

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Luisa Pereira e Ferreira

**MICROESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO POR
TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO REFLEXÃO TOTAL ATENUADA E
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS APLICADAS À DETECÇÃO DE FRAUDES EM
DOCUMENTOS**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ. 1062^a

D. 582^a

Luisa Pereira e Ferreira

**MICROESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO POR
TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO REFLEXÃO TOTAL ATENUADA E
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS APLICADAS À DETECÇÃO DE FRAUDES EM
DOCUMENTOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Clésia Cristina Nascentes

Coorientador: Dr. Frederico Nunes Valladão

Colaboradores: Me. Rogério Araujo Lordeiro

Lúcio Freitas Júnior

Belo Horizonte

2015

F383m
2015
D

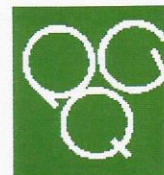
Ferreira, Luisa Pereira e
Microespectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier no modo reflexão total atenuada e técnicas quimiométricas aplicadas à detecção de fraudes em documentos / Luisa Pereira e Ferreira. 2015.
[xvi], 69 f. : il.

Orientadora: Clésia Cristina Nascentes.
Coorientador: Frederico Nunes Valladão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química Analítica - Teses 2. Elementos traços - Análise - Teses 3. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de - Teses 4. Falsificação de documentos - Teses I. Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora II. Valladão, Frederico Nunes, Coorientador III. Título.

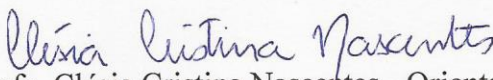
CDU 043

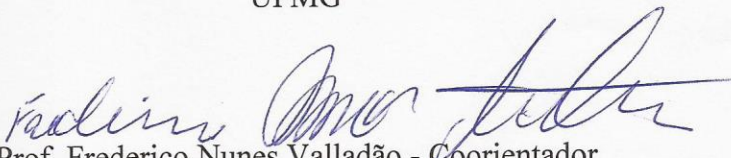


**"Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier
no Modo Reflexão Total Atenuada e Técnicas Quimiométricas Aplicadas à
Detecção de Fraudes em Documentos"**

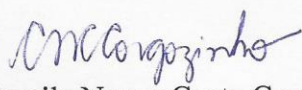
Luisa Pereira e Ferreira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora
UFMG


Prof. Frederico Nunes Valladão - Coorientador
Inst. Criminalística da Polícia Civil-MG


Profa. Leticia Malta Costa
UFMG


Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2015.

"Tudo é aliado do homem que sabe querer."

Machado de Assis

*A meus pais Janeth e Luiz Carlos,
A meus irmãos Carolina e Fabiano,
Dedico com amor infinito.*

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, professora Clésia, pela delicadeza constante ao ensinar.

A meus coorientadores Fred e Rogério (que ocupa essa posição de fato) pelo cuidado e acolhimento recorrente.

À irmã Carolina pela contribuição com o conteúdo jurídico e pela paciência nos momentos de ansiedade.

Ao amigo Leandro, sem cuja colaboração o trabalho não se concluiria.

Aos peritos Áurea e Lúcio pelas indicações dos tópicos a serem desenvolvidos no trabalho.

Aos demais peritos e funcionários do Instituto de Criminalística pela agradável convivência.

À empresa de transporte Expresso Jotaele pelo fornecimento dos CRLVs.

Às amigas do mestrado Karen, Suzi, Damiana e Débora e aos desde a graduação Bruna, Camila, Matheus, Alexandre e Aline por tornarem mais descontraídos os compromissos acadêmicos.

Ao Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais pela oportunidade de realização desta pesquisa.

À CAPES pelo financiamento deste estudo.

A meus pais e irmãos por serem meus pilares.

Agradeço sem medida.

RESUMO

Cruzamento de traços, datação de tintas e lavagem química são alguns dos principais problemas que desafiam a Documentoscopia. As técnicas convencionais de ampliação não produzem resultado conclusivo para amostras de linhas sobrepostas, posto que as cores mais escuras causam a ilusão de óptica de que estão por cima das mais claras, sendo este o caso ou não. A Espectroscopia no Infravermelho é ideal para análise forense de tintas em documentos porque combina a seletividade química com o fato de ser uma técnica não destrutiva e que não requer nenhum preparo da amostra. A natureza multivariada e altamente correlacionada dos dados espectroscópicos exige que sejam tratados por ferramentas quimiométricas, que permitem a extração do máximo de informação desses sistemas multicomponentes. Nesse contexto, buscou-se determinar a sequência cronológica de traços em regiões de interseção heterogênea, discriminar e datar tintas envolvidas em interseções homogêneas, e detectar lavagem química por Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais.

O método proposto mostrou-se adequado tanto nos casos de cruzamento heterogêneo (envolvendo impressão e tinta de caneta) onde se utilizou impressão a *laser* quanto nos casos em que estiveram presentes linhas traçadas por impressora a jato de tinta. Além disso, o método foi capaz de diferenciar os traços de cinco das seis amostras de interseção homogênea estudadas. Na etapa de datação, o tempo de exposição a envelhecimento acelerado não foi suficiente para provocar degradação dos colorantes das tintas detectável pela técnica empregada. No que tange à detecção da lavagem química, os resultados obtidos por radiação ultravioleta corroboraram aqueles obtidos por ATR-FTIR e PLS-DA.

Palavras-chave: documentos suspeitos, cruzamento de traços, datação de tintas, lavagem química, μ ATR-FTIR, PCA, PLS-DA.

ABSTRACT

Crossing lines, ink dating and chemical erasure are some of the major problems that confront analysis of questioned documents. Conventional magnification techniques do not provide conclusive results for samples of overlapping lines, since darker colors cause the optical illusion that they are on top of the clearest, which is the case or not. The Infrared Spectroscopy is ideal for forensic analysis of inks on documents because it combines the chemical selectivity with the fact of being a non-destructive technique that requires no sample preparation. Multivariate and highly correlated nature of spectroscopic data requires to be processed by chemometric tools, which allow the extraction of the maximum amount of information of these multicomponent systems. In this context, it was aimed to determine the chronological sequence of strokes in heterogeneous intersection regions, discriminate and date inks involved in homogeneous intersections, and detect chemical erasure by Micro-Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares for Discriminant Analysis.

The proposed method showed to be adequate both in cases of heterogeneous line crossing (involving printing and ink pen) in which was used laser printing and when were present lines traced by inkjet printer. Furthermore, the method was able to differentiate the strokes of five among the six analyzed samples of homogeneous line intersection. In the dating stage, the accelerated aging exposure time was not sufficient to cause degradation of colorants inks detectable by the technique. Regarding the detection of chemical erasure, the results obtained by ultraviolet radiation corroborated those obtained by ATR-FTIR and PLS-DA.

Keywords: questioned documents, crossing lines, ink dating, chemical erasure, μ ATR-FTIR, PCA, PLS-DA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de energia de absorção de radiação no infravermelho (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares (SKOOG <i>et al.</i> , 2006).....	8
Figura 1.2	Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta (SKOOG <i>et al.</i> , 2006).....	9
Figura 1.3	Esquema de acessório de Reflexão Total Atenuada, em que I é radiação incidente e R é radiação refletida (adaptado de HIND; BHARGAVA; McKINNON, 2001).....	11
Figura 1.4	Arranjo de dados tridimensionais (adaptado de BURGER; GOWEN, 2011)..	12
Figura 1.5	Cédula de R\$ 2,00 sob incidência de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (a) antes e (b) depois da lavagem com detergente (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).....	20
Figura 1.6	Diagramas de energia de (a) absorção e (b e c) emissão moleculares (SKOOG <i>et al.</i> , 2006).....	21
Figura 1.7	(a) Diagrama de energia e (b) espectro de absorção e fluorescência moleculares (BASSI, 2001).....	23
Figura 1.8	Níveis de energia de orbitais moleculares do formaldeído (VALEUR, 2001).....	24
Figura 3.1	Exemplo de amostra de cruzamento heterogêneo (escrita a caneta Faber-Castell® subjacente a impressão a jato de tinta).....	26
Figura 3.2	Exemplo de amostra de cruzamento homogêneo (traço vertical escrito a caneta Paper Mate® e traços horizontais, a caneta Compactor®).....	26
Figura 3.3	Exemplo de região onde foram escritas as letras "doc" no reverso de um CRLV (caneta BiC).....	28
Figura 3.4	(a) Imagem óptica de impressão a jato de tinta subjacente à tinta de caneta Compactor® e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1584 cm^{-1}	29
Figura 3.5	(a) Imagem óptica de interseção homogênea entre caneta Compactor® e Faber-Castell® e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1584 cm^{-1}	29

Figura 3.6	(a) Imagem óptica da região onde seria lançada a tinta de caneta Compactor [®] com as letras de impressão <i>offset</i> como referência e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm ⁻¹	30
Figura 4.1	(a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a <i>laser</i> sobrejacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor [®] , (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a <i>laser</i> e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a <i>laser</i> e tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1724 e 1584 cm ⁻¹ , respectivamente.....	33
Figura 4.2	(a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a <i>laser</i> subjacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor [®] , (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a <i>laser</i> e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a <i>laser</i> e tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1724 e 1584 cm ⁻¹ , respectivamente.....	34
Figura 4.3	(a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a jato de tinta sobrejacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor [®] , (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a jato de tinta e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a jato de tinta e de tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1765 e 1584 cm ⁻¹ , respectivamente.....	35
Figura 4.4	(a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a jato de tinta subjacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor [®] , (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a jato de tinta e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a jato de tinta e de tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1765 e 1584 cm ⁻¹ , respectivamente.....	35
Figura 4.5	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a <i>laser</i> lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Paper Mate [®]	37
Figura 4.6	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a <i>laser</i> lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Compactor [®]	38
Figura 4.7	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a <i>laser</i> lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta BiC [®]	38
Figura 4.8	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a <i>laser</i> lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Faber-Castell [®]	39
Figura 4.9	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Paper Mate [®]	40
Figura 4.10	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Compactor [®]	41

Figura 4.11	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta BiC [®]	41
Figura 4.12	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Faber-Castell [®]	42
Figura 4.13	Simulação de falsificação por aproveitamento de folha assinada em branco com preenchimento posterior de termos de um contrato.....	43
Figura 4.14	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre BiC [®] e Compactor [®]	45
Figura 4.15	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre BiC [®] e Paper Mate [®]	45
Figura 4.16	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Compactor [®] e Faber-Castell [®]	46
Figura 4.17	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Faber-Castell [®] e BiC [®]	46
Figura 4.18	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Faber-Castell [®] e Paper Mate [®]	47
Figura 4.19	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Paper Mate [®] e Compactor [®]	47
Figura 4.20	Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor [®] e (—) Faber-Castell [®]	48
Figura 4.21	Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor [®] e (—) BiC [®]	49
Figura 4.22	Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor [®] e (—) Paper Mate [®]	49
Figura 4.23	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) BiC [®] e (●) Compactor [®] depois de submetido ao envelhecimento acelerado.....	51
Figura 4.24	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) BiC [®] e (●) Paper Mate [®] depois de submetido ao envelhecimento acelerado.....	51
Figura 4.25	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Compactor [®] e (●) Faber-Castell [®] depois de submetido ao envelhecimento acelerado.....	52
Figura 4.26	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Faber-Castell [®] e (●) BiC [®] depois de submetido ao envelhecimento acelerado.....	52

Figura 4.27	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Faber-Castell® e (●) Paper Mate® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.....	53
Figura 4.28	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Paper Mate® e (●) Compactor® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.	53
Figura 4.29	Gráfico de escores de PC1xPC2xPC3 para todos os cruzamentos homogêneos antes e depois de submetidos ao envelhecimento acelerado.....	54
Figura 4.30	Estruturas dos colorantes (a) Azul Vitória B, (b) Cristal Violeta e (c) ftalocianina de cobre encontrados em tintas de caneta esferográfica azul (adaptado de LALLI <i>et al.</i> , 2010; EZCURRA <i>et al.</i> , 2010).....	55
Figura 4.31	Exemplo de reverso de CRLV (a) antes e (b) depois da lavagem da inscrição por caneta BiC®	56
Figura 4.32	(a) Imagem óptica da região onde seria lançada a tinta de caneta Compactor® com as letras de impressão <i>offset</i> como referência, (b) espectro de infravermelho de impressão <i>offset</i> e (c) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm ⁻¹ . (A linha azul que aparece na imagem óptica é uma das fibras coloridas de segurança incorporadas ao CRLV.).....	57
Figura 4.33	(a) Imagem óptica da região onde foi lançada a tinta de caneta Compactor® após a lavagem química com as letras de impressão <i>offset</i> como referência, (b) espectro de infravermelho de impressão <i>offset</i> e (c) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm ⁻¹ . (A linha azul que aparece na imagem óptica é uma das fibras coloridas de segurança incorporadas ao CRLV.).....	57
Figura 4.34	Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para CRLV (▼ e *) antes e (■ e +) depois da lavagem da tinta de caneta Compactor®	58
Figura 4.35	(a,b) Anverso de CRLV sob luz branca e sob radiação UV, respectivamente, (c,d) reverso sob luz branca e sob radiação UV, respectivamente.....	59
Figura 4.36	(a) Letras "doc" escritas por caneta BiC® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.....	60
Figura 4.37	(a) Letras "doc" escritas por caneta Paper Mate® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.....	60

Figura 4.38 (a) Letras "doc" escritas por caneta Faber-Castell® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem..... 61

Figura 4.39 (a) Letras "doc" escritas por caneta Compactor® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem..... 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
ATR-FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
CPC	Código de Processo Civil
CRLV	Certificado de Registro e Licenciamento de Veículo
CRV	Certificado de Registro de Veículo
DRIFTS	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo Reflectância Difusa (<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
DTGS	Sulfato de triglicina deuterada (<i>Deuterated Triglycine Sulfate</i>)
EASI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização Ambiente por Spray Sônico (<i>Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i>)
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
LUMO	Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>)
LVs	Variáveis latentes (<i>Latent Variables</i>)
MSC	Correção de Espalhamento Multiplicativo (<i>Multiplicative Scatter Correction</i>)
NIR	Infravermelho próximo (<i>Near Infrared</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Component Analysis</i>)
PCs	Componentes principais (<i>Principal Components</i>)

PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (<i>Partial Least Square for Discriminant Analysis</i>)
SEM/EDX	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (<i>Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray</i>)
ToF-SIMS	Espectrometria de Massas de Íons Secundários por Tempo de Voo (<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
UNODC	<i>United Nations Office on Drugs and Crime</i>
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
μATR-FTIR	Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (<i>Micro-Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Conceitos de Documentoscopia e de documento	1
1.1.1 Falsidade documental	2
1.1.2 Elementos de segurança.....	3
1.2 Cruzamento de traços	5
1.2.1 Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (μ ATR-FTIR)	7
1.2.1.1 Reflexão Total Atenuada	10
1.2.1.2 Microespectroscopia.....	11
1.2.2 Análise multivariada.....	13
1.2.2.1 Análise de Componentes Principais	13
1.2.2.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais.....	14
1.3 Datação de tintas.....	16
1.4 Lavagem química	17
1.4.1 Fluorescência	21
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 Objetivo geral	25
2.2 Objetivos específicos	25
2.2.1 Cruzamento de traços	25
2.2.2 Datação relativa de tintas.....	25

2.2.3 Lavagem química	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Produção das amostras.....	26
3.1.1 Cruzamento de traços	26
3.1.2 Datação relativa de tintas.....	27
3.1.3 Lavagem química	27
3.2 Aquisição das imagens espectrais.....	28
3.3 Análise quimiométrica.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Cruzamento heterogêneo de traços.....	32
4.1.1 Imagens espectrais	32
4.1.2 Construção dos modelos de PLS-DA	36
4.2 Cruzamento homogêneo de traços.....	43
4.3 Datação relativa de tintas.....	50
4.4 Lavagem química	55
4.4.1 Detecção por ATR-FTIR e PLS-DA	56
4.4.2 Detecção por luz ultravioleta.....	59
5 CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

1.1 Conceitos de Documentoscopia e de documento

A Documentoscopia, por estar inserida no âmbito forense, exige que seu objeto de estudo se conceitue por meio da legislação e da doutrina jurídica brasileira. A Lei Federal nº 12.527 de 18 de novembro de 2011, que regula o acesso a informações, no inciso II do artigo 4º, define documento como “unidade de registro de informações, qualquer que seja o suporte ou formato”. Perceba-se o grande alcance que tem tal concepção, posto que não restringe o suporte nem o recurso utilizado para o registro da informação. De Plácido e Silva (1998) segue o mesmo entendimento amplo, quando diz que “o documento é uma representação material destinada a reproduzir, com idoneidade, uma certa manifestação do pensamento”.

O Processo Civil brasileiro guia-se pela mesma trilha da abrangência e considera documento “toda coisa capaz de representar um fato” (MARINONI; ARENHART, 2005). Em vista disso, entram no rol dos documentos papéis, tatuagens, sinais esculpidos em uma lápide, fotografias, desde que possam provar fatos (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). O Dicionário Brasileiro de Terminologia Arquivística (BRASIL, 2005) classifica os objetos de estudo em discussão por gêneros. Citam-se alguns:

a) textual: documentos manuscritos, datilografados ou impressos, como atas de reunião, cartas, decretos, livros de registro, panfletos e relatórios;

b) pessoal: documento que serve à identificação de uma pessoa, como cédula de identidade, CPF, CNH, passaporte;

c) audiovisual: documentos que contêm imagens, fixas ou em movimento, e registros sonoros, como vídeos;

d) digital/eletrônico: documento codificado em dígitos binários, acessível somente por equipamentos eletrônicos, como arquivos de computador contendo textos, sons, imagens ou instruções (ICP OAB, 2014);

e) oficial: emanado do poder público ou de entidades de direito privado capaz de produzir efeitos de ordem jurídica na comprovação de um fato, como ofício e memorando.

De outro modo, na esfera penal é adotada a concepção restritiva. O artigo 232 do Código de Processo Penal conceitua documentos por “quaisquer escritos, instrumentos ou

papéis, públicos ou particulares”. De tal definição surge a necessidade de esclarecimento quanto aos termos apresentados, trazido por Nucci (2013):

a) escrito: papel ou outra base material que contenha a representação de palavras ou ideias por meio de sinais, desde que constitua fato juridicamente relevante;

b) instrumento: documento pré-constituído para formação de prova, como recibos, procurações;

c) papel: termo residual, ou melhor, as demais manifestações de pensamento, ideias ou fatos diversos da escrita, tal como fotografias, que são imagens registradas em papel.

O autor também expõe a classificação quanto à origem. O documento pode ser público, quando produzido por funcionário público, no exercício de suas funções, possuindo maior credibilidade (certidões, atestados), ou privado, quando constituído por particular, sem qualquer intervenção do Estado.

Na percepção da Documentoscopia, qualquer estrutura pode ser suporte para lançamentos gráficos que transmitam ideias ou indiquem a existência de fatos, ainda que a maioria dos documentos se manifeste em papéis escritos ou impressos. Essa disciplina não abriga em si conflito no conceito de documento. Faz uso do entendimento amplo e se mantém independente frente ao Direito Penal (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

1.1.1 Falsidade documental

As legislações de todos os países concordam na presunção da veracidade dos documentos desde que não seja demonstrada sua falsidade (CASTRO; MIRANDA, 1917 *apud* MARINONI; ARENHART, 2005). Segundo o artigo 387, parágrafo único do Código de Processo Civil (CPC), a falsidade consiste em formar documento não verdadeiro ou alterar documento verdadeiro. Tendo em vista que os documentos compõem-se de dois elementos, conteúdo e suporte, a falsidade tem lugar quando se forma ou altera um ou outro. Quanto à falsidade do conteúdo, “caracteriza-se como alteração documental toda modificação estrutural, seja por meio de supressão, acréscimo ou substituição de parte ou do todo dos dizeres de um determinado documento”. As modificações por supressão se dão, por exemplo, por rasura, raspagem, lavagem química, entre outros. Por sua vez, os acréscimos se realizam por retoque, emenda, intervocabulação, interlineação (ACADEMIA DE POLÍCIA CIVIL DE MINAS GERAIS, 2006).

Caso a autenticidade de um documento seja contestada, a questão deve ser resolvida por meio de exame pericial (LESSA, 2010). A perícia é admissível quando o esclarecimento de questões técnicas depender de conhecimento especial que extrapole os conhecimentos que se possam exigir do julgador (MARINONI; ARENHART, 2005). Quando o exame tiver por objeto a autenticidade ou a falsidade de documento, ou for de natureza médico-legal, o perito será escolhido pelo juiz, de preferência, entre os técnicos dos estabelecimentos oficiais especializados, Instituto de Criminalística e Instituto Médico Legal, segundo prevê o artigo 434 do CPC.

Ainda que no ordenamento jurídico brasileiro não haja hierarquia de provas, cabe ressaltar que a prova pericial tem certa prevalência sobre outras provas, tais como documental, testemunhal, depoimento pessoal. Tal prioridade se justifica pelo fato de a prova pericial ser produzida a partir de fundamentação científica e, à vista disso, não depender de interpretações subjetivas (PINHEIRO, 2010). Consoante o Princípio do Livre Convencimento Motivado, do qual dispõem os artigos 131 e 436 do CPC, o juiz aprecia livremente a prova e não está adstrito ao laudo pericial, podendo formar a sua convicção com outros elementos ou fatos provados no processo, desde que apresente embasamento.

1.1.2 Elementos de segurança

Com o intuito de impedir ou ao menos dificultar a falsificação, são incorporados aos documentos elementos de segurança, que protejam seu valor e possam auxiliar na determinação de sua autenticidade. Essa categoria designa-se por documentos de segurança e tem como exemplos passaporte, carteira de identidade, carteira de motorista, bilhetes de loteria, cédulas de dinheiro, cheques, selos, certidões de nascimento e de óbito, diploma (UNODC, 2010).

É comum que o nível de segurança associado acompanhe o valor, monetário ou legal, inerente ao documento (LIMA, 2013). Essa situação se manifesta nas cédulas de maior valor, que apresentam elementos de segurança em maior número e de mais alto grau de sofisticação, o que garante que sejam mais difíceis de reproduzir. Outros fatores determinam quais e quantos elementos devem ser inseridos como, por exemplo, função do documento, frequência com que será utilizado, forma pela qual será armazenado e portado, expectativa de vida útil, entre outros (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Os elementos de segurança devem ser

suficientemente aparentes para que os oficiais competentes possam examinar os documentos por inspeção visual e tátil ou por meio de equipamentos simples e, desse modo, detectar fraudes menos elaboradas. Se, diante de suspeitas remanescentes, uma análise mais rigorosa se fizer necessária, esta será realizada por instrumentação mais complexa de atribuição dos especialistas em Documentoscopia (UNODC, 2011).

Nesse sentido, os elementos de segurança são classificados em três níveis conforme a técnica empregada para seu reconhecimento (ABNT NBR 15368:2006). Os elementos de segurança de primeiro nível são aqueles de segurança aberta, que exigem apenas análise visual e tátil, de fácil verificação pelo público leigo, como a marca d'água e as impressões em alto relevo. Os elementos de segundo nível são os de segurança semiaberta, que podem ser identificados por pessoal treinado com o uso de equipamentos simples (lâmpadas de radiação ultravioleta e lentes de aumento). São exemplos as fibras fluorescentes e as microimpressões. Por fim, os elementos de terceiro nível são os de segurança fechada, que requerem treinamento específico e uso de equipamentos de laboratório. Ilustram o último nível os marcadores físicos e químicos (LIMA, 2013; SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

Definido o objeto, passa-se a conceituar a disciplina que o estuda. Del Picchia Filho e Del Picchia (1976) definem Documentoscopia como “a disciplina relativa à aplicação prática e metódica dos conhecimentos científicos, objetivando verificar a autenticidade ou determinar a autoria dos documentos”. Note-se sua unicidade, quando comparada a outras disciplinas que estudam o mesmo assunto, em não se contentar com a prova da falsidade de um documento, mas ir além e buscar determinar quem o produziu e quais foram os meios para tanto. Ostenta, assim, essência nitidamente investigativa (ROMÃO *et al.*, 2011).

Três subáreas compõem a Documentoscopia, quais sejam, Grafoscopia, Mecanografia e Exames de Autenticidade Documental. A primeira dedica-se exclusivamente à escrita resultante direta do gesto executado pelo homem, que se denomina por grafismo (DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, 1976). Trata dos exames de autenticidade gráfica, quando o autor dos lançamentos gráficos é quem deveria ser, e dos exames de autoria gráfica, quando quem produziu o grafismo difere do suposto autor. A segunda subárea encarrega-se dos exames em documentos impressos por máquina de escrever, impressoras, fax, ou carimbo com o intuito de identificar ou, ao menos, eliminar determinado equipamento de impressão. Na terceira, mais abrangente, incluem-se os exames em documentos de segurança e também em documentos sem elementos de segurança. Aqui, têm lugar as análises de documentos

contrafeitos ou falsos – reproduzidos sem autorização – e de documentos alterados ou falsificados – resultantes de modificações em documentos autênticos (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Frise-se que os primeiros são falsos em sua totalidade, enquanto os últimos apresentam falsidade parcial. É nesse contexto que exames de cruzamento de traços, lavagem química e datação de tintas tomam forma.

