



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLA DAMASCENO FELICIANO

**A APLICAÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN EM CIÊNCIA FORENSE
PARA ANÁLISE DE OBRAS DE ARTE: UM ESTUDO DE CASO**

CURITIBA

2018

CARLA DAMASCENO FELICIANO

**A APLICAÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN EM CIÊNCIA FORENSE
PARA ANÁLISE DE OBRAS DE ARTE: UM ESTUDO DE CASO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso de Licenciatura em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Licenciada em Física

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

CURITIBA

2018



ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 22 dias do mês de junho de 2018, as 19 horas, na sala PE04, do Bloco II, no Centro Politécnico, na Universidade Federal do Paraná, compareceu a acadêmica **Carla Damasceno Feliciano**, aluna do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado **"A aplicação do espalhamento Raman em ciência forense para análise de obras de arte: um estudo de caso."**, orientada pelo Professor Dr. Evaldo Ribeiro, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, como Presidente da Banca, o Prof. Dr. Sérgio Luiz Meister Berleze, como 1º Membro da Banca e o Prof. Dr. Ismael André Heisler, como 2º Membro da Banca. Após assistirem a exposição da acadêmica acima nomeada e arguírem-na sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 10,0 (Dez Vinte e Nove), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando a acadêmica aprovada na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada à acadêmica. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Presidente da Banca

Prof. Dr. Sérgio Luiz Meister Berleze
1º Membro da Banca

Prof. Dr. Ismael André Heisler
2º Membro da Banca

Carla Damasceno Feliciano
Orientanda

Dedico esta monografia à minha mãe Telma, que mesmo pequena enfrentou o mundo para que eu pudesse estar onde estou hoje.

Também dedico aos meus avôs Antão e Januário, que infelizmente partiram tão cedo, mas que sempre mostraram seu amor incondicional por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a dádiva da vida, pela saúde e pela sua proteção.

A minha mãe Telma, por ter me apoiado em todos esses anos, sempre me mantendo de cabeça erguida e otimista, principalmente quando as dificuldades batiam em minha porta.

A meu pai Luiz Carlos por estar sempre disposto a ajudar quando eu mais precisava.

A meu namorado Eduardo, que sempre foi paciente e presente em toda minha carreira acadêmica.

Ao professor Evaldo, pela orientação, apoio, incentivo e confiança na realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Física, que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho.

À Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro.

Julgue seu sucesso pelas coisas que
você teve que renunciar para
conseguir.

Dalai Lama

RESUMO

Na Ciência Forense a análise de obras de arte tem uma grande importância, como na verificação da datação de uma obra, métodos que auxiliem em sua preservação, e também a análise de autenticidade. O ideal para esse tipo de análise é a utilização de uma técnica que não prejudique a integridade da obra, por esse motivo a Espectroscopia Raman vem ganhando cada vez mais espaço nos laboratórios forenses; por se tratar de uma técnica não destrutiva, ela mantém a integridade total da obra e também não necessita de manipulação do material a ser analisado. Após a grande apreensão de obras de arte pela operação Lava Jato, viu-se a necessidade de utilizar um método de autenticação objetivo, que não permite contestação futura. O presente trabalho tem como objetivo mostrar a utilização da técnica de Espalhamento Micro Raman em duas obras apreendidas pela operação Lava Jato, selecionadas para autenticação, realizada pelo Setor Técnico-Científico da Polícia Federal em parceria com a Universidade Federal do Paraná. Ambos os quadros possuem uma grande quantidade de cores, mas foi restringida a análise para apenas as cores presentes em ambos os quadros. Os demais pigmentos não foram descartados, pois, além da autenticação da obra, planeja-se também construir um banco de dados facilitando trabalhos futuros. A análise de alguns pigmentos tem sido dificultada por conta da luminescência presente no espectro obtido, ou seja, quando o próprio pigmento emite luz; como isso é inevitável em alguns casos por causa da excitação empregada, optamos em utilizar a luminescência presente em alguns espectros como ferramenta adicional para identificar o pigmento que pode estar por trás dessa emissão de luz.

Palavra-chave: Espectroscopia Raman, Autenticação, Obras de arte, Ciência Forense

ABSTRACT

Within Forensic Sciences the analysis of art pieces has become a very useful tool, as in the verification of the dating of a work, methods that aids in its preservation, and also the authenticity analysis. The ideal for this type of work is the use of a technique that does not damage the art piece; for that reason Raman Spectroscopy has been gaining more and more space in forensic laboratories. Since it is a non-destructive technique, it maintains the total integrity of the art work and also does not require further preparation or manipulation of the material to be analyzed. After the large apprehension of art pieces (mostly paintings) by the operation Lava Jato, it was clear the need to use an objective, scientific authentication method, which does not allow future contestation in court. The present work aims to show the use of the Micro Raman Scattering technique in two paintings seized by the Lava Jato operation, selected for authentication, carried out by the Technical and Scientific Sector of the Federal Police in partnership with the Federal University of Paraná. Both art pieces have a multitude of colors, but the analysis was restricted to the colors present only in both paintings. The other pigments were not discarded because, in addition to the work's authentication, it is also planned to build a global pigment database, facilitating future work in the field. The analysis of some pigments has presented some difficulties due to the luminescence present in the Raman spectra, that is, when the pigment itself emits light. Since this is unavoidable in some cases because of the excitation energy employed, we have chosen instead to use the luminescence present in some spectra as an additional tool to identify the pigment that may be behind that light emission.

Keyword: Raman Spectroscopy, Authentication, Art pieces, Forensic Science

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.01 E 35.10.....	32
GRÁFICO 2 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.02 E 35.10.....	33
GRÁFICO 3 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.03 E 35.1.....	34
GRÁFICO 4 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.03 E 35.2.....	34
GRÁFICO 5 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.03 E 35.10.....	35
GRÁFICO 6 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.4 E 35.1.....	36
GRÁFICO 7 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.4 E 35.2.....	36
GRÁFICO 8 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.4 E 35.10.....	37
GRÁFICO 9- ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.9 E 35.9.....	38
GRÁFICO 10 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.9 E 35.11.....	38
GRÁFICO 11 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.8 E 35.5.....	39
GRÁFICO 12 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.8 E 35.14.....	39
GRÁFICO 13 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.1.....	40
GRÁFICO 14 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.2.....	41
GRÁFICO 15 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.10.....	41
GRÁFICO 16 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.3.....	42
GRÁFICO 17 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.6.....	42
GRÁFICO 18 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.13.....	43
GRÁFICO 19 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.10 E 35.15.....	43
GRÁFICO 20 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.5 E 35.7.....	44
GRÁFICO 21 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.5 E 35.8.....	44
GRÁFICO 22 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.6 E 35.7.....	45
GRÁFICO 23 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.6 E 35.8.....	45
GRÁFICO 24 - ESPECTRO DE COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS 34.6 E 35.17.....	46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FASES PROVENIENTES DA OPERAÇÃO LAVA A JATO 2014 – 2018.....	50
TABELA 2 – POSSÍVEIS PIGMENTOS NAS AMOSTRAS COLHIDAS DO QUADRO QUESTIONADO 34 E AS POSSÍVEIS MISTURAS QUE POSSAM ESTAR ENVOLVIDAS.....	52
TABELA 3 – POSSÍVEIS PIGMENTOS NAS AMOSTRAS COLHIDAS DO QUADRO QUESTIONADO 35 E AS POSSÍVEIS MISTURAS QUE POSSAM ESTAR ENVOLVIDAS.....	53
TABELA 4 – COMPARAÇÕES FEITAS ENTRE OS QUESTIONADOS 34 E 35.....	54

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Representação dos casos: Rayleigh, Stokes e Anti – Stokes.....	16
FIGURA 2- Marcação dos locais em que as amostras foram recolhidas no Quadro Questionado 34.....	26
FIGURA 3- Marcação dos locais em que as amostras foram recolhidas no Quadro Questionado 35.....	26

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
2. REVISÃO TEÓRICA	15
2.1 Espalhamento Raman	15
2.2 Ciência Forense	19
2.3 Operação Lava Jato	20
2.3.1 Obras de arte	21
2.3.2 Autenticação das obras de arte	22
2.4 Sergio Telles	23
3. METODOLOGIA	25
3.1 Amostras	25
3.2 Espalhamento Raman	26
3.3 Luminescência	28
4. RESULTADOS	30
5. CONCLUSÕES	49
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	50
7. REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Na Ciência Forense, a utilização de técnicas que possibilitem a análise de vestígios em cenas de crime é de grande importância, como em casos de violência sexual, em que é possível realizar análises dos fluidos corporais presentes no local ou no corpo da vítima, sendo possível identificar se o fluido em questão se trata de sêmen, saliva, suor ou sangue [1-7]. A diferenciação de sangue humano e de animal também manifesta sua importância, quando através dessa distinção podemos combater casos de crimes violentos contra animais e também no caso de acidentes de trânsito identificar se o sangue presente em pistas ou em um carro batido é do motorista ou do animal [8-11].

Uma técnica que vem ganhando cada vez mais espaço na área forense, é a Espectroscopia Raman, por se tratar de uma técnica não destrutiva e principalmente por não ter a necessidade prévia da preparação da amostra. Além dos casos citados acima, através da técnica de Espalhamento Raman é possível descobrir a concentração de determinadas substâncias encontradas em drogas ilícitas [12,13], como no caso a heroína, e também analisar a composição química de pigmentos presentes em fibras de algodão [14-17], diferenciar materiais presentes nas composições de batons de um mesmo fabricante ou fazer a comparação de uma mesma cor de batom com outras marcas distintas [18,19], o Raman também pode ser utilizado para a análise de tintas de caneta, carimbos e tintas de impressora, sendo possível autenticar documentos que inicialmente se tem dúvida em relação a sua origem [20-26]. Um ramo da ciência forense que vem ganhando seu espaço através da utilização da espectroscopia Raman é a da autenticação de obras de arte, que é a peça chave deste trabalho e que será melhor explicada a seguir.

A Operação Lava Jato teve suas investigações iniciadas em 2014 e até o momento já passou por 51 fases, na qual tem como objetivo principal acabar com a corrupção presente em nosso país. O que vem chamando a atenção nesses 4 anos de operação é a grande apreensão de obras de arte, sendo que até 2016 por volta de 230 obras foram apreendidas, número que pode ter duplicado nos últimos 2 anos. Estas obras foram apreendidas pela Polícia Federal e encaminhadas para o Museu Oscar Niemeyer localizado na cidade de Curitiba no Paraná e se mantém sob a guarda do museu até terem seu

destino estabelecido. Estas obras foram adquiridas com intuito de se lavar o dinheiro vindo em grande parte dos desvios que ocorreram na Petrobrás; as obras de arte foram escolhidas, pois são bens que costumam não chamar tanta atenção quando são adquiridas, diferente de casas e carros. Devido ao grande número de apreensões, o Setor Técnico Científico procurou especialistas em técnicas ópticas, de modo que pudessem auxiliá-los na identificação de pigmentos e na autenticação destas obras, de maneira que não se tenha contestação futura a respeito do laudo realizado, então uma parceria foi firmada junto com duas Universidades, a Universidade Federal do Paraná e a Universidade de São Paulo, de forma na qual as obras foram separadas em duas categorias, a dos pintores que ainda estão vivos e a os pintores já falecidos, na qual ficamos responsáveis pelos pintores que ainda estão vivos, pois como somos iniciantes neste trabalho, fica muito mais fácil se pudermos ter informações passadas diretamente do pintor.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é aplicar a técnica de espalhamento Raman para analisar pigmentos provenientes de dois quadros cuja origem é questionada pela Polícia Federal. Este objetivo global pode ser separado em alguns objetivos específicos, listados a seguir:

- Familiarizar-se com a técnica de espalhamento Raman e seu uso em Ciência Forense;
- Realizar medidas de espalhamento Raman em amostras de pigmentos de quadros cuja autoria está sendo questionada;
- Avaliar as possíveis concordâncias e discordâncias entre os resultados em forma global.

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira: o capítulo 2 traz uma abordagem teórica e revisão bibliográfica sobre os assuntos de interesse para este TCC; no capítulo 3 apresentamos a metodologia utilizada no trabalho e no capítulo 4 discutem-se os resultados. As conclusões e perspectivas encontram-se nos capítulos 5 e 6, respectivamente, seguidos pelas referências bibliográficas.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Espalhamento Raman

Chandrasekhara Venkata Raman, nasceu em Tiruchirappalli, uma cidade do estado de Tamil Nadu na Índia em 7 de novembro de 1888, sua família pertencia à casta Brâmane, a mais alta da pirâmide e de sua importância, pessoas que possuem esta casta geralmente são sacerdotes ou letrados. Quando jovem, Raman mudou-se para a cidade de Visakhapatnam e estudou no colégio de Madras em 1902, graduando -se em 1904, recebendo a medalha de ouro pela Física; já em 1907 formou-se com honras e com os maiores prêmios. Trabalhou até 1917 como assistente de contabilidade, onde renunciou ao cargo para assumir a nova cadeira de Física na Universidade de Calcutá.

Em 1921, deu início aos experimentos sobre o espalhamento inelástico da luz, baseando-se nos trabalhos e estudos de dois físicos, Stokes e Rayleigh. Raman conseguiu conciliar os estudos de ambos sobre o espalhamento elástico e inelástico da luz [27-30].

O espalhamento elástico proposto por Rayleigh ocorre quando a luz monocromática, ao incidir em uma superfície, é espalhada possuindo a mesma frequência da luz incidente, logo possuindo o mesmo valor de energia, já que a energia é proporcional à frequência [27-29].

