
QUÍMICA FORENSE, A APLICAÇÃO DA QUÍMICA NA ÁREA CRIMINAL.

Maria Gabriela Martins de Souza

Bacharel em Química, graduada pela FACP- Faculdade de Paulínia

Gláucia Maria Ferreira Pinto

(Pós-Doutora em Engenharia Química, Doutora em Ciências, Mestre em Química Analítica e Graduada em Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Professora e Coordenadora de Curso na FACP - Faculdade de Paulínia glaucia.maria.facp@gmail.com)

RESUMO: A química forense é a aplicação do conhecimento químico em auxílio à justiça e em relação a este tema o trabalho se propõe a discutir sobre a química forense, também sobre a aplicação dos conceitos de química na área criminal, sobre como a química é utilizada para ajudar na resolução de crimes e como auxilia na busca de informações através de métodos analíticos, todas essas informações tendo como ênfase a técnica de análise.

Palavras-chave: Química forense; Área Criminal; Técnica de Análise; Investigação Criminal.

Introdução

A história da química está diretamente ligada ao desenvolvimento do homem, já que abrange todas as transformações da matéria e suas teorias correspondentes. Esta ciência, a Química, começou a ser estudada no século XVII, pelos alquimistas, porém teve sua primeira aplicação em um julgamento somente 1752, no século XVIII. A química denominada forense foi ser tratada dessa forma apenas em 1850, no século XIX.

A aplicação de conhecimentos químicos em auxílio à justiça no que diz respeito à resolução de assuntos de natureza criminosa é a definição de Química Forense (MOTA, 2012).

Pode-se elencar as diversas áreas nas quais o trabalho do químico forense é decisivo: perícias policiais, ambientais, trabalhistas, industriais (alimentos e medicamentos), *doping* esportivo, etc. Cada uma dessas áreas abre um leque de possibilidade para atuação do químico, visto que são vários os tipos de fraudes e

contravenções das quais a sociedade é vítima, sendo dever do poder judiciário julgar e condenar tais ações (MOTA, 2012).

As técnicas de análise são os instrumentos pelos quais são elencados os resultados de todos os testes e são essenciais para a realização do trabalho do Químico. É através delas que a ciência explica os fatos. Existem dezenas de técnicas, com diferentes formas de atuação, sendo que cada uma delas tem sua especialidade, exatidão e competência. Este trabalho se propõe a estudar as mais influentes dessas técnicas.

AS APLICAÇÕES DA QUÍMICA NA ÁREA FORENSE

A aplicação de conhecimentos químicos para esclarecimentos de casos de crimes é como se define a química forense (MOTA et al, 2012), utilizada quando a determinação da natureza de uma substância química torna-se necessária, ou quando existe a necessidade de detecção de traços de determinadas substâncias químicas de interesse forense, tornando-se imprescindível a utilização de métodos químicos de análise, que serão detalhados a seguir.

Técnica do pó

A técnica do pó nasceu juntamente com a observação das impressões digitais no século dezanove, sendo a técnica mais utilizada entre os peritos até o século atual (LIMA; SANTOS, 2011). Esta técnica se baseia no estudo dos padrões dos cristais dérmicos, ou seja, dos desenhos existentes nas extremidades distais das faces ventrais das pontas dos dedos, na palma das mãos e na sola dos pés, sendo essa técnica conhecida como dermatoglia (CHEMELLO, 2006). Esta técnica está baseada também nas características físicas e químicas do pó, do tipo de instrumento aplicador e, principalmente, no cuidado e habilidade de quem executa a atividade.

A técnica do pó pode ser usada quando os vestígios localizam-se em superfícies que possibilitam o decalque da impressão, ou seja, superfícies lisas, não rugosas e não absorventes (LIMA; SANTOS, 2011). Quando a perícia entra na cena de um crime, há a observação para revelar vestígios papilares nos objetos; a estes vestígios dá-se o nome de impressões papilares latentes, que podem confirmar ou descartar dúvidas a respeito de quem estava presente na cena do crime (CHEMELLO, 2006).

Para a obtenção da impressão digital o profissional, equipado com luvas para não contaminar a amostra, pincela o pó específico sobre a área em questão, com

cuidado para não a tornar ilegível. Após isso, é tirada foto da digital com câmera profissional, a qual é colocada no sistema para comparação em banco de dados.

Segundo CHEMELLO, 2006:

Há basicamente dois tipos de impressão papilar latente (IPL): as visíveis e as ocultas. As visíveis podem ser observadas se a mão que as formou estava suja de tinta ou sangue. Já as ocultas são resultado dos vestígios de suor que o dedo deixou em um determinado local. Aliado ao fato de que, quando a pessoa está fazendo um ato ilícito, via de regra, a transpiração aumenta, transformar estas IPL ocultas em visíveis acaba sendo um processo de grande importância nas investigações. (CHEMELLO, 2006, p. 5)

A Tabela 1 apresenta a relação entre as glândulas do corpo e os compostos orgânicos e inorgânicos excretados por elas:

Tabela 1. Glândulas do corpo e os compostos excretados

| Glândulas | Compostos inorgânicos | Compostos orgânicos |
|-------------|--|--|
| Sudoríparas | Cloretos Íons metálicos Amônia Sulfatos Fosfatos Água | Aminoácidos Ureia Ácido láctico Açúcares Creatina Colina Ácido úrico |
| Sebáceas | Ferro | Ácidos graxos Glicerídeos Hidrocarbonetos Álcoois |
| Apócrinas | Ferro | Proteínas Carboidratos Colesterol |

Fonte: CHEMELLO, 2006

Saber escolher a técnica se torna importante na medida em que, se algo der errado, uma técnica pode não só ser ineficiente como também destruir uma impressão digital. Antes de analisar as técnicas, é importante ter uma ideia da composição química de uma impressão digital (CHEMELLO, 2006).