1.2 Cruzamento de traços

A análise de tintas ocupa posição de destaque no cenário dos exames de autenticidade documental, uma vez que ajuda a elucidar casos de falsificação de documentos como contratos, testamentos, atestados, cheques (BRAZ; LÓPEZ-LÓPEZ; GARCÍA-RUIZ, 2013; THANASOULIAS; PARISIS; EVMIRIDIS, 2003). Uma alteração por acréscimo de traços pode alterar os termos de um acordo (NAM *et al.*, 2014), mudar drasticamente o valor de um cheque ou dilatar o prazo de um atestado médico, por exemplo. Se for constatado que tintas diferentes foram usadas em uma região de interseção de linhas, isso pode ser um indício de que o documento foi posteriormente alterado, de que os lançamentos foram feitos em momentos distintos (OZBEK *et al.*, 2014). Nesse caso, em que as linhas foram originadas pelo mesmo tipo de instrumento de escrita ou dispositivo de impressão, o cruzamento é denominado homogêneo e tratado como fraude por acréscimo, uma vez que a discriminação entre as tintas dos traços envolvidos é suficiente e a determinação da sequência cronológica dos lançamentos não se faz necessária. Quando a interseção se constitui por traços provenientes de recursos diferentes, é classificada como heterogênea (BOJKO; ROUX; REEDY, 2008). Essa última categoria se materializa, por exemplo, em uma falsificação por aproveitamento de folhas assinadas em branco com preenchimento posterior. Essa hipótese importa no fim da credibilidade do documento particular conforme dispõe o inciso II do artigo 388 do CPC:

Art. 388. Cessa a fé do documento particular quando:

I - lhe for contestada a assinatura e enquanto não se lhe comprovar a veracidade;

II - assinado em branco, for abusivamente preenchido.

Parágrafo único. Dar-se-á abuso quando aquele, que recebeu documento assinado, com texto não escrito no todo ou em parte, o formar ou o completar, por si ou por meio de outrem, violando o pacto feito com o signatário.

Em tal situação o foco da análise é a região em que as linhas se cruzam, para que se determine qual foi escrita por último (BRAZ; LÓPEZ-LÓPEZ; GARCÍA-RUIZ, 2013).

Os exames de cruzamento de traços podem-se dividir em análises morfológicas – em que se encontram os arrastes de tintas, características de esmagamento do papel pela pressão exercida no momento da escrita, imagens microscópicas tridimensionais – e análises físico-químicas das tintas. A Química tem lugar no segundo grupo de análises, que é, portanto, o que se encaixa no escopo deste trabalho. Esse conjunto de análises físico-químicas exige que as composições químicas das tintas envolvidas no cruzamento sejam distintas. Não é possível determinar a sequência de lançamento de traços provenientes da mesma tinta pelas técnicas instrumentais (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Importa dizer ainda que esse tipo de cruzamento não tem sentido para a Documentoscopia nem configura motivo de perícia.

Usualmente, o primeiro procedimento ao qual se submete um documento suspeito é a aplicação de técnicas ópticas e microscópicas (ZIEŹBA-PALUS; KUNICKI, 2006), que permitem a investigação de propriedades como cor, absorção de radiação, luminescência e brilho das tintas (OZBEK *et al.*, 2014). No entanto, tais análises dependem da interpretação do perito documentoscópico e são muitas vezes tendenciosas (NEUMANN; MARGOT, 2009), como no exemplo em que cores mais escuras causam a ilusão de óptica de que estão por cima das mais claras, sendo este o caso ou não (CLAYBOURN; ANSELL, 2000). Além disso, os métodos clássicos que se baseiam nas características físicas das tintas não solucionam todos os tipos de cruzamento de traços (WANG; LI, 2012). Para tentar suprir essas deficiências e obter resultados objetivos que fundamentassem conclusões irrefutáveis, outras técnicas analíticas têm sido empregadas.

A composição química das linhas de interseção heterogênea e homogênea foi explorada em análises semidestrutivas por Espectrometria de Massas de Íons Secundários por Tempo de Voo (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry – ToF-SIMS*) (LEE *et al.*, 2008) e Espectrometria de Massas com Ionização Ambiente por Spray Sônico (*Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry – EASI-MS*) (LALLI *et al.*, 2010), respectivamente. Wang e Li (2012) transpuseram a informação quanto à morfologia dos lançamentos por meio do sistema integrado Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (*Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray – SEM/EDX*), que fornece a distribuição espacial dos principais elementos da amostra exibida como uma imagem química. Técnicas vibracionais, como Espectroscopia

Raman (BRAZ; LÓPEZ-LÓPEZ; GARCÍA-RUIZ, 2013; CLAYBOURN; ANSELL, 2000; RAZA; SAHA, 2013) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – ATR-FTIR) (NAM *et al.*, 2014; BOJKO; ROUX; REEDY, 2008; DIRWONO *et al.*, 2010), também têm sido descritas para determinação da ordem cronológica de registros sobrepostos. A ATR-FTIR é ideal para análise forense de tintas em documentos porque combina a seletividade química com o fato de ser uma técnica não destrutiva e que não requer nenhum preparo de amostra (BOJKO; ROUX; REEDY, 2008).

1.2.1 Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (μ ATR-FTIR)

Os compostos orgânicos ou inorgânicos que apresentam ligações covalentes, quase em sua totalidade, absorvem várias frequências de radiação na região do infravermelho. A região vibracional do infravermelho médio inclui radiação de comprimentos de onda entre 2,5 e 25 μm ou o equivalente em números de onda, entre 4000 e 400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010).

A energia da radiação infravermelha geralmente não é suficiente para promover transições eletrônicas, mas pode induzir transições nos estados vibracionais da molécula. O processo de absorção de radiação no infravermelho, bem como nas outras regiões do espectro eletromagnético, é quantizado, isto é, uma molécula absorve apenas frequências selecionadas de radiação (Figura 1.1).

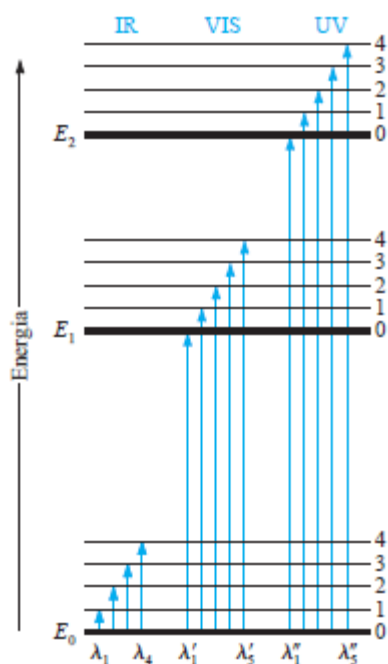


Figura 1.1: Diagrama de energia de absorção de radiação no infravermelho (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares (SKOOG *et al.*, 2006).

As frequências de radiação no infravermelho absorvidas servem para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais de deformação axial (antigo estiramento) e de deformação angular das ligações na molécula (Figura 1.2). Contudo, nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho. Apenas as ligações que têm momento de dipolo variável em função do tempo absorvem radiação na região do espectro eletromagnético em estudo. À vista disso, uma ligação simétrica que tenha grupos idênticos ou praticamente idênticos em cada extremidade não absorve no infravermelho (SKOOG *et al.*, 2006; PAVIA *et al.*, 2010).

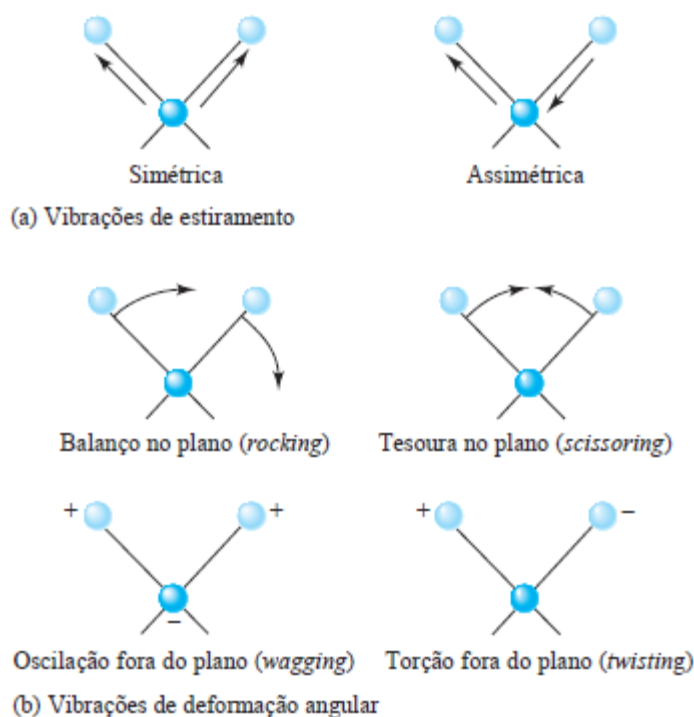


Figura 1.2: Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta (SKOOG *et al.*, 2006).

Cada tipo de ligação vibra em uma faixa de frequência característica, o que explica a importância que o espectro de infravermelho tem na elucidação estrutural de uma molécula. Além disso, ainda que duas moléculas diferentes apresentem o mesmo tipo de ligação, seus padrões de absorção nunca serão exatamente idênticos, uma vez que a mesma ligação em compostos diferentes está em ambientes químicos distintos. Dessa forma, o espectro de infravermelho pode ser utilizado para discriminar e identificar moléculas (PAVIA *et al.*, 2010).

Os perfis de absorção são obtidos por espectrômetros de infravermelho. Existem duas variedades de espectrômetro, o dispersivo e o por Transformada de Fourier. A vantagem deste último em relação ao primeiro é maior velocidade e maior sensibilidade. Diversamente dos instrumentos dispersivos, os espectrômetros por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared – FTIR*) não produzem espectros no domínio da frequência, mas no domínio temporal, chamados interferogramas. A técnica matemática denominada Transformada de Fourier é, então, aplicada para que se possam obter espectros de intensidade em função da frequência de absorção. Instrumentos FTIR operam em modo de feixe único,

que exige a obtenção prévia de um espectro de fundo (*background*), que consiste em gases atmosféricos ativos no infravermelho, dióxido de carbono e vapor d'água – oxigênio e nitrogênio não são ativos. Em seguida, obtém-se o espectro da amostra, o *software* subtrai automaticamente o espectro de fundo e fornece o espectro do composto analisado (SKOOG *et al.*, 2006; PAVIA *et al.*, 2010).

1.2.1.1 Reflexão Total Atenuada

O desenvolvimento de acessórios baseados em reflexão, como o de Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection – ATR*) e o de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – DRIFTS*), ao lado da microscopia, conferiu versatilidade à espectroscopia vibracional, na medida em que possibilitou análises diretas e não destrutivas. O interesse da Química Forense por essas técnicas não destrutivas reside na frequente necessidade de repetição das análises ou emprego de outras técnicas e também no valor econômico das amostras, como obras de arte, joias e os próprios documentos. Tais acessórios fundamentam-se no fato de que a parte da radiação que não for absorvida pela amostra, será refletida por ela e o resultado é um espectro equivalente ao de absorção (BRANCO, 2005).

Nos acessórios de ATR a amostra é colocada em contato com um cristal de elevado índice de refração, responsável pela reflexão da radiação de infravermelho incidente (Figura 1.3). Embora a reflexão interna total ocorra na interface cristal/amostra, uma fração pequena da radiação, chamada onda evanescente, penetra na amostra e pode ser absorvida ou não por ela. A profundidade de penetração (d_p) pode ser calculada pela Equação 1.1 (HIND; BHARGAVA; McKINNON, 2001),

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad \text{Equação 1.1}$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de incidência (entre a reta normal à interface cristal/amostra e a radiação incidente), n_1 e n_2 são os índices de refração do cristal e da amostra, respectivamente. Alguns acessórios permitem controlar a

penetração da onda evanescente na amostra por meio da variação do ângulo de incidência da radiação (BRANCO, 2005).

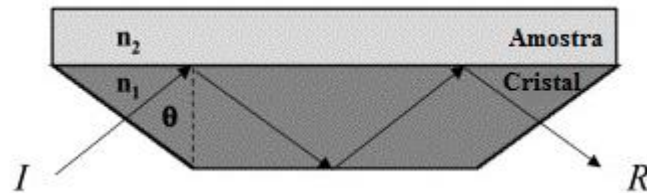


Figura 1.3: Esquema de acessório de Reflexão Total Atenuada, em que I é radiação incidente e R é radiação refletida (adaptado de HIND; BHARGAVA; McKINNON, 2001).

1.2.1.2 Microespectroscopia

Microespectroscopia ou espectroscopia de imagem consiste na associação da imagem convencional à espectroscopia e permite obter um conjunto de dados tridimensionais (Figura 1.4) que compreendem tanto informação espectral quanto informação espacial de compostos de interesse (BURGER; GOWEN, 2011). Delimita-se a área sob investigação por uma grade de pontos e em cada ponto é coletado um espectro. A partir desses dados, mapas químicos ou imagens espectrais dos constituintes da amostra são construídos quando se seleciona uma banda de absorção específica considerada como um marcador para um determinado composto. A intensidade da banda selecionada em cada ponto da região mapeada é representada em escala cromática, que vai de azul (para mínimo) a vermelho (para máximo), por exemplo (SCIUTTO *et al.*, 2013). A abundância do composto em cada ponto é proporcional à intensidade de sua banda característica.

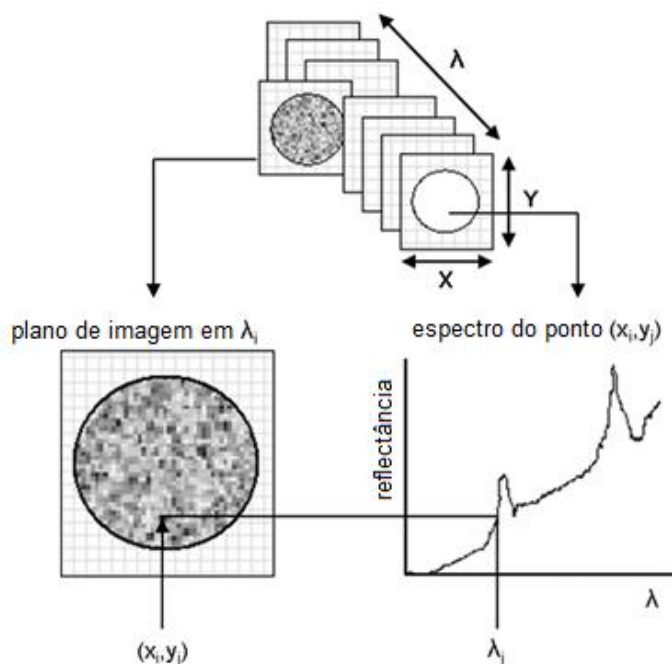


Figura 1.4: Arranjo de dados tridimensionais (adaptado de BURGER; GOWEN, 2011).

A simples comparação visual dos espectros obtidos por ATR-FTIR sobre os traços isolados e sobre a região de sobreposição, como fizeram os pesquisadores Nam (2014) e Dirwono (2010), é inconclusiva para interseções de tintas que não possuem bandas características, mas apenas diferenças sutis de posição ou intensidade imperceptíveis sob uma inspeção superficial dos dados. Da mesma forma, imagens espectrais que não apresentam discontinuidades ou intensificações em uma das linhas envolvidas, como as que Bojko e colaboradores (2008) constataram, não são suficientes para determinar a sequência das inscrições. Contudo, ainda que os dados espectroscópicos não contenham particularidades evidentes, podem ser discriminados e agrupados com base em sua unicidade, decorrente do fato de serem multivariados e altamente correlacionados (MUEHLETHALER; MASSONNET; ESSEIVA, 2011). Nesse contexto, a Quimiometria permite a extração do máximo de informação desses sistemas multicomponentes (THANASOULIAS; PARISIS; EVMIRIDIS, 2003), na medida em que revela aspectos relevantes e desconsidera os que são comuns a todos os grupos, como a contribuição do papel nos espectros, por exemplo.

1.2.2 Análise multivariada

O planejamento de experimentos, a calibração multivariada e o reconhecimento de padrões são subáreas que compõem a Quimiometria. Este último busca detectar tendências, encontrar agrupamentos de amostras que guardam alguma relação de similaridade, com base em medidas multivariadas. Os métodos empregados para esse fim classificam-se como supervisionados, entre os quais se destaca a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Square for Discriminant Analysis* – PLS-DA), ou não supervisionados como, por exemplo, a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* – PCA) (SOUZA; POPPI, 2012). A escolha de métodos supervisionados é condicionada à existência de alguma informação prévia, qual seja, a categoria de associação das amostras. Nos métodos não supervisionados, as amostras são classificadas sem um conhecimento inicial, exceto pelos espectros, e a posterior explicação para os agrupamentos naturais formados entre as amostras cabe ao espectroscopista (ROGGO *et al.*, 2007).

1.2.2.1 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais permite a redução da dimensionalidade do conjunto de dados por meio de um número muito menor de novas variáveis, denominadas variáveis latentes (*Latent Variables* – LVs), que são ortogonais entre si. Pela interpretação geométrica, as amostras passam a ser pontos localizados em espaços de dimensões reduzidas definidos pelas variáveis latentes, também chamadas componentes principais (*Principal Components* – PCs). Cada PC, ou variável latente ortogonal, é constituído pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes lineares da combinação são denominados pesos (*loadings*). Matematicamente, os pesos correspondem aos cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os componentes principais e representam, portanto, a contribuição de cada variável original para uma determinada PC (SOUZA; POPPI, 2012). Ao dispor o conjunto de dados originais em forma de uma matriz X, de modo que nas colunas fiquem as variáveis (comprimentos de onda, no caso de medidas espectroscópicas) e nas linhas fiquem os objetos (amostras), os dados podem ser expressos pelo produto de duas matrizes, como na Equação 1.2,

$$X = TP^t + R$$

Equação 1.2

em que T compreende os escores (*scores*) e P, os pesos. A matriz R contém os resíduos, a parte dos dados não explicada pelo modelo de componentes principais (SILVA C. S. *et al.*, 2014; WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987). Os componentes principais são dados pelas colunas da matriz de escores, que representam as relações de similaridade entre as amostras, enquanto as linhas de P representam os coeficientes para cada componente principal (ADAM; SHERRATT; ZHOLOBENKO, 2008).

A primeira componente principal (PC1) é extraída de forma a explicar a maior parte da variância no conjunto de dados; a segunda (PC2) é, então, traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variância não explicada pela PC1 e assim por diante (THANASOULIAS; PARISIS; EVMIRIDIS, 2003).

Denman e colaboradores (2010) recorreram à PCA para discriminar constituintes orgânicos e inorgânicos de tintas de canetas esferográficas diretamente extraídos das amostras por ToF-SIMS. Ainda com finalidade forense, mas com dispositivos de impressão em foco, pesquisadores valeram-se da mesma técnica quimiométrica para classificar cédulas de dinheiro brasileiras. Obtiveram-se perfis químicos por EASI-MS de amostras autênticas e de amostras falsas apreendidas pela Polícia Federal, produzidas por impressoras *offset*, a *laser* e a jato de tinta. Os quatro grupos de amostras foram separados pelas três primeiras PCs (EBERLIN *et al.*, 2010).

1.2.2.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

Na Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais é preciso que se tenha um conhecimento prévio sobre as classes do conjunto de amostras. O modelo busca uma relação direta entre a resposta instrumental e a propriedade (quantitativa ou qualitativa) responsável pela associação das amostras em classes. As medidas instrumentais podem ser representadas pela matriz X, da mesma forma como na PCA (ver seção 1.2.2.1), e as propriedades de interesse, pela matriz Y (ALMEIDA *et al.*, 2013). Os escores da matriz T são bons preditores de Y e, dessa forma, assume-se que X e Y sejam modeladas pelas mesmas variáveis latentes.

$$X = TP^t + R \quad \text{Equação 1.2}$$

$$Y = TQ^t + F \quad \text{Equação 1.3}$$

em que T é a matriz de escores, P e Q são as matrizes de pesos, R e F são as matrizes de resíduos de X e de Y, respectivamente. Os resíduos F de Y expressam o desvio entre as respostas observadas e as modeladas. Os escores T são estimados como uma combinação linear das variáveis originais com coeficientes de ponderação, compreendidos pela matriz W^* (Equação 1.4), que fornecem informação sobre como as variáveis se combinam para formar a relação quantitativa entre X e Y (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

$$T = XW^* \quad \text{Equação 1.4}$$

Dada a multiplicidade e correlação das variáveis, existe um risco substancial de sobreajuste, isto é, a inclusão de excesso de informação no modelo. Nesse sentido, deve-se aplicar um teste para verificar a significância de cada variável latente. O método de validação cruzada é empregado para indicar o número de variáveis latentes a ser escolhido. Baseia-se em um procedimento de reamostragem (PEREIRA, 2013) e aponta o modelo de menor erro de classificação de validação cruzada (*Cross-Validation Classification Error*) (PEREIRA *et al.*, 2010; MOBARAKI; HEMMATEENEJAD, 2011), em que não se incluem variáveis latentes não significativas (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

Pesquisadores desenvolveram modelos de PLS-DA para identificar diferentes tipos e marcas de canetas com base em seus espectros visíveis. O método mostrou-se robusto com relação a variedades de papel e de lotes de canetas avaliados (SILVA, V. A. G. *et al.*, 2014). Por sua vez, Silva, C. S. e colaboradores (2014) aplicaram PLS-DA como ferramenta de seleção de variáveis para estudar a prioridade de lançamentos que se cruzam em amostras mapeadas na região de infravermelho próximo (*Near Infrared – NIR*). Essa modalidade de fraude, a de cruzamento de traços, foi identificada com sucesso em 85% das amostras.

1.3 Datação de tintas

Os exames documentoscópicos frequentemente têm por objetivo determinar se o documento suspeito foi de fato produzido pelo particular ou pelo órgão público a que é atribuído, ou se o autor é outro que não o suposto emissor. No entanto, há circunstâncias em que a falsidade documental se dá por anacronismo, que se mostra, por exemplo, em documento antedatado, isto é, emitido em data posterior àquela nele declarada. Isso posto, a determinação da autenticidade do dito autor nem sempre é suficiente para alcançar a realidade dos fatos, mas também se faz imprescindível a verificação de quando o documento foi concebido (SILVA; FEUERHARMEL, 2013; DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, 1976).

A datação de documentos se processa com base em informações contidas tanto no suporte como em seu conteúdo, que servem como marcadores temporais. São exemplos as características do papel, dos métodos de impressão empregados, da tinta de traços manuscritos e até mesmo as características da ortografia, dado que as normas oficiais sofrem reformas cujas datas de implementação podem servir como referência (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

A datação de tintas de caneta fundamenta-se em processos físico-químicos que se iniciam no momento em que a tinta é depositada no suporte. São eles a degradação dos colorantes, a evaporação dos solventes e também sua migração ou difusão pelas fibras do papel (CANTÚ, 2012), e o endurecimento por polimerização das resinas (CALCERRADA; GARCÍA-RUIZ, 2015). Devem-se estabelecer relações entre esses processos físico-químicos e parâmetros mensuráveis, cuja variação com o decurso do tempo forneça informação acerca da datação da tinta em exame (EZCURRA *et al.*, 2010).

É importante que se faça distinção entre datação absoluta e datação relativa. A primeira consiste em estimar a idade da tinta por si só, sem comparação com padrões. A segunda refere-se a determinar se duas tintas em um mesmo documento foram apostas em momentos distintos (EZCURRA *et al.*, 2010). Em oposição ao que se possa imaginar, a datação relativa não é menos valiosa que a absoluta, mas sim muitas vezes suficiente para a elucidação da questão e a datação absoluta torna-se dispensável. Como exemplo, citam-se dois documentos que se supunha terem sido emitidos em datas distantes, mas que o foram na mesma época (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

Lalli e colaboradores (2010) avaliaram os perfis de degradação dos corantes mais comuns encontrados em tintas de canetas esferográficas obtidos por EASI-MS. Verificaram o decaimento linear da razão entre a intensidade absoluta do íon precursor e a soma das intensidades dos produtos de degradação em função do tempo de exposição a lâmpada incandescente de 60 Watts de potência. A partir dos espectros de massas obtidos de escritas contidas em documentos antigos de idades conhecidas, foi possível estabelecer a relação de que seis horas de envelhecimento acelerado simulam dez anos de envelhecimento natural. Outros pesquisadores (WANG *et al.*, 2001) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado de tintas de 108 canetas esferográficas azuis provocado por 12 horas de exposição a radiação ultravioleta com base em seus espectros de infravermelho. Razões de alturas relativas de picos característicos dos colorantes foram utilizadas para expressar a relação de alteração com o tempo de exposição e nenhum deslocamento de bandas foi observado.

