

AVALIAÇÃO FORENSE DE FIBRAS VIA MICRO ESPECTROSCOPIA (FTIR-ATR)

FORENSIC ASSESSMENT OF FIBERS VIA MICRO FTIR-ATR SPECTROSCOPY

¹Samara A. Testoni*

²Rafael S. Ortiz

³Kristiane de C. Mariotti

⁴Flávio A. de Oliveira Camargo

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – *campus* do Vale. E-mail: testoniamara@gmail.com

²Departamento de Polícia Federal – Setor Técnico-Científico. E-mail: ortiz.rs@gmail.com

³Departamento de Polícia Federal – Setor Técnico-Científico. E-mail: krismariotti@gmail.com

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul – *campus* do Vale. E-mail: fcamargo@ufrgs.br

*Autor de correspondência

Artigo submetido em 25/07/2023, aceito em 16/09/2023 e publicado em 01/11/2023.

Resumo: As avaliações forenses podem envolver a amostragem de fibras têxteis ao examinar cenas de crime. A necessidade de caracterizar e identificar essas fibras é de grande importância, pois elas podem fornecer informações abrangentes sobre um crime, ligando um suspeito a um local, com base em características como comprimento, diâmetro e, particularmente, a composição das fibras. A micro espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (micro FTIR-ATR) é considerada um método não-destrutivo, rápido e prático na identificação de fibras. Neste estudo realizamos uma avaliação forense de sessenta fibras têxteis recuperadas de vinte tecidos, todos com coloração branca, via análise de micro FTIR-ATR. A coleta das fibras foi feita com base no método de levantamento de fita, a fim de simular uma coleta em cena real de crime. Os dados foram plotados em uma análise bidimensional de componentes principais e em gráfico de radar para favorecer a comparação da composição dos materiais. Os resultados dos espectros de infravermelho revelaram que a técnica permite a discriminação de fibras têxteis de acordo com sua composição espectral (celulose, éster, poliéster ou mistura desses compostos) e algumas características, como número e largura de picos, posição do pico de acordo com o número de onda, índice de absorbância relacionado à nitidez do pico. Concluiu-se que a técnica foi útil e prática na avaliação forense das fibras, apresentando resultados rápidos e esclarecedores.

Palavras-chave: ciências forenses; cena de crime; microvestígios; espectroscopia; poliéster.

Abstract: Forensic assessments may involve sampling textile fibers when examining crime scenes. The need to characterize and identify these fibers is of great importance, as they can provide comprehensive information about a crime, linking a suspect to a location, based on characteristics such as length, diameter and, particularly, the composition of the fibers. Fourier transform infrared micro spectroscopy in attenuated total reflectance mode (micro FTIR-ATR) is considered a non-destructive, fast and practical method for fiber identification. In this study we performed a forensic evaluation of sixty textile fibers recovered from twenty fabrics, all with white color, via micro FTIR-ATR analysis. Fiber collection was based on the tape lifting method, in order to simulate a collection in a real crime scene. The data were plotted in a two-dimensional analysis of principal components and in a radar chart to favor the comparison of the composition of the materials. The results of the infrared spectra

revealed that the technique allows the discrimination of textile fibers according to their spectral composition (cellulose, ester, polyester or a mixture of these compounds) and some characteristics, such as number and width of peaks, position of the peak according to the wave number, absorbance index related to peak sharpness. It was concluded that the technique was useful and practical in the forensic evaluation of the fibers, presenting quick and enlightening results.

Keywords: forensic sciences; crime scene; trace evidence; spectroscopy; polyester.

1 INTRODUÇÃO

Microvestígios são materiais não visíveis a olho nu, ou pouco visíveis, que possuem tamanhos submilimétricos, submicroscópicos ou microscópicos, contribuindo para sua ubiquidade e latência em cenas de crimes. Em função das típicas dimensões minúsculas, são abundantes em cenas de crimes, e apresentam grande disseminação e permanência em diversas superfícies, mesmo após a remoção de vestígios macroscópicos (MATSUSHITA *et al.*, 2022).

Considerando o Princípio de Troca de Locard, sempre que duas pessoas se confrontam durante um assalto, é comum uma transferência cruzada de fibras das roupas da vítima para as fibras da roupa do agressor e vice-versa. Portanto, as fibras são consideradas vestígios e possuem características qualitativas distintas (atributos morfológicos como cor, opacidade, brilho, espessura, diâmetro, rugosidade) e quantitativas (teor de compostos químicos como poliéster, ligações de CO, porcentagem de absorvância e transmitância, dentre outras) (WENG e ZHANG, 2023; YAN *et al.*, 2023). Com frequência, outros tipos de vestígios também podem estar associados às fibras, e incluem cacos de vidro, cabelos, solos, tintas, esporos, etc (NACCI *et al.*, 2022; KIRKINEN *et al.*, 2023).

A micro espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em refletância total atenuada (micro FTIR-ATR) é uma técnica proeminente, que combina a espectroscopia na região do infravermelho com microscopia óptica. É uma análise reconhecidamente não-destrutiva e reprodutível, condições fundamentais para uso em contextos criminais. No Brasil, não existem pesquisas publicadas que envolvam fibras têxteis e análise por micro FTIR-ATR em contextos forenses, sendo necessário este

tipo de trabalho para demonstrar o potencial da técnica na avaliação destes materiais (CAO *et al.*, 2012; KISLER-RAO, 2015; COLETTI *et al.*, 2021).

Desta forma, o objetivo deste estudo foi explorar o uso de micro-FTIR-ATR para avaliação rápida de sessenta fibras têxteis recuperadas de vinte tecidos de coloração branca, a fim de proceder à sua discriminação sob uma abordagem forense.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Amplamente conhecidas como vestígios, as fibras são porções minúsculas de diversos materiais fabricados em grandes quantidades e distribuídos pelo mundo para compor subprodutos têxteis que utilizamos em nosso dia a dia, como o vestuário (GALAIS *et al.*, 2022; HE *et al.*, 2023). Os tecidos são confeccionados a partir de várias fibras formadas em fios diminutos e finos, os quais são utilizados para compor o tecido, e, dada a variada tipologia de tecidos, é comum encontrar uma grande variedade de fibras, produzidas a partir de inúmeras formas, com diversas cores e composições, tais como as fibras naturais e sintéticas) (JIANG *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2022).

Uma vez recuperadas da cena do crime e comparadas em laboratório, um conjunto de técnicas analíticas pode ajudar a identificar, caracterizar e avaliar a composição das fibras. No entanto, o valor de prova das fibras e de qualquer outro material encontrado na cena do crime depende das circunstâncias iniciais, particularmente do caso e dos fatores no momento da amostragem, pois essas etapas são fundamentais para investigar se a fibra compartilha uma origem comum ou não. Ainda que a definição da fonte comum não seja uma tarefa simples, uma vez que existem milhares de fibras feitas da mesma

forma, é fundamental excluir várias possibilidades de origem (ZHANG *et al.*, 2023).