Quando a impressão digital é recente, a água é o principal composto ao qual as partículas de pó aderem. À medida que o tempo passa, os compostos oleosos, gordurosos ou sebáceos são os mais importantes. Esta interação entre os compostos da impressão e o pó é de caráter elétrico, estando presentes forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

A Tabela 2 relaciona alguns poucos tipos de pós e as composições usadas na revelação de impressão digital latente.

Tabela 2. Tipos de pós e suas composições

| PÓS PRETOS | | |
|---------------------------|--|-------------------------|
| Pó de óxido de ferro | Óxido de ferro Resina Negro de fumo | 50% 25% 25% |
| Pó de dióxido de manganês | Dióxido de manganês Óxido de ferro Negro de fumo Resina | 45% 25% 25% 5% |
| Pó de negro de fumo | Negro de fumo Resina Terra de Fuller | 60% 25% 15% |
| PÓS BRANCOS | | |
| Pó de óxido de titânio | Óxido de titânio Talco Caulin | 60% 20% 20% |
| Pó de carbonato de chumbo | Carbonato de chumbo Goma arábica Alumínio em pó Negro de fumo | 80% 15% 3% 2% |

Fonte: CHEMELLO, 2006.

Esta técnica tem como principal vantagem seu baixo custo e sua simplicidade de aplicação.

Vapor de iodo

O iodo tem como característica a sublimação, isto é, a passagem do estado sólido diretamente para o estado de vapor. Para que ocorra esta mudança de estado, o iodo precisa absorver calor, que pode ser, por exemplo, o do ar que expiramos ou até mesmo do calor de nossas mãos, direcionado sobre os cristais. Seu vapor tem coloração acastanhada e, quando em contato com a IPL, forma um produto de coloração marrom amarelada. O vapor interage com a IPL através de uma absorção física, não havendo reação química.

Esta técnica é utilizada geralmente quando a impressão papilar latente encontra-se em objetos pequenos. Colocando-se o material a ser examinado junto com os cristais em um saco plástico selado, após agitação é gerado calor suficiente para a sublimação dos cristais. Uma vantagem que esta técnica oferece em relação às demais, como a do pó, é que ela pode ser utilizada antes de outras sem danificar a IPL (CHEMELLO, 2006).

O método do iodo, por reagir apenas com os componentes gordurosos da impressão digital, não é sensível para impressões não recentes, visto que os compostos gordurosos se desintegram mais rapidamente que os aminoácidos (LIMA; SANTOS, 2011). Isto ocorre porque o iodo reage com as duplas e triplas ligações dos óleos e gorduras, saturando as ligações (ligações simples). Isto demonstra que quanto maior o grau de instauração, maior será proporcionalmente o índice de iodo e, automaticamente, quanto maior a quantidade de iodo adicionado à reação, maior o número de ligações duplas quebradas (KAZIENKO, 2003, apud DIAS et al; PAIVA, 2016). Trata-se de um fenômeno de fisissorção.

O inconveniente da revelação de impressões papilares com vapores de iodo é que elas são transitórias, razão pela qual devem ser utilizados fixadores de iodo (KAZIENKO, 2003 apud DIAS, 2016).

Balística

Uma pesquisa realizada na década de 90 concluiu que, do total de mortes ocorridas no período no Brasil, cerca de 33% foram em decorrência de homicídios. As armas de fogo foram responsáveis por 50% dos casos ocorridos 1991, e por 70% daqueles ocorridos no ano 2000. Este crescimento, conforme indicaram os dados da pesquisa, ocorreu em ambos sexos e em todas as capitais do país (CHEMELLO, 2007). Dados como estes mostram a razão de a balística assumir papel tão importante na ciência forense.

Em uma investigação com disparo de arma de fogo, a munição é a principal prova material estudada, sendo ela constituída por projétil, estojo, carga de projeção e carga de inflamação ou de espoletamento. A carga de inflamação é responsável por provocar a combustão da pólvora (carga de projeção) contida no estojo (ROMÃO et al., 2011).

A pólvora que é utilizada nas munições, é constituída por 75% de nitrato de potássio (KNO_3) ou conhecido como salitre, 15% de carvão vegetal e 10% de enxofre. O componente mais abundante na pólvora - o salitre ou Nitrato de Potássio, possui alto poder de combustão e explosão fazendo com que a pólvora queime lentamente e constante.

Observando-se o mecanismo de disparo de arma de fogo, o projétil é expelido pelo cano e sai na direção do alvo. Por estar em contato direto com a superfície interna do cano, esse projétil passa a incorporar marcas e micro-estriamentos em sua superfície (CHEMELLO, 2007). Mesmo que a arma seja do tipo lisa, sem raia, não importa o

quanto liso seja o cano, sempre haverá minúsculas imperfeições, diferenças de densidade e dureza do aço que darão um caráter único às marcas existentes nos projéteis expelidos por uma arma de fogo.