1.4 Lavagem química

A lavagem química (*chemical erasure*) é uma das técnicas de alteração documental por supressão em que se aplica uma substância ou mistura para remover registros de documentos, sejam eles gerados por instrumentos de escrita ou por dispositivos de impressão, sejam de fundo ou inscrições. Se a remoção do registro se dá por solubilização da tinta, a substância ou mistura corretora é chamada solvente. Enquanto na situação em que a subtração ocorre por reação química entre a tinta e o corretor, este é denominado reagente (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

Entram no rol dos documentos passíveis de lavagem química aqueles em que se encontrem elementos que precisam ser apagados para que o falsário, então, faça novos lançamentos. Destacam-se os cheques e contratos os quais se pretenda alterar seu valor econômico, atestados médicos que possam ter seu prazo dilatado, cédulas de dinheiro que tenham suas impressões de fundo lavadas para aproveitamento do suporte autêntico com elementos de segurança como a marca d'água, Certificados de Registro de Veículo (CRV) cujos dados do vendedor ou do comprador possam ser modificados conforme seja conveniente a quem pratica a fraude.

A lavagem pode se processar na totalidade do documento, isto é, quando se deseja lavar toda a superfície, ou com aplicação pontual do corretor em parte do documento. Pelo

segundo procedimento, é comum a migração da tinta no entorno do traço que se quer remover, o que resulta em manchas que acusam a falsificação (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Na situação de imersão total do documento, nos chamados “banhos químicos” (DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, 1976), não se observam borrões e, à vista disso, cabe ao perito documentoscópico buscar outras evidências de que houve fraude.

Ao contrário das questões de cruzamento de traços e de datação de tintas, o problema da lavagem química não é muito debatido na literatura atual, ainda que permaneça como um desafio para a Documentoscopia. Recomendações de técnicas a serem empregadas para a verificação deste tipo de fraude são encontradas em Del Picchia Filho e Del Picchia (1976). Nessa publicação, os autores sugerem “inspeção ocular, raios ultravioleta, fotografia infravermelha, toques químicos, aplicação de reativos d’Ehrlich e pesquisa de corretores”. Embora todas, à exceção da primeira, pertençam à Química, os autores não depositavam muita esperança nem crédito à disciplina¹, cuja importância e contribuição à Documentoscopia são irrefutáveis. O conhecimento químico moderno permitiria agrupar as três últimas técnicas em apenas uma, que se poderia denominar “testes químicos”. A justificativa para essa junção é que “toques químicos” e “aplicação de reativos d’Ehrlich” são nada além do emprego de reagentes por via úmida ou por insuflação de vapores. Da mesma forma, “pesquisa de corretores” são exames cujo objetivo é identificar a natureza dos corretores usados na lavagem pelo falsário. Como exemplo, cita-se a pesquisa de corretores de cloro com nitrato de prata.

Há outros relatos na literatura antiga que envolvem a radiação na região do infravermelho. Chowdhry, Gupta e Bami (1976), e Hilton (1963; 1966) abordaram tanto a modalidade supramencionada, fotografia no infravermelho, quanto equipamentos de visualização dos documentos suspeitos de terem sido submetidos à lavagem sob esse tipo de radiação. Ellen e Creer (1970), Moore (1990) e McKasson (1980) utilizaram a luminescência nessa região do espectro eletromagnético. Esses dois primeiros autores fundamentam-se no fato de que nem sempre todos os componentes da tinta são removidos na lavagem. Ainda que

¹ Ora pela destrutividade inerente aos testes químicos de via úmida da época, ora por tentativas frustradas, quebra de expectativa ou possibilidade de solução dos casos por meio de processos físicos, os autores justificam sua restrição em relação à disciplina que é razão desta dissertação. Não se poderiam deixar de citar algumas frases. “... , deve-se, desde já, consignar que o subsídio da Química à Documentoscopia não é tão relevante, como alguns imaginam. Quanto possível, sempre se procura dispensá-lo.”; “Aliás, em regra, os bons químicos são maus documentólogos.”; “Não será preciso repetir nossas decepções com os processos químicos de exame. Porisso deixamos de relatar várias tentativas, algumas ridículas, para dar à química maior campo de aplicação nas verificações documentoscópicas.”

a substância que lhe confere cor solubilize-se no solvente empregado, pode haver remanescentes passíveis de detecção por técnica adequada.

As tintas de caneta, apesar da grande variedade de formulações, nomenclatura e classificações, constituem-se por três elementos básicos: colorante, veículo e aditivos. Os colorantes são os responsáveis pela cor, por tornar os lançamentos gráficos visíveis. Dividem-se em corantes, quando solúveis no veículo, e pigmentos, caso contrário. Os pigmentos ficam apenas dispersos no veículo. Este, cuja composição determina características de fluidez e secagem da tinta, é responsável pela dissolução ou dispersão dos componentes desta e por manter sua homogeneidade. O veículo consiste de solventes, sua parte volátil, e resinas, que conferem viscosidade, aderência, durabilidade à tinta. Por fim, a presença dos aditivos na composição das tintas de caneta se justifica pelo ajuste de algumas características e pela otimização de desempenho. São exemplos desse último grupo os secantes, plastificantes, detergentes, reguladores de viscosidade, inibidores de corrosão, lubrificantes para a esfera da ponta da caneta esferográfica, entre outros (EZCURRA *et al.*, 2010; THANASOULIAS; PARISIS; EVMIRIDIS, 2003).

Chowdhry, Gupta e Bami (1976) seguem o mesmo entendimento de que componentes da tinta de caneta esferográfica invisíveis à vista desarmada, como alguns óleos, possam permanecer difusos em camadas inferiores do papel. Nesse estudo, os autores detectaram tais constituintes pela radiação ultravioleta em razão de serem fluorescentes. Outra abordagem que também motiva a utilização da incidência de radiação nessa região do espectro eletromagnético é a modificação da composição do suporte provocada pela submissão de documentos de segurança a detergentes e substâncias a base de cloro, como hipoclorito de sódio. O documento alterado dessa forma passa a apresentar o mesmo comportamento de papéis alvejados quando expostos a raios UV (Figura 1.5) (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).



Figura 1.5: Cédula de R\$ 2,00 sob incidência de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (a) antes e (b) depois da lavagem com detergente (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

Conforme anteriormente discutido na seção 1.1.2, dentre as formas de prevenção de fraudes inclui-se a incorporação de elementos de segurança aos documentos. O elemento de segurança determinado pela ABNT com o fim de evitar a lavagem química consiste da “presença de substâncias químicas incorporadas ao papel, que reagem de forma visível mediante a aplicação de agentes químicos específicos” (ABNT NBR 14983:2008). Os resultados da reação podem ser apenas manchas ou dizeres de “nulo”, “falso”, o que evidencia e acusa a fraude, que nem sequer chega a se consumir, dado que seria descoberta de imediato. É comum a presença dessa modalidade de elemento de segurança em cheques, cujo valor ou data se pretende alterar (DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, 1976).

A fluorescência também ocupa lugar na chamada Documentoscopia preventiva. Basta e colaboradores (2014) borrifarem compostos fluorescentes em folhas de papel para reforçar a segurança do documento contra lavagem química e supressão mecânica de lançamentos gráficos. De fato, concluíram que a lavagem química praticada em folhas tratadas foi facilmente detectada em comparação com a lavagem de folhas não tratadas, com destaque para áreas lavadas com hipoclorito de sódio, que destrói o comportamento fluorescente dos compostos e determina manchas escuras quando da incidência de raios ultravioleta.

Tendo em conta a importância considerável que tem a fluorescência no estudo de documentos suspeitos, cumpre dedicar ao fenômeno maior atenção.

1.4.1 Fluorescência

A fluorescência é um processo de emissão de radiação eletromagnética no qual os átomos ou moléculas são excitados pela absorção de fótons. Por essa razão, é classificado como fenômeno fotoluminescente (SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

A espécie é promovida para um estado eletrônico de maior energia e então relaxa, voltando para um nível de energia mais baixo ou para o estado fundamental. Essa relaxação ocorre com a liberação do excesso de energia na forma de radiação eletromagnética, de calor ou de ambos (SKOOG *et al.*, 2006).

O tempo de vida de uma espécie excitada é curto (ns a μ s) porque existem diversos mecanismos pelos quais um átomo ou molécula excitados podem liberar seu excesso de energia e retornar ao estado fundamental. Dois dos principais mecanismos são a relaxação não radiativa e a emissão fluorescente (Figura 1.6) (SKOOG *et al.*, 2006; SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

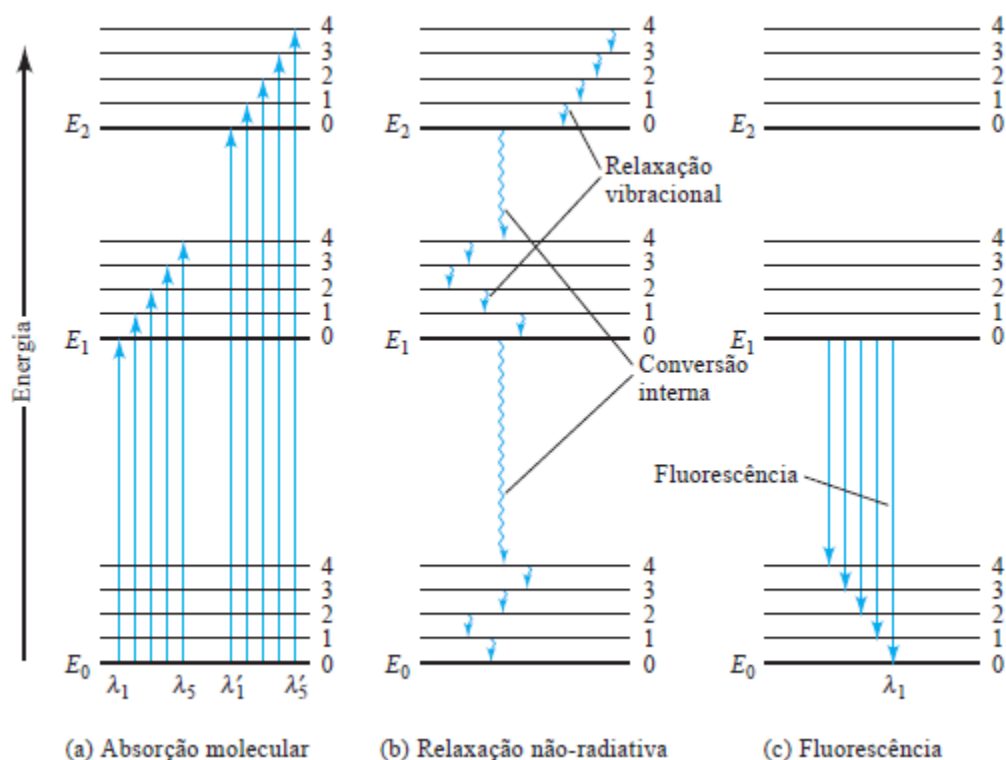


Figura 1.6: Diagramas de energia de (a) absorção e (b e c) emissão moleculares (SKOOG *et al.*, 2006).

A relaxação vibracional é a perda de energia entre os níveis vibracionais de um mesmo estado eletrônico e ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. O excesso de energia vibracional é transferido para o solvente, o que resulta um ligeiro aumento da temperatura do meio. A eficiência do processo de relaxação vibracional é tal que o tempo de vida do estado excitado é de somente cerca de 10^{-15} s. A relaxação não radiativa entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico é denominada conversão interna. Esse processo é menos eficiente que a relaxação vibracional e, por consequência, o tempo médio de vida de um estado excitado é de 10^{-9} a 10^{-6} s (SKOOG *et al.*, 2006; VALEUR, 2001).

A emissão de fótons que acompanha a relaxação entre o nível vibracional de mais baixa energia do estado eletrônico excitado para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental é chamada de fluorescência. A proximidade das linhas de emissão fluorescente, correspondentes a cada uma dessas transições, configura uma banda no espectro de fluorescência, assim como ocorre no espectro de absorção molecular. As linhas são muito próximas e não são completamente resolvidas pelo instrumento utilizado na obtenção do espectro. Com exceção da linha de comprimento de onda λ_1 , todas as outras linhas de fluorescência, que terminam em níveis vibracionais mais altos do estado fundamental, são de menor energia e produzem emissão fluorescente de comprimentos de onda maiores que λ_1 . Isso implica que as bandas de fluorescência molecular consistem na sua maior parte de linhas de comprimentos de onda maiores que os da banda de excitação (Figura 1.7), por causa da perda de energia no estado excitado devido à relaxação vibracional. Esse deslocamento no comprimento de onda, entre 50 e 150 nm, é denominado deslocamento Stokes (SKOOG *et al.*, 2006; SOTOMAYOR *et al.*, 2008; VALEUR, 2001). Isso posto, é natural a compreensão de que a absorção geralmente ocorra na região de ultravioleta (maior energia, menor comprimento de onda) e que a emissão possa ocorrer em todo o espectro visível (menor energia, maior comprimento de onda).

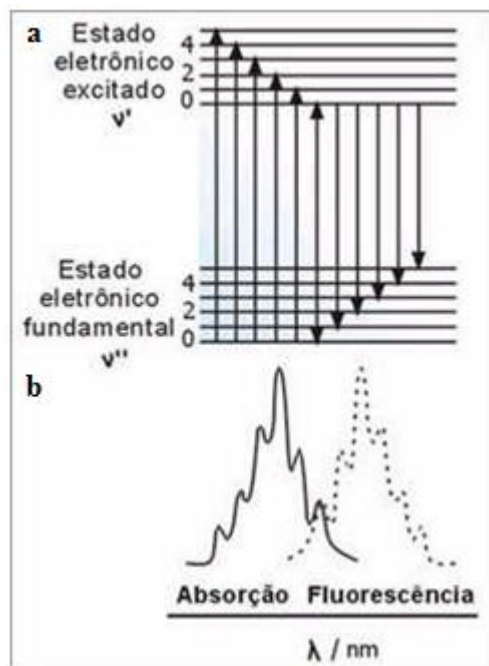


Figura 1.7: (a) Diagrama de energia e (b) espectro de absorção e fluorescência moleculares (BASSI, 2001).

A maior parte dos compostos não floresce porque apresenta características estruturais que favorecem cineticamente os processos de relaxação não radiativa em detrimento da fluorescência, isto é, sofrem relaxação vibracional e conversão interna a uma velocidade significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa. Por sua vez, as poucas moléculas fluorescentes dispõem de estruturas que diminuem a velocidade dos processos de relaxação não radiativos e aumentam a velocidade da relaxação por fluorescência (SKOOG *et al.*, 2006).

Para que se possa prever se uma molécula é fluorescente ou não, devem-se analisar quais as possíveis transições eletrônicas e quais orbitais estariam envolvidos. Na região do visível e do ultravioleta, apenas os orbitais de fronteira, o orbital molecular ocupado de mais alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbitals* – HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals* – LUMO), ambos em relação ao estado fundamental da molécula, participam das transições (Figura 1.8) (BRANCO, 2005; VALEUR, 2001).

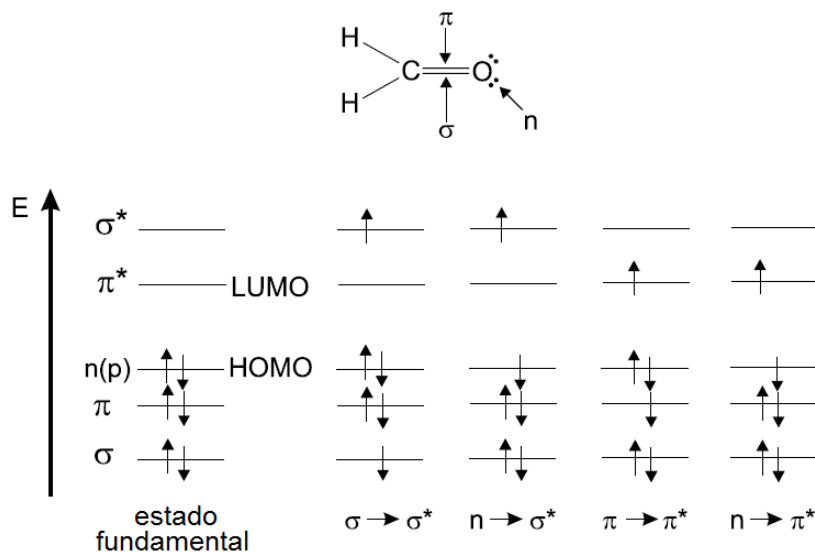


Figura 1.8: Níveis de energia de orbitais moleculares do formaldeído (VALEUR, 2001).

As transições que envolvem orbitais σ são mais energéticas e normalmente ocorrem na região do ultravioleta (BRANCO, 2005). Enquanto que a fluorescência advém de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ e, em menor escala, $\pi^* \rightarrow n$. Posto que sistemas conjugados, lineares e cíclicos (moléculas aromáticas), podem sofrer transições $\pi^* \rightarrow \pi$, e compostos carbonílicos podem sofrer tanto transições $\pi^* \rightarrow \pi$ quanto $\pi^* \rightarrow n$, todos os compostos com tais características estruturais apresentam emissão fluorescente (SKOOG *et al.*, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Ampliar a contribuição da Química Forense à Documentoscopia por meio da aplicação das técnicas de Microespectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada, Análise de Componentes Principais e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais a três dos principais problemas enfrentados pela perícia de documentos.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Cruzamento de traços

Determinar a sequência cronológica de lançamento de traços em regiões de cruzamento heterogêneo e detectar a diferença de composição dos traços envolvidos em cruzamento homogêneo.

2.2.2 Datação relativa de tintas

Estabelecer relação entre perfis espectrais de tintas de caneta esferográfica azul antes e depois de submetidas a envelhecimento acelerado.

2.2.3 Lavagem química

Determinar por meio de testes qual substância ou mistura promove lavagem química de documentos oficiais satisfatória à vista desarmada e detectar a lavagem em etapa posterior.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção das amostras

3.1.1 Cruzamento de traços

Interseções de linhas heterogêneas (impressão com caneta – Figura 3.1) e homogêneas (canetas diferentes – Figura 3.2) foram produzidas por canetas esferográficas azuis (BiC[®] Cristal 1,0 mm; Compactor[®] Economic 1,0 mm; Faber-Castell[®] Trilux 032 Medium 1,0 mm e Paper Mate[®] Kilometrica 100 1,0 mm), impressora a *laser* (HP[®] LaserJet Pro 400 Color MFP) e a jato de tinta (HP[®] Deskjet 3050 J610 series) com intervalo de sete dias entre as inscrições para garantir a secagem da tinta do primeiro traço.

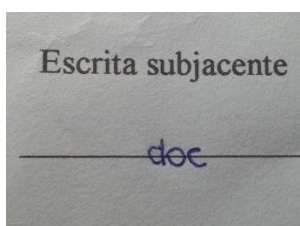


Figura 3.1: Exemplo de amostra de cruzamento heterogêneo (escrita a caneta Faber-Castell[®] subjacente a impressão a jato de tinta).

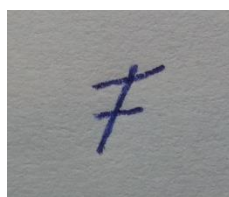


Figura 3.2: Exemplo de amostra de cruzamento homogêneo (traço vertical escrito a caneta Paper Mate[®] e traços horizontais, a caneta Compactor[®]).

Foram testadas duas situações de cruzamento heterogêneo, quais sejam, traço de caneta por cima do traço impresso e vice versa. De acordo com o Princípio Fundamental da Contagem, se um evento é composto por duas ou mais etapas sucessivas e independentes, o número de combinações será determinado pelo produto entre as possibilidades de cada conjunto (MONTGOMERY; RUNGER, 2011). Nesse cenário, o número de combinações

possíveis para quatro canetas, dois tipos de impressão e duas disposições (por cima ou por baixo) é igual a 16 (Equação 3.1).

$$4 \times 2 \times 2 = 16 \quad \text{Equação 3.1}$$

Para avaliar as interseções homogêneas, foi considerada apenas uma disposição. Nessa situação, os agrupamentos diferenciam-se apenas pela natureza dos elementos, não pela ordem. Tem-se, portanto, um caso de combinação simples de n elementos (quatro canetas) tomados p a p (duas a duas), segundo a Equação 3.2 (MONTGOMERY; RUNGER, 2011), que totaliza seis combinações.

$$C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 6 \quad \text{Equação 3.2}$$

Os lançamentos se deram em papel A4 branco com gramatura de 75 g m^{-2} (Chamex® Office). As amostras foram armazenadas em envelopes pardos ao abrigo de luz e calor com o intuito de evitar a degradação dos componentes das tintas até a etapa de aquisição das imagens espectrais.

3.1.2 Datação relativa de tintas

As amostras de cruzamento homogêneo foram submetidas a envelhecimento acelerado por exposição a lâmpada incandescente de 60 Watts de potência a uma distância de 21 centímetros do papel durante um período de seis horas contínuas. Obtiveram-se imagens espectrais depois da degradação nas mesmas regiões em que ocorreram antes desse processo.

3.1.3 Lavagem química

Certificados de Registro e Licenciamento de Veículo (CRLV) antigos e já sem validade foram fornecidos por uma empresa de transporte localizada no município de Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais.

Foram realizados testes com os principais solventes e substâncias apontados pela literatura como mais comuns em fraudes por lavagem química, e também análogos e

derivados destes para que se verificasse qual associação produziria resultado satisfatório e se desse continuidade às etapas de detecção e eventual identificação.

As letras “doc” foram escritas com cada uma das quatro canetas estudadas próximo a letras impressas do reverso do documento que servissem de referência para quando a tinta de caneta fosse lavada (Figura 3.3). Obtiveram-se imagens espectrais da mesma região antes e depois da lavagem. Ademais, os documentos foram expostos à luz ultravioleta para que se comparassem o comportamento fluorescente anterior e o posterior à lavagem química.

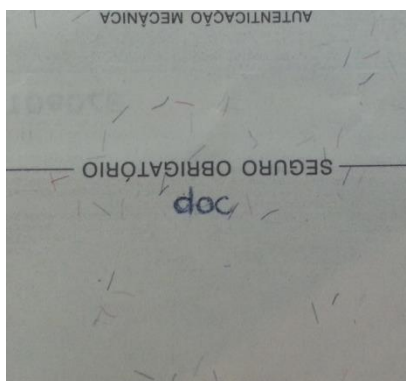


Figura 3.3: Exemplo de região onde foram escritas as letras "doc" no reverso de um CRLV (caneta BiC).

3.2 Aquisição das imagens espectrais

Os espectros foram obtidos em um microscópio Nicolet iN10 FT-IR da Thermo Scientific® equipado com detector de sulfato de triglicina deuterada (*Deuterated Triglycine Sulfate* – DTGS) e divisor de feixe KBr, no modo ATR com cristal de germânio, localizado na Seção Técnica de Física e Química Legal do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Estado de Minas Gerais. Os espectros foram obtidos entre 4000 e 600 cm^{-1} com 64 *scans* e resolução espectral de 8 cm^{-1} . Uma área de aproximadamente 3 x 3 mm do papel, na região de cruzamento das linhas ou de uma das letras escritas a caneta nos exames de lavagem, foi utilizada para a construção das imagens espectrais com resolução espacial de 80 a 100 μm . Foram coletados *backgrounds* a cada intervalo de 45 minutos. Foi utilizado o *software* de interface OMNIC Picta da Thermo Scientific®. As amostras foram analisadas diretamente, sem qualquer etapa de preparo.

3.3 Análise quimiométrica

A partir das imagens espectrais das amostras de cruzamento heterogêneo de traços foram escolhidos cinco pontos sobre os traços isolados de cada tinta, sobre a região de interseção e sobre o papel em branco, integrando quatro grupos de pontos. O critério para seleção dos pontos foi a maior intensidade da banda sob a qual a imagem química foi formada. Exemplos de pontos selecionados estão marcados em preto na Figura 3.4b.