O espalhamento inelástico é caracterizado pela luz monocromática em uma frequência característica que, ao incidir sobre a superfície, será espalhada com uma frequência diferente da radiação incidente. Essa diferença de energia contém informação sobre os modos vibracionais moleculares, e registrando-se a intensidade da radiação espalhada em função do número de onda (como se faz tradicionalmente na área) é possível obter um espectro que é característico de uma dada molécula. Isto às vezes é chamado de assinatura vibracional da substância que, similarmente ao que se pode obter por difração de raios-X em sólidos, poderia identificar o composto químico analisado [31]. O espalhamento inelástico permite, então, determinar o número de onda dos modos vibracionais

de uma maneira relativa, isto é, com relação ao número de onda da fonte de luz a ser utilizada. Como os modos vibracionais possuem energia muito pequena (infravermelho médio e distante), a ideia de Raman de utilizar luz visível (e infravermelho próximo) e o processo de espalhamento permite obter informação similar ao que se obtém com a técnica de absorção infravermelha, mas de maneira mais simples; daí o interesse de sua descoberta.

Raman partiu de 3 equações, relacionadas abaixo:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu t, \quad (1)$$

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\bar{\alpha}}{dq}\right) q + \dots \quad (3)$$

A equação (1) descreve a distância entre os íons de uma ligação das moléculas (modos normais vibracionais), onde q é a distância entre os núcleos e q_0 é a amplitude máxima de vibração. Já a equação (2) descreve o campo elétrico da radiação eletromagnética que incidiu sobre a matéria, onde E_0 é a amplitude do campo e ν_0 é a frequência da radiação. A equação (3) descreve a polarizabilidade do estado final da matéria, em função da variação dos modos vibracionais normais (expansão em série de Taylor supondo campo elétrico de baixa irradiância), onde α_0 é a polarizabilidade da posição de equilíbrio, enquanto $\left(\frac{d\bar{\alpha}}{dq}\right)$ é a taxa de mudança de α em função da variação de q . A partir dessas equações, pode-se calcular a polarização da ligação molecular [32]:

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu)t\} - \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu)t\}], \quad (4)$$

onde o primeiro termo da equação está relacionado com o espalhamento elástico, os segundo e terceiro descrevem o espalhamento inelástico da luz. O segundo termo está relacionado ao feixe de luz cuja energia emitida é maior que a energia da luz incidente (que recebe o nome de espalhamento anti-Stokes) e o terceiro termo está relacionado ao feixe espalhado com energia

menor que a energia da radiação incidente (que se chama espalhamento Stokes).

De um modo geral, podemos descrever os três casos através da figura 3 a seguir.

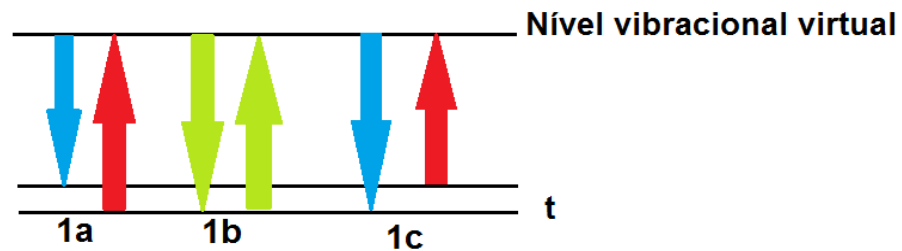


Figura 1. 1a. Representação do caso Stokes, 1b. Representação do caso Rayleigh, e 1c. Representação caso anti-Stokes

Na figura 1a estamos representando o caso Stokes, que é caracterizado pela emissão de uma energia menor do que a energia que foi incidida sobre a amostra. Ela ocorre quando a radiação monocromática incidente, ao ser absorvida pela amostra, excita os elétrons de modo a serem elevados para um nível vibracional virtual, no qual persiste por um momento, e ao final o elétron retorna para um estado vibracional diferente do seu estado original, sendo este estado superior ao estado original em energia. Quando isso ocorre, implica na emissão de luz com energia menor que a do feixe incidente na amostra. Diz-se que no material criou-se um modo vibracional pela interação com a radiação incidente. Na figura 1b, é representado o caso elástico, no qual a luz, ao incidir sobre a amostra, faz com que seus elétrons absorvam a energia eletromagnética com uma certa frequência; estes saem de seu estado fundamental até um estado virtual e depois retornam para o mesmo estado de energia inicial, o que implica na emissão de uma radiação eletromagnética de mesma energia que a radiação incidida sobre a amostra. Já na figura 1c, representamos o caso anti-Stokes, onde os elétrons que absorvem a radiação incidente não estão em seu nível fundamental de energia vibracional e sim em um nível superior; se a relaxação do elétron ocorre para o nível fundamental

vibracional, a radiação emitida apresenta maior energia que a radiação incidente. Neste caso houve a aniquilação de um modo vibracional do material.

A descoberta do espalhamento inelástico de luz pelas moléculas rendeu a Raman o Prêmio Nobel de Física em 1930 pela descoberta do efeito que hoje leva seu nome, no qual baseia-se a espectroscopia Raman, que é a técnica escolhida neste Trabalho de Conclusão de Curso.

A espectroscopia Raman é uma técnica na qual a luz monocromática ao incidir sobre um objeto ou sobre uma amostra é por ele espalhada e, através da análise dessa radiação emitida, podemos descobrir uma gama de informações a respeito do material que estamos analisando, como suas propriedades vibracionais por exemplo (que são o foco do nosso trabalho). Por se tratar de uma técnica não destrutiva, ou seja, o material analisado não é destruído no processo de medida, é uma técnica muito utilizada quando as amostras são únicas ou serão utilizadas posteriormente. Em nosso caso, dispomos de um Microscópio Raman, que por usar lentes objetivas convencionais dispensa a coleta de grandes porções do material (o que será útil no nosso caso, como descrito mais à frente). A espectroscopia Raman vem ganhando espaço cada vez maior na Ciência Forense, principalmente pelo fato de não ser necessário que a amostra seja preparada para análise, e pela possibilidade de utilizar amostragem pequena (traços ou microvestígios, na linguagem forense). Exemplos de sua aplicação são: determinação de origem de fluidos corporais em cenas de crime de estupro (sangue, sêmen, saliva, suor)[1-7] ; distinção de sangue animal e humano em cenas de crimes violentos [8-11]; análise de drogas ilícitas (especialmente pela possibilidade de identificar os compostos químicos presentes) [12,13]; análise de fibras de tecido ou traços de explosivos [14-17]; e aplicações em autenticidade de documentos (diferenciação de tintas de canetas esferográficas, sobreposição de traços de caneta, determinando qual deles foi feito depois) [20-26] e de obras de arte [33-40].

2.2 Ciência Forense

Usualmente a Ciência Forense é conhecida como o conjunto de todos os conhecimentos e métodos analíticos pelos quais são possíveis desvendar crimes e contravenções diversas. Embora muito divulgado pela mídia (inclusive gerando séries televisivas sobre o assunto), a aplicação da ciência forense em crimes graves (assassinatos, estupros etc.) não é a única, nem a mais frequente. Vários crimes administrativos envolvendo transferência de recursos financeiros, logística de transporte de materiais ilícitos etc. também usam as ferramentas da ciência forense, e até se pode dizer que com mais frequência pois os métodos envolvidos nem sempre requerem o uso de laboratórios com equipamentos sofisticados e caros.

A Ciência Forense se beneficia de especialidades bem diversas, envolvendo ciências naturais, biológicas, sociais e econômicas, dentre as mais comuns. Em alguns casos elas dão origem a áreas específicas dentro de suas ciências, mas desenvolvidas com aplicações forenses. Algumas delas são:

- Balística forense;
- Química forense;
- Contabilidade forense;
- Computação forense;
- Odontologia forense;
- Antropologia forense;
- Biologia forense (também dividida em várias subáreas: botânica, entomologia, bioquímica, hematologia, genética, histologia);
- Geologia forense;
- Medicina forense (traumatologia, psiquiatria, toxicologia, tanatologia);
- Engenharia forense.

Nota-se que a Física, em particular, não é um dos ramos mais comentados, embora englobe a balística e os estudos de colisões veiculares. E mesmo o uso de técnicas ópticas diversas (que seriam possíveis) ainda não são muito utilizadas, embora apropriadas para investigações em microvestígios de cenas de crime. A química forense tem grande destaque na comunidade pela utilização do espalhamento Raman como identificador de espécies

químicas e pigmentos; como é uma técnica que, a nível de estudo de moléculas, é amplamente utilizada pela comunidade de químicos [30], foi natural o surgimento de vários departamentos de química forense pelo mundo. Conforme será comentado a seguir, o Departamento de Física está iniciando uma linha de pesquisa em ciência forense, especificamente no uso das diversas técnicas ópticas (que ainda não são utilizadas comumente) para aplicações forenses. Um dos primeiros trabalhos é o que está sendo apresentado neste Trabalho de Conclusão de Curso.

2.3 Operação Lava Jato

Como tem sido amplamente veiculada, a Operação Lava Jato é um conjunto de investigações em andamento pela Polícia Federal do Brasil (com destaque para a Superintendência da Polícia Federal do Paraná, em Curitiba) com a intenção de apurar um esquema de lavagem de dinheiro e propinas envolvendo inúmeras figuras públicas, empresas estatais e particulares.

A primeira etapa teve início em 2009, com a investigação de crimes de lavagem de recursos financeiros relacionados a um ex-deputado paranaense e dois doleiros. Após 4 anos, em julho de 2013, a investigação realizou interceptações telefônicas, onde foram identificadas quatro organizações criminosas, lideradas por doleiros, que foram alvo das seguintes ações: Operação Lava Jato, Operação Dola Vita, Operação Bidone e Operação Casa Blanca.

As primeiras medidas começaram a ser tomadas em 17 de março de 2014, onde se cumpriram 81 mandados de busca e apreensão, 18 mandados de prisão preventiva, 10 mandados de prisão temporária e 19 mandados de condução coercitiva. Três dias depois, o ex-diretor da Petrobrás Paulo Roberto Costa foi preso e foram cumpridos 6 mandatos de busca e apreensão na cidade do Rio de Janeiro.

Nas medidas iniciais da Lava Jato, mais de 80 mil documentos foram apreendidos pela Polícia Federal, além de diversos equipamentos de informática, que foram encaminhados para análise, junto com as conversas

que haviam sido interceptadas. Aqui começam os trabalhos do Setor Técnico Científico, utilizando os preceitos da Ciência Forense para levantar todos os dados possíveis sobre os materiais coletados.

Na segunda etapa da operação, as provas que foram colhidas apontavam para um grande esquema de corrupção e de lavagem de dinheiro que envolvia a Petrobrás. Nesta etapa a Justiça expediu mandados de intimação, e a Petrobrás colaborou lhes entregando os documentos necessários e em abril de 2014, a justiça determinou 23 mandados de busca e apreensão, 2 mandados de prisão temporária e 15 de busca e apreensão, visando dessa forma aprofundar a investigação acerca dos doleiros.

Um trabalho em conjunto entre a Força Tarefa do Ministério Público Federal e Auditores Fiscais descobriu que o ex-Presidente da Petrobrás Paulo Roberto Costa e seus familiares estavam envolvidos na lavagem de milhões de reais provenientes da Petrobrás. Após esta descoberta, em 22 de agosto de 2014, foram cumpridas pela Polícia Federal, 11 mandados de busca e apreensão e um mandado de condução coercitiva.

Desde seu início até o momento, a Operação Lava Jato passou por 51 fases, sendo que a primeira fase leva o nome da Operação e as fases seguintes são as operações vinculadas a ela as quais serão apresentadas na Tabela 1 que se encontrará no apêndice 1 deste trabalho.

2.3.1 Obras de arte

Ao longo das 51 operações realizadas até o momento, houve um grande destaque para o número de obras que foram apreendidas nos últimos 4 anos. Até o ano de 2016, haviam sido apreendidas por volta de 230 obras de arte. Operações vinculadas à Operação Lava Jato têm sido feitas e através delas mais obras têm sido apreendidas, o que aponta que o emprego de obras de arte vem sendo recorrente como uma forma de lavagem de dinheiro, provenientes de desvio de dinheiro da Petrobrás.

A escolha de obras de arte neste esquema pode ocorrer pelo fato da valorização dada a uma certa obra e também pelo valor que pode se obter em um leilão, e também pela falta de critérios técnicos para se dizer se estas obras são verdadeiras ou falsas, pois o mercado de vendas não é regulado da forma como deveria ser. Além disso, a aquisição de uma obra de arte chamaria menos atenção do que a compra de qualquer outro bem material como, por exemplo, uma casa ou um iate.

Há várias formas de se lavar dinheiro através de obras de arte, o criminoso pode por exemplo comprar uma tela barata de um autor desconhecido e dizer que pagou um alto valor pela obra; outra forma de lavagem pode ocorrer na venda de um quadro, o criminoso pode vender a obra por um valor baixo e depois declarar que ela foi vendida por um valor bem maior; e outro jeito que pode se ocultar a lavagem é escondendo o verdadeiro dono da obra, na qual um terceiro efetua o pagamento da obra, mas quem desfrutará dela é o agente corrupto.