Considerando que cada um dos tipos de fibras disponíveis no mercado apresenta composições químicas únicas, a microscopia de infravermelho pode auxiliar na identificação de fibras sintéticas, como a poliacrilonitrila (orlon); o tereftalato de polietileno (poliéster); a poliamida (náilon); e fibras celulósicas como o rayon (BIANCHI *et al.*, 2016; YOUSEF *et al.*, 2020). Apesar da ocorrência de amplas classes de fibras, podem ser identificadas peculiaridades em seu perfil químico devido a variações em compostos específicos. A exemplo, é possível identificar tipos de fibras acrílicas com diferentes misturas de copolímeros por espectroscopia de infravermelho.

Ao decidir os métodos analíticos a serem usados, é fundamental considerar a natureza destrutiva, bem como o poder discriminatório de cada técnica. As técnicas espectroscópicas têm-se mostrado promissoras para a avaliação de fibras, sendo particularmente importantes no rastreamento de diferentes amostras, incluindo materiais têxteis. Para simplificar a análise de fibras individuais e tornar o método praticável para uso rotineiro em laboratórios forenses, recomenda-se acoplar o microscópio IR com espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A microespectroscopia é uma combinação de espectrômetros com sistema de microscopia ótica que permite a visualização e a investigação química de uma porção menor da amostra, baseada na análise espectroscópica em escala microscópica. Ao considerar regiões específicas, a técnica favorece substancialmente a identificação de vestígios de evidências nas amostras e, portanto, adquire grande relevância em casos forenses. Operacionalmente, a

microscopia no infravermelho requer uma fonte de radiação modulada na região do infravermelho médio do espectro, que será absorvida em frequências específicas relacionadas às energias vibracionais de ligação dos grupos funcionais presentes na amostra. A radiação passa por uma região altamente específica da amostra pelo uso de aberturas distintas.

Subsequentemente, a radiação infravermelha interage com a amostra permitindo a identificação e caracterização das ligações e das substâncias ou misturas presentes. Uma das principais vantagens do microscópio infravermelho é que o material pode ser analisado em alta ampliação com luz visível, e a platina pode ser movida ao longo de eixos distintos, permitindo que o material seja conduzido para o campo de visão e em foco nítido antes da análise, apresentando, portanto, sensibilidade analítica satisfatória (Figura 1) (COLETTI *et al.*, 2021; IANNACCONE *et al.*, 2022; KIRKINEN *et al.*, 2023).

Neste sentido, tem sido amplamente aplicada na investigação criminal, principalmente em estudos com documentoscopia, resíduos de drogas e explosivos em impressões digitais, medicamentos falsificados, dentre outros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O delineamento experimental baseou-se na amostragem de 3 (três) fibras, recuperadas por levantamento com fita adesiva, em diferentes partes de vinte tecidos de coloração branca (3 amostras para cada um dos 20 tecidos = 60 amostras) (Tabela 1, Figura 2).

Conforme informações fornecidas pelos fabricantes, disponíveis nas etiquetas de cada tecido, das vinte amostras descritas na Tabela 1 sete são compostas por 100% algodão (F-1, F-2, F-6, F-9, F-10, F-14 e F-20); oito apresentam mistura de algodão e

poliéster (F-3, F-4, F-5, F-11, F-15, F-16, F-17 e F-18); três são compostas por mistura de algodão e éster (F-7, F-8 e F-

12); e duas são compostas por 100% poliéster (F-13 e F-19).

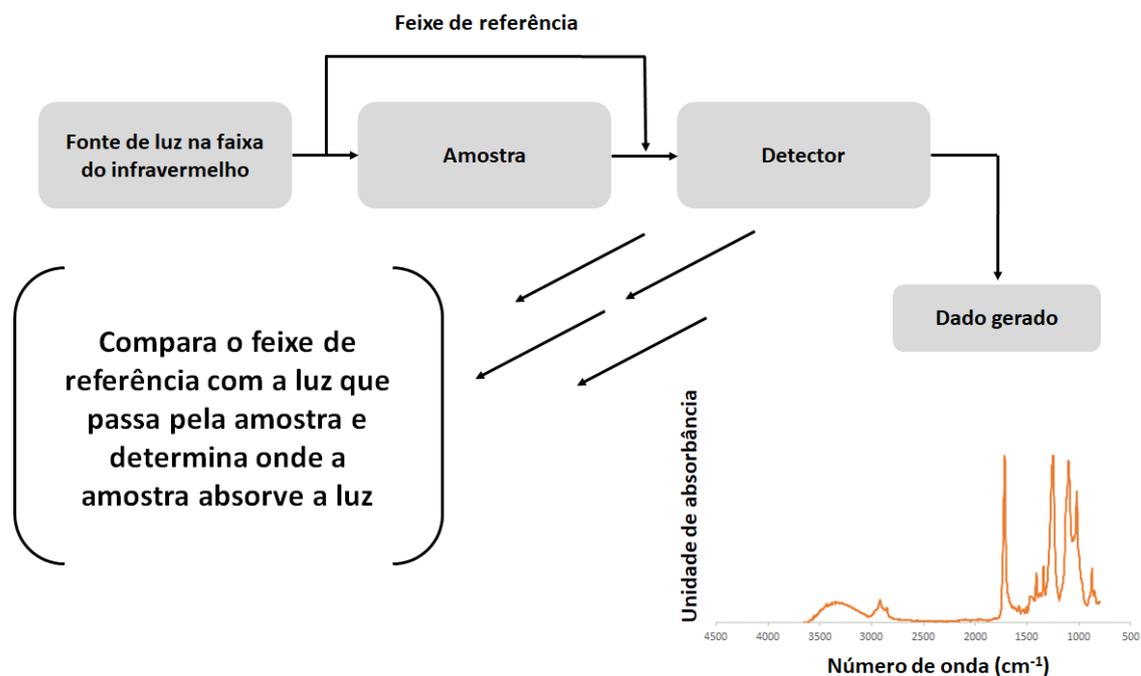


Figura 1: Ilustração esquemática do funcionamento da técnica de FTIR.