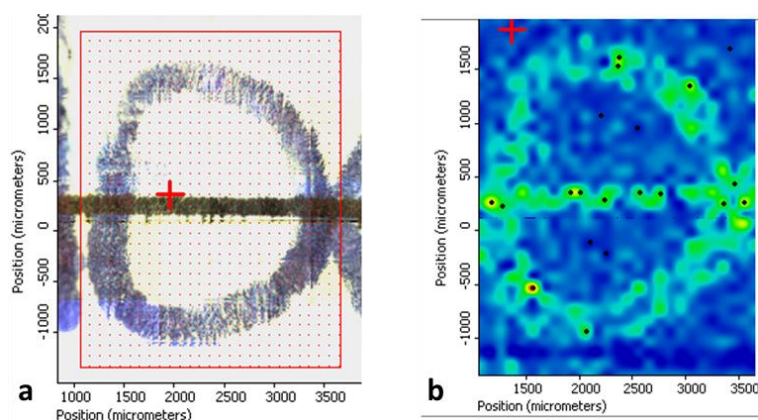


Figura 3.4: (a) Imagem óptica de impressão a jato de tinta subjacente à tinta de caneta Compactor® e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1584 cm^{-1} .

Nas amostras de cruzamento homogêneo (e de datação) escolheram-se cinco pontos sobre os traços isolados de cada tinta (Figura 3.5). Enquanto nas imagens de lavagem química foram escolhidos dez pontos na região em que se escreveram as letras “doc” e dez pontos nas letras de referência impressas em *offset* (Figura 3.6).

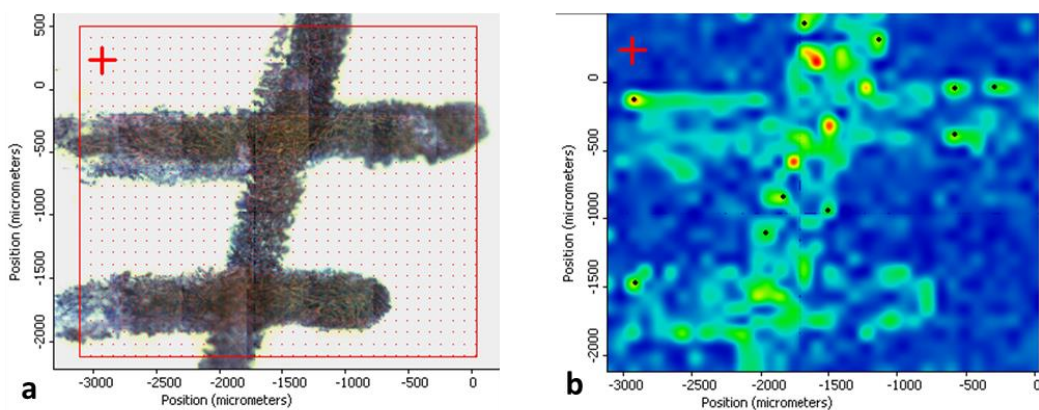


Figura 3.5: (a) Imagem óptica de interseção homogênea entre caneta Compactor® e Faber-Castell® e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1584 cm^{-1} .

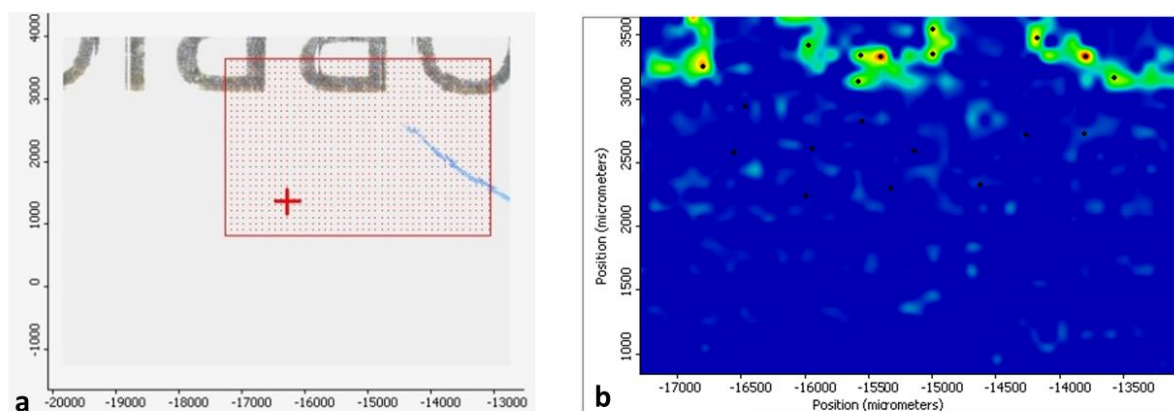


Figura 3.6: (a) Imagem óptica da região onde seria lançada a tinta de caneta Compactor® com as letras de impressão *offset* como referência e (b) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm^{-1} .

Os dados espectrais, constituídos por valores de absorvância em função do comprimento de onda, foram importados para o *software* MATLAB® 7.9 (versão R2009b) e as etapas de pré-processamento, PCA e PLS-DA foram executadas utilizando o PLS Toolbox® (versão 4.0) da Eigenvector Technologies.

Para todas as análises, os dados foram pré-processados por Correção de Espalhamento Multiplicativo (*Multiplicative Scatter Correction – MSC*) e Centralização na Média com o intuito de minimizar as variações sistemáticas indesejadas que afetam os sinais e ressaltar as características úteis. MSC compensa os efeitos aditivos ou multiplicativos em dados espectrais causados pelo espalhamento da radiação por amostras sólidas. Essa técnica de transformação elimina a influência de fatores físicos como tamanho de partícula, rugosidade e opacidade, que introduzem variações nos espectros, entre as quais o deslocamento da linha de base. Enquanto que centrar os dados na média consiste em subtrair a média das intensidades para cada comprimento de onda de cada um dos valores de absorvância. Isso implica a transferência das coordenadas para o centro dos dados, o que permite a percepção das diferenças nas intensidades relativas das variáveis com maior facilidade (SOUZA; POPPI, 2012).

O número de variáveis latentes usadas nos modelos de PLS-DA foi determinado com base no menor erro de classificação de validação cruzada obtido pelos métodos de validação cruzada *leave one out* e venezianas (*venetian blinds*), que simulam quão bem o modelo prediz novos dados, conforme tivesse até 20 pontos no conjunto de calibração ou mais que isso,

respectivamente, e de acordo com a forma como os pontos estivessem dispostos no conjunto de calibração (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cruzamento heterogêneo de traços

4.1.1 Imagens espectrais

De início, testou-se a possibilidade de extrair espectros de pontos isolados em regiões específicas das amostras, o que reduziria consideravelmente o tempo de análise. Seriam selecionadas replicatas de pontos sobre os traços isolados de cada tinta, sobre a região de sobreposição e sobre o papel em branco. Contudo, os espectros não se mostraram reproduzíveis, o que pode ser explicado pela forma irregular com que as tintas se distribuem e interagem com o substrato (OZBEK *et al.*, 2014) e pela heterogeneidade do próprio papel (DENMAN *et al.*, 2010), constituído de fibras. A escolha de pontos avulsos para a coleta de espectros foi, portanto, substituída pela aquisição por meio de uma grade de pontos, que fornece a distribuição espacial dos componentes da amostra.

Cada imagem espectral foi obtida com resolução espacial de 80 a 100 μm , dependendo do tamanho da letra a ser mapeada. Para explorar uma área de aproximadamente 3 x 3 mm, foram necessários cerca de 900 pontos. O mapeamento bidimensional revela pontos de maior concentração das tintas e permite que os espectros desses pontos sejam selecionados para a posterior etapa de tratamento quimiométrico.

A sequência cronológica de linhas que se cruzam pode ser determinada pela imagem química desde que as tintas produzam espectros de infravermelho que sejam passíveis de distinção quando comparados aos espectros produzidos pelo suporte. Outro requisito é que haja pelo menos uma banda característica de cada tinta. Se a banda presente apenas no espectro da linha escrita ou no espectro da linha impressa for selecionada, é possível visualizar a distribuição espacial das tintas separadamente (BOJKO; ROUX; REEDY, 2008). A presença de uma interrupção em um dos traços poderia ser um indício de que este foi lançado primeiro.

De posse das imagens químicas, pôde-se observar que a primeira exigência foi obedecida. Os materiais de escrita e impressão foram claramente dissociados do papel, o que pode ser visto pela escala cromática das Figuras 4.1-4.4d,e, em que os traços escrito e impresso, de cor verde a vermelha, diferem-se do papel puro, de cor azul. No que se refere à

segunda condição, realizou-se uma triagem por toda a janela espectral em busca de bandas exclusivas. As Figuras 4.1d e 4.2d mostram a imagem espectral do traço de impressão a *laser*, formada sob o pico em 1724 cm^{-1} (Figura 4.1b e 4.2b), que é atribuído à deformação axial da carbonila, presente nas principais resinas encontradas nos toners, como acrilato de epóxi (MERRILL; BARTICK; TAYLOR III, 2003). As Figuras 4.1e e 4.2e são as imagens espectrais formadas quando se selecionou o pico em 1584 cm^{-1} (Figura 4.1c e 4.2c), atribuído à absorção característica de corantes triarilmetano e à deformação axial C=C de resina epóxi, encontrados em tintas de canetas esferográficas azuis (WANG *et al.*, 2001). Como o traço de impressão ainda aparece, não se pode dizer que o pico em 1584 cm^{-1} é característico da caneta. Observou-se que quando a caneta está por cima do traço de *laser* (Figura 4.2) ocorre intensificação do traço manuscrito na região dos cruzamentos (Figura 4.2e).

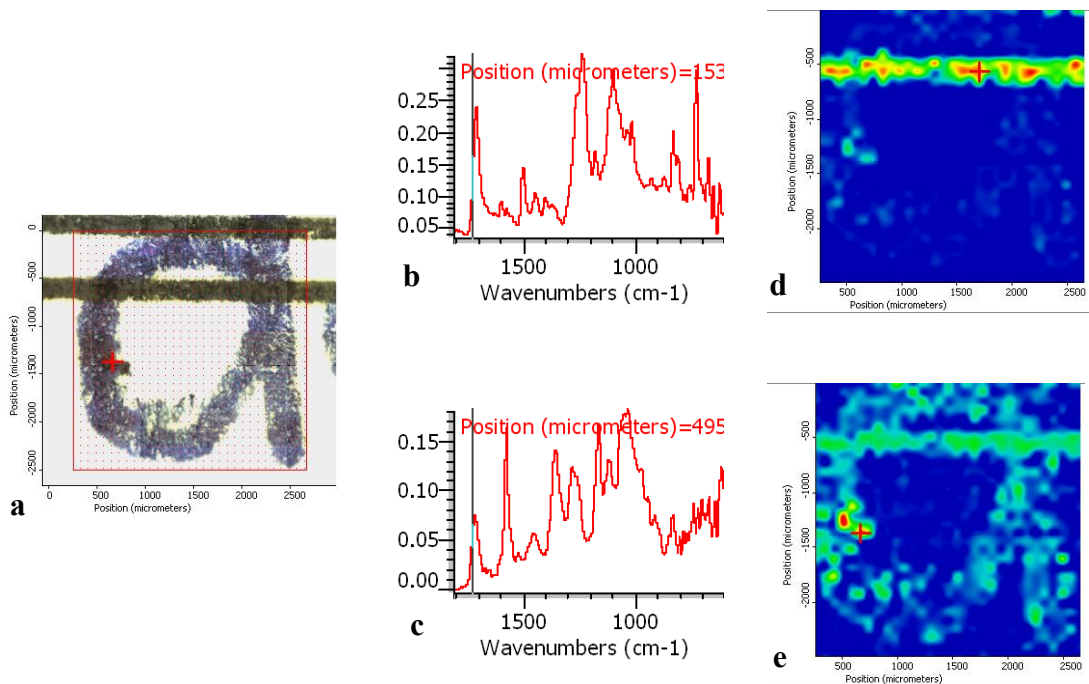


Figura 4.1: (a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a *laser* sobrejacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor[®], (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a *laser* e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a *laser* e tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1724 e 1584 cm^{-1} , respectivamente.

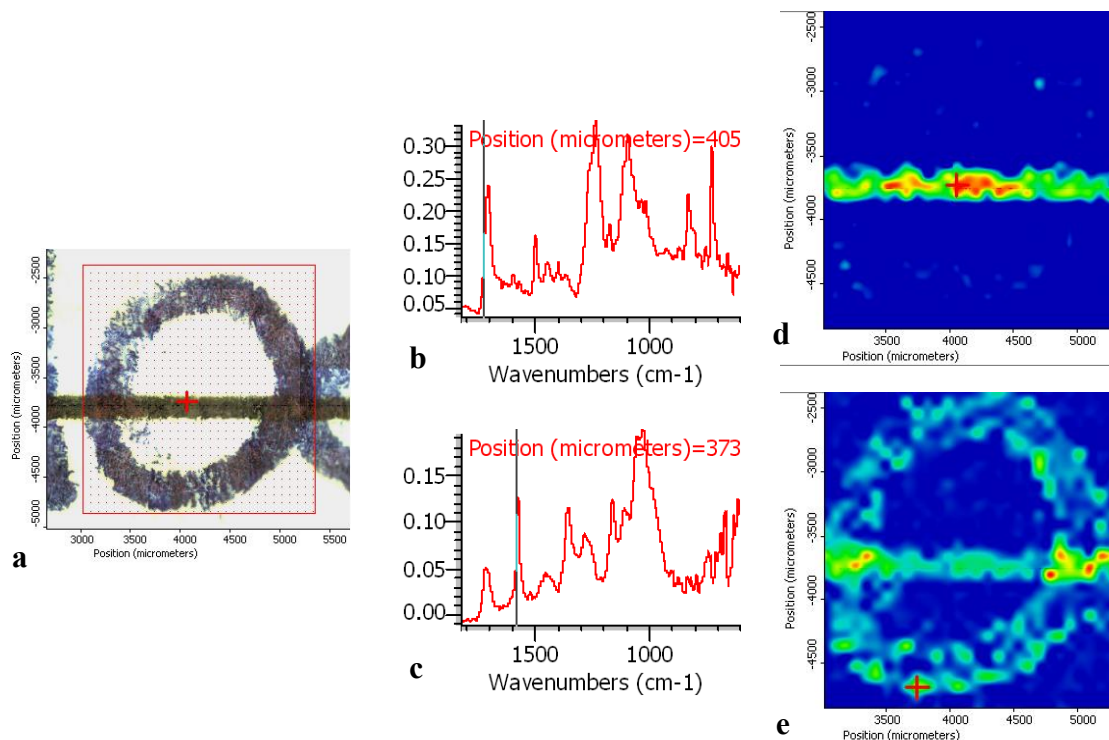


Figura 4.2: (a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a *laser* subjacente à tinta de caneta esferográfica azul Compactor®, (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a *laser* e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a *laser* e tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1724 e 1584 cm^{-1} , respectivamente.

Da mesma forma, é possível escolher picos em que se visualiza apenas o traço de impressão a jato de tinta (Figura 4.3d e 4.4d), mas nenhum em que só se mostre a linha escrita (Figura 4.3e e 4.4e). Quando o traço de jato de tinta está por cima (Figura 4.3), foi percebida intensificação tanto no traço impresso (Figura 4.3d) quanto no manuscrito (Figura 4.3e). Na amostra de caneta sobrejacente (Figura 4.4) não ocorreu perfil de intensificação. Donde se conclui que não é possível fazer inferências quanto à prioridade dos lançamentos com base em perfis de interrupção ou de intensificação para as combinações de cruzamentos heterogêneos estudados.

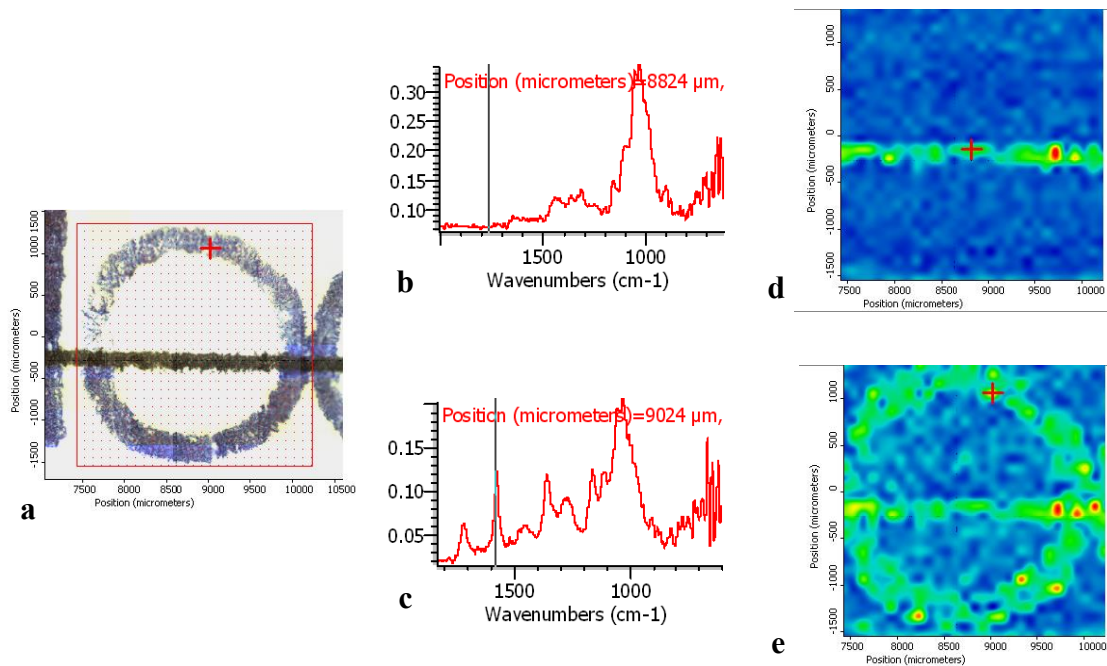


Figura 4.3: (a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a jato de tinta sobrejacente à tinta de caneta esférica azul Compactor®, (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a jato de tinta e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a jato de tinta e de tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1765 e 1584 cm^{-1} , respectivamente.

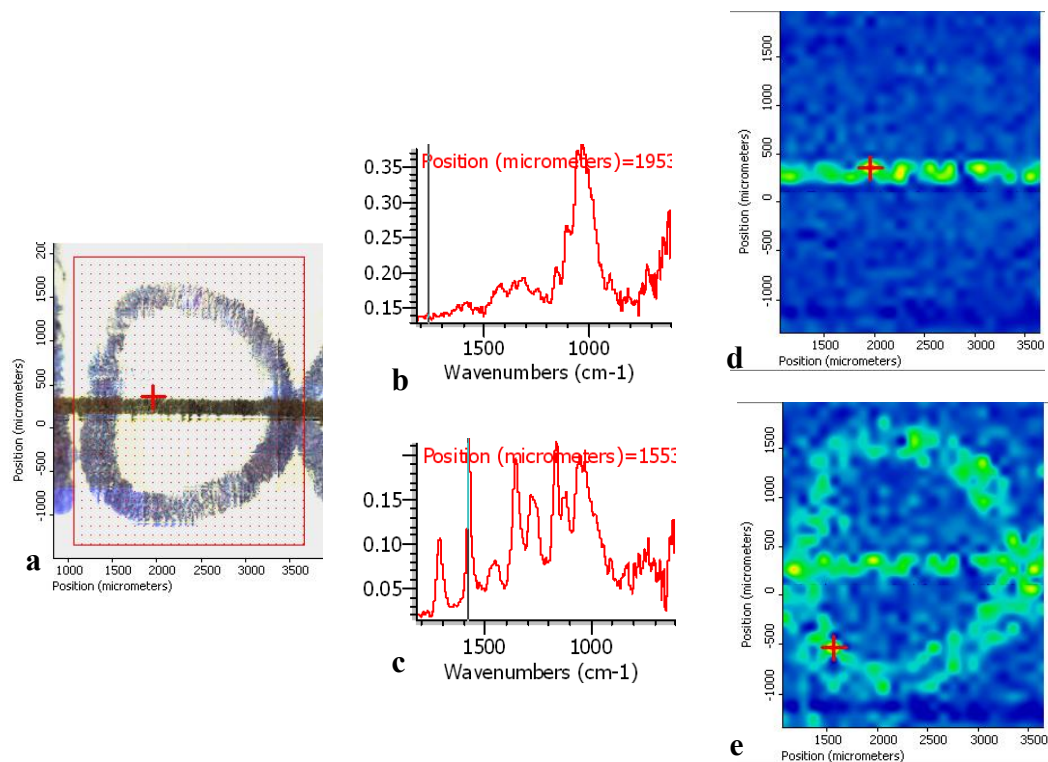


Figura 4.4: (a) Imagem óptica de cruzamento de tinta de impressão a jato de tinta subjacente à tinta de caneta esférica azul Compactor®, (b,c) espectros de infravermelho do traço de impressão a jato de tinta e de caneta, respectivamente, (d,e) imagens espectrais de impressão a jato de tinta e de tinta de caneta formadas sob comprimentos de onda de 1765 e 1584 cm^{-1} , respectivamente.

Omitiram-se as imagens correspondentes aos cruzamentos das canetas BiC[®], Faber-Castell[®] e Paper Mate[®] com as impressões a *laser* e a jato de tinta por serem análogas às imagens dos cruzamentos da caneta Compactor[®].

4.1.2 Construção dos modelos de PLS-DA

Com o intuito de solucionar o problema da ausência de bandas características, serviu-se da técnica de modelagem quimiométrica PLS-DA. Com tal recurso, a atribuição de bandas não se faz necessária. Basta escolher pontos em regiões determinantes para que sejam classificados e possam elucidar a questão da sequência dos lançamentos. PLS-DA permite que características latentes presentes nos espectros aflorem e sejam usadas para discriminar os constituintes da amostra. Nesse sentido, foram escolhidos cinco pontos sobre os traços isolados de cada tinta, sobre a região de cruzamento e sobre o papel em branco, a partir das imagens espectrais. Os dados espectrais como os das Figuras 4.1-4.4b,c foram dispostos na matriz X, de modo que nas colunas ficassem os comprimentos de onda (variáveis) e nas linhas ficassem os pontos (objetos). Para cada par de amostras (impressão subjacente e sobrejacente), produzidas pela mesma caneta e pelo mesmo tipo de impressão, construiu-se um modelo de PLS-DA com os pontos de caneta, impressão e papel como conjunto de calibração e os de cruzamento como conjunto de validação. Dessa forma, totalizaram-se 30 pontos de calibração e dez de validação em cada modelo. Selecionaram-se as classes “caneta”, “impressão” e “papel” para a matriz Y.

Como ATR é uma técnica de superfície (BOJKO; ROUX; REEDY, 2008), era esperado que os espectros coletados sobre o local em que as linhas se sobrepõem apresentassem maior contribuição da tinta lançada por último e, por consequência, que esses dois grupos de pontos, de cruzamento e de traço sobrejacente, ficassem agrupados nos gráficos de escores.

As Figuras 4.5 a 4.8 referem-se aos pares de amostras de cruzamentos heterogêneos produzidos por impressora a *laser*. Pôde-se perceber que quando a tinta de impressão a *laser* foi lançada sobre a tinta de caneta, os grupos dos pontos de impressão (representados por asteriscos verdes) e cruzamento (representados por losangos vazados) ficaram evidentemente agrupados nos gráficos de escores de LV1xLV2xLV3. As três primeiras variáveis latentes explicaram 91,45% da variância total dos dados (matriz X) para o par de amostras com caneta

Paper Mate®, 89,01% para o par de amostras com caneta Compactor®, 86,52% para o par de amostras com caneta BiC® e 88,89% para o par de amostras com caneta Faber-Castell®. As impressoras a *laser* usam finas partículas de tinta em pó, conhecidas como toner, que são fundidas sobre o papel. Uma vez que a tinta é fundida, haverá pouca penetração no suporte (OZBEK *et al.*, 2014; LAPORTE; RAMOTOWSKI, 2003) e, por consequência, essa modalidade de impressão é mais superficial. Isso explica o fato de os pontos de interseção terem ficado nitidamente agrupados aos de impressão.