2.3.2 Autenticação das obras de arte

Após o grande número de apreensões, viu-se a necessidade de buscar técnicas nas quais fossem possíveis analisar a autenticidade das obras. Antigamente, o trabalho era realizado por especialistas em arte, onde estes através de análises visuais determinavam se uma obra era verdadeira ou não; mas a Polícia Federal percebeu que apenas uma análise visual não era o suficiente, e que era necessária a utilização de um método que não sofresse contestações futuras e que mantivesse a integridade da obra em questão, então o Setor Técnico Científico da Superintendência da Polícia Federal no Paraná, com sede em Curitiba, buscou nas Universidades pessoas habilitadas em técnicas ópticas, de preferência não destrutivas, como a Técnica de Espectroscopia Raman. Então foi realizada uma parceria entre a Setor Técnico da Polícia Federal (STPF) e duas Universidades: a Universidade de São Paulo (USP) e a Universidade Federal do Paraná (UFPR). Como houve um grande número de apreensões, as obras foram divididas em duas categorias, a

primeira categoria está relacionada aos pintores já falecidos e a segunda categoria foi relacionada aos pintores que ainda estão vivos. Nós da UFPR, ficamos responsáveis pelas obras relacionadas aos pintores que ainda estão vivos e a USP ficou responsável pelos artistas já falecidos, pelo fato de virem trabalhando com a técnica de Espectroscopia Raman em obras de arte há mais tempo e já terem expertise em história da arte, sendo um de seus trabalhos, a análise de um desenho supostamente feito por Tarsila do Amaral que datava o ano de 1920. O desenho apresentava a presença de três cores, azul, marrom e verde, onde a cor verde apresentou um espectro característico da mistura do azul ftalocianina e de um pigmento amarelo que não foi citado, sendo que o azul de ftalocianina foi comercializado a partir do ano de 1937, apresentando incompatibilidade com a data apresentada no desenho. Outro trabalho realizado, foi o estudo de restos de um esqueleto humano manchado por um pigmento vermelho com a datação de 3 mil anos, e pelas análises realizadas com a utilização do Raman, verificou que tratava-se do pigmento hematita em sua forma pura, em que sua aplicação não dependeu da adição de argila e nem de areia como se era acostumado a se há fazer muitos anos atrás, e percebeu-se que a hematita foi aplicada sobre uma camada de tinta cal, e esta havia sido aplicada sobre o corpo.

2.4 Sergio Telles

Além das análises realizadas em laboratório, viu-se a necessidade e também a importância de se conhecer mais a respeito do pintor das duas obras analisadas, como sua trajetória de vida e também de trabalho, de forma a se somar com as análises dos quadros, para que possamos formular um laudo que não seja contestado futuramente.

Sérgio Barcello Telles, nasceu no ano de 1936 na cidade do Rio de Janeiro, além de pintor, também é um diplomata brasileiro, que serviu na América do Sul, Europa, África e na Ásia, sendo também embaixador do Brasil na Malásia entre os anos de 1995 a 1998, no Líbano entre 1998 a 2002 e na Tunísia entre 2003 e 2005.

Iniciou seu trabalho como pintor quando ainda tinha apenas 9 anos de idade, na Quinta da Boa Vista (um parque municipal no bairro imperial de São Cristóvão). No ano de 1957 viajou para a Europa, e trabalhando como estagiário prestou serviços de restauração na Pinacoteca do Vaticano. Em 1964, ingressou no Ministério das relações exteriores e como diplomata exerceu várias funções no Brasil e em países como Portugal, Argentina, Angola, Japão, França, Malásia, Líbano, Suíça e Tunísia. Como pintor teve suas obras expostas em museus importantes como o Carnavalet, Beaubourg, o de arte moderna em Paris, Grenoble e Marselha. Na década de 70 viajou para Porto Seguro, e realizou desenhos a óleo, que foram publicados em um livro que teve como um dos colaboradores Jorge Amado.

Em cada local por onde passou, Sergio Telles nunca deixou de pintar, pois a escola onde ele iniciou seus trabalhos tinha como ideia o pintor pintar o que vê; logo sempre que tinha oportunidade, Telles montava o cavalete na rua e pintava o que avistava. Todas as fases da vida do pintor estão em sua biografia “Sergio Telles Caminhos da Cor” [41] que apresenta quase todas as obras já realizadas pelo artista, e como sua pintura era modificada dependendo do local onde ele se encontrava.

Assim, o presente trabalho traz um desafio multidisciplinar pois envolve os campos da Física, da Ciência Forense, da História da Arte, e da Pintura; e tem como objetivo mostrar a aplicação de Espalhamento Raman em um estudo de caso de ciência forense (a elaboração de um laudo de compatibilidade entre as obras de Sergio Telles apresentadas pelo Setor Técnico-Científico da Superintendência da Polícia Federal em Curitiba).

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras

O trabalho consiste na análise de duas obras de arte que estão sendo questionadas em relação à sua autenticidade, ambas estão apreendidas no museu Oscar Niemeyer localizado na cidade de Curitiba-Paraná. Elas possuem a possível assinatura do pintor Sergio Telles, o qual vive em São Paulo e que permitiu a visita de integrantes da Polícia Federal em seu ateliê.

Sérgio Telles afirma que as obras que estão sendo questionadas são de sua autoria, porém dificultou o trabalho da polícia ao se negar a entregar uma obra certificada por ele; por este motivo um dos peritos conseguiu comprar, através de leilão, uma obra certificada por Sérgio Telles. No total há cinco obras de arte relacionadas a Sergio Telles, denominadas quadros questionados, e uma que é certificada pelo autor. Porém, para este trabalho, serão apresentadas apenas as análises feitas relacionadas a duas obras questionadas, denominadas 34 e 35 (de acordo com a numeração da PF), de modo a verificar compatibilidade entre ambas.

As amostras foram recolhidas mediante a utilização de uma agulha 30G $\frac{1}{2}$ (semelhante a agulhas utilizadas em hospitais) e cada local de onde foram retiradas as amostras foi demarcado como mostram as figuras 2 e 3 a seguir.

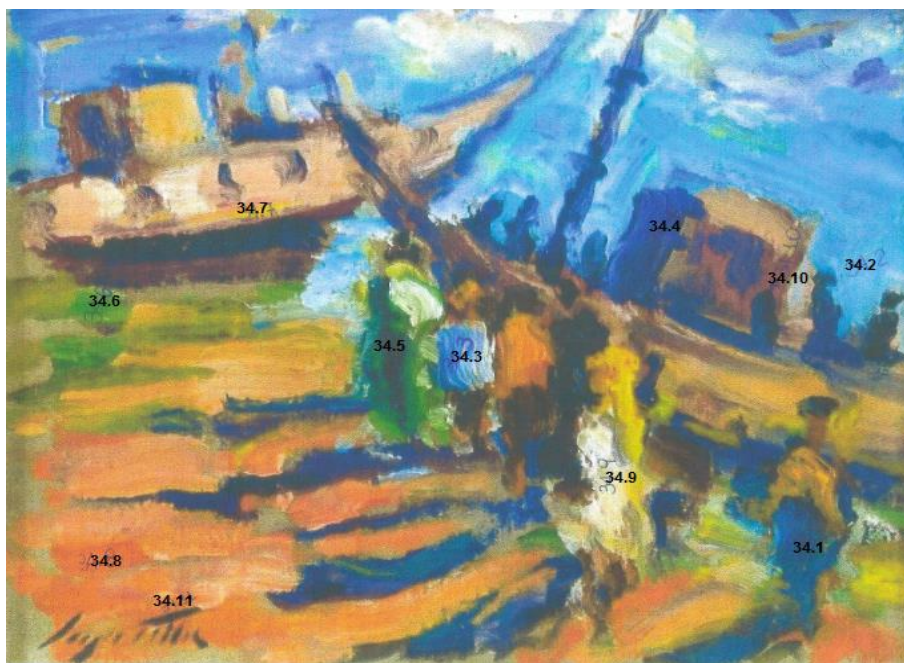


Figura 1. Marcação dos locais em que amostras foram recolhidas no Quadro Questionado 34.

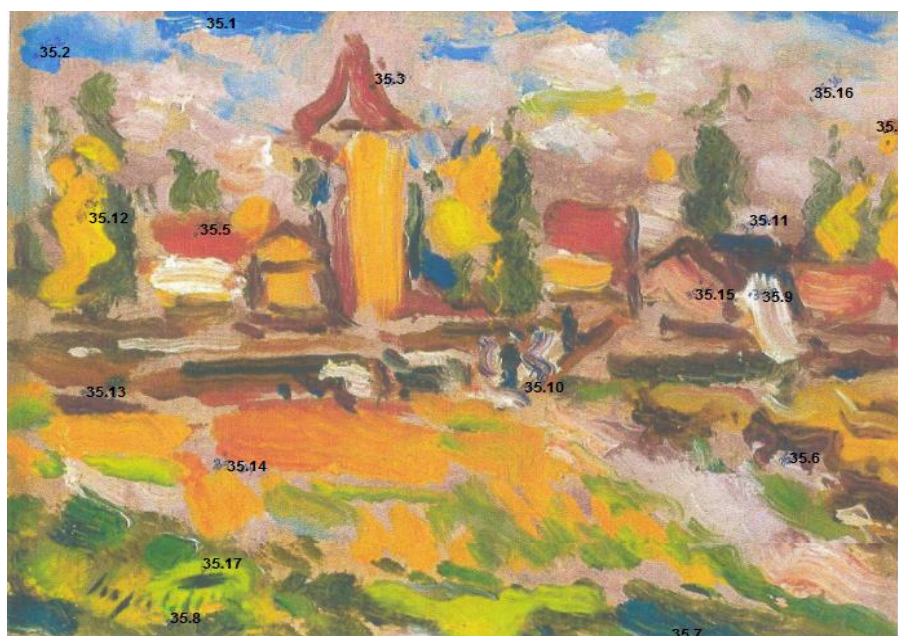


Figura 2. Marcação dos locais em que amostras foram recolhidas no Quadro Questionado 35.

3.2 Espalhamento Raman

Após recolhidas as amostras, estas foram encaminhadas para o Laboratório de Propriedades Ópticas da Universidade Federal do Paraná. No total foram recolhidas 11 amostras relacionadas ao quadro questionado 34 e 17 amostras do quadro questionado 35.

Não foi necessário fazer a preparação da amostra antes de se realizar as medidas, uma vez que as medidas são feitas diretamente sobre a ponta das

agulhas. Os experimentos de Espalhamento Raman foram realizados por meio de um microscópio confocal Raman Witec Alpha 300, com excitação de um laser operando em 532 nm e focalizado por uma lente de 50x. Este equipamento localiza-se no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

Visualmente, o quadro questionado 34 possui 5 cores mais destacadas, sendo elas: azul, verde, alaranjado, marrom e branco, enquanto o quadro questionado 35 apresenta 7 cores, como: azul, verde, amarelo, laranja, branco, marrom e bege.

Para cada cor verificada visualmente, foi feita uma tabela na qual mostra a possibilidade de haver misturas, como apresentado na tabela 2 para o questionado 34 que se encontra no apêndice 2 deste trabalho.

Os pigmentos possíveis presentes nas amostras do quadro questionado 35 serão apresentados na tabela 3 que se encontra no apêndice 3 do trabalho, deixando claro que estas possíveis cores foram detectadas visualmente e que podem auxiliar na hora de se analisar os espectros.

Após a confecção das tabelas, buscou-se procurar visualmente as cores que possam estar presentes em ambos os quadros, e verificou-se a possível presença dos pigmentos azul, branco, laranja, marrom e verde em ambos os quadros. Para se ter uma visão ampla da comparação global foi feita uma nova tabela (apêndice 4), contendo o número de cada amostra do questionado 34 e 35 e a cor a qual cada uma poderia estar relacionada em comparação com as amostras do questionado 35. Foi com base nesta tabela que foram confeccionados os gráficos de comparação apresentados no capítulo seguinte.

Utilizou-se o programa OriginPro 8 para que os gráficos fossem preparados. Os espectros das amostras a serem comparadas foram plotados em um mesmo gráfico, seguindo o raciocínio feito na tabela 4, de modo a ter uma visão geral de todos os elementos que estavam sendo comparados. Várias medidas foram realizadas em pontos diferentes de cada amostra para verificar se havia a presença de outros pigmentos devido à localização onde o feita a raspagem no quadro, e no capítulo seguinte mostraremos apenas os dados mais relevantes para o presente trabalho.

3.3 Luminescência

É comum em situações envolvendo componentes orgânicos que o material, ao ser excitado pelo laser usado na técnica Raman, apresente emissão luminosa característica, chamada luminescência. No caso das tintas, existem duas possibilidades. A primeira é que a luminescência tenha origem nos componentes da tinta que não são o pigmento em si (solvente, fixador) mas também são materiais orgânicos, ou pode ser a emissão luminosa do pigmento caso o laser de excitação tenha energia superior à banda de emissão do pigmento. Em nosso caso, o laser mais adequado ao estudo dos pigmentos por espalhamento Raman seria no infravermelho. Porém o equipamento do CME estava com o laser infravermelho danificado. As medidas foram realizadas com um laser de 532 nm, conforme descrito anteriormente, e isso significa que pigmentos amarelos, laranjas e vermelhos têm grande chance de apresentar luminescência forte o suficiente para mascarar o espectro Raman. Quando isso for o caso, nossa abordagem será de analisar essa emissão luminosa característica, tentando extrair dela alguma informação. Este procedimento nunca foi realizado na literatura de Ciência Forense, porém como o Laboratório de Propriedades Ópticas possui experiência com a técnica, o presente trabalho vai aliar a análise de luminescência com a de espalhamento Raman.

É importante notar que as unidades espectrais em cada técnica são tradicionalmente diferentes. Enquanto o Espalhamento Raman é medido em termos de número de onda relativo, a luminescência é medida em energia ou comprimento de onda. A conversão do primeiro para o segundo é mostrada abaixo.