Os espectros de infravermelho foram adquiridos com uso do Microscópio FT-IR LUMOS (*Bruker Optics*, Alemanha) acoplado ao software OPUS, operando em modo de refletância total atenuada, equipado com um micro ATR de cristal de germânio, plataforma de amostras

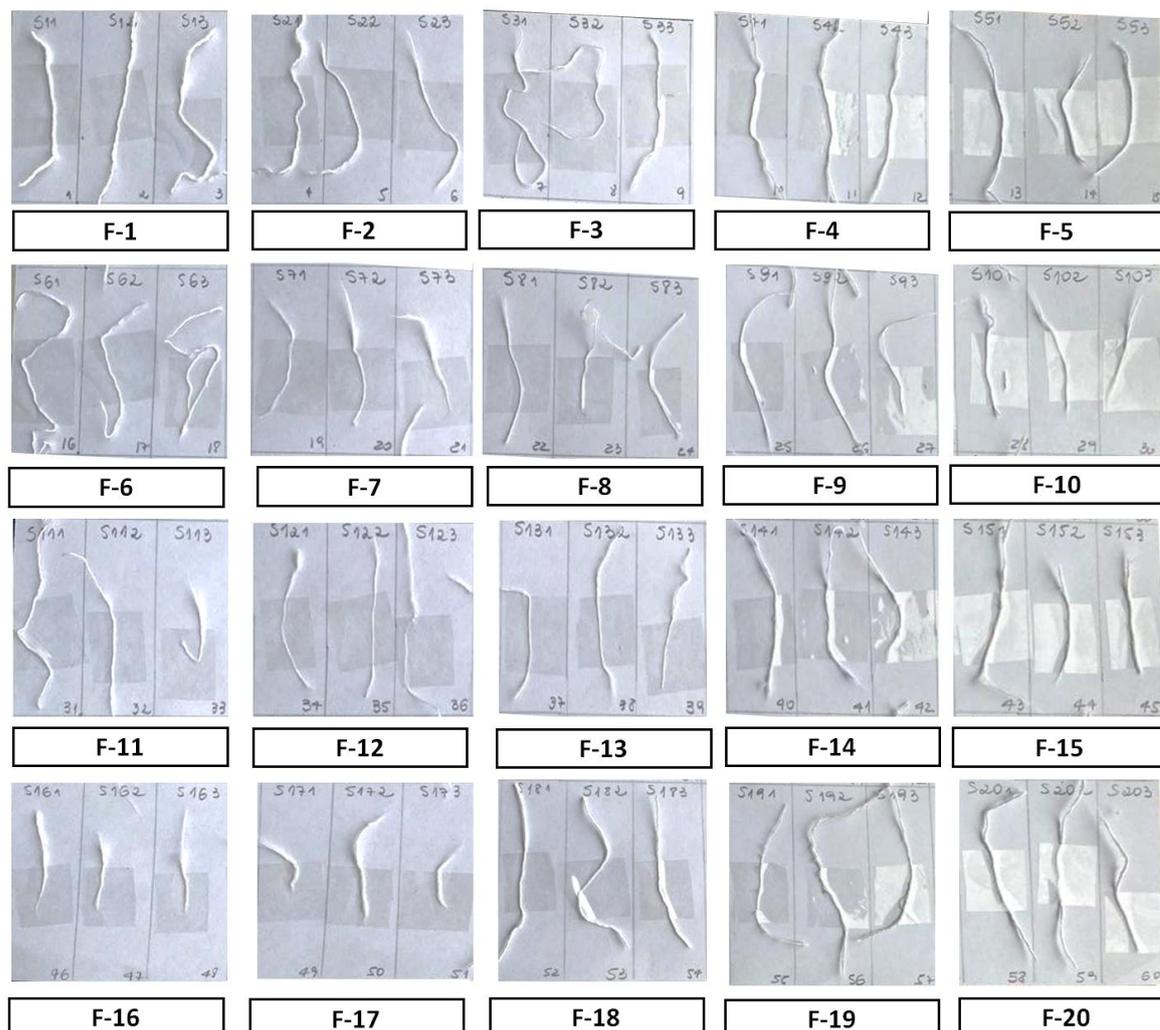
motorizada, detector de mercúrio cádmio telúrio (MCT) resfriado por nitrogênio e fonte global de carbeto de silício. O modo ATR foi escolhido por se tratar de uma técnica não destrutiva e por não requerer qualquer preparação de amostra, mesmo com fibras espessas.

Tabela 1: Descrição e composição dos tecidos de acordo com o fabricante.

| Fibra | Amostra | Coloração | Tipo de tecido | Composição de fábrica |
|-------|---------|-----------|-----------------|----------------------------|
| F-1 | 1 | Branca | Toalha de rosto | 100% algodão |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| F-2 | 4 | Branca | Toalha de banho | 100% algodão |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| F-3 | 7 | Branca | Lençol | 50% algodão, 50% poliéster |
| | 8 | | | |
| | 9 | | | |
| F-4 | 10 | Branca | Pano de limpeza | 95% algodão, 5% poliéster |
| | 11 | | | |
| | 12 | | | |
| F-5 | 13 | Branca | Pano de limpeza | 95% algodão, 5% poliéster |
| | 14 | | | |
| | 15 | | | |
| F-6 | 16 | | | |

| | | | | |
|-------------|----|--------|-----------------------|----------------------------|
| | 17 | Branca | Toalha de rosto | 100% algodão |
| | 18 | | | |
| F-7 | 19 | Branca | Pano de limpeza | 100% poliéster |
| | 20 | | | |
| | 21 | | | |
| F-8 | 22 | Branca | Calça | 100% poliéster |
| | 23 | | | |
| | 24 | | | |
| F-9 | 25 | Branca | Calça | 100% algodão |
| | 26 | | | |
| | 27 | | | |
| F-10 | 28 | Branca | Shorts | 100% algodão |
| | 29 | | | |
| | 30 | | | |
| F-11 | 31 | Branca | Pano de limpeza | 95% algodão, 5% poliéster |
| | 32 | | | |
| | 33 | | | |
| F-12 | 34 | Branca | Calça | 100% poliéster |
| | 35 | | | |
| | 36 | | | |
| F-13 | 37 | Branca | Jaleco de laboratório | 90% algodão, 10% poliamida |
| | 38 | | | |
| | 39 | | | |
| F-14 | 40 | Branca | Lençol | 100% algodão |
| | 41 | | | |
| | 42 | | | |
| F-15 | 43 | Branca | Fronha | 50% algodão, 50% poliéster |
| | 44 | | | |
| | 45 | | | |
| F-16 | 46 | Branca | Fronha | 88% algodão, 12% linho |
| | 47 | | | |
| | 48 | | | |
| F-17 | 49 | Branca | Guardanapo de pano | 95% algodão, 5% poliéster |
| | 50 | | | |
| | 51 | | | |
| F-18 | 52 | Branca | Guardanapo de pano | 95% algodão, 5% poliéster |
| | 53 | | | |
| | 54 | | | |
| F-19 | 55 | Branca | Camisa | 90% algodão, 10% poliamida |
| | 56 | | | |
| | 57 | | | |
| F-20 | 58 | Branca | Camisa | 100% algodão |
| | 59 | | | |
| | 60 | | | |