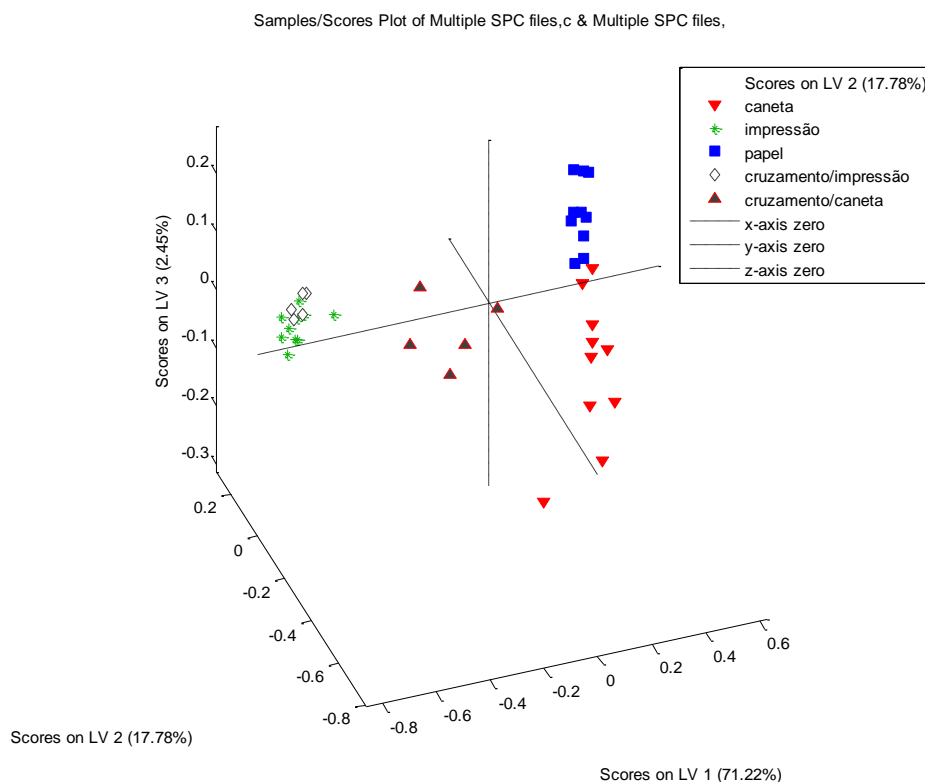


Figura 4.5: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a *laser* lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Paper Mate®.

Samples/Scores Plot of Multiple SPC files,c & Multiple SPC files,

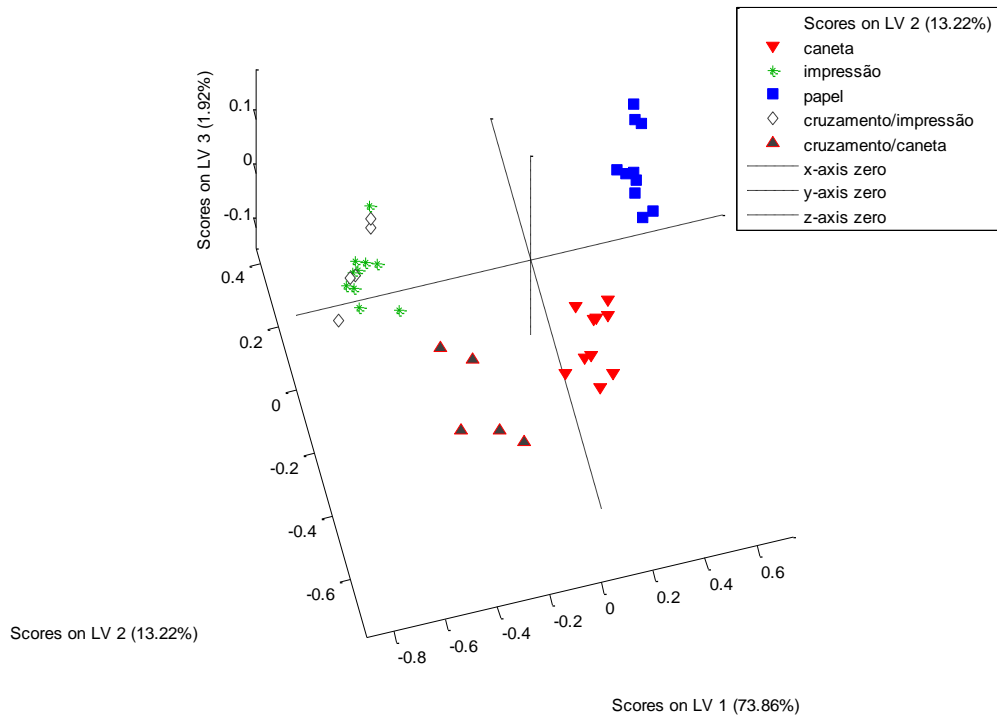


Figura 4.6: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a *laser* lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Compactor®.

Samples/Scores Plot of Multiple SPC files,c & Multiple SPC files,

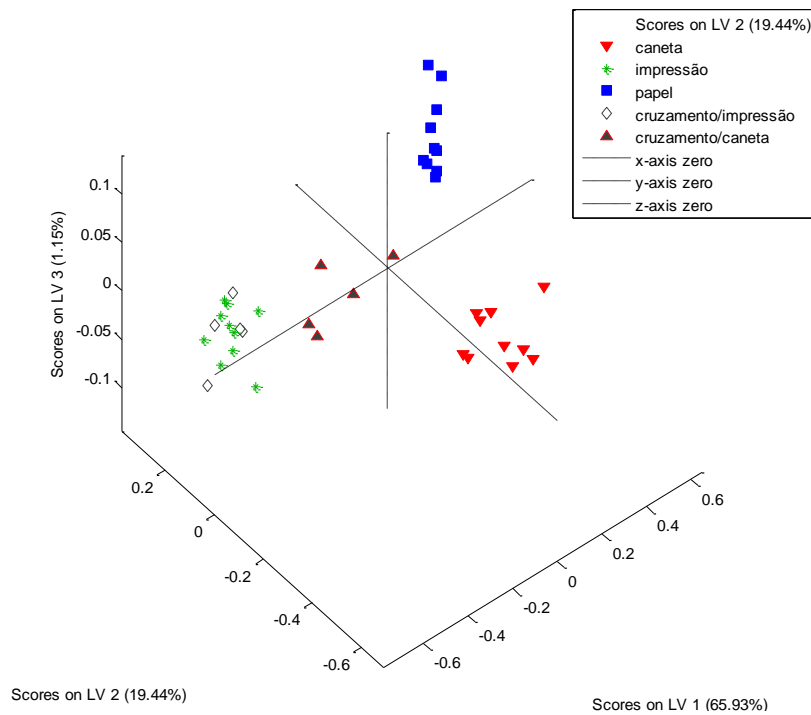


Figura 4.7: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a *laser* lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta BiC®.

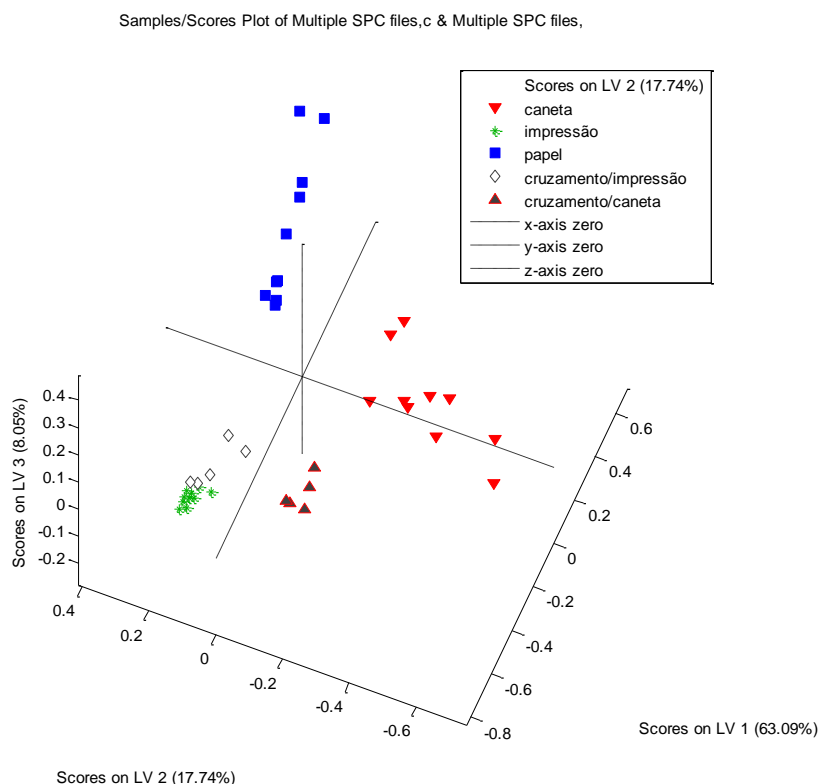


Figura 4.8: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a *laser* lançada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Faber-Castell®.

Na situação em que a tinta de caneta foi lançada sobre a de impressão a *laser*, os pontos de cruzamento (representados por triângulos pretos com contorno vermelho) ficaram entre os pontos de caneta (representados por triângulos vermelhos invertidos) e os de impressão nos gráficos de escores LV1xLV2xLV3. O fato de o agrupamento dos pontos de cruzamento com os de caneta não ter sido tão expressivo pode ter origem em um eventual “pulo do traço”. Em outras palavras, no momento da inscrição, é como se a tinta de caneta percebesse o traço de toner, que fica na superfície do papel com altura de cinco a dez micrômetros (SILVA; FEUERHARMEL, 2013), como um obstáculo e o saltasse. O toner, por ser sólido e mais compacto, impede que parte da tinta da caneta se fixe. Além disso, mesmo que a tinta de caneta se encontre superior, os espectros obtidos nos pontos de cruzamento têm grande contribuição do toner, posto que este absorve fortemente na região do infravermelho médio (BOJKO; ROUX; REEDY, 2008) e a tinta de caneta não impede que a radiação chegue até ele.

As Figuras 4.9 a 4.12 correspondem aos pares de amostras de cruzamentos heterogêneos constituídos por impressão a jato de tinta. Quando esta foi depositada sobre a

tinta de caneta, os pontos de impressão (representados por asteriscos verdes) e cruzamento (representados por losangos vazados) ficaram relativamente reunidos nos gráficos de LV1xLV2xLV3. As três primeiras variáveis latentes explicaram 79,41% da variância total dos dados (matriz X) para o par de amostras com caneta Paper Mate[®], 80,99% para o par de amostras com caneta Compactor[®], 74,02% para o par de amostras com caneta BiC[®] e 84,93% para o par de amostras com caneta Faber-Castell[®]. Enquanto no caso em que a sequência das inscrições foi inversa, os pontos de cruzamento (representados por triângulos pretos com contorno vermelho) ficaram mais próximos ou cercados pelos pontos de caneta (representados por triângulos vermelhos invertidos).

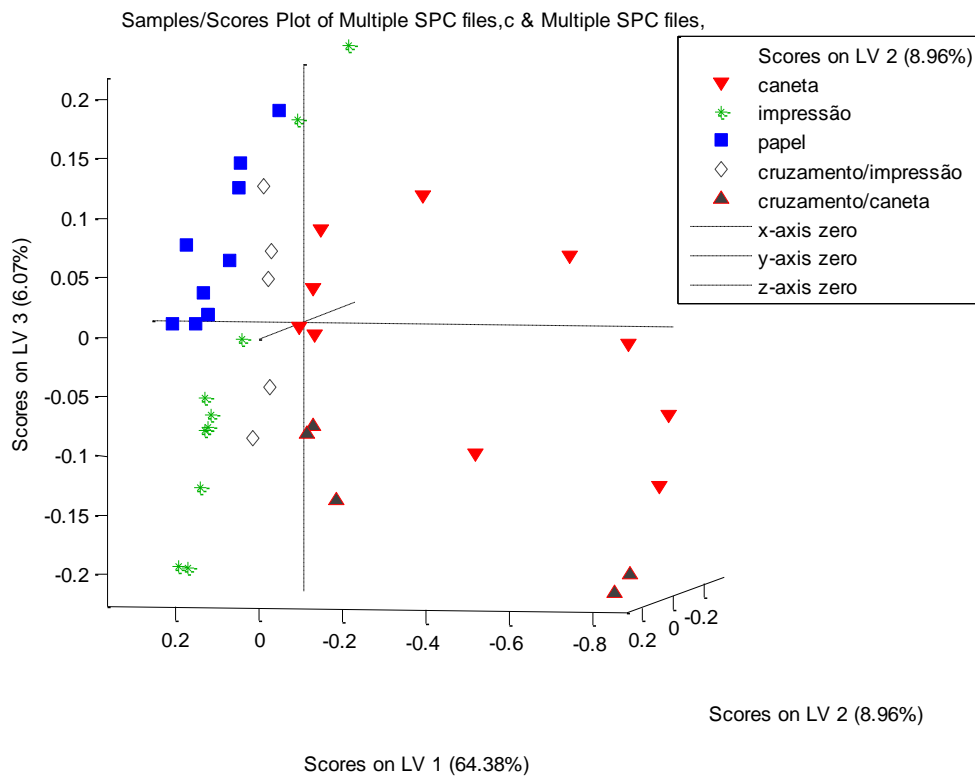


Figura 4.9: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Paper Mate[®].

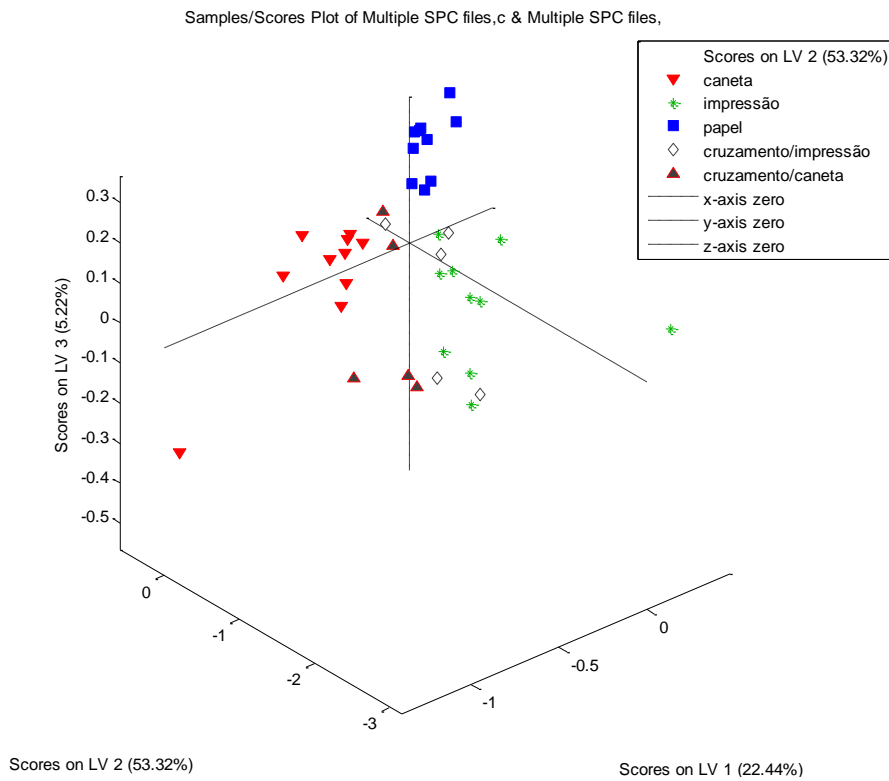


Figura 4.10: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Compactor®.

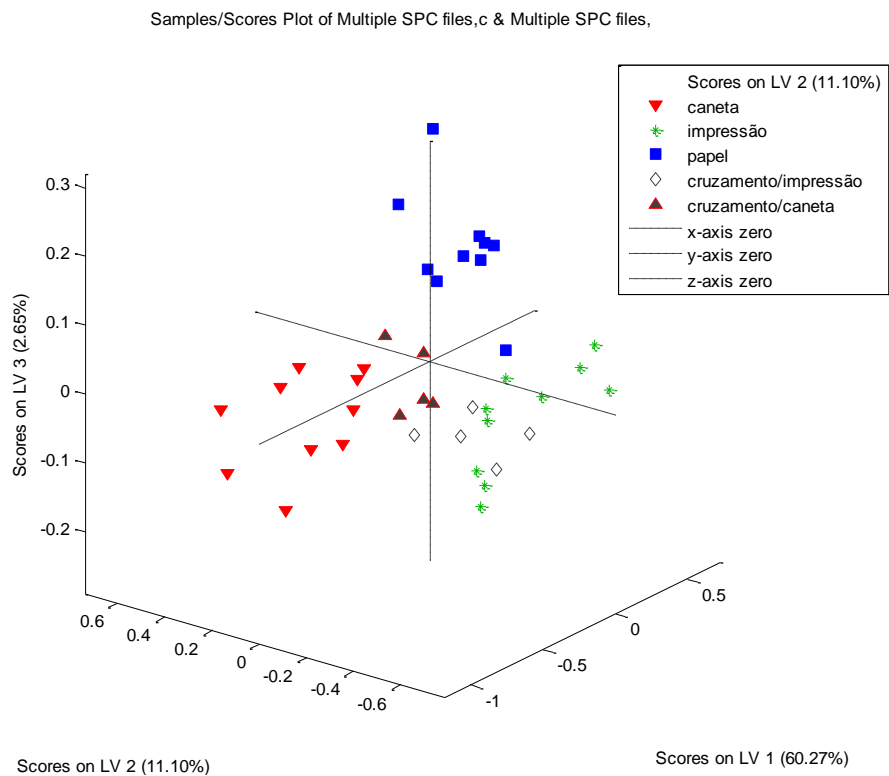


Figura 4.11: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta BiC®.

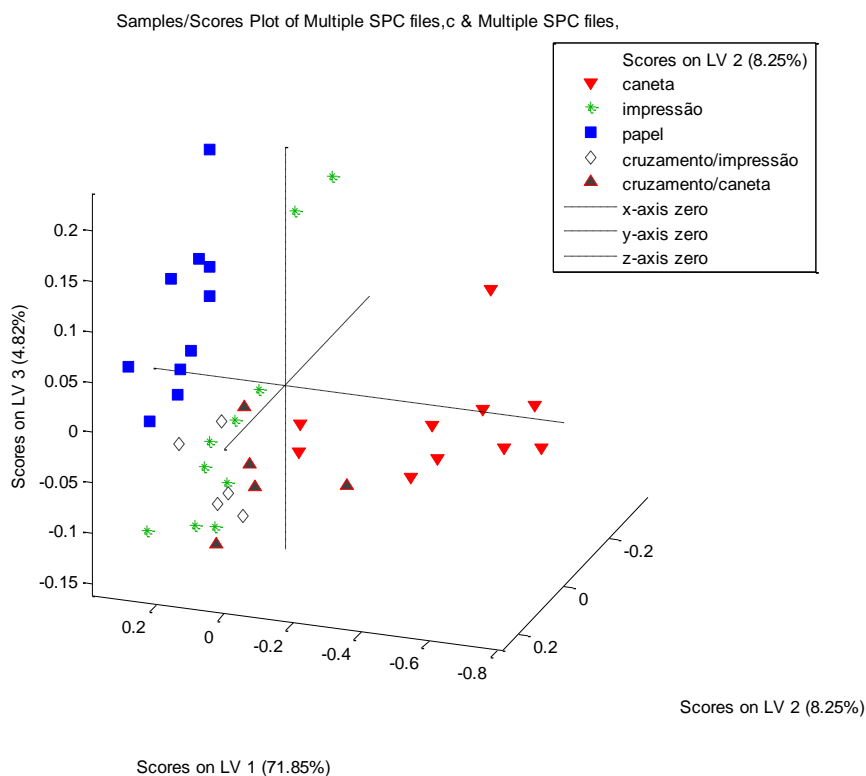


Figura 4.12: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para impressão a jato de tinta depositada (◇) sobre e (▲) sob tinta de caneta Faber-Castell®.

Apesar de os agrupamentos para ambas as situações que envolvem impressão a jato de tinta terem confirmado a previsão de que os pontos de cruzamento e de traço sobrejacente devem ficar reunidos, tal comportamento não foi tão acentuado. Isso pode ser explicado pelo fato de a tinta utilizada nas impressoras a jato de tinta ser líquida e, por essa razão, ser absorvida pelo papel (OZBEK *et al.*, 2014) e formar uma camada de colorantes de pouco menos de um micrômetro de espessura (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Quando ocorre a penetração das tintas no papel, a tendência é que não se formem camadas muito compactas e definidas que permitam uma separação clara dos pontos. Ainda que as três primeiras LVs não tenham separado muito bem os pontos de cruzamento de Faber-Castell® com jato de tinta (Figura 4.12), os pontos de cruzamento cujo traço sobrejacente é impressão (losangos vazados) são positivamente correlacionados à primeira LV, assim como todos os pontos de impressão (asteriscos verdes). Enquanto que os pontos de cruzamento com caneta sobrejacente (triângulos pretos com contorno vermelho) se correlacionam positivamente à LV2, bem como oito de dez dos pontos de caneta (triângulos vermelhos invertidos). À vista disso, não contrariam, em nenhum momento, o que se esperava.

Tendo em conta que o problema de cruzamento heterogêneo de traços manifesta-se geralmente em documentos produzidos por aproveitamento de assinaturas com posterior acréscimo de texto (Figura 4.13), é a situação em que a linha impressa convencionalmente reservada à assinatura encontra-se por cima do traço manuscrito que caracteriza fraude e que deve ser detectada. Sendo assim, o método proposto alcançou as expectativas na medida em que agrupou os pontos de cruzamento e impressão quando era esperado e não o fez na disposição natural de traços, em que a tinta de caneta foi lançada sobre a linha impressa, o que configuraria um falso positivo. Isso posto, o fato de os pontos de cruzamento cujo lançamento sobrejacente era de caneta não terem ficado explicitamente agrupados aos pontos extraídos do traço isolado de caneta, por motivos já expostos, não trouxe prejuízo à proposição.



Figura 4.13: Simulação de falsificação por aproveitamento de folha assinada em branco com preenchimento posterior de termos de um contrato.

4.2 Cruzamento homogêneo de traços

Dada uma situação em que se suspeita de acréscimo de traço que altere a data de um atestado médico ou que aumente consideravelmente o valor de um cheque, por exemplo, a determinação de que as tintas dos dois traços em foco apresentam constituições químicas diferentes é decisiva para a conclusão de que vieram de canetas diferentes e de que os traços podem ter sido lançados em momentos distintos, o que configuraria fraude. Cumpre realçar que a situação contrária, em que ambos traços possuem composição igual, é inconclusiva,

posto que podem, sim, ter os mesmos componentes mas serem provenientes de duas canetas de mesmo modelo e de mesma marca e terem se registrado em dois tempos.

Nesse contexto, buscou-se determinar a diferença entre as tintas dos traços envolvidos em cruzamentos homogêneos. Para tanto, construiu-se um modelo de PLS-DA para cada uma das seis amostras de cruzamento homogêneo com todos os pontos de cada caneta sobre papel como conjunto de calibração e os pontos dos traços isolados das canetas de cruzamento homogêneo como conjunto de validação. Dessa forma, totalizaram-se 80 pontos de calibração (20 de cada caneta) e dez de validação (cinco de cada caneta envolvida em um cruzamento homogêneo) em cada modelo.

As Figuras 4.14 a 4.19 representam os gráficos de escores de LV1xLV2xLV3 das seis amostras de interseções homogêneas. As três primeiras variáveis latentes explicaram 72,25% da variância total dos dados (matriz X). Como o conjunto de calibração é o mesmo para os seis cruzamentos homogêneos, esse valor não varia. Pelo mesmo motivo, a disposição nos gráficos dos pontos do conjunto de calibração, quais sejam, BiC (losangos vazados), Compactor (triângulos pretos com contorno vermelho), Faber-Castell (estrelas laranja com contorno verde) e Paper Mate (bolas verdes), é sempre a mesma para todos os seis cruzamentos avaliados. O que os difere é o conjunto de validação representado por triângulos azuis invertidos e asteriscos cinza.

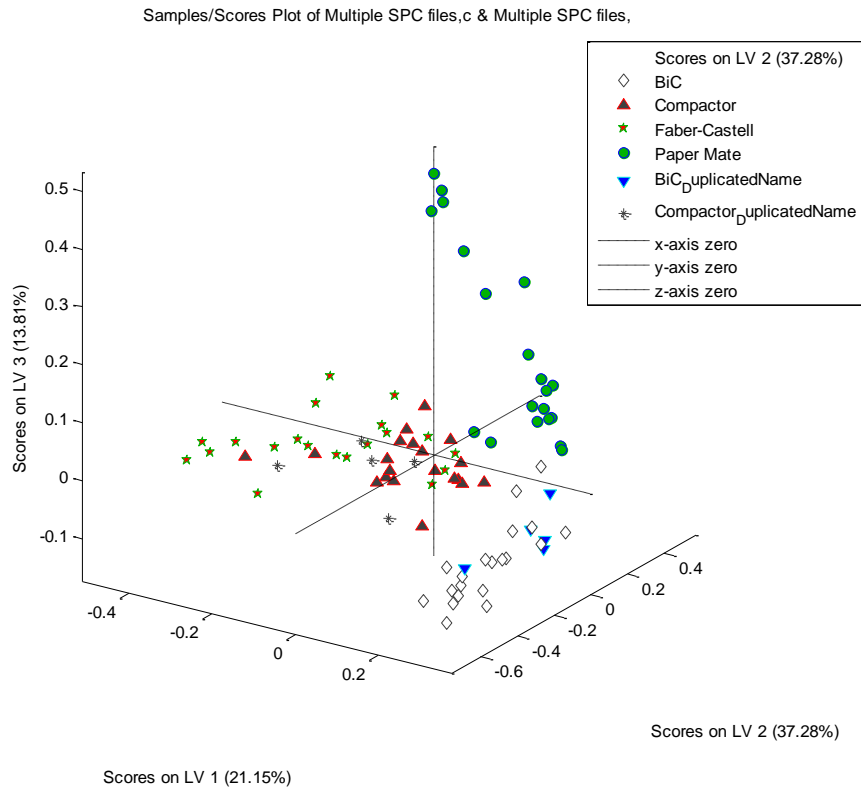


Figura 4.14: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre BiC® e Compactor®.