A relação entre o número de onda em cm^{-1} e o comprimento de onda em nm é dada por:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda} \quad (5)$$

Como medimos o ramo Stokes, o valor do número de onda relativo deve ser transformado em absoluto, para depois ser transformado em comprimento de onda. Por exemplo, uma banda com máximo em 1000 cm^{-1} no espectro

Raman ocorre 1000 cm^{-1} abaixo do laser. Usando (5) para o laser em 532 nm , vemos que $\nu = 18797 \text{ cm}^{-1}$, o que corresponde a um número de onda absoluto de $\nu = 17797 \text{ cm}^{-1}$. Usando (5) novamente, essa banda corresponde a um comprimento de onda de $\lambda = 561,9 \text{ nm}$ (verde). Esse tipo de análise vai ser utilizado ao longo do capítulo 4.

4 RESULTADOS

4.1 Azuis

Na comparação realizada entre as amostras 34.01 e 35.10 (gráfico 1), verifica-se a presença de bandas semelhantes em ambas amostras em 310 cm^{-1} , um grupo em torno de 1213 cm^{-1} e outro grupo de estruturas (mais intensas) em 1392 cm^{-1} . As bandas presentes em 1392 cm^{-1} assemelham-se a um espectro já encontrado na literatura relacionado ao pigmento violeta de diaxazina [26]. Além desta informação, ambas as amostras apresentam luminescência superposta aos espectros Raman, o que normalmente é um problema. Porém, acreditamos que uma análise da forma de linha dos espectros do Gráfico 1 pode trazer informações relevantes. Primeiro, há uma diferença entre dois espectros da mesma amostra 34.01, que aparece também na amostra 35.10. Os máximos de emissão em questão estão localizados em 601 nm e 613 nm , que corresponderia a uma emissão na região do laranja. Não sabemos, no momento, se isto poderia ser uma mistura não intencional (transferência por uso de mesmo pincel) ou mesmo uma contribuição do solvente/fixador. Porém, independentemente da origem, a luminescência parece confirmar que os dois pigmentos são compatíveis.

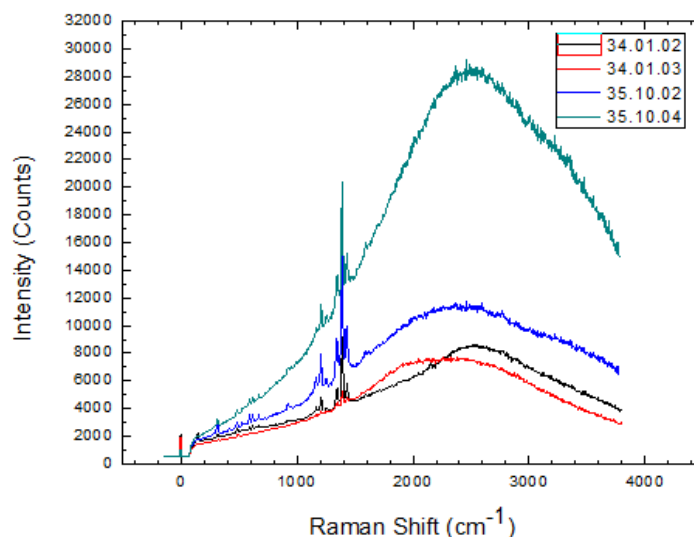


Gráfico 1. Espectro de comparação entre as amostras 34.01 e 35.10.

Já a análise realizada com a amostra 34.2 comparada à amostra 35.10 (gráfico 2) mostra que ambas apresentam uma banda semelhante em 1392 cm^{-1} , podendo estar relacionada ao pigmento violeta de diaxazina, conforme comentado anteriormente. A amostra 34.2 apresenta estruturas adicionais que não estão presentes em 35.10, localizadas em torno 555 cm^{-1} , enquanto a amostra 35.10 também apresenta um pico em 632 cm^{-1} . Além disso, ambas as amostras apresentam luminescência correspondente ao pigmento laranja (ou componente das tintas), sendo encontrado 617 nm para a amostra 34.2 e 613 nm para a amostra 35.10.

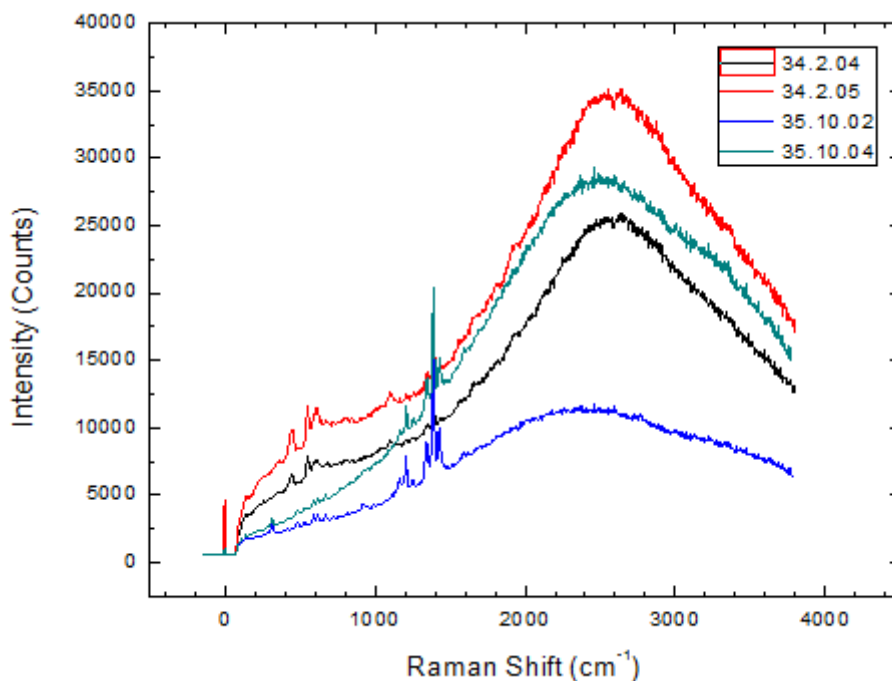


Gráfico 2. Espectro de comparação entre as amostras 34.02 e 35.10.

Os espectros presentes nas amostras 34.3 (gráfico 3) são característicos do pigmento conhecido por azul ultramarino, com pico principal em 551 cm^{-1} e seguido de “overtons” periódicos com intensidades reduzidas, um efeito de excitação ressonante por causa do laser utilizado. Um segundo pico característico, em 930 cm^{-1} , mas menos intenso, também aparece em *overtons* por causa do mesmo efeito ressonante. Uma das medidas da amostra 34.3 apresentou luminescência devido à presença do pigmento laranja (máximo em

611 nm) e uma indicação do violeta de diaxazina (provável contaminação cruzada no ato da pintura). A amostra 35.1 apresentou luminescência que também está relacionada à presença do pigmento laranja, na faixa de 603 nm, e uma pequena indicação do pigmento violeta (encoberto pela luminescência).

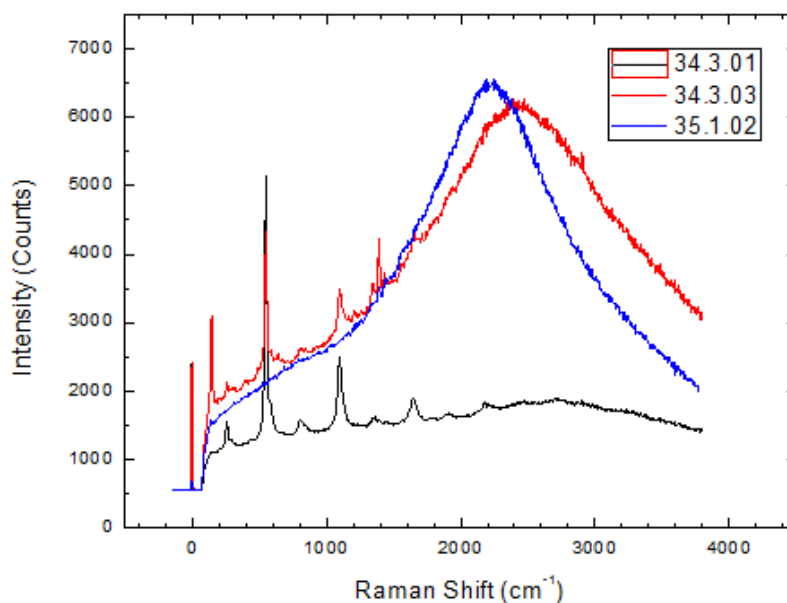


Gráfico 3. Espectro de comparação entre as amostras 34.03 e 35.1.

Já a comparação feita entre a amostra 34.03 com a amostra 35.2 (gráfico 4) mostra que não há semelhanças visíveis nos espectros das mesmas. A 34.03 foi discutida no gráfico 3 e a curva da amostra 35.2 apresenta bandas que ainda são desconhecidas em 488 cm^{-1} e 708 cm^{-1} . Em acréscimo vemos no espectro Raman da amostra 35.2 a superposição com uma luminescência que pode estar relacionada à presença de um pigmento amarelo-verde, com máximo em torno de 573 nm.

Em comparação com o pigmento 35.10 (gráfico 5), a amostra 34.3 apresenta um pico com baixa intensidade em 1391 cm^{-1} , semelhante ao que está em 35.10 com uma intensidade maior, sendo que a amostra 35.10 apresenta picos que não estão presentes em 34.3 como citado anteriormente.

Uma das medidas da amostra 35.10 mostra uma mistura dos dois pigmentos azuis discutidos nesta primeira fase da análise. As luminescências (já discutidas nos gráficos anteriores) estão consistentes entre as duas amostras, só para aqueles espectros que apresentam o violeta de diaxazina (note como a emissão luminosa da curva inferior é praticamente desprezível).

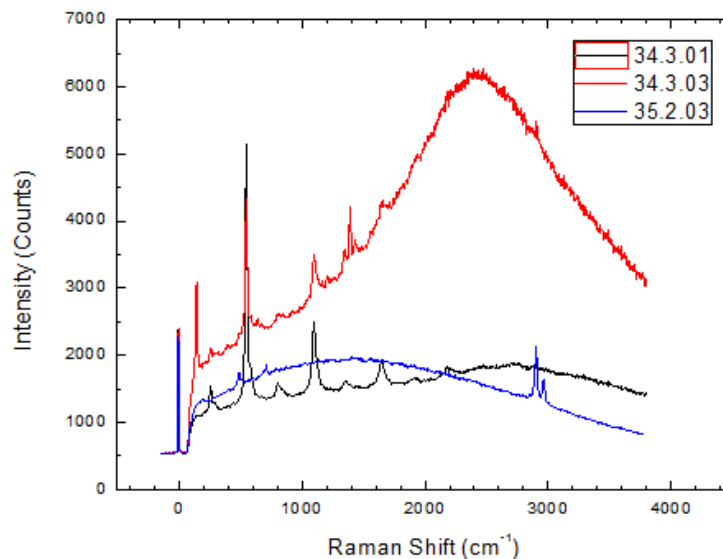


Gráfico 4. Espectro de comparação entre as amostras 34.03 e 35.2.

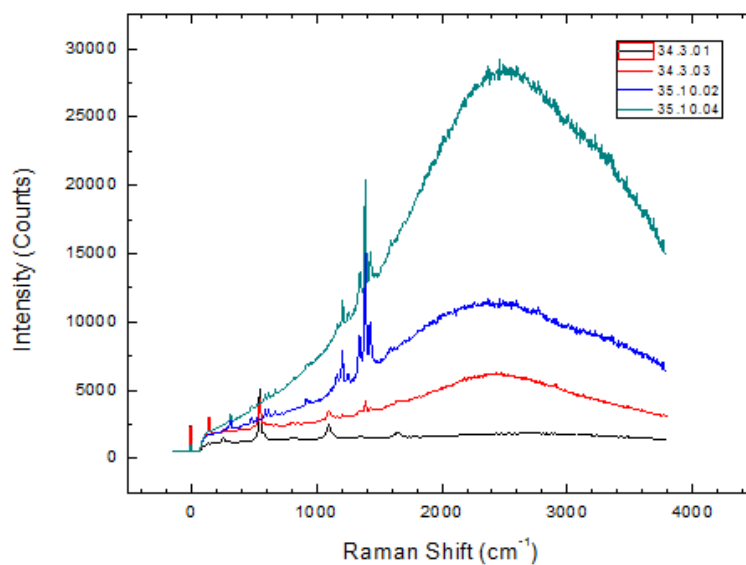


Gráfico 5. Espectro de comparação entre as amostras 34.03 e 35.10.

Ainda dentro da comparação dos pigmentos aparentemente azuis (primeira linha da tabela 4), vemos no gráfico 6 que amostras 34.4 e 35.1 não apresentam semelhanças, nem em estruturas Raman nem na forma da luminescência que ocorre nas duas amostras. Em relação a amostra 35.1 não foi possível verificar os picos presentes no espectro, devido a luminescência no laranja já comentada no gráfico 3. Também no caso da amostra 34.4 pode haver uma mistura entre o azul ultramarino e o violeta diaxazina.

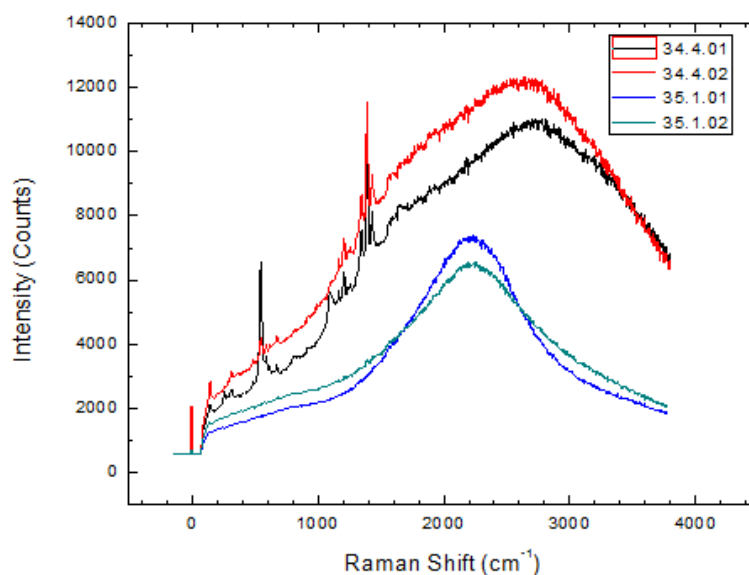


Gráfico 6. Espectro de comparação entre as amostras 34.4 e 35.1.