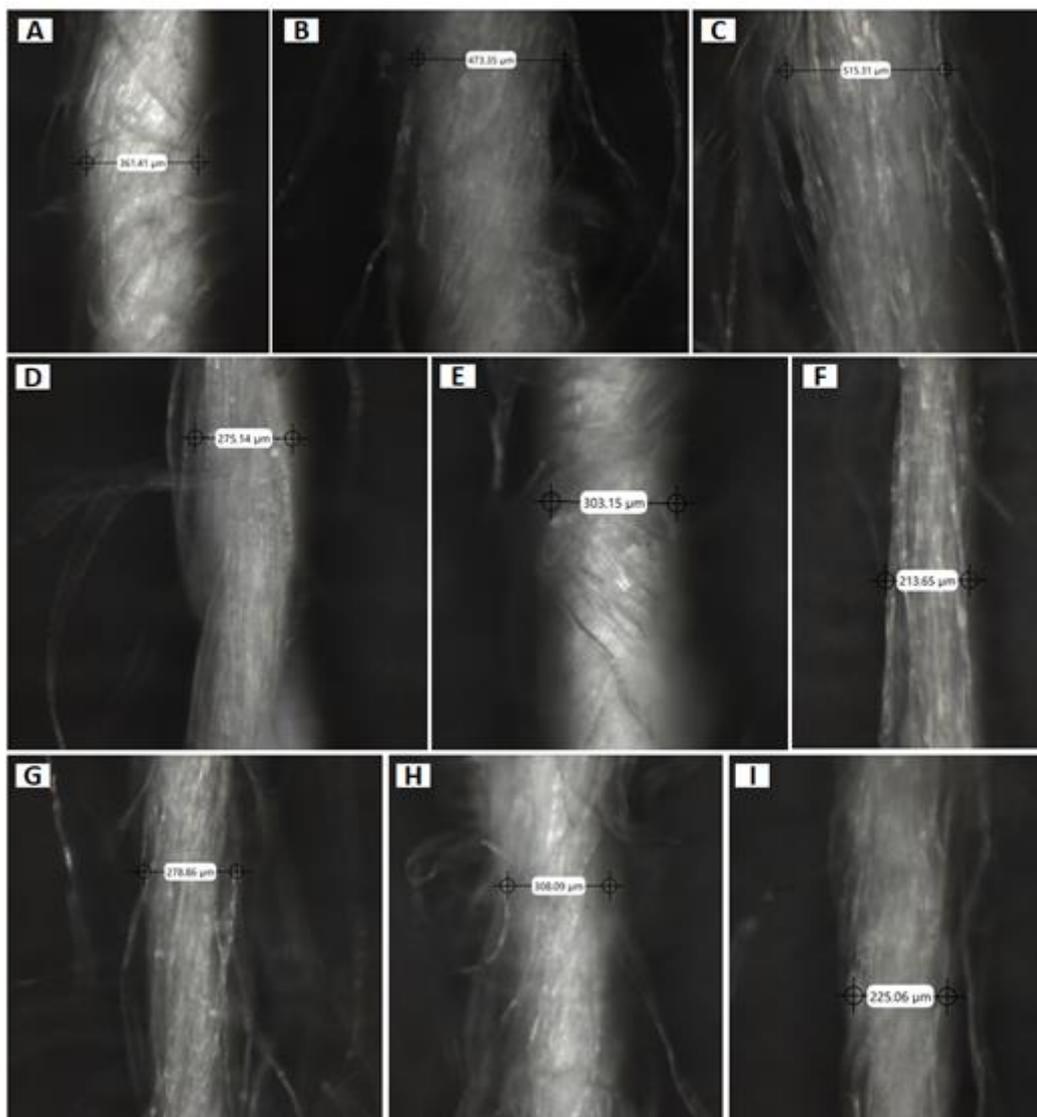
Figura 2: Imagens das fibras têxteis (F-1 a F-20) coletadas em triplicata nos tecidos. A descrição das fibras consta na Tabela 1.



Uma inspeção visual foi realizada para cada amostra e uma imagem microscópica da fibra foi coletada com 10% de brilho (Figura 3). A partir desta imagem foi registrada uma região de interesse para análise com base em uma matriz de 3x3 pontos de coleta. Utilizando a plataforma de amostragem motorizada do equipamento, cada posição pré-definida do espectro infravermelho foi medida e

registrada, e então associada à sua informação espacial, até que todos os 9 pontos da matriz fossem analisados. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras, na faixa de 4500 a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e abertura de 100x100 μm . Antes de adquirir os espectros das sessenta amostras de fibras, o acessório ATR foi posicionado no ar e o espectro de fundo foi adquirido.

Figura 3: Imagens das fibras têxteis obtidas por micro FTIR-ATR: F-3 (A); F-5 (B); F-7 (C); F-8 (D); F-9 (E); F-12 (F); F-13 (G); F-14 (H); F-19 (I), com seus respectivos diâmetros (μm).



Procedendo-se ao tratamento estatístico dos resultados, todos os dados dos espectros foram compilados em uma única tabela. Uma média dos dados de absorvância e número de onda foi tomada para as três amostras de cada fibra. Essas médias foram usadas para gerar os espectros e para as análises multivariadas.

A análise bidimensional de componentes principais (PCA) foi realizada para verificar o agrupamento das amostras de acordo com suas características de similaridade e discriminação, e também para comparar esses agrupamentos com os

espectros obtidos pela análise de micro FTIR-ATR. Adicionalmente, foi realizado um gráfico de radar, considerado um método de exibição de dados multivariados em formato bidimensional, de três ou mais variáveis quantitativas representadas em eixos partindo de um mesmo ponto. A posição relativa e o ângulo podem ser aplicados para classificar as variáveis (eixos) que apresentam correlações distintas e outras medidas comparativas. As análises estatísticas (PCA e gráfico de radar) foram realizadas nos softwares *Statistica* e *Paleontological Statistics* (PAST), respectivamente (HAMMER *et al.*, 2001; STATSOFT, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cada característica do espectro pode revelar variabilidade entre amostras, e o espectro de absorção no infravermelho de compostos moleculares contém picos que podem ser associados a grupos funcionais. Estes picos ou reflexões permitem distinguir amostras de acordo com seu conjunto espectral, sendo fundamental na análise forense. Como primeiro passo, foi realizada uma análise visual dos nove espectros (matriz 3x3) obtidos para cada amostra, a fim de verificar perfis semelhantes e compostos de fibras comuns. Posteriormente, uma busca simples (componentes individuais) e análises de misturas (dois ou mais componentes) foram realizadas com base no conjunto de compostos presentes na biblioteca do software do equipamento.