O confronto microbalístico é uma análise química muito utilizada para análise pelos peritos quando há o envolvimento de armas de fogo. Com a ajuda de um microscópio óptico, observam-se as micro-estrias (marcas) deixados pelos canos, culatras, percutores nas cápsulas e nos projéteis. Através dessa comparação, há a possibilidade de identificar a arma que os tenha deflagrado. Esta análise pode ser genérica ou específica. A genérica permite obter a identificação do fabricante da arma, do modelo, tipo de munição e ano, entre outras. Já uma análise específica pode constatar se um projétil foi ou não expelido pela arma em questão; é a mesma coisa que uma impressão digital, não tem outra igual, cada arma produz um conjunto de micro estrias único (CHEMELLO, 2007).

Segundo Silva, (2014), a utilização de arma de fogo deixa resíduos que são expelidos pela expansão gasosa advinda da combustão da carga explosiva presente nos cartuchos que compõem a munição dessas armas. Quando o fluxo gasoso emitido pela região traseira da arma atinge a superfície da mão do atirador, tais partículas sólidas aderem à superfície da pele.

Os produtos gasosos expelidos pelo disparo são: monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d'água, óxidos de nitrogênio e outros.

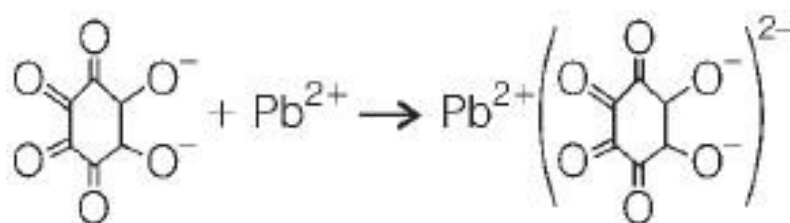
Os resíduos sólidos expelidos pelos disparos são partículas dos elementos antimônio, bário e chumbo.

Partes desses resíduos sólidos permanecem dentro do cano, ao redor do tambor e da câmara de percussão da própria arma. Porém, o restante é projetado para fora, atingindo mãos, braços, cabelos e roupas, além de se espalharem pelo local do disparo (CHEMELLO, 2007).

Para fazer a coleta dos vestígios das mãos utiliza-se principalmente a tradicional fita de carbono, que é aplicada nos locais de possível presença dos metais. Em seguida, depois de retirada a fita, borra-se solução acidificada de rodizonato de sódio (fórmula $C_6Na_2O_6$, cujo nome pela IUPAC é sal dissódico de 5,6-diidroxi-5-cicloexen-1,2,3,4-tetrona), sobre a tira de carbono. A reação química do processo consiste na complexação dos íons de chumbo com o rodizonato, deslocando o sódio pelo chumbo e indicando o ensaio colorimétrico positivo (de amarelado, que é a cor do sal de sódio quando em solução, o resultado passa a avermelhado). Se ela apresentar pontos de

coloração avermelhada, isso indica que o resultado é positivo para disparo (SILVA, 2014).

Essa técnica é conhecida como Exame Residuográfico, sendo que ocorre a reação química apresentada na Figura 1.



Rodizanato

Rodizanato de chumbo

Figura 1 – Reação química dos íons de chumbo presentes no resíduo com íons do rodizonato (OLIVEIRA, 2006).

De acordo com Lima (2011),

As análises residuográficas costumam ser feitas através de microscopia eletrônica de varredura, efetuando-se uma análise EDS (análise de raio-X dispersiva de energia). A detecção dos elementos Pb, Ba e Sb em uma única partícula costuma ser considerada como evidência suficiente de que essa partícula é um resíduo oriundo de um disparo por arma de fogo (resíduo de disparo de arma de fogo). Muito embora seja verificado que resíduos oriundos de pastilhas de freio apresentam, com frequência, esses mesmos elementos, a presença de grandes quantidades de ferro, bem como a presença de Cu e Zn em quantidades não compatíveis com a composição dos estoques de cartuchos costuma ser suficiente para determinar se o resíduo é ou não proveniente de um disparo de arma de fogo. (LIMA, 2011, p. 10).

Diversas técnicas têm sido aplicadas com o objetivo de se identificar os resíduos provenientes do disparo de arma de fogo. A Polícia Técnica de São Paulo, por exemplo, em investigações rotineiras de resíduos de disparos tem consagrado o uso do rodizonato de sódio como reagente colorimétrico para a identificação de chumbo, além do uso do reativo de Griess (ácido para sulfanílico) para a constatação da presença de nitritos. O ácido sulfanílico (ácido 4-aminobenzeno sulfônico, ácido p-aminobenzeno sulfônico ou ácido para-aminobenzeno sulfônico) é um sólido cristalino incolor produzido por sulfonação da anilina de fórmula química C₆H₇NO₃S. É obtido pela reação a quente do ácido sulfúrico com anilina a 190°C. Esta reação resultará na adição de um grupo

sulfônico por uma substituição eletrofílica na posição para em relação ao grupo amino no anel benzênico. A partir de uma autoprotólise pré-estabelecida em equilíbrio do ácido sulfúrico resulta o íon H_3SO_4^+ .

Este poderá absorver água e formar HSO_3^+ eletrofílico, o qual poderá atacar o anel benzênico nas posições orto ou para no lugar de protonar o grupo amino. Trata-se de um exemplo do processo de sulfonação aromática.