Resultado similar é encontrado em relação à amostra 35.2 (gráfico 7): os espectros não são compatíveis com 34.4, que apresenta bandas características em 555 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} , enquanto a amostra 35.2 apresenta bandas em 489 cm^{-1} , 710 cm^{-1} e em 2095 cm^{-1} . Essa incompatibilidade é vista com os outros pigmentos apresentados nos gráficos anteriores. A luminescência presente em 35.2 apresenta máximo em torno de 574 nm e pode estar relacionada à presença de um pigmento amarelo, similar ao encontrado na amostra 35.2.

Encerrando a comparação global entre as amostras que foram identificadas como azuis, é possível ver que 35.10 e 34.4 são muito

similares e indicam a presença do violeta de diazazina, conforme comentado nas análises acima, tanto em estruturas Raman como em forma e posição da luminescência.

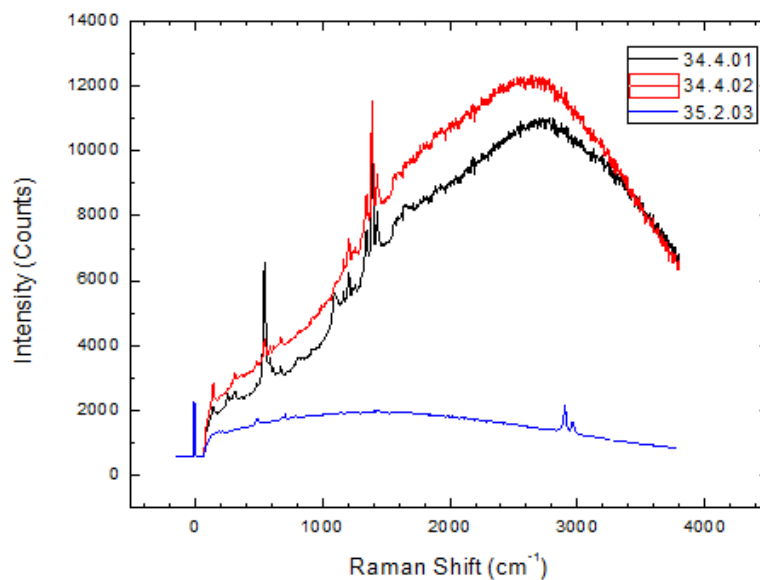


Gráfico 7. Espectro de comparação entre as amostras 34.4 e 35.2.

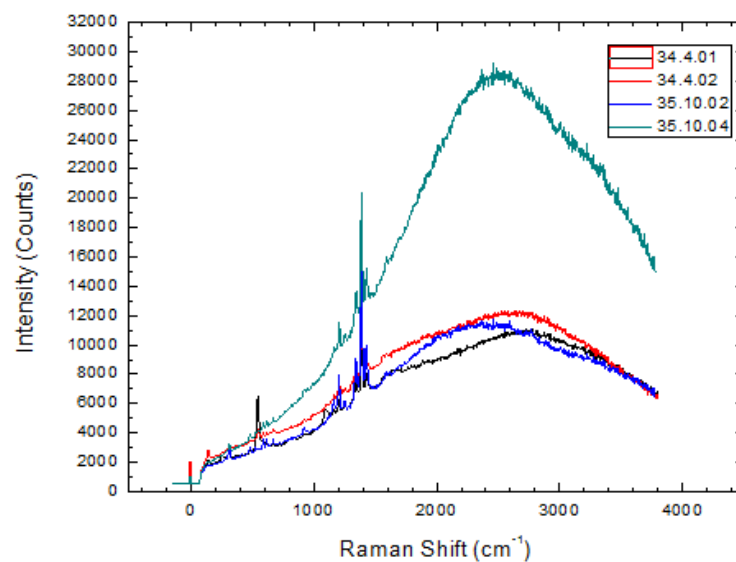


Gráfico 8. Espectro de comparação entre as amostras 34.4 e 35.10.

4.2 Brancos

A amostra 34.9 foi comparada com as amostras 35.9 e 35.11 (gráficos 9 e 10), e em ambos os gráficos os espectros de comparação são muito semelhantes e apresentam uma característica de luminescência já esperada por se tratar provavelmente do pigmento branco. No gráfico 9 vemos uma luminescência ampla cobrindo do verde (a linha do laser em 0 cm^{-1} corresponde a 532 nm) até o vermelho, em duas bandas largas que são similares nas três amostras, refletem a característica desses brancos. Até onde se pode comparar, eles são equivalentes.

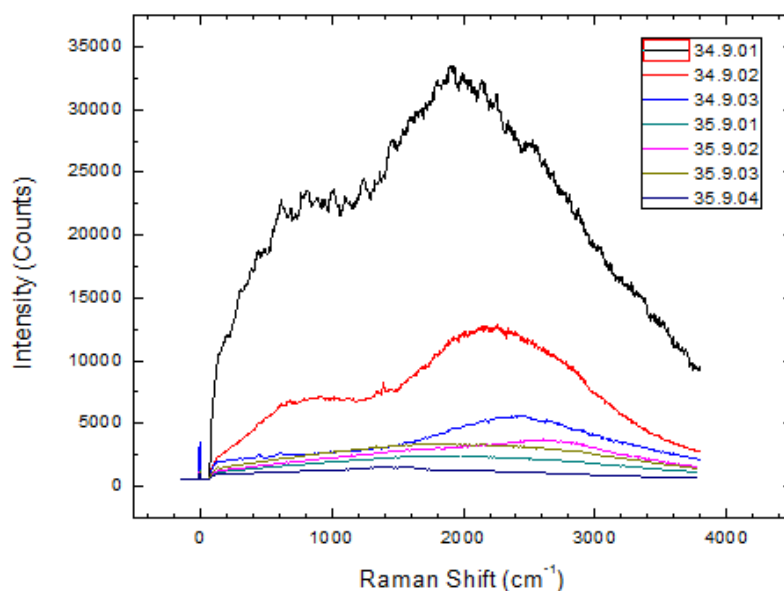


Gráfico 9. Espectro de comparação entre as amostras 34.9 e 35.9.

Já o gráfico 10 mostra resultados semelhantes aos anteriores (gráfico 9). Em algumas amostras há uma diferença de intensidade relativa das duas bandas principais, mas isso não muda o panorama global. Pode-se considerar que os brancos extraídos dos dois quadros são compatíveis.

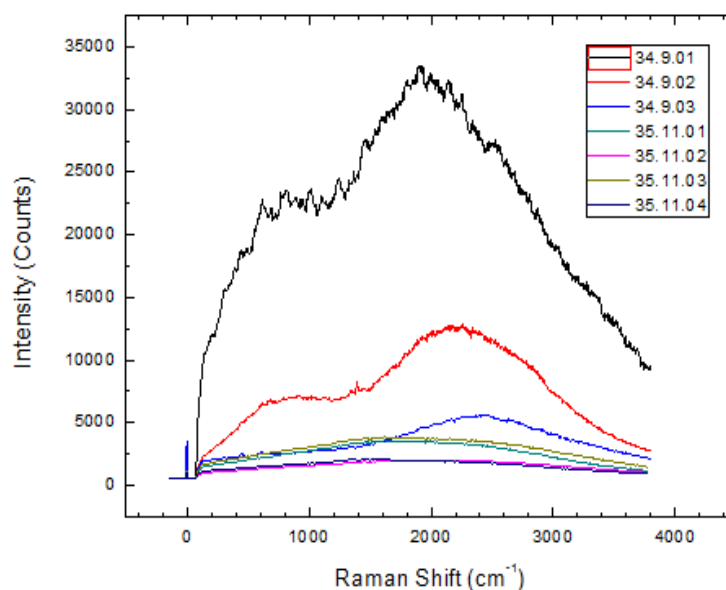


Gráfico 10. Espectro de comparação entre as amostras 34.9 e 35.11.

4.3 Laranjas

A comparação feita entre 34.8 e 35.5 (gráfico 11) mostra que elas não possuem bandas semelhantes, sendo que em 34.8 há picos estreitos em 938 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} e em 1594 cm^{-1} , sobrepostos a uma luminescência larga. Já a amostra 35.5 apresenta luminescência de forma de linha diferente, mais estreita e com máximo em torno de 586 nm (amarelo). Frequentemente o laranja pode ser obtido por mistura de amarelo com vermelho, então isso explicaria a presença desse pigmento nessa área da pintura. Não se pode descartar uma contaminação por pincel, é claro, porém acredita-se ser menos provável. A luminescência da amostra 34.8 é diferente da 35.5, apresenta contribuição de duas bandas (laranja e verde) com intensidades relativas variáveis nas diferentes amostragens da mesma região.

Apesar da luminescência estar presente nos espectros correspondentes as amostras 34.8 e 35.14 (gráfico 12) é possível verificar picos semelhantes nas amostras em 686 cm^{-1} , 925 cm^{-1} e em 1592 cm^{-1} , para todos os espectros das duas amostras. A luminescência presente em todos os espectros é totalmente

compatível entre as duas amostras, reforçando a semelhança dos pigmentos provenientes dos dois quadros diferentes.

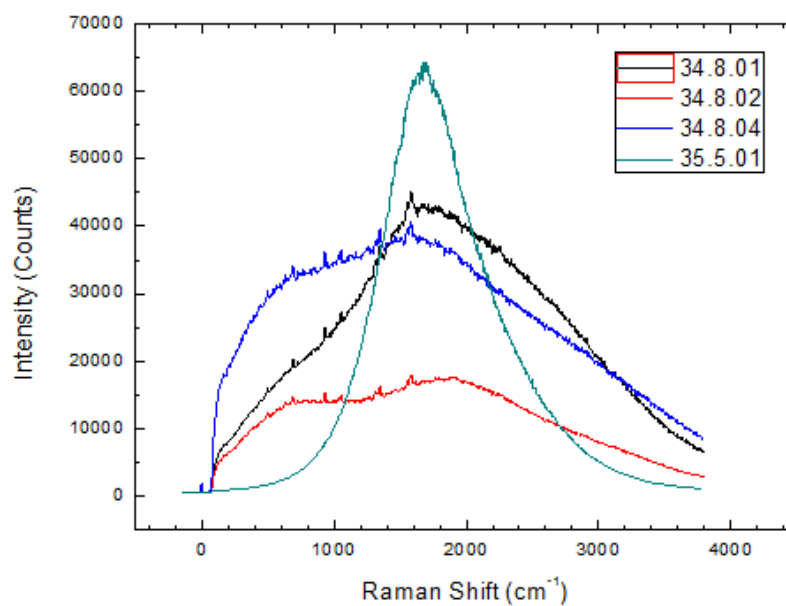


Gráfico 11. Espectro de comparação entre as amostras 34.8 e 35.5.

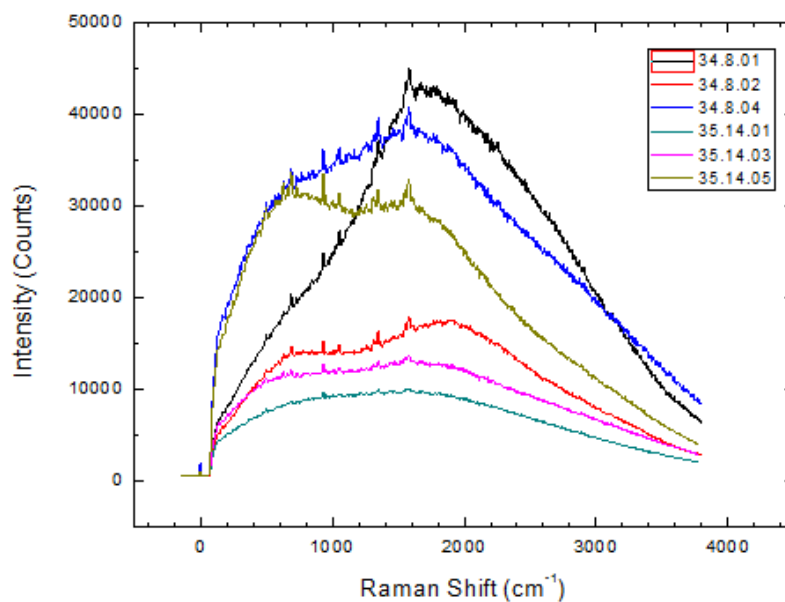


Gráfico 12. Espectro de comparação entre as amostras 34.8 e 35.14.

4.4 Marrons

A amostra 34.10 pode estar tanto relacionada ao pigmento azul quanto ao pigmento marrom, isso ocorre devido à sua localização.

A comparação supondo que se trata de um pigmento azul foi feita em relação à amostra 35.1. O gráfico 13 apresenta um pico com baixa intensidade em 1392 cm^{-1} semelhante em ambas as amostras; a amostra 34.10 apresenta luminescência na região do verde/amarelo/laranja (em um dos espectros) ou laranja (os outros dois), enquanto a luminescência presente em 35.1 está relacionada a presença do pigmento laranja, muito similar ao espectro 34.10.02. Novamente, embora apresente componente de violeta diaxazina, isso pode ser uma mistura de azul com laranja/amarelo para gerar o marrom.