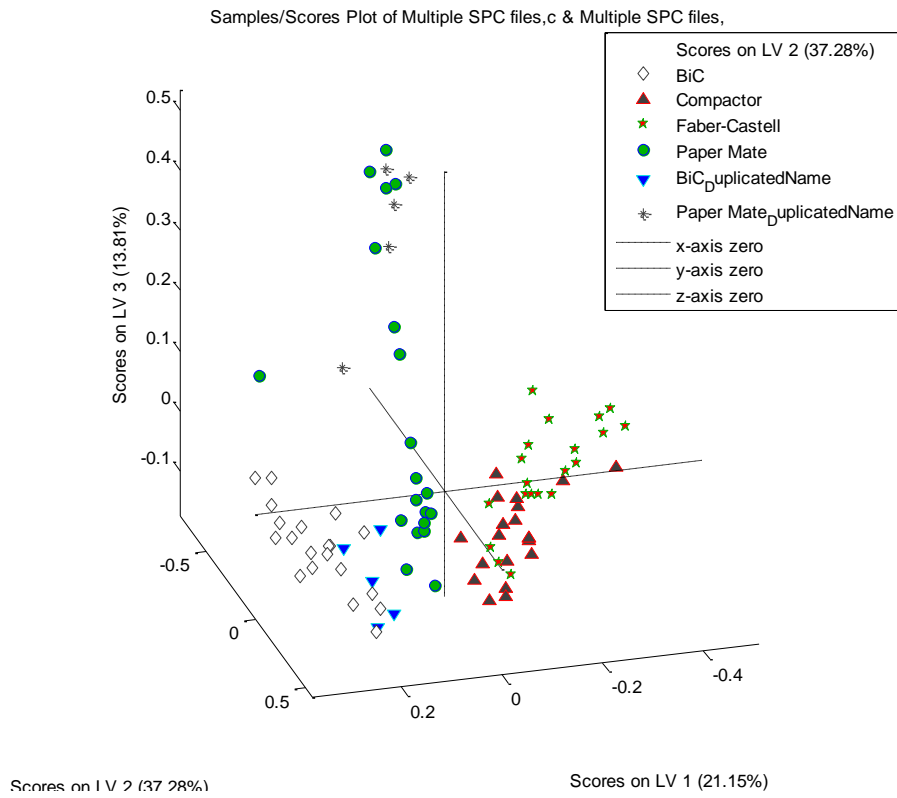


Figura 4.15: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre BiC® e Paper Mate®.

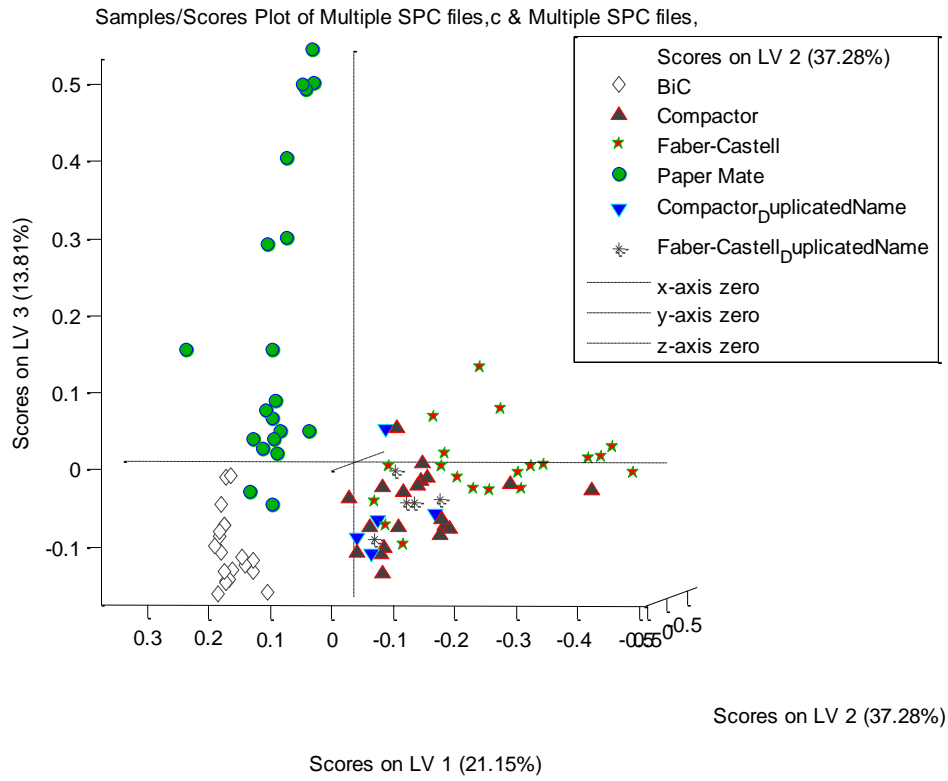


Figura 4.16: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Compactor® e Faber-Castell®.

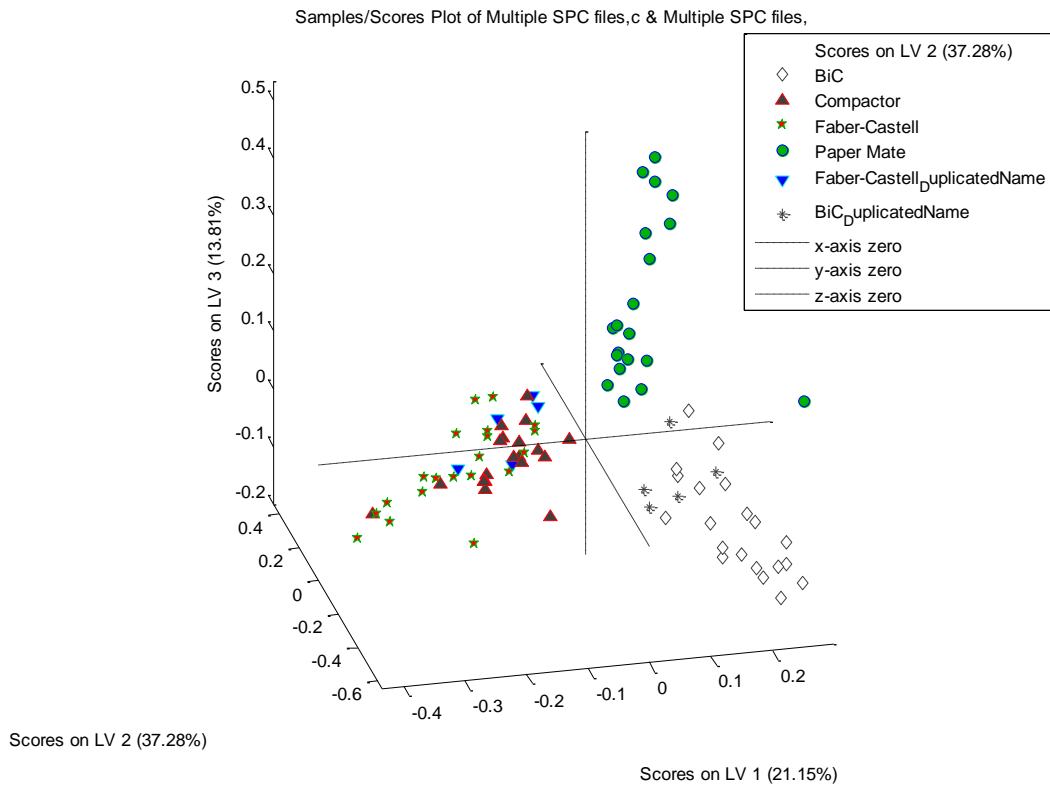


Figura 4.17: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Faber-Castell® e BiC®.

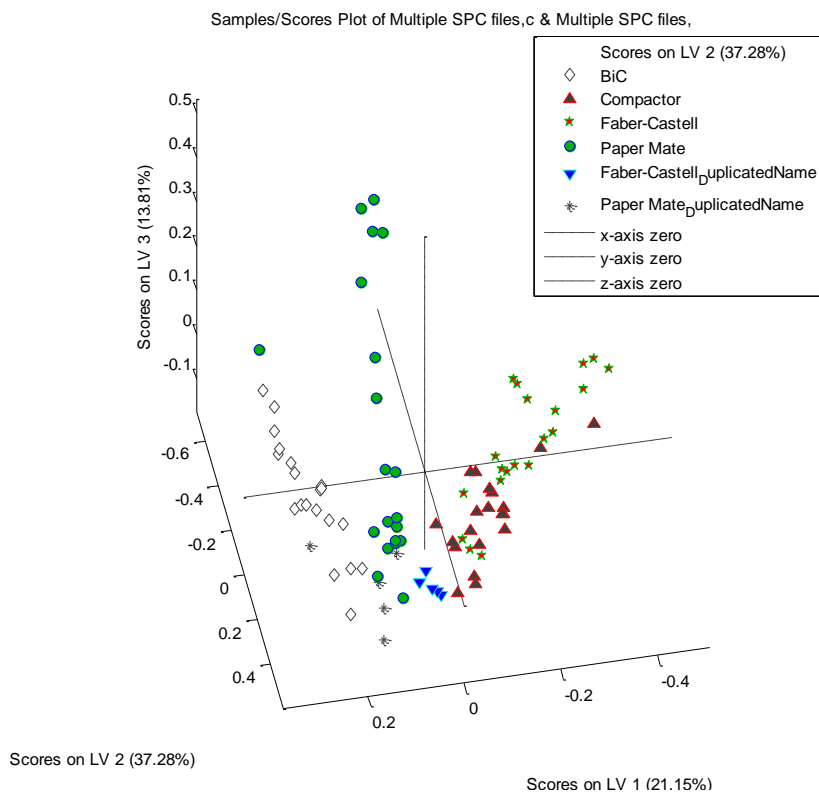


Figura 4.18: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Faber-Castell® e Paper Mate®.

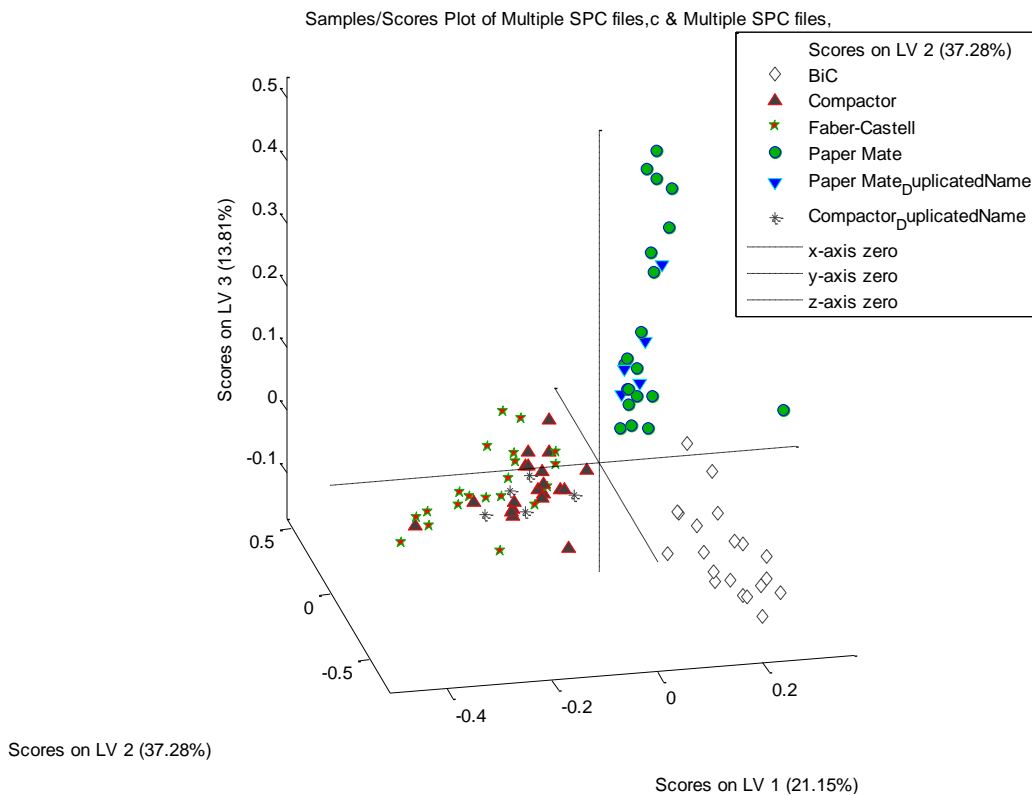


Figura 4.19: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre Paper Mate® e Compactor®.

Da observação dos gráficos extrai-se que o método não apenas foi capaz de discriminar as tintas dos traços envolvidos em um cruzamento homogêneo como as classificou adequadamente em todas as amostras, com exceção da interseção entre as canetas Compactor[®] e Faber-Castell[®] (Figura 4.16). Esse comportamento era esperado em razão da semelhança entre as tintas dessas duas canetas, que foi atestada pelos espectros das tintas puras (Figura 4.20), retiradas diretamente do tubo das canetas, obtidos pelo módulo ATR (independente do microscópio) do instrumento de FTIR utilizado neste trabalho.

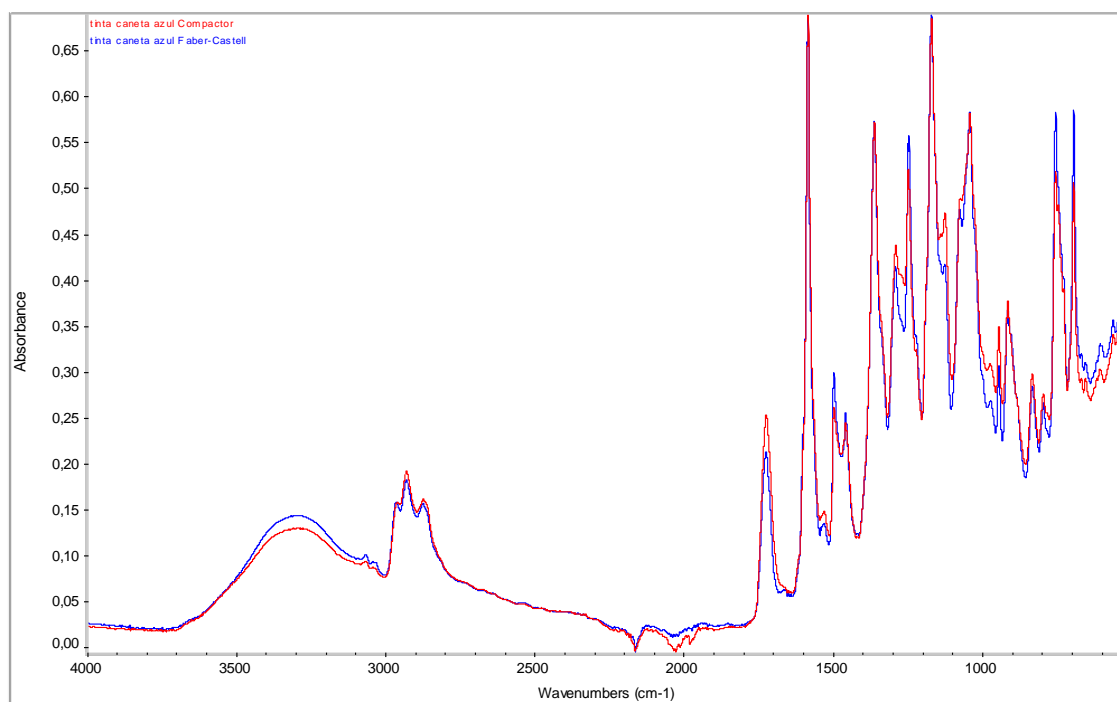


Figura 4.20: Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor[®] e (—) Faber-Castell[®].

As tintas das canetas BiC[®] e Paper Mate[®] apresentam perfis de absorção diversos (Figuras 4.21 e 4.22), com bandas que se diferem das presentes nos espectros das tintas das canetas Compactor[®] e Faber-Castell[®], que se assemelham entre si. Sobrepueram-se os respectivos espectros com o da caneta Compactor[®] para facilitar a comparação. A banda em 1724 cm⁻¹, presente tanto no espectro de Compactor[®] quanto no de Faber-Castell[®], não aparece em BiC[®] e Paper Mate[®].

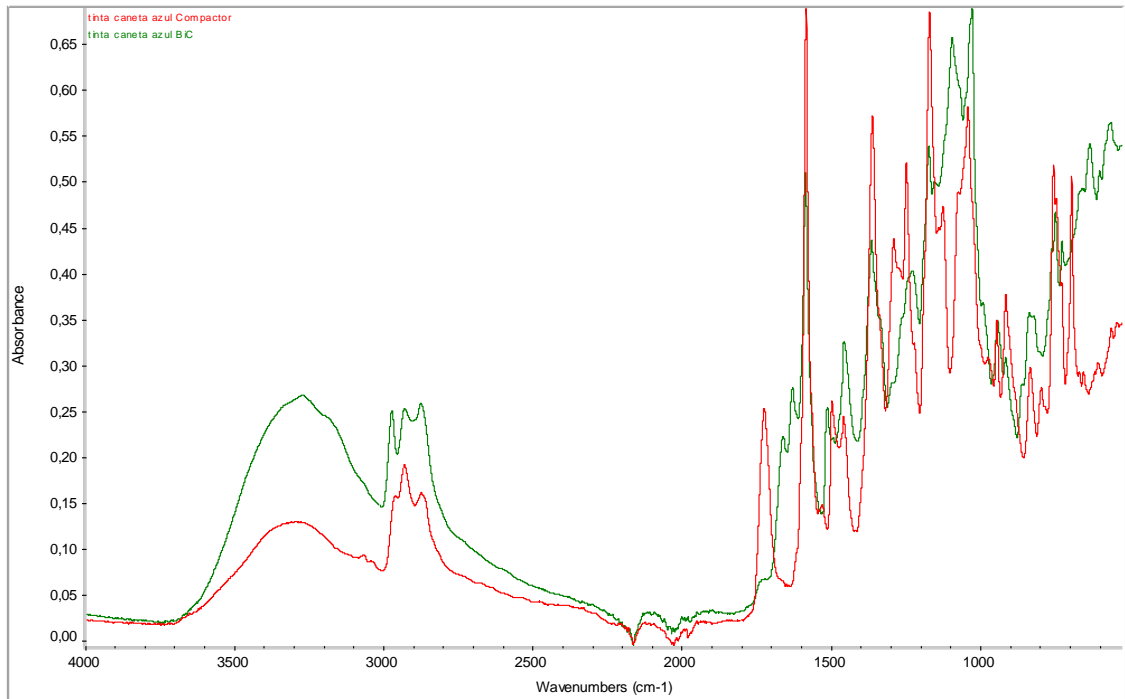


Figura 4.21: Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor® e (—) BiC®.

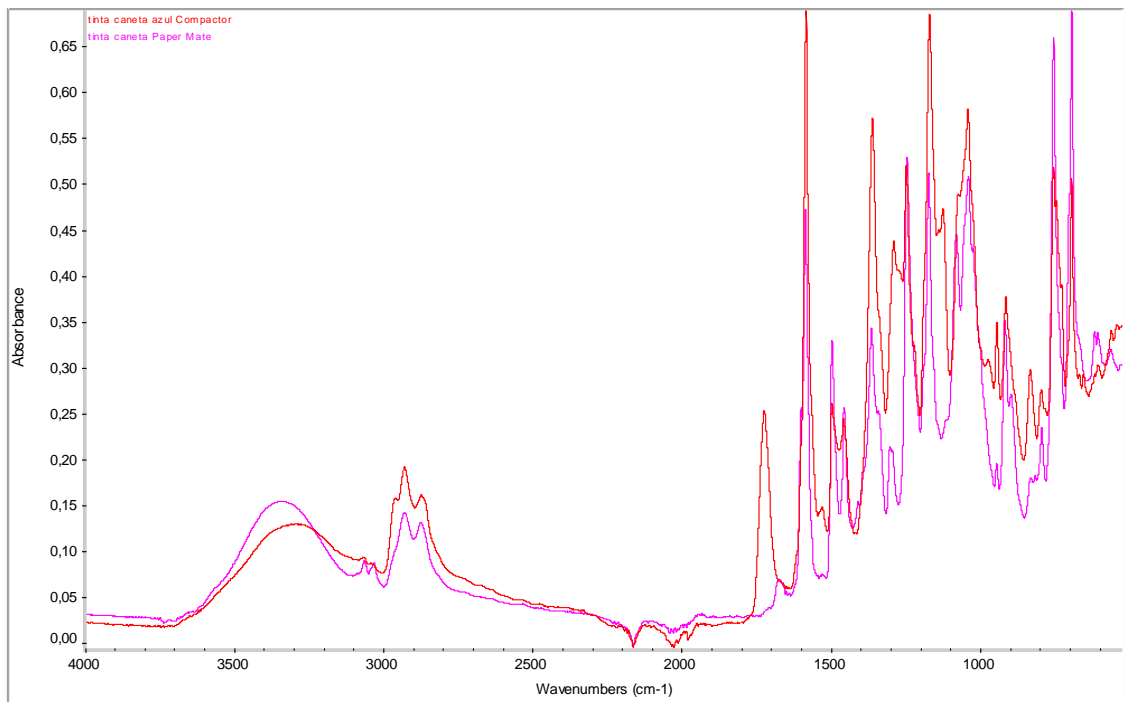


Figura 4.22: Espectros de infravermelho das tintas puras retiradas dos tubos das canetas (—) Compactor® e (—) Paper Mate®.

4.3 Datação relativa de tintas

Com o objetivo de simular o efeito de envelhecimento provocado pela luz natural nas tintas de canetas esferográficas, submeteram-se as seis amostras de cruzamento homogêneo a exposição de luz incandescente de 60 Watts de potência por um período de seis horas. Para comparar possíveis alterações de posição ou de altura, de surgimento ou supressão de picos, construiu-se um modelo de PLS-DA para cada uma das seis amostras com todos os pontos de caneta das amostras de cruzamento homogêneo como conjunto de calibração e os pontos dos traços isolados das canetas submetidas ao envelhecimento acelerado como conjunto de validação. Dessa forma, totalizaram-se 60 pontos de calibração (cinco de cada uma das duas canetas envolvidas em cada uma das seis amostras de cruzamento homogêneo) e dez de validação (cinco de cada caneta envolvida em um cruzamento homogêneo, após o envelhecimento) em cada modelo.

As Figuras 4.23 a 4.28 representam os gráficos de escores de LV1xLV2xLV3 das seis amostras de interseções homogêneas depois de submetidas a envelhecimento acelerado. As três primeiras variáveis latentes explicaram 68,20% da variância total dos dados (matriz X). O princípio que determina a disposição igual dos pontos de calibração nos gráficos das seis amostras é o mesmo exposto no estudo de discriminação dos traços envolvidos nos cruzamentos homogêneos (ver seção 4.2). Aqui, os pontos do conjunto de calibração são BiC (triângulos vermelhos invertidos), Compactor (asteriscos verdes), Paper Mate (quadrados azuis) e Faber-Castell (losangos vazados) e os pontos do conjunto de validação são representados por estrelas cinza e bolas roxas.

