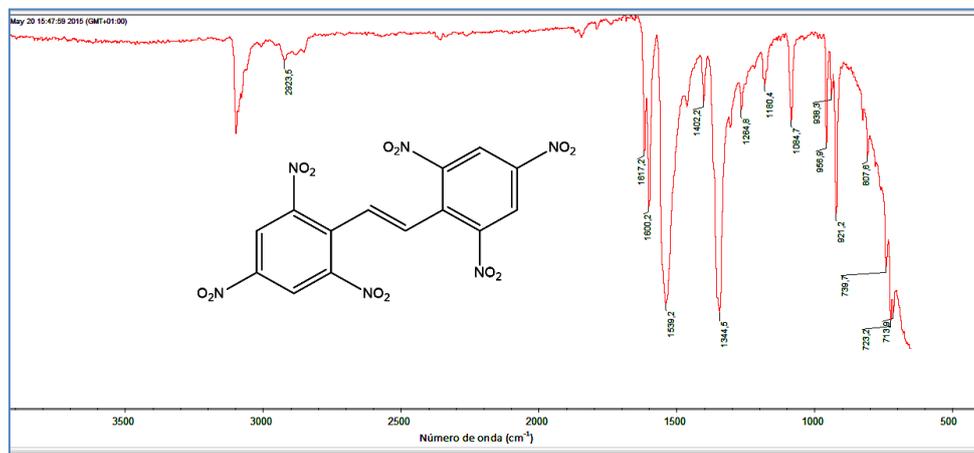
Index	Match	Compound Name	Library Name
1	18	N,N-DIMETHYLANILINE, 99%	Aldrich Vapor Phase Sample Library
2	9	HN	Explosives library
3	299	Vitamin B3	Common Materials
4	8	HNS with Baseline correct	Explosives library
5	706	3(4)-METHYLSTYRENE, 98%. MIXTURE OF ISOMERS	HR Aldrich Hydrocarbons
6	301	DHEA	Common Materials
7	218	1,1,1-Trichloroethane	HR Nicolet Sampler Library
8	119	INOSITOL POWDER IN KBR	Georgia State Crime Lab Sample Library
9	83	Clarinet	Common Materials
10	40	NITROBENZENE, 99+% A.C.S. REAGENT, GOLD LABEL	Aldrich Condensed Phase Sample Library

Match de espectro de amostra de explosivo HNS, antes da criação de base de dados de explosivos. Verifica-se um *match* muito baixo correspondente a 30.91% (*N,N – Dimethylaniline* presente no *Aldrich vapor phase sample library* do *software Omnic Picta*).

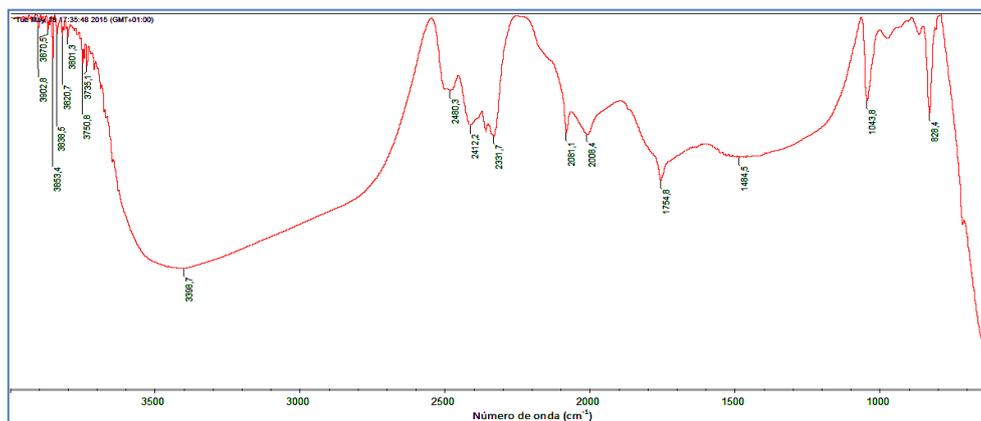
APÊNDICE V - ESPECTROS DE IV

Espectros de IV das amostras dos explosivos estudados (em transmitância) com indicação dos máximos das bandas de absorção.