Apesar de existirem testes práticos e simples de serem executados, um resultado negativo em um teste colorimétrico não significa que o disparo não tenha sido efetuado: os nitritos constatados pelo teste de Griess sofrem facilmente oxidação face à ação da umidade, do oxigênio do ar e da temperatura, passando a nitratos ou volatilizando-se como ácido nitroso, prejudicando a sua identificação; por outro lado, o complexo azul-violeta, resultante da reação do rodizonato de sódio com o chumbo, pode ser estabilizado pela adição de uma solução tampão, perdendo resultados positivos (REIS, 2004).

Testes colorimétricos muitas vezes não possuem sensibilidade para detectar de forma confiável antimônio e bário, principalmente devido à pequena quantidade de resíduos presentes, o que pode limitar a detecção e identificação das partículas. Deste modo, o uso de métodos instrumentais que apresentem maior sensibilidade tem sido cada vez mais considerado (REIS, 2004).

O uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à análise por raios-X por energia dispersiva, por exemplo, tem sido utilizada pelo Instituto de Criminalística de São Paulo (I.C.-SP) como técnica de confirmação de casos duvidosos ao teste do rodizonato de sódio, porém, em virtude do tempo requerido por cada amostra, não é utilizado em rotina (REIS, 2004).

A técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma induzido tem se destacado como uma nova ferramenta na ciência forense. Comparativamente com as técnicas analíticas citadas anteriormente, ela tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar (e isotópica) sequencial e rápida, aliada à alta sensibilidade. Utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de energia alta e, como detector, um espectrofotômetro de massa de alta ou baixa resolução (setores magnéticos e elétricos, ou quadrupolo). Cerca de 90% dos elementos conhecidos podem ser determinados pela espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (CHAVES, 2008).

Análise da arcada dentária

Os registros dentais são, frequentemente, um dos métodos mais efetivos de identificação de um corpo. Assim como as impressões digitais, os dentes de todas as pessoas são diferentes. A forma, o tamanho, alinhamento, fragmentos e obturações são registrados com detalhes pelos dentistas (LIMA, 2011).

A identificação pelos dentes exige duas ocasiões especiais: a *ante-mortem*, que diz respeito às informações antes da morte; quanto mais precisas estas forem, melhores serão. A segunda ocasião é a *postmortem*, que coletará dados do cadáver, através dos quais se fará a comparação com as informações *ante-mortem* (COIRADAS, 2008).

Os odontologistas tiram raios X dos dentes do corpo a ser identificado, antes de compará-los com os registros dentais de pessoas desaparecidas.

Os raios X são ondas eletromagnéticas que têm a capacidade de atravessar corpos de baixa densidade como os músculos e são absorvidos por materiais de densidade maior como os ossos. O raio X possui uma radiação eletromagnética com frequências superiores à radiação ultravioleta, maiores que 10¹⁸ Hz (SILVA, 2012).

O aparelho que faz com que os raios X sejam obtidos é o Tubo de Coolidge, ele possui um tubo oco que contém um cátodo em seu interior. Quando esse cátodo é aquecido por uma corrente elétrica, que é fornecida por um gerador, ele emite grande quantidade de elétrons, que são fortemente atraídos pelo ânodo, chegando a este com grande energia cinética. Quando eles se chocam com o ânodo, transferem energia para os elétrons que estão nos átomos dos ânodos. Os elétrons com energia são acelerados e emitem ondas eletromagnéticas, os raios X (SILVA, 2012).

Essa capacidade de penetrar nos tecidos faz dos raios X um perigo em potencial, pois a exposição prolongada a eles pode levar à formação de células cancerígenas.

Análise de ácido desoxirribonucleico (ADN, em inglês DNA)

O DNA é formado por blocos conhecidos por nucleotídeos, formados por fosfato, açúcar e bases nitrogenadas adenina, timina, guanina e citosina. Cada DNA possui uma ordem própria, determinando o código genético individual.

De acordo com LOPES, 2015:

O DNA é um composto orgânico que contém o nosso banco de dados genéticos, por assim dizer, cuja função é manter informações para produzir proteínas e coordenar o desenvolvimento dos seres vivos e sua hereditariedade. Apesar de nós, humanos, termos o DNA bem parecido entre um indivíduo e outro — na verdade, até chimpanzés possuem 95% do DNA igual ao nosso — cada pessoa tem

características próprias em seu próprio código genético, fazendo dele uma identificação biológica única. O DNA é formado por blocos conhecidos por nucleotídeos, formados por fosfato, açúcar e bases nitrogenadas adenina, timina, guanina e citosina. Cada DNA possui uma ordem própria, determinando o código genético individual. (LOPES, 2015, p. 3).

A análise de DNA na investigação criminal é de grande importância para a identificação de suspeitos em casos de crimes sexuais (estupro, atentado violento ao pudor e ato libidinoso diverso de conjugação carnal), identificação de cadáveres carbonizados, em decomposição, mutilados, relação entre instrumento lesivo e vítima, identificação de cadáveres abandonados, aborto provocado, infanticídio, falta de assistência durante o estado puerperal, investigação de paternidade em caso de gravidez resultante de estupro, estupro com vínculo genético, raptos, sequestros e tráfico de menores e anulação de registro civil de nascimento (LIMA, 2011).

O teste de DNA busca identificar traços semelhantes ou idênticos em outros seres humanos. Semelhantes, no caso de testes de paternidade que avaliam códigos genéticos distintos, mas que contenham traços presentes também no DNA do pai e/ou da mãe (no caso com ordens de nucleotídeos repetidas tanto no pai quanto no filho); ou idênticos, no caso de testes criminais, que buscam uma combinação exata de uma amostra encontrada em uma cena do crime, por exemplo (LOPES, 2015).