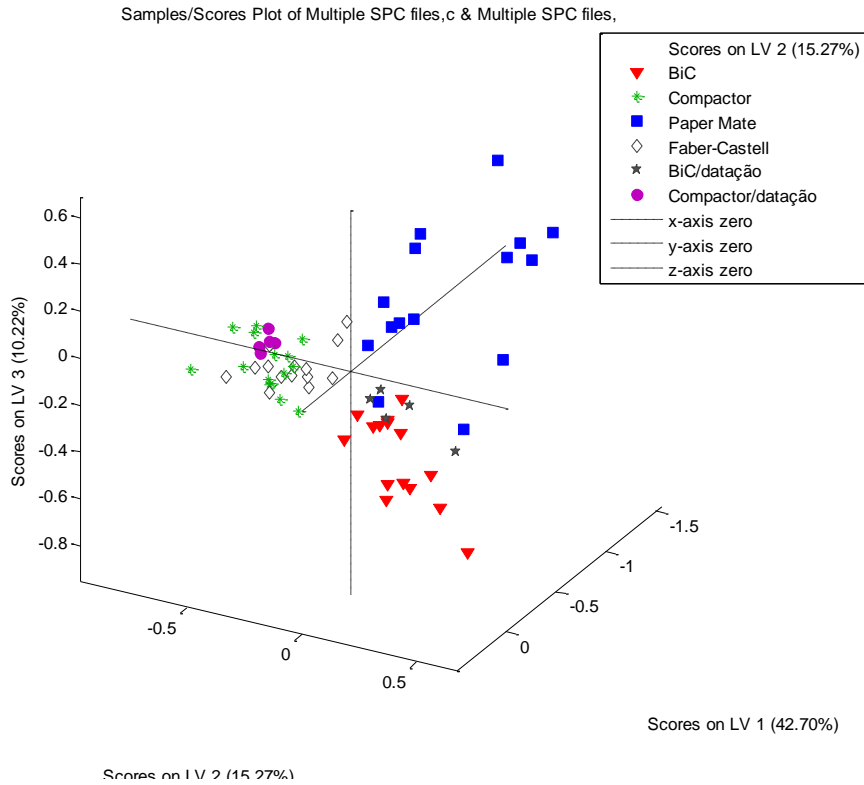


Figura 4.23: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) BiC® e (●) Compactor® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

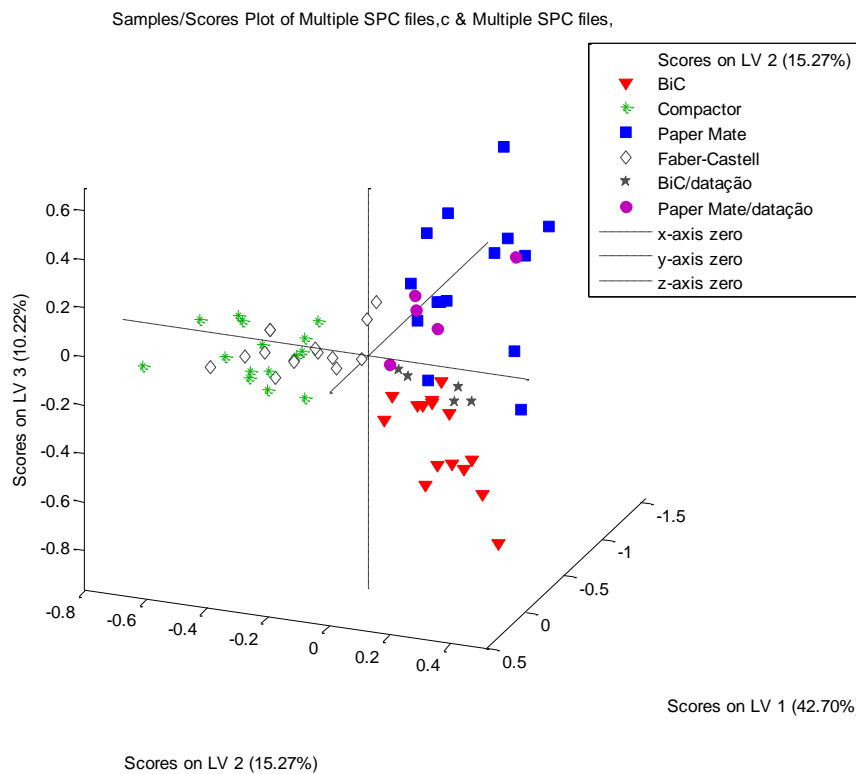


Figura 4.24: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) BiC® e (●) Paper Mate® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

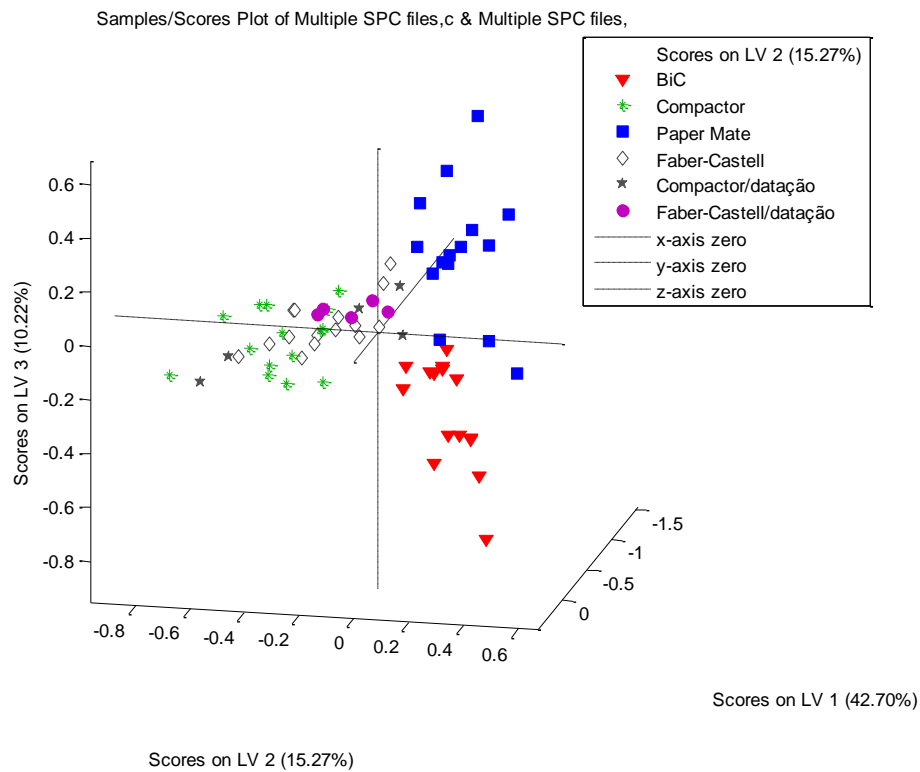


Figura 4.25: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Compactor® e (●) Faber-Castell® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

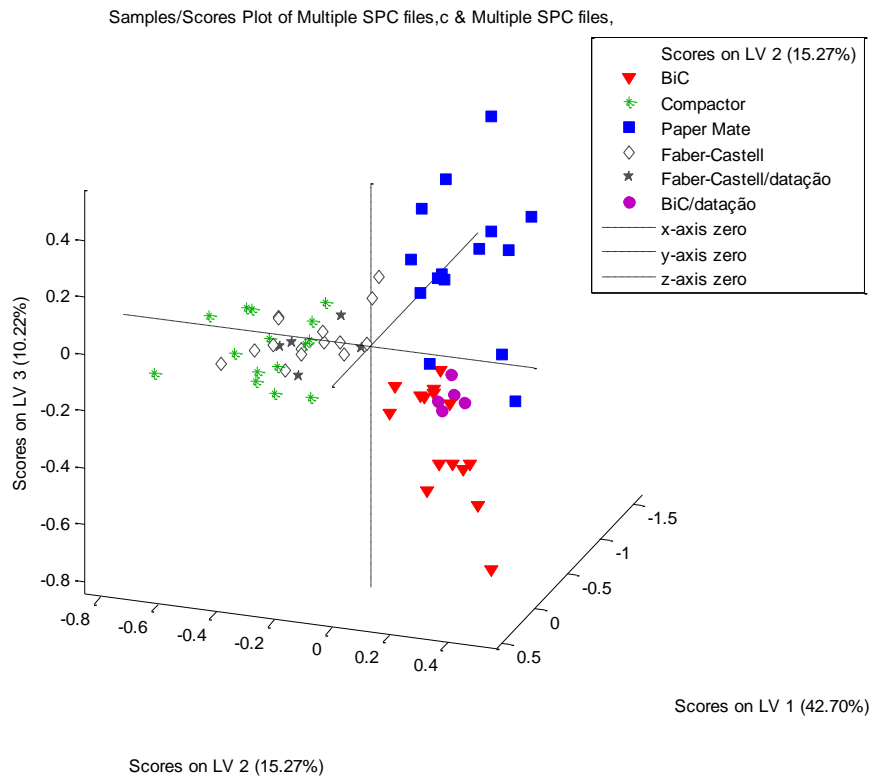


Figura 4.26: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Faber-Castell® e (●) BiC® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

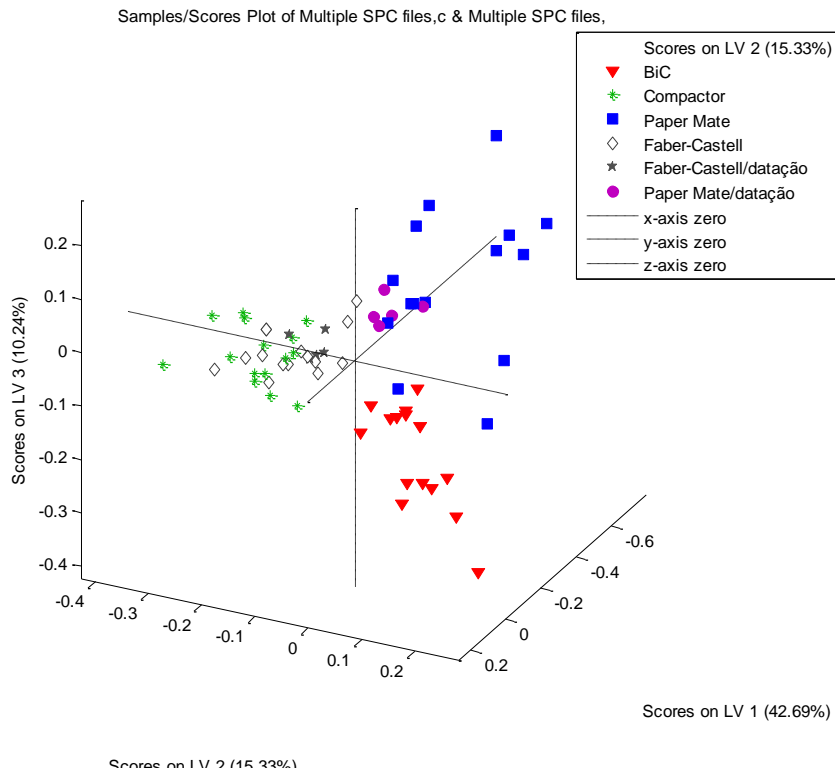


Figura 4.27: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Faber-Castell® e (●) Paper Mate® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

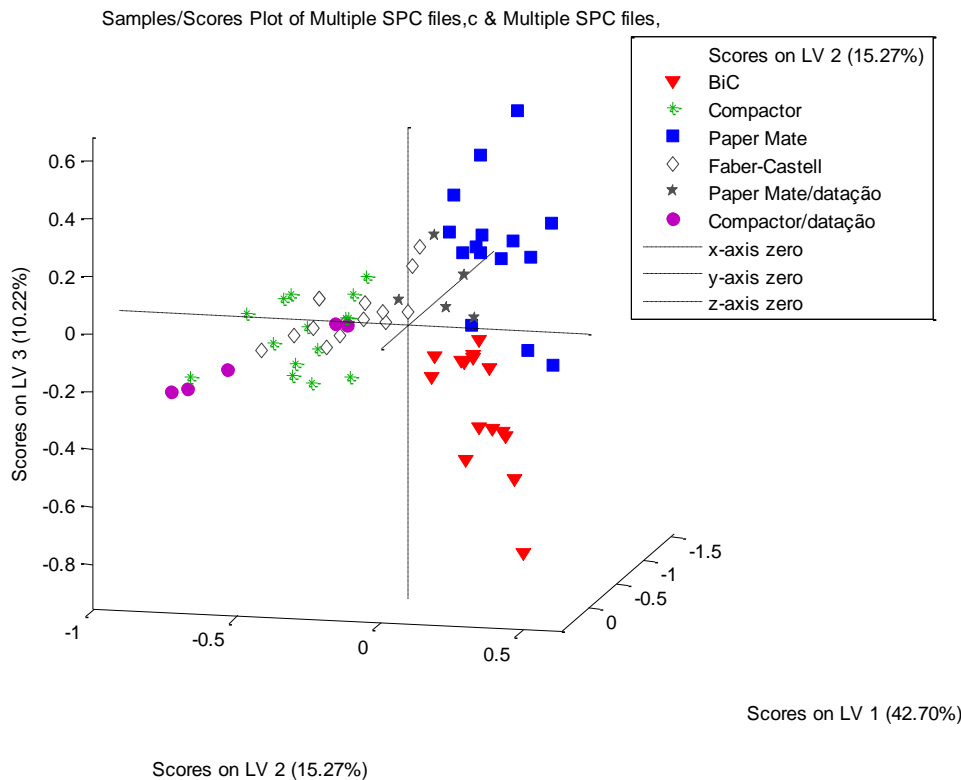


Figura 4.28: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para cruzamento entre (★) Paper Mate® e (●) Compactor® depois de submetido ao envelhecimento acelerado.

Os pontos extraídos dos traços isolados das canetas envolvidas nos cruzamentos homogêneos depois da exposição a lâmpada incandescente foram agrupados aos pontos extraídos de suas respectivas canetas antes do envelhecimento. Esse resultado pode ser indicativo de que o tempo de exposição não foi suficiente para provocar degradação dos componentes das tintas de caneta passível de ser detectada por ATR-FTIR.

Desenvolveu-se também um modelo de PCA com todos os pontos de caneta dos cruzamentos homogêneos de antes e de depois do envelhecimento, que totalizam 120, para que se pudesse comparar com o resultado obtido por PLS-DA. Os três primeiros componentes principais explicaram 67,22% da variância total dos dados. Apesar de os pontos de BiC[®] e Paper Mate[®] não terem sido separados (Figura 4.29) como nos modelos de PLS-DA, o resultado obtido por PCA não contraria este outro, uma vez que os pontos de depois da exposição a lâmpada incandescente foram agrupados com seus respectivos de antes, mesmo sem a informação adicional de classes, considerada na modelagem por PLS-DA. Os pontos de Compactor[®] e Faber-Castell[®] também não se separaram pelo motivo exposto na seção 4.2 de as tintas dessas duas canetas serem bastante semelhantes.

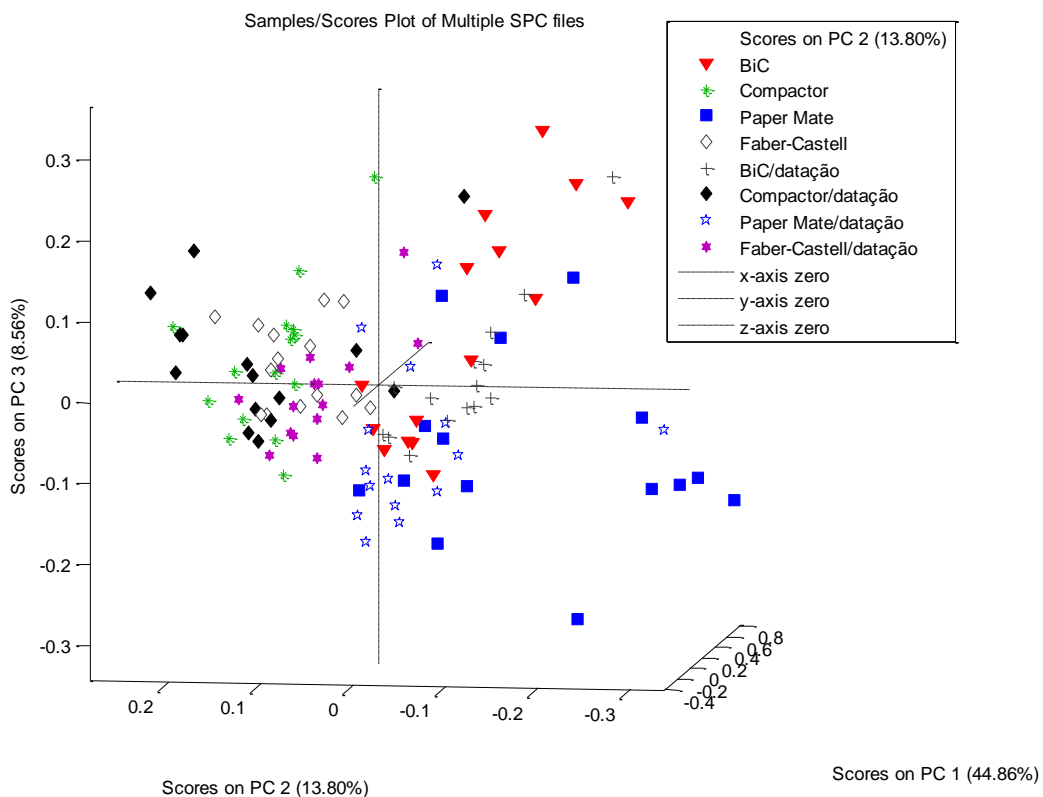


Figura 4.29: Gráfico de escores de PC1xPC2xPC3 para todos os cruzamentos homogêneos antes e depois de submetidos ao envelhecimento acelerado.

4.4 Lavagem química

Com o propósito de reproduzir fraudes por lavagem química dos dados do comprador ou do vendedor em CRVs, escreveram-se as letras “doc” com cada uma das quatro canetas esferográficas estudadas próximo a letras impressas do verso de CRLVs. Não se utilizaram CRVs para os testes em razão da pouca disponibilidade por conta de não serem trocados a cada ano, como os CRLVs. A realização dos testes em CRLVs, e não em CRVs, justifica-se pelo fato de ambos incorporarem os mesmos elementos de segurança, conforme Resolução nº 16 de 06 de fevereiro de 1998, do Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN), que altera os modelos e especificações desses dois documentos.

Devem-se considerar alguns fatores para a escolha de potenciais agentes corretores, como a natureza do colorante que se deseja remover e, também, a natureza do substrato (SILVA; FEUERHARMEL, 2013). Se, porventura, a constituição do veículo for conhecida, isso pode contribuir para a escolha ou até mesmo indicar o corretor adequado para remover o colorante em questão, uma vez que, sendo este um corante, será solúvel no veículo (ver seção 1.4) e, conseqüentemente, solúvel também no corretor. Entre os corantes mais usados nas tintas de canetas esferográficas azuis, destacam-se o Azul Vitória B, Cristal Violeta (ou Violeta de Metila – cloreto de hexametilpararosnilina) e ftalocianina de cobre (Figura 4.30) (EZCURRA *et al.*, 2010; LALLI *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2005).

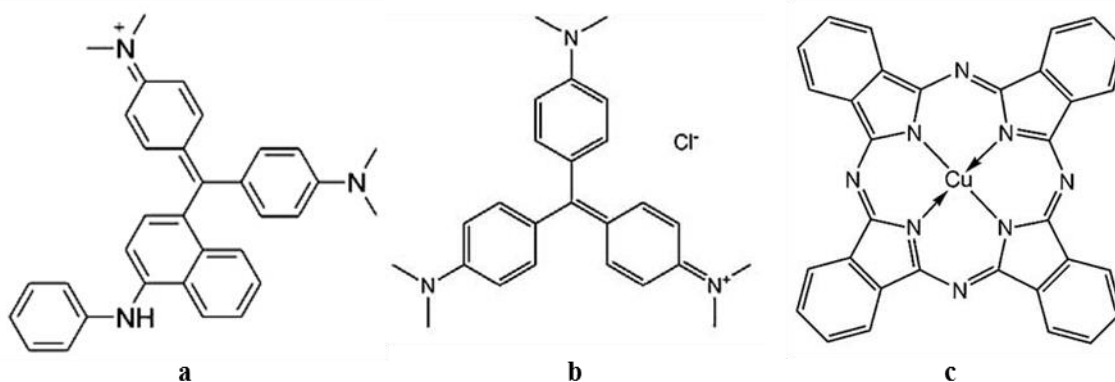


Figura 4.30: Estruturas dos colorantes (a) Azul Vitória B, (b) Cristal Violeta e (c) ftalocianina de cobre encontrados em tintas de caneta esferográfica azul (adaptado de LALLI *et al.*, 2010; EZCURRA *et al.*, 2010).

Os solventes mais comuns são fenoxietanol, fenoxietoxietanol, dipropileno-glicol, anidrido ftálico, ácido oleico, álcool benzílico, 2-pirrolidona, butileno-glicol, entre outros (EZCURRA *et al.*, 2010).

Considerando os fatores supramencionados, a literatura aponta como corretores de uso mais frequente para canetas esferográficas ésteres, éter de petróleo ou hidrocarbonetos halogenados (SILVA; FEUERHARMEL, 2013).

Nesse sentido, testaram-se hipoclorito de sódio (que danificou as fibras do papel), acetona, acetato de etila e clorofórmio (que mancharam as inscrições lançadas por impressora matricial), etanol e tricloroetileno. Todos removeram parte das substâncias que compõem as impressões verdes de fundo do CRLV. Além de provocarem esses efeitos que acusariam de imediato a tentativa de fraude, as substâncias testadas não se aproximaram da proposição de remover os colorantes. Por fim, testou-se a associação de substâncias diversas, cuja identidade deve ser mantida em sigilo por motivo de segurança, a qual alcançou o propósito de lavagem satisfatória à inspeção ocular (Figura 4.31) para que a posterior etapa de detecção se realizasse.

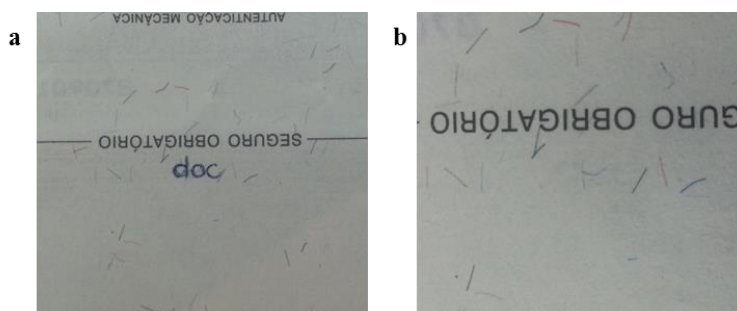


Figura 4.31: Exemplo de reverso de CRLV (a) antes e (b) depois da lavagem da inscrição por caneta BiC®.

4.4.1 Detecção por ATR-FTIR e PLS-DA

Foram escolhidos dez pontos na região em que se lançaram as letras “doc” e dez pontos nas letras de referência impressas em *offset* a partir das imagens espectrais obtidas anteriormente ao lançamento (Figura 4.32c) e posteriormente à lavagem (Figura 4.33c) para que se comparassem por PLS-DA.

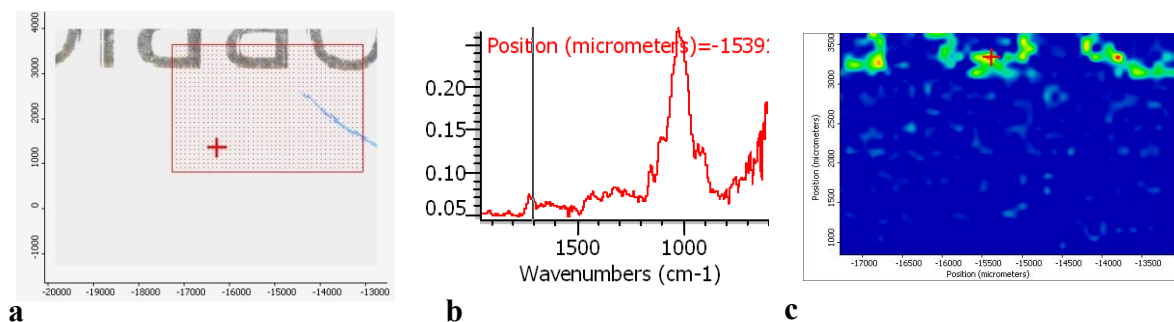


Figura 4.32: (a) Imagem óptica da região onde seria lançada a tinta de caneta Compactor® com as letras de impressão *offset* como referência, (b) espectro de infravermelho de impressão *offset* e (c) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm^{-1} . (A linha azul que aparece na imagem óptica é uma das fibras coloridas de segurança incorporadas ao CRLV.)

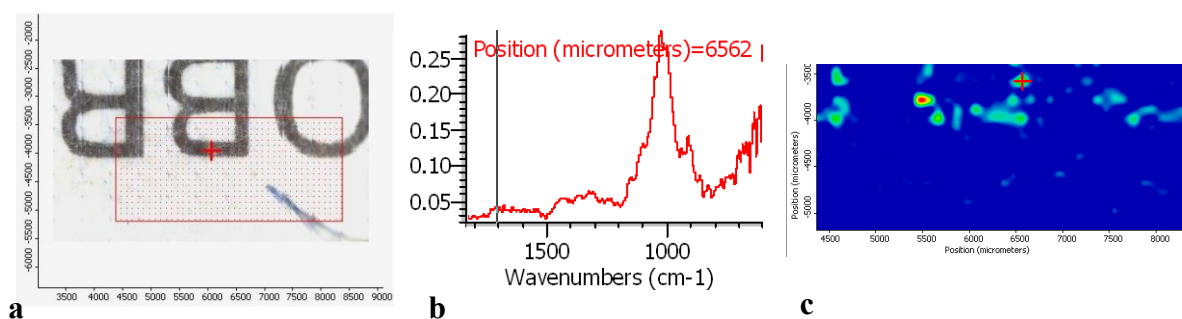


Figura 4.33: (a) Imagem óptica da região onde foi lançada a tinta de caneta Compactor® após a lavagem química com as letras de impressão *offset* como referência, (b) espectro de infravermelho de impressão *offset* e (c) imagem espectral formada sob comprimento de onda de 1708 cm^{-1} . (A linha azul que aparece na imagem óptica é uma das fibras coloridas de segurança incorporadas ao CRLV.)