Os espectros médios de cada fibra mostraram diferenças entre as bandas observadas e a composição identificada via micro FTIR-ATR. Para proceder à média dos espectros, dados referentes ao índice de absorbância e número de onda (entre 4500 e 500 cm^{-1}) das sessenta amostras coletadas foram compilados em uma tabela única (disponível em Material Suplementar S1). Posteriormente, os dados médios das três fibras para cada tecido foram compilados em uma nova planilha, sendo que a discussão e apresentação dos espectros referem-se às vinte médias obtidas (Material Suplementar S2). As principais diferenças dos espectros se concentraram em características como índice de absorbância (variando de 0,1 a 0,6 u.a.), largura do pico (picos largos podem ser associados a compostos típicos de estrutura celulósica, por exemplo). Adicionalmente, a posição dos picos de acordo com o número de onda também permitiu identificar os compostos de cada amostra, possibilitando discriminá-los entre amostras. Três tipos de composição química majoritária foram identificados

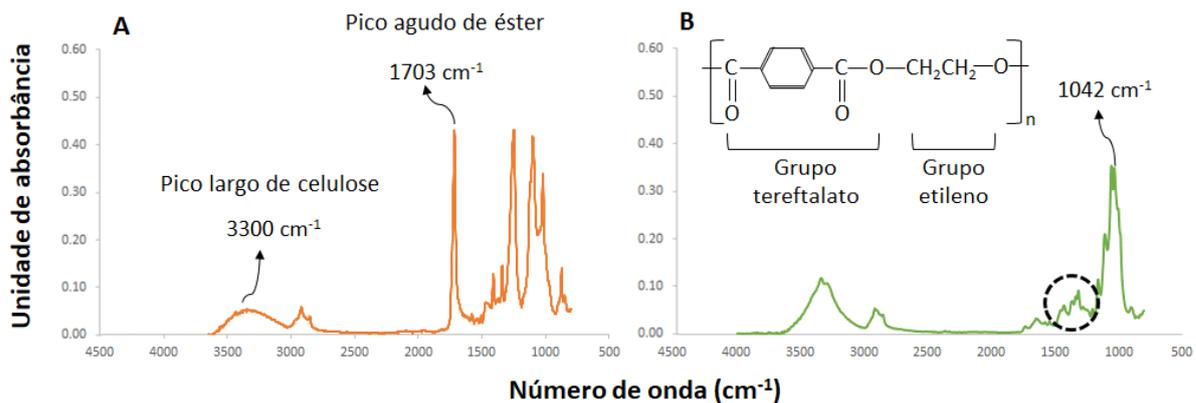
pelo micro FTIR-ATR: i) um total de sete dos vinte tecidos iniciais foram identificados apenas como do tipo fibra de celulose (FC; ii) onze tecidos revelaram-se como uma mistura de fibras de celulose e de poliéster, éster ou linho; iii) apenas duas amostras de tecido foram identificadas como 100% de poliéster aromático (PET).

A Figura 4 (A, B) mostra exemplos de espectros de amostras típicas de estruturas de éster, PET e celulose. A quantidade de estruturas de celulose nas fibras é demonstrada pelos picos largos localizados em 3300 cm^{-1} (Figura 4A). As características espectrais observadas para a estrutura da celulose foram semelhantes em todas as fibras de tecido analisadas, apresentando características típicas de fibras de algodão e misturas desta composição. O pico mais cristalino presente na Figura 4A (em torno de 1703 cm^{-1}) é indicativo de éster e a configuração geral dos picos próximos revela que o tipo de fibra presente é a acrilamida. A Figura 4B apresenta um espectro contrastante da amostra 19, no qual o pico mais relevante em intensidade e unicidade está em torno de 1042 cm^{-1} , posição típica de grupos funcionais de poliésteres aromáticos como o PET (polietileno tereftalato). Segundo Jiang *et al.* (2021), as fibras sintéticas como o poliéster e especialmente o PET são compostos fundamentais na indústria têxtil, sendo a mais empregada de todas as fibras sintéticas, devido a elevada resistência à abrasão, isolamento térmico, elasticidade e propriedades hidrofóbicas. Diferentemente da amostra 7 (Figura 4A), o pico típico dos compostos de éster, em torno de 1700 cm^{-1} está ausente. Do mesmo modo, bandas de ocorrência típica na região espectral entre 2800 e 3000 cm^{-1} estão ausentes nos espectros de polietileno. Como pode ser visto na Figura 4B, a elipse tracejada mostra que a banda de absorção em 1375 cm^{-1} é ligeiramente mais intensa que a de 1470 cm^{-1} , sendo este comportamento um dos critérios para diferenciar as fibras de

polietileno e polipropileno. Yogi *et al.* (2018) estudaram a dependência entre as características microscópicas de formas transversais e o tipo de polímero analisado

pela mesma técnica, e também encontraram fibras de polipropileno, bem como cloreto de polivinila e fibras modacrílicas.

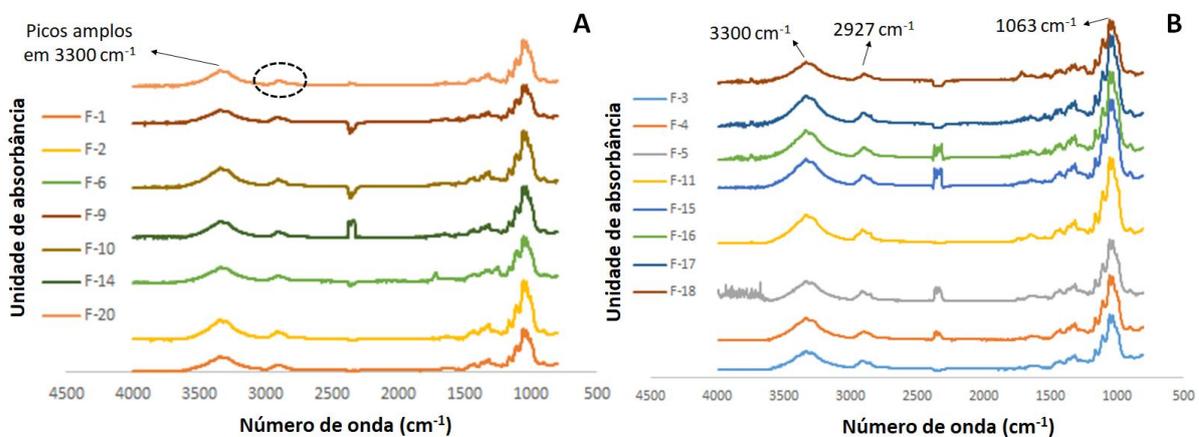
Figura 4: Micro espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (micro FTIR-ATR) de F-7 (A) e F-19 (B).