Qualquer tipo de tecido ou fluido biológico pode ser utilizado como fonte de DNA, uma vez que são formados por células. Os tipos de amostras mais comuns são: sangue, sêmen, cabelo, saliva, urina, pele, unha, ossos, líquido amniótico, vilosidade coriônica, fígado, músculo, suor e fezes (LIMA, 2011).

A partir de qualquer medida já é praticamente possível obter uma quantidade de DNA. São necessários de um a dois nanogramas de DNA para se obter um resultado coerente — em apenas 1 mL de sangue é possível encontrar de 20.000 a 40.000 nanogramas de DNA. Sendo assim, é muito fácil fazer análise de DNA, pois a quantidade necessária de material para realizar o exame é muito pequena (LOPES, 2015).

As amostras mais frequentes nos laboratórios para a realização de perícias são, pela ordem: o sangue (líquido ou sob forma de mancha seca); o sêmen (colhido no exsudado vaginal, peças íntimas ou manchas); os pelos (nos quais o DNA está concentrado na raiz) e os objetos com saliva (as salivas não contêm células, mas nela podem ser encontradas células epiteliais da cavidade bucal, os quais possuem DNA), restos cadavéricos, amostras de músculos, ossos e polpa dentária.

Os resultados desses exames são depositados no sistema CODIS (*Combined DNA Index System*) e são comparados com as identificações já existentes no sistema para achar alguma semelhança. Esse sistema já é responsável por pelo menos 30.000 resoluções de crimes envolvendo banco de dados de DNA dos Estados Unidos e da Inglaterra. No Brasil, esse sistema foi trazido em 2010 e, em 2012, foi criada a lei que regulamenta esse banco: a Lei 12.654/12, que obriga a coleta de material em presos condenados por determinados tipos de crime.

Manchas de sangue

De acordo com CHEMELLO, 2007:

O sangue é responsável por cerca de 8% em média da massa corporal humana, ele pode ser descrito como uma mistura de vários componentes, dentre eles destacam-se as células, proteínas, substâncias inorgânicas (sais) e água. Cerca de 55% (em volume) do sangue é o que denominamos de plasma – constituído principalmente por água e sais dissolvidos. A maioria do material sólido são células, como os glóbulos vermelhos (eritrócitos) e os brancos (leucócitos) com funções específicas em nosso organismo. (CHEMELLO, 2007, p. 2).

O sangue é um tecido que desempenha diversas funções imprescindíveis no organismo humano, sendo uma das principais transportar oxigênio aos demais tecidos e carrear o dióxido de carbono que será eliminado na respiração. A coloração do sangue depende da concentração de oxigênio dissolvido nele: escarlate, quando contém uma boa quantidade do gás; vermelho escuro, quando a quantidade de oxigênio é baixa e a concentração de dióxido de carbono é mais elevada (VIDOTTO et al, 2011)

A hemoglobina é o principal componente das hemácias, sendo um complexo hexacoordenado responsável pela condução de oxigênio aos tecidos do organismo. É composta por uma porção proteica chamada globina e por quatro cadeias polipeptídicas, ligadas cada uma a um grupamento prostético heme. A estrutura da globina é composta por dois pares de cadeias polipeptídicas – cadeia alfa e cadeia beta. A cadeia alfa é formada por 141 resíduos de aminoácidos, e a cadeia beta pela junção de 146 resíduos de aminoácidos (VIDOTTO et al, 2011).

A Figura 2 apresenta o complexo hexacoordenado de hemoglobina e oxigênio.

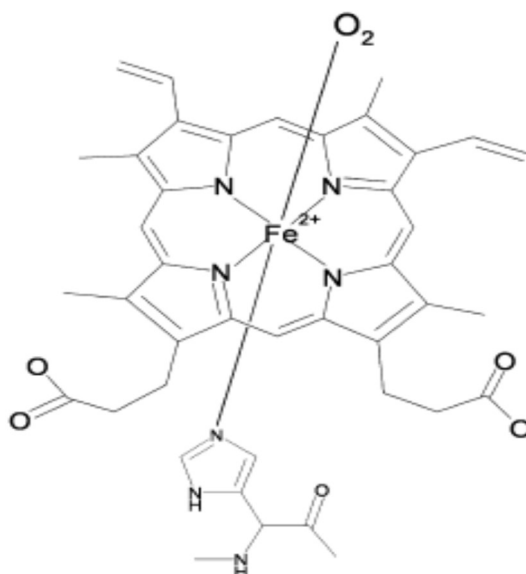


Figura 2 – Estrutura do complexo hexacoordenado (Fe^{2+} com seis ligações) hemoglobina/oxigênio (BARNI et al 2007).

Os grupamentos heme consistem em complexos de coordenação protoporfirínicos- Fe^{2+} , em que o ferro encontra-se ligado ao centro do anel porfirínico por quatro átomos de nitrogênio, restando dessa forma duas posições axiais de coordenação. Uma delas é preenchida pela ligação com a hemoglobina, enquanto a outra permanece livre para um ligante exógeno, que em geral será o oxigênio.

Quando uma mancha de sangue chega ao laboratório forense, ela é sujeita a testes muito sensíveis, porém pouco específicos, a fim de determinar se ela é de sangue ou não. A este tipo de análise se dá o nome de teste de presunção (CHEMELLO, 2007).