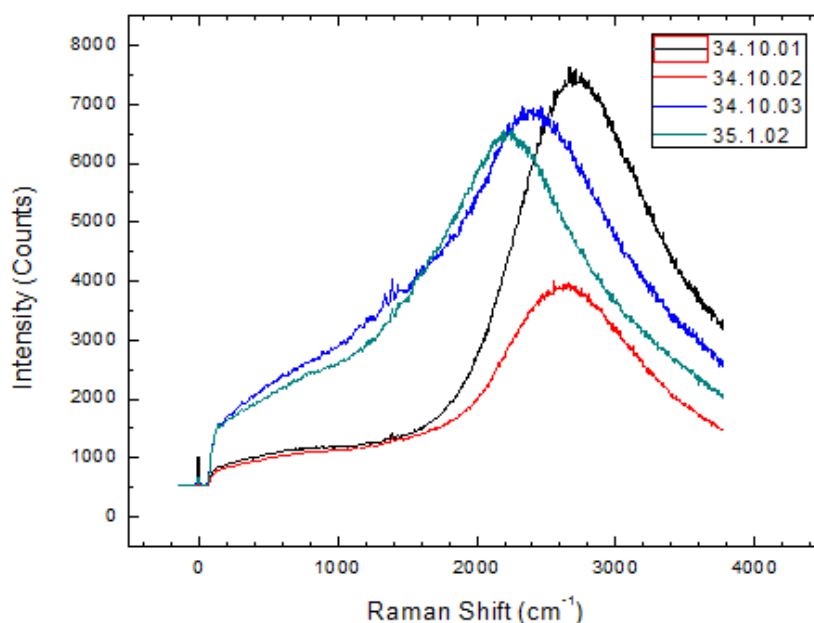


Gráfico 13. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.1.

A amostra 35.2 comparada com 34.10 (gráfico 14) apresenta picos em 497 cm^{-1} , 712 cm^{-1} e 2902 cm^{-1} não sendo semelhante aos da amostra 34.10. Do ponto de vista da luminescência, a forma de linha da emissão luminosa é bem diferente, com máximo em torno de 574 nm (verde/amarelo). Embora

diferente, ainda é compatível com uma eventual mistura de amarelo na composição do marrom.

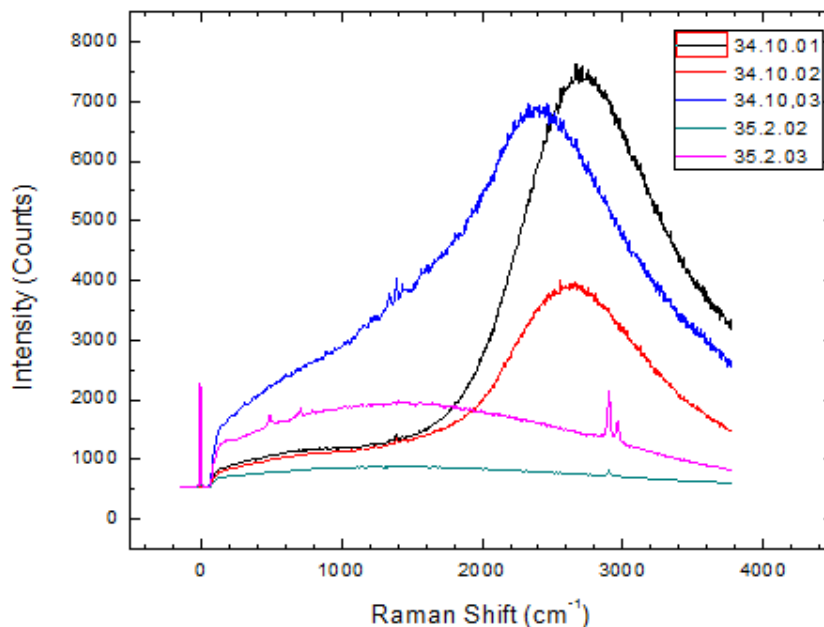


Gráfico 14. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.2.

A comparação realizada em 35.10 (gráfico 15) apresentou picos em 35.10 em 317 cm^{-1} , 593 cm^{-1} e 1391 cm^{-1} , enquanto a amostra 34.10 apenas apresentou luminescência relacionada a pigmentos que já foram citados anteriormente. A luminescência de alguns espectros da 35.10 é similar aos da 34.10, e há a contribuição do pigmento violeta diaxazina (baixa intensidade) na 34.10 também (vide gráficos 13 e 14), indicando a compatibilidade.

Quando 34.10 foi comparada com as demais amostras que corresponderiam à cor marrom (vide tabela 4), todas as amostras apresentaram resultados ou sem estruturas Raman aparente, ou com assinatura de pigmento preto.

A amostra 35.3 (gráfico 16) mostra forte luminescência no laranja (613 nm), compatível com uma das emissões da 34.10. A amostra 35.6 (gráfico 17) apresenta emissões intensas e variadas, tanto no vermelho (641 nm) como no

laranja amarelado (600 nm), o que indica não haver compatibilidade direta entre os duas amostras comparadas neste gráfico.

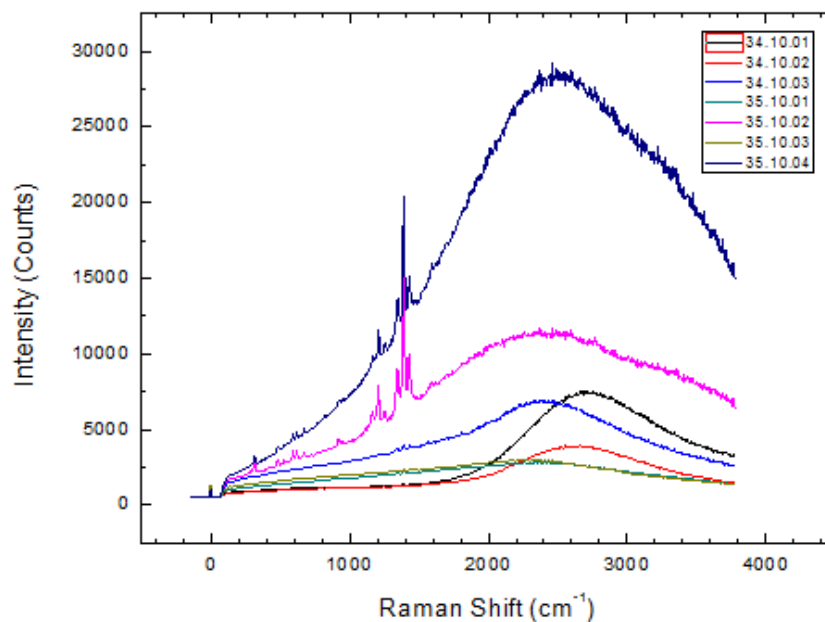


Gráfico 15. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.10.

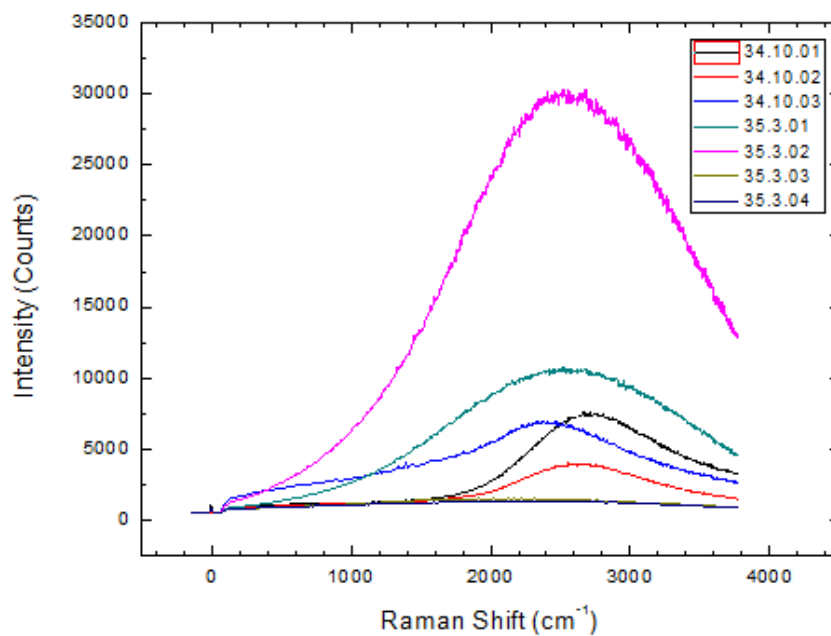


Gráfico 16. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.3.

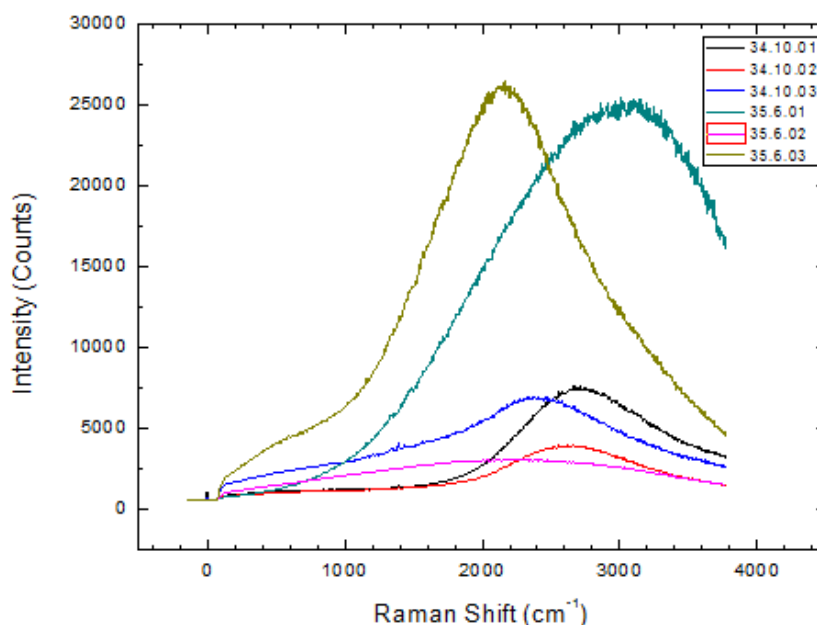


Gráfico 17. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.6.

No caso da amostra 35.13 (gráfico 18) os resultados são relativamente diferentes dos comentados até o momento, pois a forma da luminescência é bem assimétrica, com máximo em torno de 610 nm (laranja), mas apresenta bandas Raman em 1350 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , que ainda não foram vistas em nossa análise até o momento. Não pudemos identificar este pigmento em particular. Um dos espectros Raman mostra, porém, a assinatura característica de materiais carbonáceos, com os dois picos característicos D (1350 cm^{-1}) e G (1540 cm^{-1}), com um pouco de luminescência em superposição. Essa é uma indicação que leva a duas possibilidades: contaminação não-intencional com preto via pincel, ou uso de preto na mistura para se alcançar o marrom a partir de outros pigmento (preto, vermelho e amarelo; ou preto e laranja). Mas também pode ser o caso de uso de um pigmento marrom comercial; no momento não temos como inferir qual alternativa seria a mais correta.

Finalmente, no gráfico 19 observa-se a comparação da 34.10 com a 35.15, onde esta última apresenta forte luminescência no amarelo (581 nm, estrutura espectral mais estreita). Isto seria incompatível com a amostra 34.10

mas é compatível com a amostra 35.5 (vide gráfico 11). O uso do amarelo em composição com outros pigmentos é comum para a obtenção de tons claros de marrom, mas este amarelo não foi identificado (até o momento) no quadro 34. Provavelmente a análise dos outros pigmentos (inicialmente descartados conforme comentado no capítulo anterior) poderia revelar sua presença na outra obra também. Até o momento, porém, esse tipo de pigmento só foi encontrado no quadro 35.

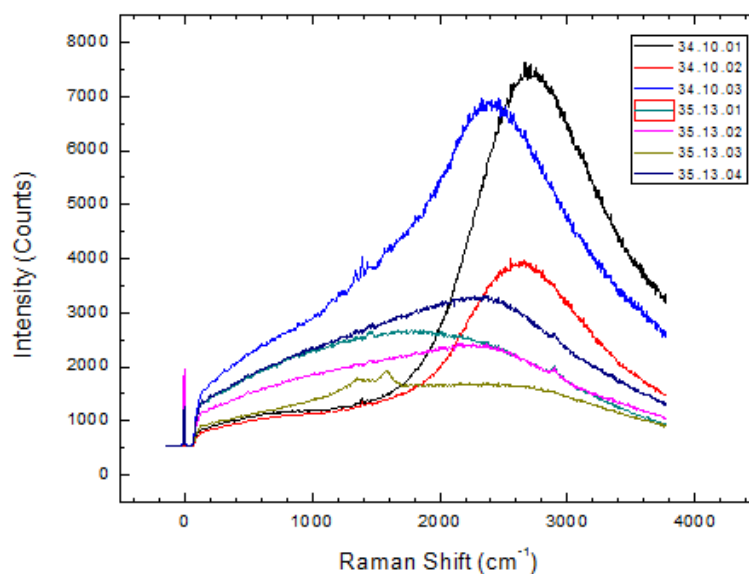


Gráfico 18. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.13.