A Figura 5A e 5B mostram os espectros sobrepostos que compartilham semelhanças entre si: a figura 5A mostra os espectros dos tecidos F-1, F-2, F-6, F-9, F-10, F-14 e F-20, que apresentam apenas algodão em sua composição, de acordo

com o fabricante (Tabela 1). Segundo trabalhos já publicados, a presença de picos largos e de baixa absorbância em torno de 3300 cm^{-1} é típica da estrutura da celulose (ELSEIFY *et al.*, 2020; SUBASH e MUTHIAH, 2021).

Figura 5: Espectros sobrepostos de FTIR de fibra de celulose pura - A (F-1, F-2, F-6, F-9, F-10, F-14, F-20) e mistura de celulose e poliéster aromático - B (F-3, F-4, F-5, F-11, F-15, F-16, F-17, F-18).



A Figura 5B mostra amostras de tecido que contêm algodão e poliéster aromático em sua composição, conforme indicada pelo fabricante (tecidos F-3, F-4,

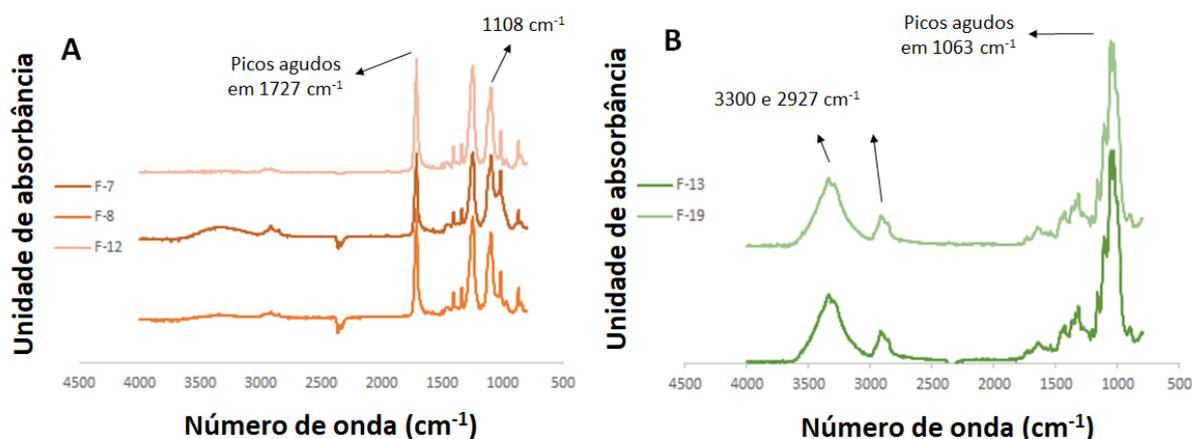
F-5, F-11, F-15, F-16, F-17, F-18). Essa composição pode ser confirmada pelas diferenças encontradas nos espectros sobrepostos em relação aos mostrados na

figura 5A. Os picos em 3300 cm^{-1} associados a 2927 cm^{-1} são classificados como espectros mal resolvidos devido à mistura de celulose e poliéster aromático. Além disso, no intervalo entre 1500 e 1000 cm^{-1} , observa-se um grande número de pequenos picos em relação à figura 5A. Estas características podem estar associadas à composição da celulose em mistura com poliésteres aromáticos, conforme indicado na literatura (KISLER-RAO, 2015; BIANCHI *et al.*, 2016; MATSUSHITA *et al.*, 2022; ZAPATA *et al.*, 2022)

Também foi verificada a formação de picos ligeiramente mais acentuados em torno de 1063 cm^{-1} em relação aos picos de estrutura de celulose pura (Figura 5A). As distinções observadas quanto aos espectros, tanto para os tecidos em 4A

quanto em 4B, podem ser confirmadas pela composição indicada pelos fabricantes (Tabela 1). Isso demonstra o potencial da técnica de micro FTIR-ATR como uma análise rápida e eficaz deste tipo de vestígio forense. De forma complementar, o espectro de F-16 foi atribuído à composição de linho misturado ao algodão. O linho produziu um pico de absorção em 1372 cm^{-1} que pode ser atribuído a deformações simétricas de lignina, comuns neste tipo de fibra. Cao *et al.* (2012) usaram FTIR para investigar os efeitos de três métodos de tratamento em propriedades físicas e químicas de fibras de linho, obtendo resultados satisfatórios em sua classificação. Li *et al.* (2023) também encontraram bandas de linho em torno de 1370 cm^{-1} .

Figura 6: Espectros sobrepostos de fibras de poliéster puro - A (F-7, F-8, F-12, laranja) e de poliamida-celulose - B (F-13 e F-19, verde).



Os espectros sobrepostos nas figuras 6A e 6B foram apresentados separadamente por mostrarem características diferenciadas em relação aos demais tecidos. A Figura 6A mostra um pico mal resolvido em torno de 3300 cm^{-1} e também picos agudos com grande índice de absorvância em torno de 1727 e 1108 cm^{-1} . Na figura 6ª estão os tecidos contendo celulose misturados com poliéster, sendo estas faixas típicas de poliéster puro, que estão de acordo com os compostos indicados pelo fabricante (F-7,

F-8 e F-12, Tabela 1). Apenas para esses três tecidos, ocorreram espectros com nitidez e maior índice de absorvância em torno de 1727 cm^{-1} , conforme mencionado anteriormente.

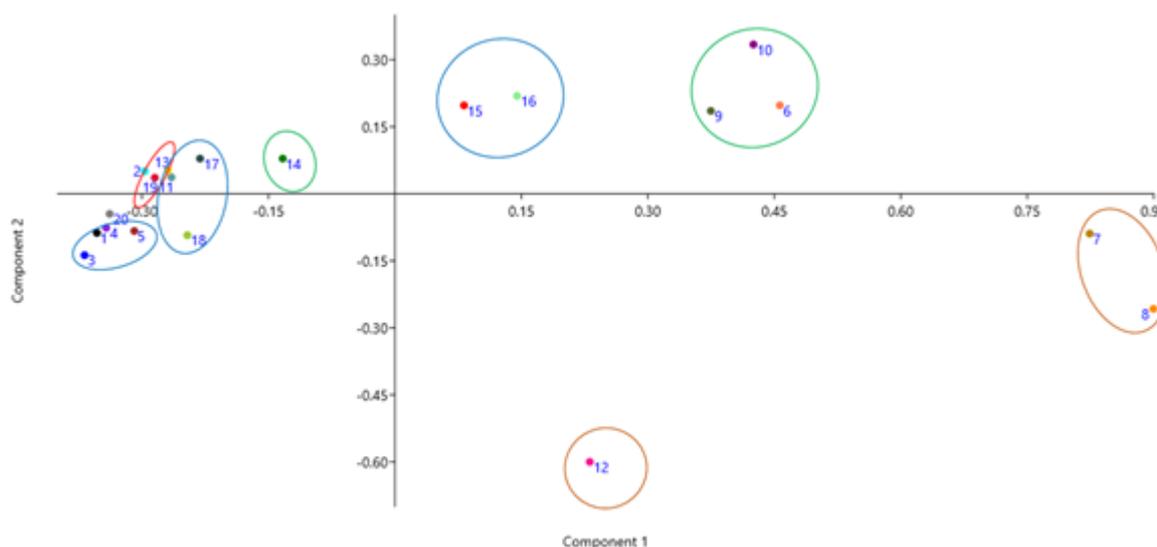
A Figura 6B mostra dois tecidos (F-13 e F-19) com bandas bem resolvidas em torno de 3300 e 2927 cm^{-1} . Esses picos são característicos de espectros de poliamida e também estão de acordo com a etiqueta do fabricante (Tabela 1). As principais diferenças entre o poliéster (Figura 6A) e a