Os exames presuntivos de sangue são geralmente catalíticos, envolvem o uso de agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio [$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$] e um indicador que muda de cor (ou luminescente) e que sinaliza a oxidação catalisada pela hemoglobina como se fosse uma enzima peroxidase. Este comportamento de peroxidase da hemoglobina foi descoberto em 1863 pelo cientista alemão Schönbein. De lá para cá, inúmeros testes de presunção foram elaborados. Do total de reagentes que existem, apenas um pequeno número tem interesse prático no campo da ciência forense (CHEMELLO, 2007). Os reagentes aqui expostos serão: reagente de Kastle-Meyer, reagente de benzidina e luminol.

Reagente de Kastle-Meyer

O reagente de Kastle-Meyer é constituído por uma mistura de substâncias. Seus constituintes são o indicador fenolftaleína, hidróxido de sódio, pó de zinco metálico e água destilada.

Para realizar o procedimento de detecção, macera-se a mancha com água destilada ou hidróxido de amônio concentrado. Depois, selecionam-se duas gotas do macerado e, após colocá-las em um tubo de ensaio, misturam-se duas gotas do reagente de Kastle-Meyer. Por fim, adicionam-se à solução duas gotas de peróxido de hidrogênio a 5%.

Na Figura 3 estão presentes as reações que ocorrem tanto no processo de produção do reagente, como as que ocorrem quando ele é aplicado na suposta mancha de sangue, em 1, a reação entre o pó de zinco e o hidróxido de sódio. O produto de interesse é o hidrogênio nascente, que garantirá a forma incolor da fenolftaleína (2). Se a amostra for de sangue, esta terá, necessariamente, hemoglobina, a qual possui a característica de decompor o peróxido de hidrogênio (comportamento de peroxidase) em água e oxigênio nascente (3). Deste modo, este oxigênio promoverá a forma colorida (rosa claro) da fenolftaleína, evidenciando ao perito que a amostra pode conter sangue (CHEMELLO, 2007).

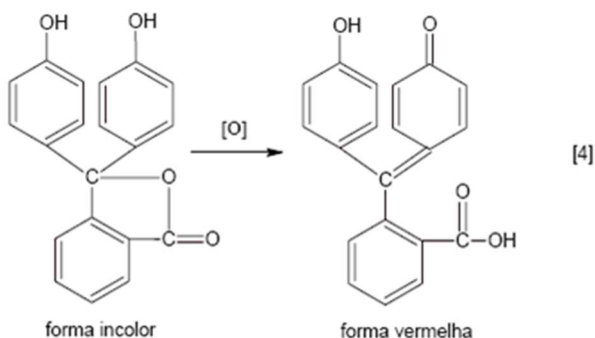
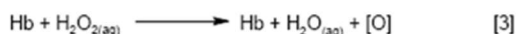
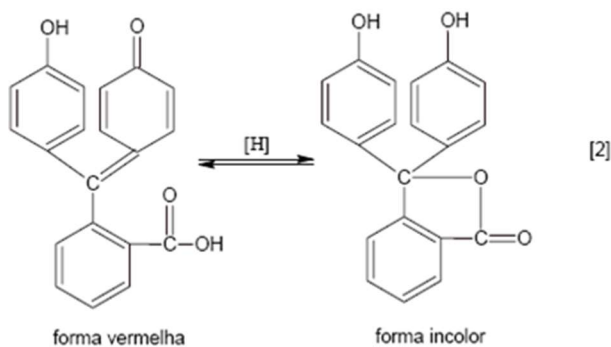
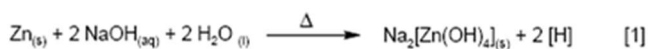


Figura 3: Reações da produção do reagente de Kastle-Meyer (CHEMELLO, 2007).

Reagente de benzidina

O reagente de benzidina, também conhecido como Adler-Ascarelli, é igualmente uma mistura de substâncias. Seus componentes são: benzidina cristalizada, ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio de 3 a 5%. O procedimento para produzi-lo consiste em macerar a mancha de sangue em 1 ml de água destilada ou em ácido acético glacial. Após isso, separam-se duas gotas do macerado e adicionam-se a estas, em um tubo de ensaio, duas gotas do reagente recentemente preparado (CHEMELLO, 2007).

Da mesma forma que o reagente de Kastle-Meyer, o reagente de benzidina baseia-se na catálise da decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio pela hemoglobina presente no sangue. O oxigênio formado irá oxidar a benzidina, alterando sua estrutura, fenômeno que é perceptível, sob o ponto de vista experimental, com o aparecimento da coloração azul da solução, conforme mostrado na Figura 4.