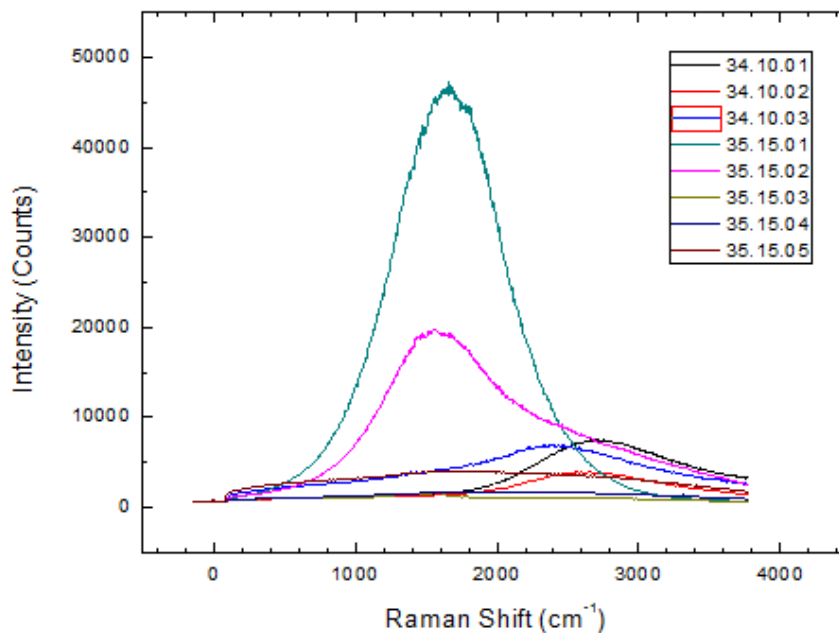


Gráfico 19. Espectro de comparação entre as amostras 34.10 e 35.15.

4.5 Verdes

Dois espectros da amostra 34.5 (gráfico 20) apresentam bandas em 683 cm^{-1} e 1394 cm^{-1} , compatíveis com a presença do pigmento violeta de diaxazina, sendo que a luminescência que a acompanha é similar ao que já foi descrito anteriormente. O espectro mais intenso desta amostra, porém, foi identificado em trabalho anterior como um pigmento verde utilizado pelo pintor Fernando Lucchesi [42], relativamente comum no mercado de tintas para artes plásticas. Já a amostra 35.8 apresenta apenas uma pequena luminescência que está relacionada a presença do pigmento amarelo/laranja.

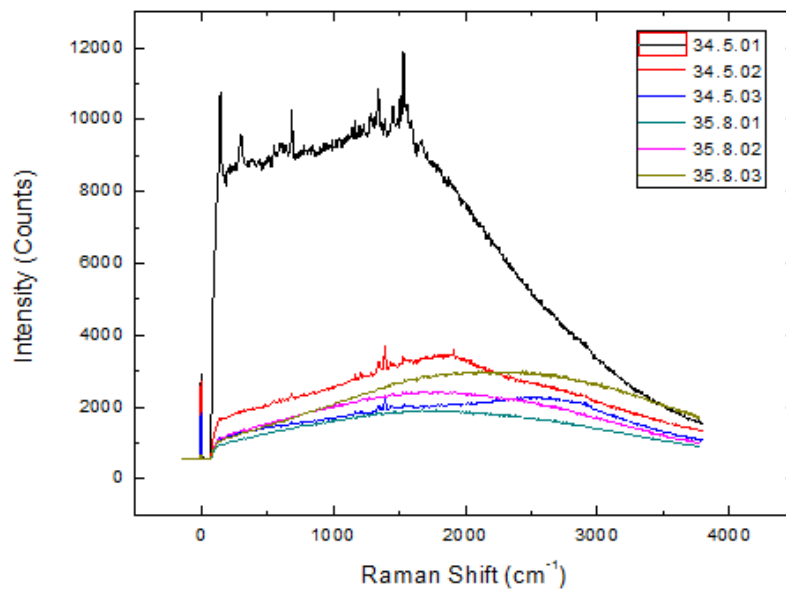


Gráfico 20. Espectro de comparação entre as amostras 34.5 e 35.8.

A amostra 35.7 (gráfico 21) apresenta uma luminescência semelhante à encontrada na análise realizada na amostra 35.8, não sendo diretamente semelhante ao pigmento 34.5.

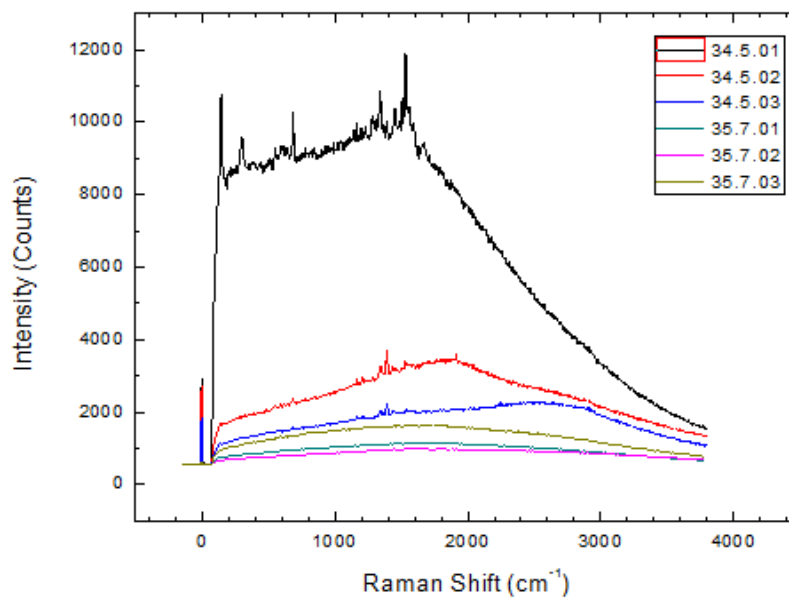


Gráfico 21. Espectro de comparação entre as amostras 34.5 e 35.7.

A amostra 34.6 (gráfico 22) apresenta picos em 431 cm^{-1} , 845 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} ; estes dois são característicos do pigmento preto carbonáceo, como discutido acima, e apresenta superposição de luminescência como nos outros dois espectros da mesma amostra. Isto seria compatível com uma mistura intencional ou acidental de um pigmento laranja/amarelado com preto, um pouco fora do que se identificou por verde de forma visual. A comparação com a 35.7 mostra que não há compatibilidade entre essas duas amostras.

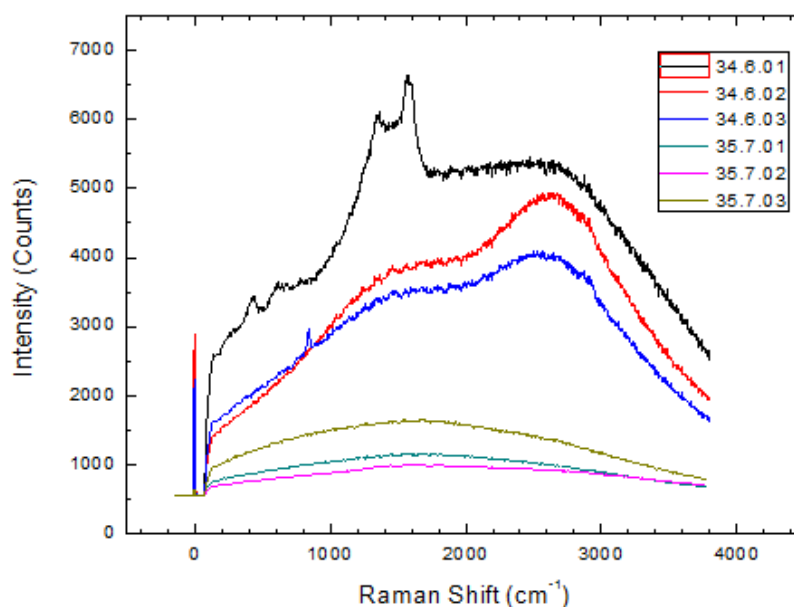


Gráfico 22. Espectro de comparação entre as amostras 34.6 e 35.7.

A amostra 34.6 (gráfico 23) apresenta apenas luminescência, cuja forma de linha não é diretamente compatível com a 35.8. Embora dois de seus espectros possuam um pico aparentemente único e largo, centrado em torno de 571 nm (amarelo), ele não é similar a uma das contribuições da luminescência da 34.6.

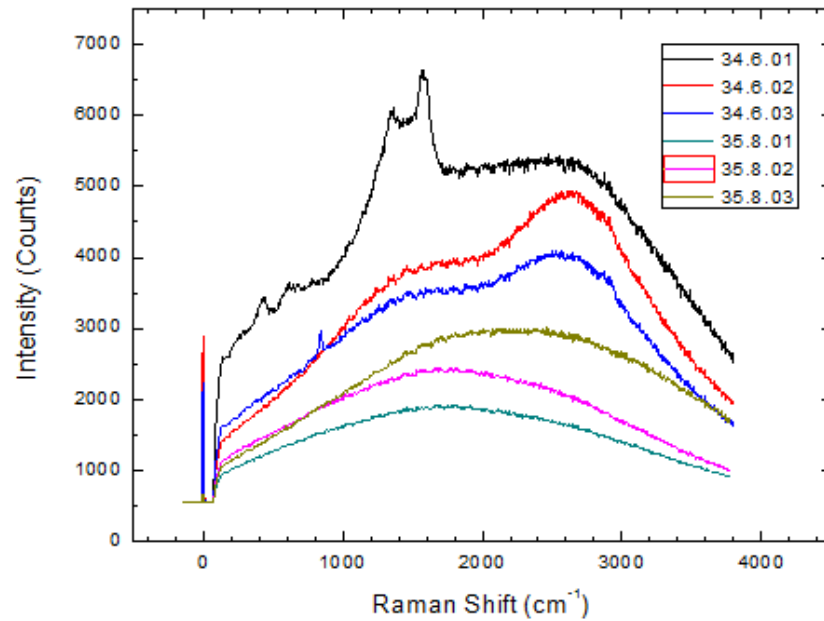


Gráfico 23. Espectro de comparação entre as amostras 34.6 e 35.8.

A amostra 35.17 (gráfico 24) possui uma semelhança vaga de sua luminescência com a amostra 34.6, e inclusive se nota a presença do pigmento preto em um de seus espectros. Porém, a nosso ver nenhum desses pigmentos apresentados até o momento poderiam ser responsáveis pela cor verde.

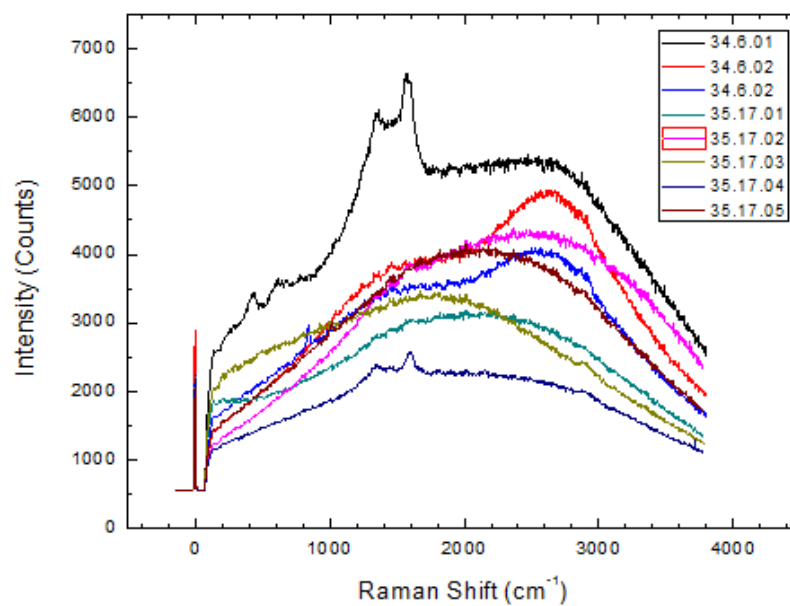


Gráfico 24. Espectro de comparação entre as amostras 34.6 e 35.17.

Em resumo, ao final da avaliação das cores que visualmente mais se assemelharam entre as duas obras, notamos que há consistência da presença de um pigmento pouco utilizado de azul (violeta diaxazina), quando o usual é empregar, em pintura, o azul ultramarino (encontrado em uma ocasião no estudo dos azuis). Os laranjas e os marrons indicam grande chance de compatibilidade entre os dois quadros terem sido pintados (supostamente pelo mesmo autor) em época similar, pois vários indicativos de pigmentos similares foram encontrados nessas cores. Isso seria consistente com a trajetória do pintor, das obras realizadas em período correlato [41]. Embora tenhamos identificado um pigmento verde comum [42] em uma das amostras, a análise dos pigmentos verdes não se mostrou de grande valia para as considerações de compatibilidade entre os quadros. Nota-se que a luminescência, devido ao laser de excitação disponível para realização dessas medidas, foi uma constante em todos os experimentos. Porém, embora descartada pelos pesquisadores da área de ciência forense (na sua grande maioria químicos, sem a formação em propriedades ópticas de materiais), acreditamos que o conhecimento do Laboratório de Propriedades Ópticas da UFPR pode ser de grande utilidade na comparação da emissão luminosa das amostras estudadas. Muitas delas são claramente compatíveis pelo seu espectro de luminescência, mesmo que esta própria luminescência mascare a contribuição Raman (uma assinatura molecular) dos pigmentos. Assim, na ausência de uma excitação no infravermelho, seria possível usar os presentes dados para tirar conclusões de maneira imparcial e científica com a soma das informações extraídas do espalhamento Raman e da luminescência.