mistura de celulose e poliamida (Figura 6B) consistem na simetria e na nitidez dos picos. Como pode ser visto na figura 6A, os tecidos com poliéster puro apresentaram um pico acentuado em torno de 1063 cm^{-1} , predominando sobre os picos próximos, localizados entre 1500 e 1000 cm^{-1} . Essas características também foram observadas em outros trabalhos (KISLER-RAO, 2015; BIANCHI *et al.*, 2016; YOUSEF *et al.*, 2020; ZAPATA *et al.*, 2022)

A análise bidimensional do PCA mostrou agrupamentos consistentes com as semelhanças entre os espectros sobrepostos mencionados nas figuras 5 e 6. Na figura 6A, os espectros dos tecidos F-7, F-8 e F-12 mostraram características semelhantes e no PCA eles estão dispersos no mesmo quadrante, próximos uns dos outros

(elipses marrons, Figura 7). Essa dispersão corrobora as características compartilhadas dessas amostras, principalmente relacionadas à presença de poliéster puro, conforme mencionado anteriormente. Da mesma forma, outros clusters também foram obtidos, evidenciando intra e inter similaridade entre os tecidos. As elipses verdes também destacam amostras com composição homogênea entre si (Figura 7), como as amostras que contêm fibra celulósica como componente principal (F-6, F-9, F-10 e F-14) e aquelas que são uma mistura de celulose com fibras de poliéster aromáticas (F-3, F-4, F-5, F-11, F-15, F-16, F-17 e F-18). Da mesma forma, amostras feitas de poliamida e celulose (F-13 e F-19, elipse vermelha) foram dispostas próximas umas das outras.

Figura 7: Análise bidimensional de PCA para os tecidos analisados. As elipses em marrom, verde, azul e vermelho representam agrupamentos de acordo com sua composição espectral.



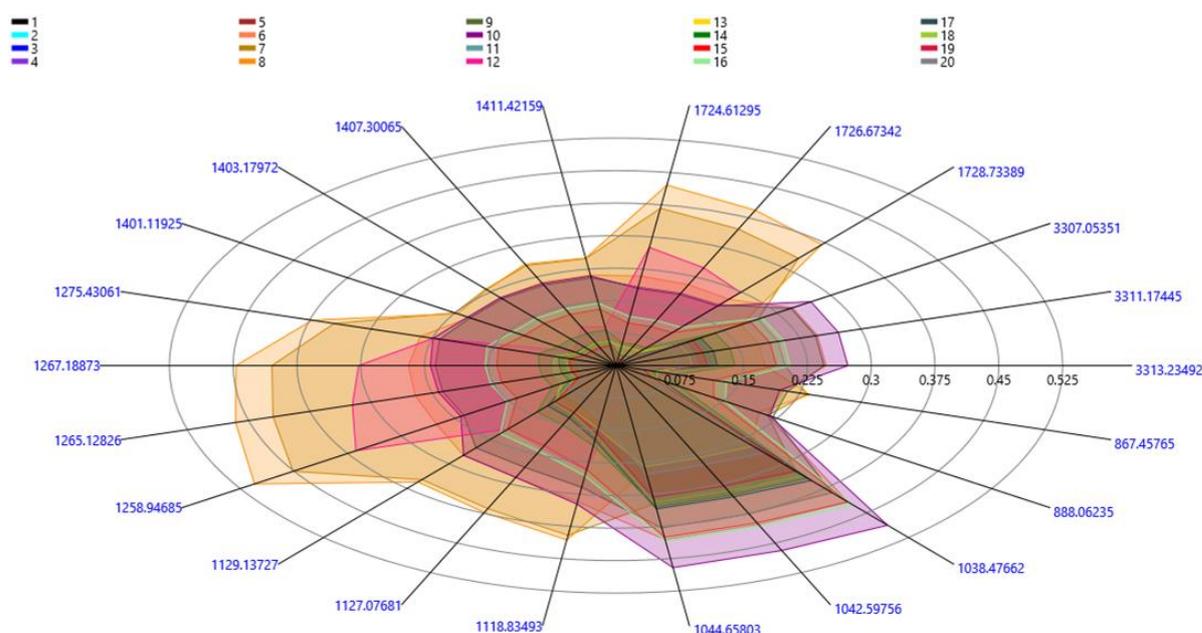
O gráfico de radar (Figura 8) mostra o comportamento dos vinte tecidos analisados, em que cores diferentes representam cada um dos tecidos. Os números em azul são os intervalos de números de onda (entre 4500 e 500 cm^{-1}) e os números em preto representam os índices de absorvância alcançados (0,0 a 0,6 u.a.). Este gráfico consiste em uma

seqüência de raios inter-relacionados onde cada raio representa uma das variáveis obtidas. Uma linha é desenhada conectando os valores de dados para cada raio, destacando dados discrepantes (*outliers*) e pontos em comum de forma semelhante à análise de PCA. Dessa forma, percebe-se que as amostras F-7, F-8 e F-12 são *outliers*, pois estão mais distantes do

centro e diferem claramente das demais, conforme observado previamente na análise de PCA (Figura 7) e na diferenciação dos espectros apresentados nas Figuras 5 e 6. Por outro lado, as

amostras que compartilham variáveis semelhantes concentraram-se mais próximas do centro do gráfico de radar, evidenciando suas similaridades.

Figura 8: Gráfico de radar para os tecidos analisados. As cores representam cada tecido, os números em azul são os números de onda (cm^{-1}) e os números em preto são os índices de absorbância, respectivamente obtidos via micro-FTIR-ATR.