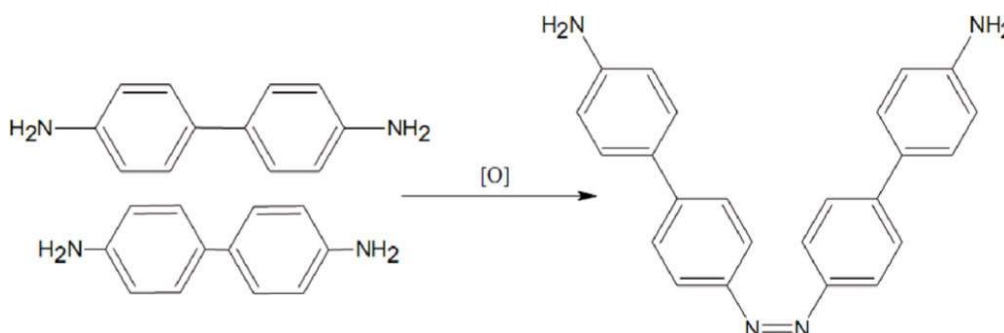


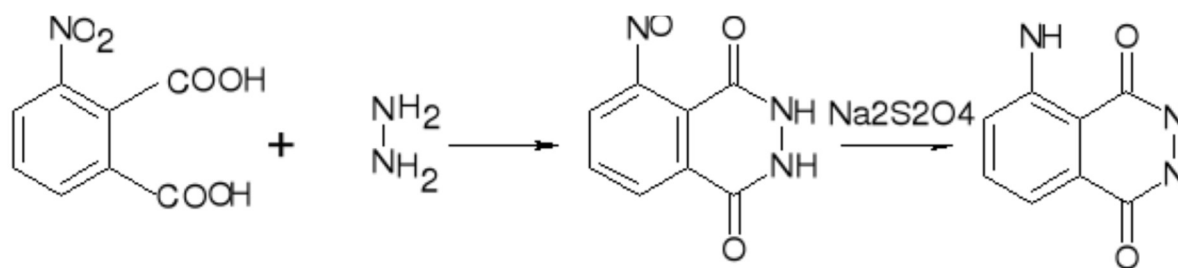
Figura 4: Reagente de Benzidina e o produto de coloração azul (CHEMELLO, 2007).

Luminol

Uma das principais aplicações do luminol é revelar os traços de sangue com uma reação química geradora de luz entre diversas substâncias químicas e a hemoglobina, a proteína portadora do oxigênio no sangue (LIMA et al, 2007). As moléculas se quebram e os átomos rearranjam-se para formar diferentes moléculas. Nesta reação, os reagentes (moléculas originais) têm mais energia que os produtos (moléculas resultantes). As moléculas se livram da energia extra sob a forma de fótons de luz visível.

Essa reação que ocorre entre a hemoglobina e o luminol é um exemplo da quimioluminescência, que consiste na produção de luz a partir de uma reação química. Dois produtos químicos reagem para formar um intermediário excitado (de alta energia), que se decompõe, liberando parte da sua energia em forma de luz para alcançar o seu estado fundamental (BARBOSA, 2011).

O luminol (5-amino-2,3-diidroftalazina-1,4-diona) é obtido através de uma síntese a partir do ácido 3-nitroftálico, conforme a Figura 5 retrata.



Ácido 3-nitroftálico Hidrazina 5-Nitroftalhidrazina Luminol

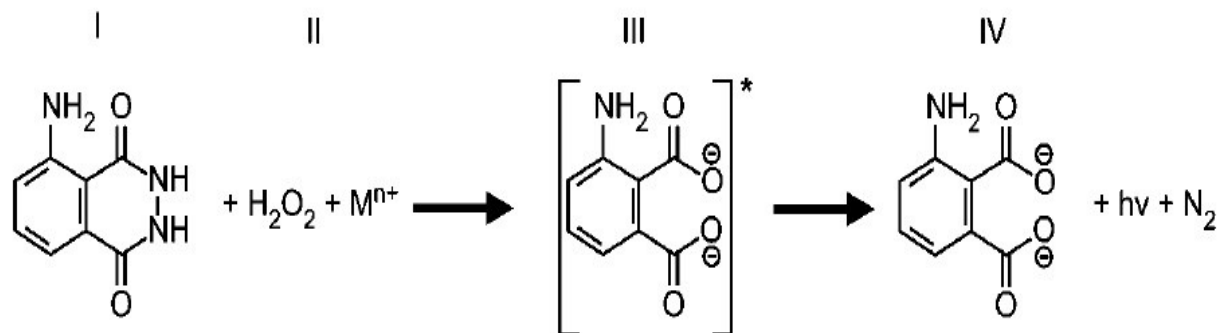
Figura 5 – Reação de síntese do luminol a partir do ácido 3-nitroftálico (MONTEIRO, 2010).

Para a reação entre o sangue e o luminol ocorrer, necessita-se de um agente oxidante – o mais comumente utilizado é o peróxido de hidrogênio – e um catalisador – utiliza-se normalmente um metal de transição (o ferro contido na hemoglobina). Pode ser realizada em alguns tipos de solventes orgânicos, como o dimetilssulfóxido, ou em soluções aquosas com boa resposta, mas sua eficiência ótima ocorre em meio básico (VIDOTTO et al, 2011).

De acordo com LIMA et al (2007),

Quando há o contato da hemoglobina com o luminol, o ferro na hemoglobina acelera a reação entre o peróxido de hidrogênio e o luminol. Nesta reação de oxidação, o luminol perde átomos de nitrogênio e hidrogênio e adquire átomos de oxigênio, resultando em um composto denominado 3-aminoftalato. A reação deixa o 3-aminofthalato em um estado de energia mais elevado, pois os elétrons dos átomos de oxigênio são empurrados para orbitais mais elevados. Os elétrons retornam rapidamente para um nível de energia menor, emitindo a energia extra em forma de um fóton. Com o ferro acelerando o processo, a luz brilha o suficiente para ser vista em um ambiente escuro. (LIMA et al, 2007, p.11).

A Figura 6 mostra a reação entre o luminol (I) em meio alcalino, na presença de peróxido de hidrogênio (II) e de um metal de transição $M^{(n)+}$, que após uma relaxação dá origem ao produto final da reação (IV), que é o 3-aminofthalato com liberação de energia ($h\nu$) e de gás nitrogênio (N_2). Essa energia ($h\nu$) é a luz azul liberada pela excitação dos elétrons do 3-aminofthalato. O metal de transição também pode ser o ferro presente na hemoglobina.