Como comentado nos capítulos iniciais, a contribuição desta análise de propriedades ópticas será somada aos outros esforços em ciência forense realizados pelo Setor Técnico-Científico da Polícia Federal para a composição do laudo final a ser apresentado em corte. Mas a nossa contribuição será uma das principais, pelo peso científico que carrega.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho analisamos os quadros supostamente pintados por Sergio Telles, questionado 34 e questionado 35. As análises apresentaram semelhanças em relação ao pigmento violeta de diaxizina que estava presente em várias das amostras. Embora presente em vários dos espectros deste trabalho, foi mostrado que a luminescência foi um fator crucial para levantar compatibilidades entre os dois quadros questionados. Através dela, conseguimos encontrar outros componentes presentes nas pinturas, como no caso da presença de contribuições no amarelo, laranja, vermelho e verde nas amostras (pigmentos, solventes, outros componentes das tintas). A partir da análise realizada é possível afirmar que existem grandes semelhanças entre os quadros, só não apresentando 100% de compatibilidade porque o estudo mostrou-se insatisfatório no caso das amostras rotuladas de verdes. Acreditamos que o estudo das outras cores que não foram utilizadas neste trabalho poderiam ser suficientes para atingir uma situação de compatibilidade total entre as duas pinturas questionadas.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O próximo passo dessa linha de pesquisa será realizar a análise dos demais quadros relacionados ao pintor Sergio Telles, que também vêm sendo questionados acerca de sua autenticidade, de maneira a verificar se possuem ou não uma relação com estes quadros que foram analisados neste trabalho. Como houve uma certa quantidade de pigmentos que não puderam ser analisados devido a não possuírem uma cor próxima ou semelhante para comparação, planejamos realizar um banco de dados global de pigmentos, que possa auxiliar em trabalhos futuros. Inicialmente já estão sendo realizadas medidas com tintas dos pigmentos básicos em tintas a óleo, que geralmente são encontrados em obra de artes, e isto deve se estender para as tintas acrílicas e outras.

7. REFERÊNCIAS

- [1] KOUKOUVINOS, G. et al. **White light reflectance spectroscopy biosensing system for fast quantitative prostate specific antigen determination in forensic samples.** Forensic Science International. Elsevier.2017
- [2] MURO, C. K. et al. **Forensic body fluid identification and differentiation by Raman Spectroscopy.** Forensic Science International. Elsevier.2016.
- [3] SIKIRZHYTSKI, V.; SIKIRZHYTSKAYA, A.; LEDNEV, I. K. **Multidimensional Raman spectroscopy signature of swat and its potential application to forensic body fluid identification.** Forensic Science International. Elsevier.2012
- [4] VIRKLER, K.; LEDNEV, I. K. **Raman spectroscopic signature of semen and its potential application to forensic body fluid identification.** Forensic Science International. Elsevier. 2009.
- [5] FEINE, I.; GAFNY, R.; OINKAS, I. **Combination of prostate-specific antigen detection and micro- Raman spectroscopy for confirmatory semen detection.** Forensic Science International. Elsevier. 2017.
- [6] SIKIRZHYTSKAYA, A.; SIKIRZHYTSKI, V.; LEDNEV, I. K. **Raman Spectroscopic signature of vaginal fluid and its potential application in forensic body fluid identification.** Forensic Science International. Elsevier. 2012.
- [7] SIKIRZHYTSKI, V.; SIKIRZHYTSKAYA, A.; LEDNEV, I. K. **Advanced statistical analysis of Raman spectroscopic data for the identification of body fluid traces: Semen and blood mixtures.** Forensic Science International. Elsevier. 2012.
- [8] BOYD, S.; BERTINO, M. F.; SEASHOLS, S. J. **Raman Spectroscopy of blood samples for forensic applications.** Forensic Science International. Elsevier. 2011.
- [9] DOTY, K. C.; LEDNEV, I. K. **Differentiation of human blood from animal blood using Raman Spectroscopy: A survey of forensically relevant species.** Forensic Science International. Elsevier.2018.
- [10]MCLAUGHLIN, G.; DOTY, K. C.; LEDNEV, I. K. **Discrimination of human and animal blood traces via Raman Spectroscopy.** Forensic Science International. Elsevier.2014.
- [11] MCLAUGHLIN, G.; SIKIRZHYTSKI, V.; LEDNEV, I. K. **Circumventing substrate interference in the Raman spectroscopic identification of blood stains.** Forensic Science International. Elsevier.2013.

- [12] MORENO, V. M. et al. **Raman identification of drugs of abuse particles collected with colored and transparent tapes.** Forensic Science International. Elsevier. 2014.
- [13] BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. **Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected application for the characterization of drugs of abuse.** Forensic Science International. Elsevier. 2016.
- [14] RAZA, A.; SAHA. **Silver nanoparticles doped agarose disk: Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate for in situ analysis of ink dyes.** Forensic Science International. Elsevier. 2013.
- [15] LEPOT, L. et al. **Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases.** Forensic Science International. Elsevier. 2008.
- [16] THOMAS, J. et al. **Raman Spectroscopy and the forensic analysis of black/grey and blue cotton fibres Part 1. Investigation of the effects of varying laser wavelength.** Forensic Science International. Elsevier. 2005.
- [17] MASSONNET, et al. **Raman spectroscopy and microspectrophotometry of reactive dyes on cotton fibres: Analysis and detection limits.** Forensic Science International. Elsevier. 2012.
- [18] GARDNER, P. et al. **Analysis of lipsticks using Raman Spectroscopy.** Forensic Science International. Elsevier. 2013.
- [19] SALAHIOGLU, F.; WENT, M. J. **Differentiation of lipsticks by Raman Spectroscopy.** Forensic Science International. Elsevier. 2012.
- [20] BRAZ, A.; LÓPEZ, M. L.; RUIZ, C. G. **Raman Spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents.** Forensic Science International. Elsevier. 2013.
- [21] BRAZ, A.; LÓPEZ, M. L.; RUIZ, C. G. **Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks.** Forensic Science International. Elsevier. 2014.
- [22] KRÓL, M.; KAROLY, A.; KÓSCIELNIAK, P. **Raman Spectroscopy and capillary electrophoresis applied to forensic colour inkjet printer inks analysis.** Forensic Science International. Elsevier. 2014.
- [23] MUEHLETHALER, C.; MASSONET, G.; BUZZINI, P. **Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints.** Forensic Science International. Elsevier. 2014.
- [24] RAZA, A.; SAHA, B. **Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks.** Forensic Science International. Elsevier. 2013.
- [25] HEUDT, L. et al. **Raman Spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents.** Forensic Science International. Elsevier. 2012

- [26] PALUS, J. Z.; MICHALSKA, A.; BIRCZYNSKA, A. W. **Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistics purposes**. Forensic Science International. Elsevier. 2011.
- [27] FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G.M. **Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais**. MAE. 2002.
- [28] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K.S. **A new type of secondary radiation**. Nature. 1928.
- [29] RAMAN, C. V.; F.R.S. **A new radiation**. Indian. 1928.
- [20] RAMAN, C. V.; F.R.S.; JRUSGBAB, K. S. **A new class of spectra due to secondary radiation**. Indian J. Phys. 1928.
- [31]ALEXIOU, A. D.P. et al. Espectroscopia Vibracional. In: FARIA, D. L.A. **Química Forense sob olhares eletrônicos**. Ed. Millennium. 2^o edição.
- [32] AZEVEDO, H. M. C. **Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz**. Universidade Estadual de Maringá. 2016.
- [33] ALI, E. M. A.; EDWARDS, H. **Analytical Raman spectroscopy in a forensic art context: The non-destructive discrimination of genuine and fake lapis lazuli**. Forensic Science International. Elsevier. 2014.
- [34] SMITH, G. D. **Cow urine, Indian yellow, and art forgeries: An update**. Forensic Science International. Elsevier. 2017.
- [35]BERNADINO, N. D.; IZUMI, C. M. S.; FARIA, D. L. A. **Fake turquoises investigated by Raman microscopy**. Forensic Science International. Elsevier. 2016.
- [36] FARIA, D. L. A. et al. **ANÁLISE DE PINTURAS RUPESTRES DO ABRIGO DO JANELÃO (MINAS GERAIS) POR MICROSCOPIA RAMAN**. Química Nova. 2011.
- [37] FARIA, D. L. A.; PUFLIERI. T. **DIFERENCIANDO REPRODUÇÕES E PINTURAS VERDADEIRAS: UM INTERESSANTE ESTUDO DE CASO**. Química Nova. 2016.
- [38] FARIA, D. L. A.; PUFLIERI. T. **UM EXEMPLO DE APLICAÇÃO DA MICROSCOPIA RAMAN NA AUTENTICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE**. Química Nova. 2011.
- [39] EDWARD, H. G.M. et al. **Raman Spectroscopy study 3000- years old human skeletal remains from Sambaqui, Santa Catarina, Brazil**. Journal of Raman Spectroscopy. 2001.
- [40] MARTE, F. et al. **The Sibyls the church of San Pedro Telmo: a micro-Raman spectroscopic investigation**. Raman Spectroscopy. 2014.

[41] FERREIRA, G.; TELLES, S.;ERMAKOFF, G. **Sergio Telles Caminhos da cor.** 2009.

[42] FELICIANO, C. D. et al. **Utilização de espalhamento micro-Raman como avaliação de autenticidade de obras de arte: pinturas de Fernando Lucchesi.** Livro de Resumos da *Interforensics – International Conference of Forensic Science*, Brasília, Maio de 2017, p. 221.

APÊNDICE 1

TABELA 1- FASES PROVENIENTES DA OPERAÇÃO LAVA JATO 2014 - 2018

Fase	Ano
Lava Jato	2014
Bidone	2014
Dolce Vita	2014
Casa Blanca	2014
Bidone II	2014
Bidone III	2014
Juízo Final	2014
8º	2015
My Way	2015
Que País é esse?	2015
A Origem	2015
12º	2015
13º	2015
Erga Omnes	2015
Conexão Mônaco	2015
Radioatividade	2015
Pixuleco	2015
Pixuleco II	2015
Nessum Dorma	2015
Corrosão	2015
Passe Livre	2015
Triplo X	2016
Acarajé	2016
Aletheia	2016
Polimento	2016
Xepa	2016
Carbono 14	2016
Vitória de Pirro	2016
Repescagem	2016
Vício	2016
Abismo	2016
Caça- Fantasma	2016
Resta um	2016
Arquivo X	2016

Omertà	2016
Dragão	2016
Calicute	2016
Blackout	2017
Paralelo	2017
Asfixia	2017
Poço Seco	2017
Cobra	2017
Sem Fronteiras	2017
Abate	2017
Abate II	2017
46º	2017
Sothis	2017
Integração	2018
Buona Fortuna	2018
Sothis II	2018
Dejà Vu	2018

FONTE: Portal de notícias G1.

APÊNDICE 2

TABELA 2- POSSÍVEIS PIGMENTOS NAS AMOSTRAS COLHIDAS DO QUADRO QUESTIONADO 34 E AS POSSÍVEIS MISTURAS QUE POSSAM ESTAR ENVOLVIDAS.

Pigmento	Numeração da amostra	Possíveis misturas presentes
Azul	34.1	Pode ter a presença do pigmento marrom, pois visualmente ambos estão próximos.
	34.2	Pode haver a presença do pigmento branco, pois visualmente ambos estão próximos.
	34.3	Pode haver a presença do pigmento branco, pois visualmente ambos estão próximos.
	34.4	Visualmente não aparenta haver a presença de outro pigmento.
	34.10	Devido à localização, esta amostra pode ser tanto azul quanto marrom.
Branco	34.9	Pode haver a possibilidade da presença da cor verde envelhecida
Laranja	34.8	A amostra 34.11 pode apresentar a presença das cores marrom escuro ou branco.
	34.11	
Marrom	34.7	A amostra pode apresentar a presença das cores bege, branco ou amarelo.
	34.10	Devido à localização, esta amostra pode ser tanto azul quanto marrom.
Verde	34.5	Pode haver a presença do pigmento branco
	34.6	Pode haver a presença de um tom mais escuro de verde.

Fonte: Autor

APÊNDICE 3

TABELA 3- POSSÍVEIS PIGMENTOS NAS AMOSTRAS COLHIDAS DO QUADRO QUESTIONADO 35 E AS POSSÍVEIS MISTURAS QUE POSSAM ESTAR ENVOLVIDAS.

Pigmento	Numeração da amostra	Possíveis misturas presentes
Amarelo	35.4	Devido à sua localização, a amostra 35.4 pode ter a presença do pigmento bege.
	35.12	
Azul	35.1	Pode haver a presença do pigmento branco.
	35.2	Pode haver a presença do pigmento branco.
	35.10	Pode ter a presença do pigmento marrom ou branco.
Bege	35.16	Pode haver traços do pigmento branco.
Branco	35.9	Ambos podem ter a presença das cores marrom e bege.
	35.11	
Laranja	35.5	A amostra 35.5 pode também ser a cor marrom
	35.14	
Marrom	35.3	Devido conter a presença da cor branca, esta amostra poderá ser laranja.
	35.6	Pode haver a presença do pigmento branco ou ser a cor bege ou marrom em um tom mais claro
	35.13	Pode haver a presença do pigmento branco ou ser a cor bege ou marrom em um tom mais claro
	35.15	Devido a conter a presença da cor branca, esta amostra poderá ser laranja.
Verde	35.7	A amostra 35.8 pode apresentar a presença das cores amarelo e branco.
	35.8	
	35.17	

FONTE: AUTOR

APÊNDICE 4

TABELA 4- COMPARAÇÕES FEITAS ENTRE OS QUESTIONADOS 34 E 35

Cor	Numeração da amostra	Comparação em relação as amostras
Azul	34.1	As amostras presentes na tabela à direita foram comparadas com as amostras 35.1, 35.2 e 35.10
	34.2	
	34.3	
	34.4	
	34.10	
Branco	34.9	A amostra presente na tabela à direita foi comparada com as amostras 35.9 e 35.11
Laranja	34.8	As amostras presentes na tabela à direita foram comparadas com as amostras 35.5 e 35.14
	34.11	
Marrom	34.7	As amostras presentes na tabela à direita foram comparadas com as amostras 35.3, 35.6, 35.13 e 35.15
	34.10	
Verde	34.5	As amostras presentes na tabela à direita foram comparadas com as amostras 35.7, 35.8 e 35.17
	34.6	

FONTE: AUTOR