5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a análise via micro FTIR-ATR apresenta potencial para discriminação de fibras têxteis de acordo com sua composição espectral (celulose, éster, poliéster, linho ou mistura desses compostos). A partir da identificação de detalhes dos espectros como índice de absorbância, nitidez e largura dos picos, posição das bandas no intervalo do número de onda e números de pico, foi possível diferenciar os tecidos de forma rápida e não destrutiva, permitindo a recuperação do material para análises adicionais. Portanto, o micro FTIR-ATR foi considerado útil para avaliação forense de fibras, revelando resultados rápidos e esclarecedores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão das bolsas de estudo e de pesquisa.

REFERÊNCIAS

BIANCHI, F.; RIBONI, N.; TROLLA, V.; et al. Differentiation of aged fibers by Raman spectroscopy and multivariate data analysis. *Talanta*, v. 154, p. 467–473, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.013>. Acesso em 20 jul 2023.

CAO, Y.; CHAN, F.; CHUI, Y. H.; XIAO, H. Characterization of flax fibres modified by alkaline, enzyme, and steam-heat treatments. *BioResources*, v. 7, n. 3, p. 4109–4121, 2012. Disponível em: http://jstatm.textiles.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_07_3_4109_Cao_CCX_Characterization_Flax_Fiber_Alkaline_Enzyme_Steam/0. Acesso em 20 jul 2023.

COLETTI, F.; ROMANI, M.; CERES, G.; ZAMMIT, U.; GUIDI, M. C. Evaluation of microscopy techniques and ATR-FTIR spectroscopy on textile fibers from the Vesuvian area: A pilot study on degradation processes that prevent the characterization of bast fibers. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 36, n. 2019, p. 102794, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102794>. Acesso em 21 jul 2023.

ELSEIFY, L. A.; MIDANI, M.; HASSANIN, A. H.; HAMOUDA, T.; KHIARI, R. Long textile fibres from the midrib of date palm: Physiochemical, morphological, and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, v. 151, p. 112466, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112466>. Acesso em 20 jul 2023.

GALAIS, V.; FLEMING, H.; NIC DAÉID, N.; MÉNARD, H. Scientometric analysis of the forensic science literature for fibre as an evidence type: Access and data availability. *Forensic Science International: Synergy*, v. 5, 022.

Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2022.100269>. Acesso em 25 jul 2023.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis, 2001. *Palaeontologia Electronica*.

HE, H.; QIN, Y.; LIU, J.; et al. A wearable self-powered fire warning e-textile enabled by aramid nanofibers/MXene/silver nanowires aerogel fiber for fire protection used in firefighting clothing. *Chemical Engineering Journal*, v. 460, p. 141661, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141661>. Acesso em 22 jul 2023.

IANNACCONE, R.; ANTONA, A.; MAGRI, D.; et al. First characterization of a Bronze Age textile fibre from Sardinia (Italy). *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 265, p. 120398, 2022. The Authors. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120398>. Acesso em 24 jul 2023.

JIANG, Q.; YUAN, H.; DONG, K.; et al. Continuous and scalable manufacture of aggregation induced emission luminogen fibers for anti-counterfeiting and hazardous gas detecting smart textiles. *Materials and Design*, v. 205, p. 109761, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109761>. Acesso em 25 jul 2023.

KIRKINEN, T.; WRIGHT, K.; SUOMELA, J.; ILVES, K. Microscopic fibres in soils – The accumulation of textile fibres and animal hairs at the 6th–11th-century CE Kvarnbo Hall settlement site on the Åland Islands, Finland. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 47, p. 103809, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103809>. Acesso em 20 jul 2023.

KISLER-RAO, A. E. Comparison of Nylon, Polyester, and Olefin Fibers Using FTIR and Melting Point Analysis. *Journal of the American Society of Trace Evidence Examiners*, v. 6, n. 1, p. 1–30, 2015.

LI, Y.; ZHAO, H.; LI, T.; et al. Quaternary ammonium salts functionalized cotton fibers with highly effective and durable

antibacterial performances for daily healthcare textile applications. *Industrial Crops and Products*, v. 202, p. 117100, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117100>. Acesso em 25 jul 2023.

MATSUSHITA, R.; WATANABE, S.; IWAI, T.; et al. Forensic discrimination of polyester fibers using gel permeation chromatography. *Forensic Chemistry*, v. 30, p. 100428, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2022.100428>. Acesso em 22 jul 2023.

NACCI, T.; SABATINI, F.; CIRRINCIONE, C.; DEGANI, I.; COLOMBINI, M. P. Characterization of textile fibers by means of EGA-MS and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 165, p. 105570, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105570>. Acesso em 20 jul 2023.

STATSOFT, I. STATISTICA (data analysis software system), 2011. Disponível em: www.statsoft.com. Acesso em 23 jul 2023.

SUBASH, M. CHARES; MUTHIAH, P. Eco-friendly degumming of natural fibers for textile applications: A comprehensive review. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 5, p. 100304, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100304>. Acesso em 25 jul 2023.

WENG, L.; ZHANG, X. Fully bio-based fire-safety composite from cotton/viscose wastes and alginate fiber as furniture materials. *Waste Management*, v. 168, p. 137–145, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.047>. Acesso em 21 jul 2023.

YAN, X.; LIU, T.; HAO, C.; et al. Rosin derived catalyst-free vitrimer with hydrothermal recyclability and application

in high performance fiber composite. *Industrial Crops and Products*, v. 202, p. 116976, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116976>. Acesso em 23 jul 2023.

YOGI, T. A. J.; PENROD, M.; HOLT, M.; BUZZINI, P. The relationship between cross-sectional shapes and FTIR profiles in synthetic wig fibers and their discriminating abilities — An evidential value perspective. *Forensic Science International*, v. 283, p. 94–102, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.12.015>. Acesso em 23 jul 2023.

YOUSEF, S.; TATARIANTS, M.; TICHONOVAS, M.; et al. Sustainable green technology for recovery of cotton fibers and polyester from textile waste. *Journal of Cleaner Production*, v. 254, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120078>. Acesso em 23 jul 2023.

ZAPATA, F.; ORTEGA-OJEDA, F. E.; GARCÍA-RUIZ, C. Forensic examination of textile fibres using Raman imaging and multivariate analysis. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 268, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120695>. Acesso em 23 jul 2023.

ZHANG, S.; REN, Y.; ZHAO, H.; et al. Short wet-steaming low-carbon cleaner pad dyeing of cotton/polyamide/lyocell fabric with reactive dyes. *Industrial Crops and Products*, v. 197, p. 116556, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116556>. Acesso em 22 jul 2023.

ZHOU, M.; XU, F.; MA, L.; et al. Continuously fabricated nano/micro aligned fiber based waterproof and breathable fabric triboelectric nanogenerators for self-powered sensing

systems. Nano Energy, v. 104, p. 107885, 2022. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107885>. Acesso em 24 jul 2023.