I Luminol II Peróxido de Hidrogênio III Relaxação do Luminol IV 3Aminoftalato

Figura 6: Reação entre o luminol, o peróxido de hidrogênio e o metal que contém na hemoglobina (MOREIRA, 2014).

A eficácia do produto é tão grande que é possível a detecção de sangue, mesmo que já tenham se passado seis anos da ocorrência do crime. A reação química produzida não afeta a cadeia de DNA, permitindo o reconhecimento dos criminosos ou das vítimas (CHEMELLO, 2007). A Figura 7 mostra as marcas de um calçado, realçadas pela quimioluminescência do luminol e a incandescência da luz azul, indicando a presença de sangue.

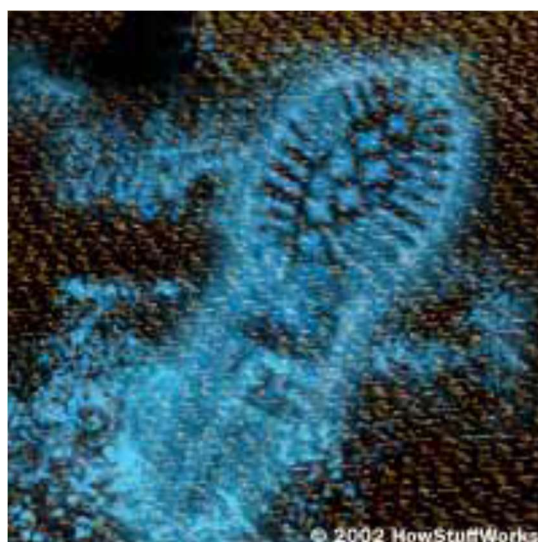


Figura 7 - Marcas de um calçado, realçadas pela quimioluminescência do luminol (CHEMELLO, 2007).

Conclusões

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou a pesquisa sobre química forense, com aplicação da química na área criminal, com ênfase em técnica de análise. Além disso, também permitiu uma pesquisa de casos reais e como foram elucidados através dos estudos de química.

Dada à importância do assunto, torna-se necessário a continuação do desenvolvimento deste estudo, de forma a caracterizar todas as técnicas de análise e dar continuidade aos seus estudos para melhoria contínua.

REFERÊNCIAS

CHEMELLO, E. **Química virtual, Impressões digitais**, 2006. Disponível em: <http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2006dez_forense1.pdf> Acesso em 08 de jan de 2017.

_____. Química virtual, **Balística**, 2007. Disponível em: <http://mecdb3.c3sl.ufpr.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/15733/2007fev_forense3.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 22 de jan de 2017.

_____. Química virtual, **Manchas de sangue**, 2007. Disponível em: <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/17664/2007jan_forense2.pdf?sequence=1> Acesso em 05 de fev de 2017.

MOTA, L, DI VITTA, P. B. **Química forense: utilizando métodos analíticos em favor do judiciário**, 2012. Disponível em: <http://www.revista.oswaldocruz.br/Content/pdf/Qu%C3%ADmica_Forense_utilizando_m%C3%A9todos_anal%C3%ADticos_em_favor_do_poder_judici%C3%A1rio_.pdf> Acesso em: 25 de maio de 2017.

LIMA, A.S; SANTOS, L.G.P. **Química forense**, 2011. Disponível em: <http://unifia.edu.br/revista_eletronica/revistas/gestao_foco/artigos/ano2011/qui_forense.pdf> Acesso em: 8 de jan de 2017.

OLIVEIRA M, F. **Química Forense: A Utilização da Química na pesquisa de Vestígios de Crimes**. Química Nova. vol 24, n.2, p. 18, 2006.

ROMÃO, Wanderson. Et al. **Química forense: perspectivas sobre novos Métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso**. Quím. Nova. Vol 13, n. 1, p. 15, 2011.

SILVA, Antônio Pádua Junior. **Técnicas analíticas mais usuais em química forense**, 2014. Disponível em: <https://www.academia.edu/16093686/Artigo_Tecnicas_de_analise_da_Qu%C3%ADmica_Forense> Acesso em 22 de jan de 2017.

CHAVES, I. C. **Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP – MS)**, 2008. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12188/12188_5.PDF> Acesso em: 04 de abr de 2017.

LOPES, Renan. **Como os exames de DNA auxiliam na solução de crimes**. 2015. Disponível em: <<http://gizmodo.uol.com.br/exames-de-dna-e-crimes/>> Acesso em 22 de jan de 2017.

SILVA, M.A. **Raios X**, 2012. Brasil Escola. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/fisica/raios-x.htm>> Acesso em: 17 de ago de 2017.

BARBOSA, A. D. **O que é a quimioluminescência?** 2011. Disponível em: <<http://www.scienceinschool.org/pt/2011/issue19/chemiluminescence>> Acesso em: 29 de mar de 2017.

VIDOTTO, A, et al, QUEIROZ, P.A., **Técnica de quimioluminescência em manchas de sangue: o uso de luminol para a sua identificação**, 2011. Disponível em: <<http://www.cpgls.pucgoias.edu.br/6mostra/artigos/SAUDE/ANANZA%20VIDOTTO%20E%20PAULO%20ROBERTO%20QUEIROZ.pdf>> Acesso em: 05 de fev de 2017.