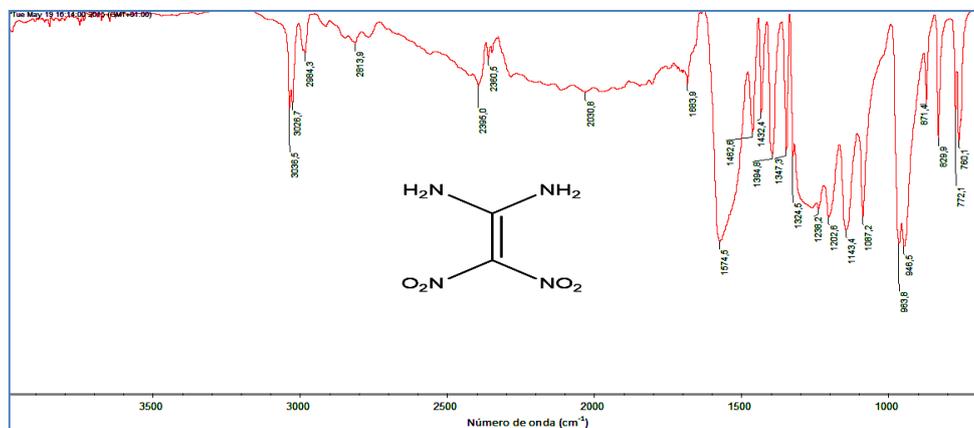
HNS



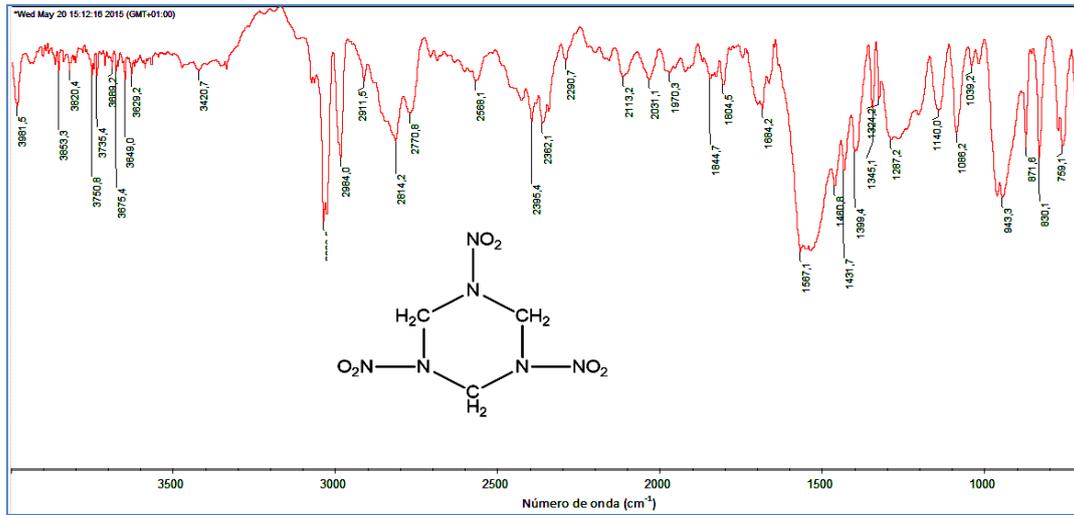
ANFO



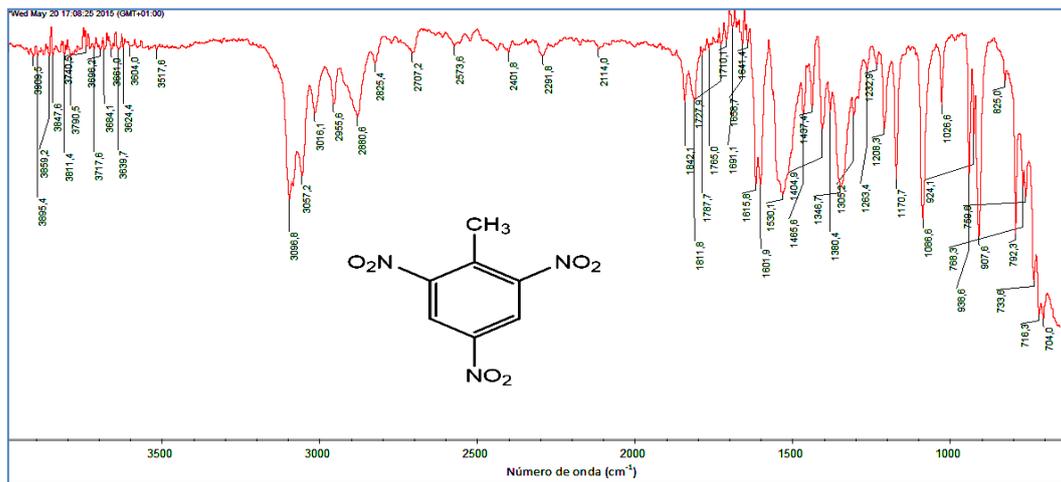
FOX



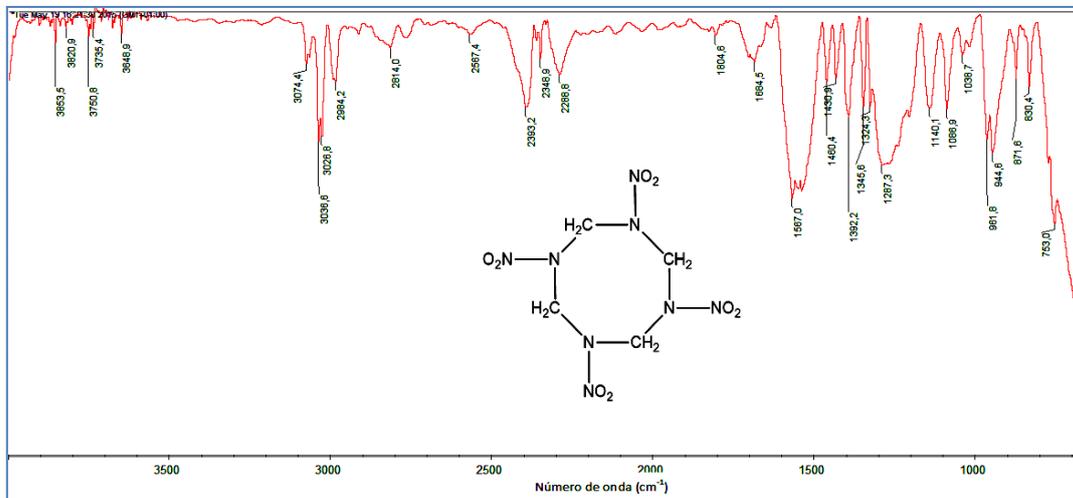
RDX



TNT



HMX

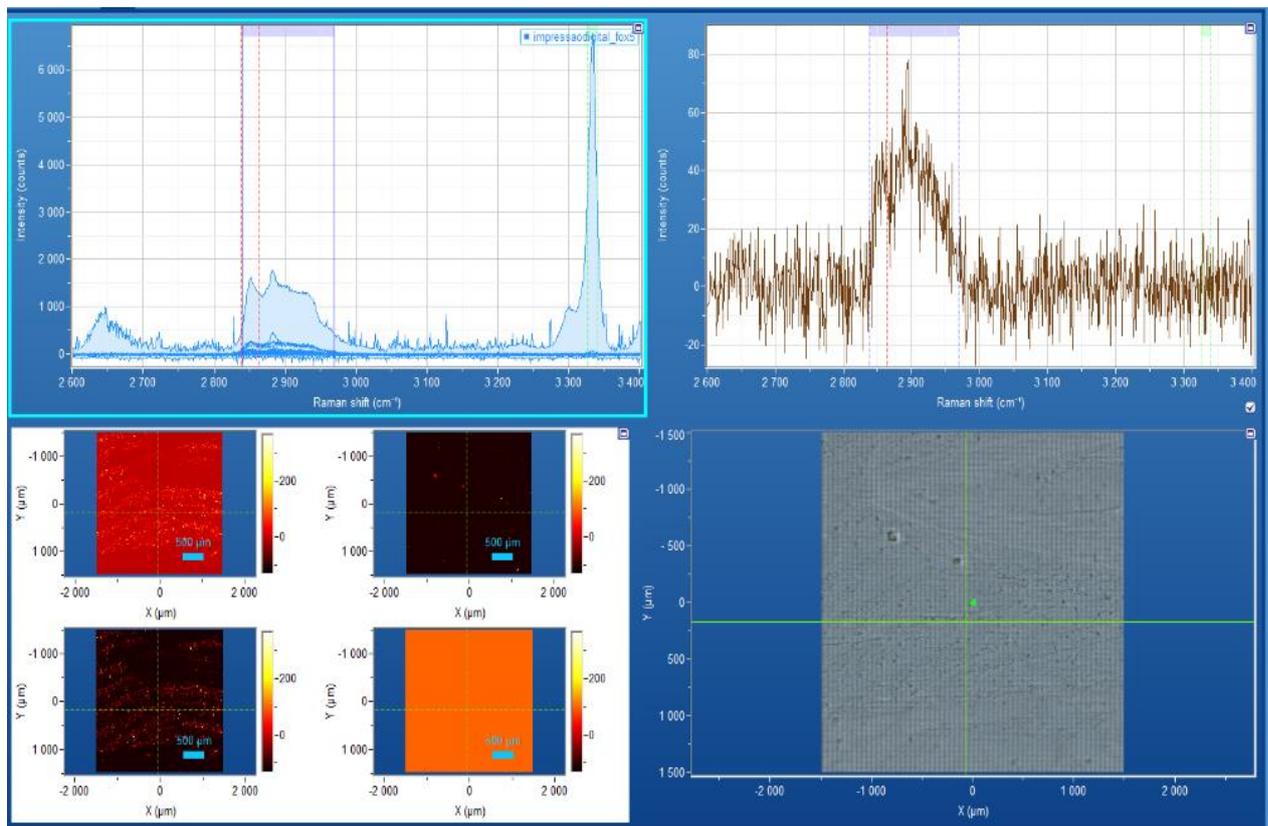


APÊNDICE VI – Passos necessários para a realização de mapas de Raman (Raman *mapping*)

Os passos necessários para a realização do *mapping* usando espectroscopia de Raman são os seguintes:

- i. Calibração do equipamento (usando um padrão de silício, SiO₂, cuja banda mais intensa se encontra a $520,6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$);
- ii. Análise pontual da amostra do explosivo por forma a otimizar as condições de análise;
- iii. Definir a área a analisar;
- iv. Seleção do tipo de mapeamento (poligonal ou de linear);
- v. Definição do tamanho do mapa e distância dos pontos a analisar;
- vi. Escolha do número de acumulações e tempo de aquisição;
- vii. Iniciar aquisição do mapa.

APÊNDICE VII – Indicação do plano integral do mapa de Raman



Plano integral do mapeamento por Raman.