Construiu-se um modelo de PLS-DA com os 20 pontos anteriores à lavagem (dez extraídos da impressão *offset* e dez extraídos do papel puro) como conjunto de calibração e os 20 pontos posteriores a esta como conjunto de validação. Selecionaram-se as classes “*offset/antes*” e “*papel/antes*” para a matriz Y. A Figura 4.34 representa o gráfico de escores de $LV_1 \times LV_2 \times LV_3$, que explicam 52,55% da variância total dos dados (matriz X).

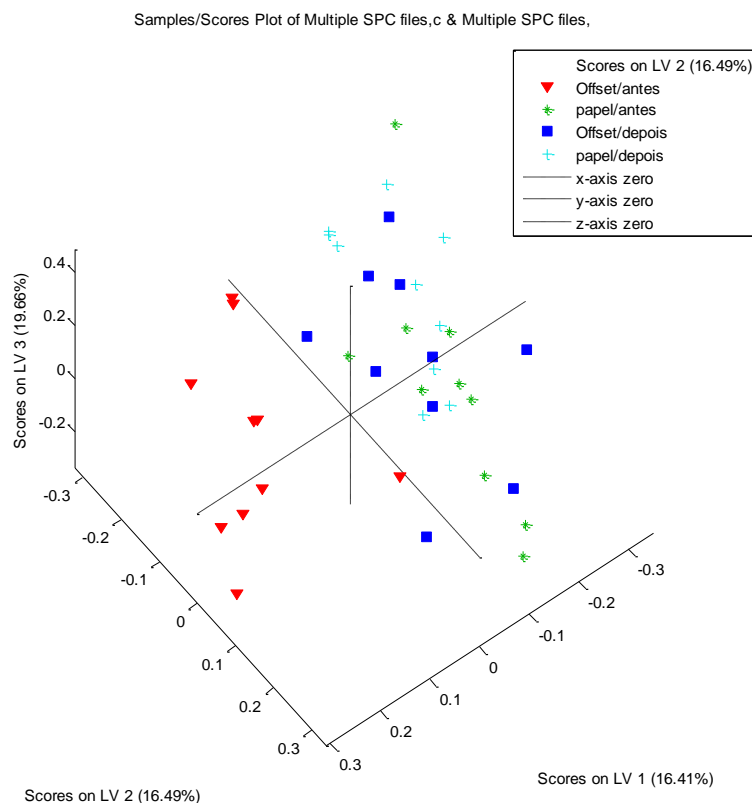


Figura 4.34: Gráfico de escores de LV1xLV2xLV3 para CRLV (▼ e *) antes e (■ e +) depois da lavagem da tinta de caneta Compactor®.

Pôde-se perceber que o modelo não fez diferença entre os pontos de papel de antes e de depois da lavagem, o que indica que o corretor aplicado não modificou a composição do substrato nem deixou resíduos detectáveis por ATR-FTIR. O agrupamento desses pontos sugere, ainda, que os constituintes da tinta de caneta passíveis de detecção por essa técnica espectroscópica foram removidos em sua totalidade.

Por sua vez, os pontos extraídos da impressão *offset* anteriores à lavagem ficaram separados dos outros todos, enquanto os pontos correspondentes extraídos após a remoção da tinta de caneta ficaram agrupados aos pontos de papel. Esse comportamento pode ser explicado pela remoção parcial da tinta de impressão *offset* pelo corretor, o que diminuiu a contribuição desta nos espectros e aumentou a contribuição relativa da celulose e, dessa forma, resultou em uma aproximação do perfil de absorção desses pontos ao do papel puro. Ainda que esse resultado corroborasse uma suspeita de lavagem, buscou-se suporte de outro recurso que permitisse conclusão incontestável.

4.4.2 Detecção por luz ultravioleta

Com a intenção de se verificar algum resíduo deixado pela tinta de caneta ou pelo corretor utilizado, invisível sob luz branca, mas que estivesse latente e passível de detecção por sua eventual fluorescência, submetem-se as amostras lavadas à incidência de radiação na região do ultravioleta. Na Figura 4.35 é apresentado um exemplar de CRLV para que se possa visualizar seu aspecto sob luz branca e sob radiação UV.



Figura 4.35: (a,b) Anverso de CRLV sob luz branca e sob radiação UV, respectivamente, (c,d) reverso sob luz branca e sob radiação UV, respectivamente.

Registraram-se imagens das amostras quando expostas a luz branca e a radiação UV antes e depois da lavagem química (Figuras 4.36 a 4.39) para que se pudesse ter controle sobre uma mudança fortuita de aspecto ou de comportamento. Esperou-se que as amostras secassem para que se obtivessem as imagens posteriores à lavagem.

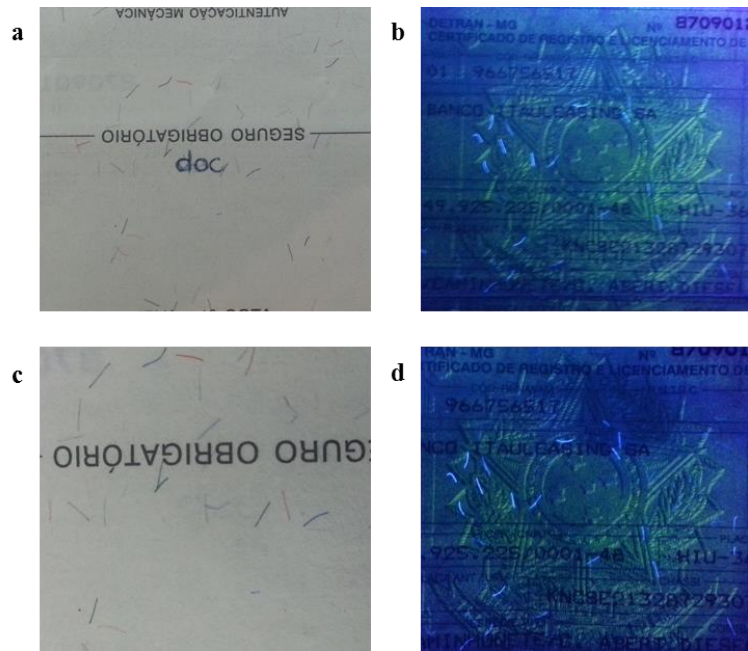


Figura 4.36: (a) Letras "doc" escritas por caneta BiC® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.

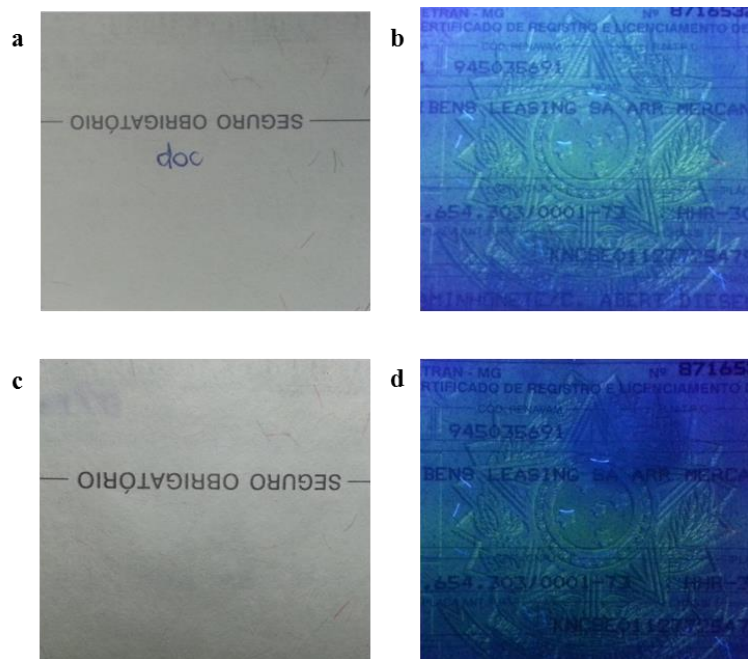


Figura 4.37: (a) Letras "doc" escritas por caneta Paper Mate® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.

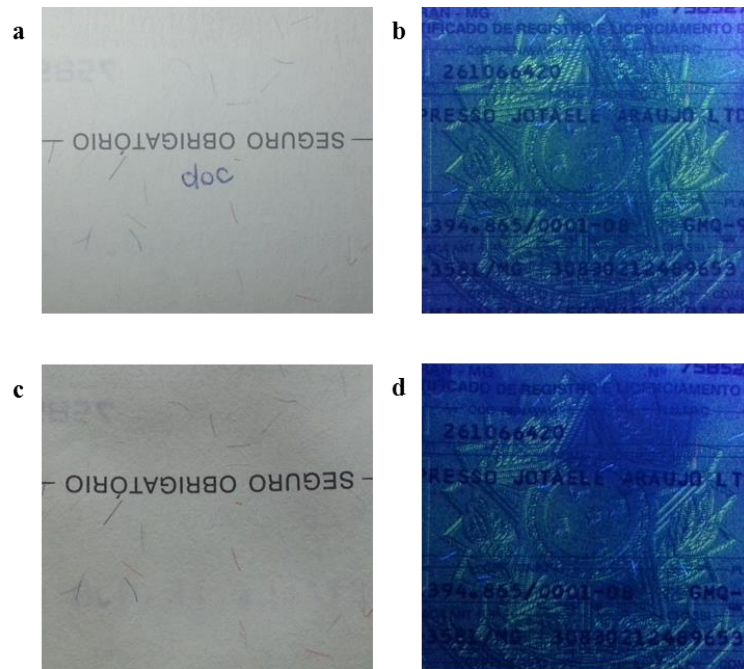


Figura 4.38: (a) Letras "doc" escritas por caneta Faber-Castell® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.

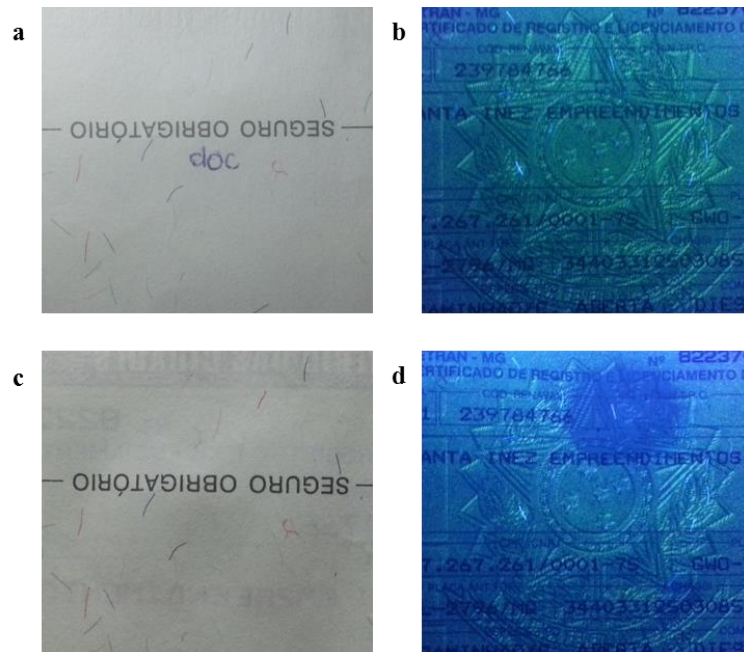


Figura 4.39: (a) Letras "doc" escritas por caneta Compactor® no reverso do CRLV exposto a luz branca, (b) anverso exposto a radiação UV antes da lavagem química, (c) reverso sem a tinta de caneta removida pela lavagem e (d) anverso após a lavagem.

Percebeu-se, para as quatro amostras, o aparecimento de uma mancha na impressão fluorescente de fundo do anverso dos CRLVs quando expostos a radiação UV. Tal alteração

de comportamento pode ser explicada pelo fato de o corretor ter removido não só o que se propôs, o colorante das tintas das canetas estudadas, como também parte da tinta invisível fluorescente amarela que imprime o medalhão da República. Outra explicação plausível é o ataque por algum componente do corretor à parte da estrutura da molécula responsável pela fluorescência da tinta de fundo.

Não se observou mudança no comportamento do reverso, onde foram lançadas as letras a caneta, sob radiação UV em nenhuma das amostras, uma vez que este lado do CRLV não recebe a tinta invisível fluorescente de fundo.

5 CONCLUSÕES

A determinação da sequência cronológica dos traços em regiões de cruzamento heterogêneo por ATR-FTIR e PLS-DA mostrou-se ser um método preciso, na medida em que não depende de interpretação humana e não está sujeito a conclusões tendenciosas. Outra grande vantagem é que a técnica espectroscópica utilizada é não destrutiva e mantém as amostras intactas para uma eventual repetição que se fizer necessária.

A inferência acerca da prioridade dos lançamentos obtida por PLS-DA não depende da existência de um padrão de ordem cronológica inversa constituído pelas mesmas tintas da amostra real, como depende a interpretação por comparação de perfis de intensificação de traços visualizada nas imagens espectrais. Esse resultado foi observado tanto para traços de impressão a *laser* quanto para linhas traçadas por impressora a jato de tinta.

Tendo em conta que a discriminação entre dois traços homogêneos que se cruzam é suficiente para esclarecer a questão que surge acerca de um acréscimo dessa natureza, o método desenvolvido alcançou sua proposição para cinco das seis amostras de interseção homogênea estudadas. Só não foi possível separar os traços escritos por canetas Compactor[®] e Faber-Castell[®], em razão da semelhança entre suas tintas.

O tempo de exposição a lâmpada incandescente de 60 Watts de potência por um período de seis horas contínuas não provocou degradação nos componentes das tintas de caneta estudadas que fosse passível de detecção pela técnica de ATR-FTIR associada a PLS-DA.

Foi descoberta uma associação de substâncias que se comportou como corretor químico capaz de promover a lavagem dos colorantes das canetas azuis examinadas de CRLVs satisfatória à inspeção ocular. Foi detectada remoção parcial da tinta de impressão *offset*, original do reverso do documento, por ATR-FTIR e PLS-DA e remoção parcial da tinta fluorescente amarela de fundo do anverso deste por incidência de radiação na região do ultravioleta.

A técnica ATR-FTIR aliada a métodos quimiométricos como PLS-DA e PCA mostrou-se adequada para elucidação de diferentes tipos de fraudes em documentos, sendo uma ferramenta útil à Documentoscopia.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 15368:2006. *Tecnologia gráfica - Terminologia de elementos para uso em impressos de segurança*.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 14983:2008. *Papel de segurança - Determinação da presença de substâncias reativas a agentes químicos*.

ACADEMIA DE POLÍCIA CIVIL DE MINAS GERAIS. *Curso de formação policial: Documentoscopia*. Belo Horizonte: ACADEPOL-MG, 2006.

ADAM, C. D.; SHERRATT, S. L.; ZHOLOBENKO, V. L. Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra. *Forensic Science International*, v. 174, 16–25, 2008.

ALMEIDA, M. R.; CORREA, D. N.; ROCHA, W. F. C.; SCAFI, F. J. O.; POPPI, R. J. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal*, v. 109, 170–177, 2013.

BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. *Chemkeys*, 2001. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=Y29uY2VpdG9zLWZ1bmRhbWVudGFpcy1lc3BBI3Ryb3Njb3BpYQ==>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

BASTA, A.; MISSORI, M.; GIRGIS, A. S.; SPIRITO, M.; PAPIE, M.; EL-SAIEDA, H. Novel fluorescent security marker. Part II: application of novel 6-alkoxy-2-amino-3,5-pyridinedicarbonitrile nanoparticles in safety paper. *RSC Advances*, v. 4, 59614–59625, 2014.

BOJKO, K.; ROUX, C.; REEDY, B. J. An examination of the sequence of intersecting lines using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectral imaging. *Journal of Forensic Science*, v. 53, 1458–1467, 2008.

BRANCO, R. P. O. *Química Forense: Sob Olhares Eletrônicos*. Campinas, Millennium Editora, 2005.

BRASIL. Arquivo Nacional. *Dicionário brasileiro de terminologia arquivística*. Rio de Janeiro: Arquivo Nacional, 2005. Disponível em: <<http://www.arquivonacional.gov.br/Media/Dicion%20Term%20Arquiv.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2014.

BRASIL. Código de Processo Civil. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/15869compilada.htm>. Acesso em: 16 nov. 2014.

BRASIL. Código de Processo Penal. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del3689.htm>. Acesso em: 16 nov. 2014.

BRASIL. Lei n. 12.527. 18 nov. 2011. Regula o acesso a informações previsto no inciso XXXIII do art. 5º da Constituição da República e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2011/lei/12527.htm>. Acesso em: 16 nov. 2014.

BRASIL. Resolução n. 16. 06 fev. 1998, do Conselho Nacional de Trânsito. Altera os modelos e especificações dos CRLVs e CRVs. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/download/Resolucoes/resolucao016_98.doc>. Acesso em: 16 nov. 2014.

BRAZ, A.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; GARCÍA-RUIZ, C. Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. *Forensic Science International*, v. 232, 206–212, 2013.

BURGER, J; GOWEN, A. Data handling in hyperspectral image analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 108, 13–22, 2011.

CALCERRADA, M.; GARCÍA-RUIZ, C. Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 853, 143–166, 2015.

CANTÚ, A. A. A study of the evaporation of a solvent from a solution – Application to writing ink aging. *Forensic Science International*, v. 219, 119–128, 2012.

CASTRO, F. A. N.; MIRANDA, F. C. P. *Theoria das provas e sua aplicação aos actos civis*. 2. ed. Rio de Janeiro: Jacinto Ribeiro dos Santos editor, 1917.

CHOWDHRY, R.; GUPTA, S. K.; BAMI, H. L. Detection and Decipherment of Erasures in Documents. *Journal of Forensic Science Society*, v. 16, 139–150, 1976.

CLAYBOURN, M.; ANSELL, M. Using Raman Spectroscopy to solve crimes: inks, questioned documents and fraud. *Science and Justice*, v. 40, 261–271, 2000.

DEL PICCHIA FILHO, J.; DEL PICCHIA, C. M. R. *Tratado de Documentoscopia: da falsidade documental*. São Paulo: Livraria e Editora Universitária de Direito Ltda, 1976.

DENMAN, J. A.; SKINNER, W. M.; KIRKBRIDE, K. P.; KEMPSON, I. M. Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics. *Applied Surface Science*, v. 256, 2155–2163, 2010.

DIRWONO, W.; PARK, J. S.; AGUSTIN-CAMACHO, M. R.; KIM, J.; PARK, H. M.; LEE, Y.; LEE, K. B. Application of micro-attenuated total reflectance FTIR spectroscopy in the forensic study of questioned documents involving red seal inks. *Forensic Science International*, v. 199, 6–8, 2010.

EBERLIN, L. S.; HADDAD, R.; SARABIA NETO, R. C.; COSSO, R. G.; MAIA, D. R. J.; MALDANER, A. O.; ZACCA, J. J.; SANVIDO, G. B.; ROMÃO, W.; VAZ, B. G.; IFA, D. R.; DILL, A.; COOKS, R. G.; EBERLIN, M. N. Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry. *Analyst*, v. 135, 2533–2539, 2010.

ELLEN, D. M.; CREER, K. E. Infrared Luminescence in the Examination of Documents. *Journal of the Forensic Science Society*, v.10, 159–164, 1970.

EZCURRA, M.; GÓNGORA, J. M. G.; MAGUREGUI, I.; ALONSO, R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*, v. 197, 1–20, 2010.

HILTON, O. Pencil erasures – detection and decipherment. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, v. 54, 381–386, 1963.

HILTON, O. Reappraising infrared photography's worth in deciphering erased writing. *Journal of Criminal Law, Criminology and Police Science*, v. 57, 368–370, 1966.

HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; McKINNON, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR – the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, 91–114, 2001.

ICP OAB – Infraestrutura de Chave Pública, Ordem dos Advogados do Brasil. *Certificados eletrônicos e assinaturas digitais*. Disponível em: <http://cert.oab.org.br/cert_assin.htm>. Acesso em: 09 nov. 2014.

LALLI, P. M.; SANVIDO, G. B.; GARCIA, J. S.; HADDAD, R.; COSSO, R. G.; MAIA, D. R. J.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; EBERLIN, M. N. Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *Analyst*, v. 135, 745–750, 2010.

LAPORTE, G. M.; RAMOTOWSKI, R. S. The effects of latent print processing on questioned documents produced by office machine systems utilizing inkjet technology and toner. *Journal of Forensic Science*, v. 48, 658–663, 2003.

LEE, J.; LEE, C.; LEE, K.; LEE, Y. TOF-SIMS study of red sealing-inks on paper and its forensic applications. *Applied Surface Science*, v. 255, 1523–1526, 2008.

LESSA, B. M. A invalidade das provas digitais no processo judiciário. *Jus Navigandi*, Teresina, ano 15, n. 2455, 2010. Disponível em: <<http://jus.com.br/artigos/14555>>. Acesso em: 17 nov. 2014.

LIMA, N. P. *Desenvolvimento das competências técnicas dos peritos documentoscópicos da Polícia Federal*. Dissertação (Mestrado em Administração) – Escola Brasileira de Administração Pública e de Empresas, Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 2013. [Orientadora: Profa. Carmen Pires Migueles].

MARINONI, L. G.; ARENHART, S. C. *Manual do processo de conhecimento*. 4. ed. rev., atual. e ampl. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2005.

McKASSON, S. C. Dequenching of infrared luminescence. *Forensic Science International*, v. 16, 173–176, 1980.

MERRILL, R. A.; BARTICK, E. G.; TAYLOR III, J. H. Forensic discrimination of photocopy and printer toners. I. The development of an infrared spectral library. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 376, 1272–1278, 2003.

MOBARAKI, N.; HEMMATEENEJAD, B. Structural characterization of carbonyl compounds by IR spectroscopy and chemometrics data analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 109, 171–177, 2011.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.

MOORE, D. S. Abnormalities encountered in infrared examinations of ball pen writing over correction fluid. *Forensic Science International*, v. 45, 265–271, 1990.

MUEHLETHALER, C.; MASSONNET, G.; ESSEIVA, P. The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints. *Forensic Science International*, v. 209, 173–182, 2011.

NAM, Y. S.; PARK, J. S.; LEE, Y.; LEE, K. B. Application of Micro-Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Ink Examination in Signatures Written with Ballpoint Pen on Questioned Documents. *Journal of Forensic Science*, v. 59, 800–805, 2014.

NEUMANN, C.; MARGOT, P. New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC. *Forensic Science International*, v. 185, 29–37, 2009.

NUCCI, G. S. *Código de Processo Penal comentado*. 12. ed. rev., atual. e ampl. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2013.

OZBEK, N.; BRAZ, A.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; GARCÍA-RUIZ, C. A study to visualize and determine the sequencing of intersecting ink lines. *Forensic Science International*, v. 234, 39–44, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução da 4 ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, A. C.; REIS, M. S.; SARAIVA, P. M.; MARQUES, J. C. Analysis and assessment of Madeira wine ageing over an extended time period through GC–MS and chemometric analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 660, 8–21, 2010.

PEREIRA, L. S. A. *Transferência de calibração de misturas de pós para comprimidos intactos: um novo uso em análise farmacêutica para uma ferramenta quimiométrica conhecida*. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. [Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins de Sena].

PINHEIRO, P. P. *Direito digital*. 4. ed. rev., atual. e ampl. São Paulo: Saraiva, 2010.

RAZA, A.; SAHA, B. Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks. *Science and Justice*, v. 53, 332–338, 2013.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, 683–700, 2007.

ROMÃO, W.; SCHWAB, N. V.; BUENO, M. I. M. S.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à Documentoscopia, Balística e drogas de abuso. *Química Nova*, v. 34, 1717–1728, 2011.

SANTOS, G. S.; MARQUES, E. P.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B.; MARQUES, A. B. Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira). *Química Nova*, v. 28, 583–586, 2005.

SCIUTTO, G.; OLIVERI, P.; PRATI, S.; QUARANTA, M.; LANTERI, S.; MAZZEO, R. Analysis of paint cross-sections: a combined multivariate approach for the interpretation of μ ATR-FTIR hyperspectral data arrays. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, 625–633, 2013.

SILVA, C. S.; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R.S.; PASQUINI, C.; PRATS-MONTALBÁN, J. M.; FERRER, A. Near infrared hyperspectral imaging for forensic analysis of document forgery. *Analyst*, v. 139, 5176–5184, 2014.

SILVA, E. S. C.; FEUERHARMEL, S. *Documentoscopia: aspectos científicos, técnicos e jurídicos*. Campinas: Millennium Editora, 2013.

SILVA, P. *Vocabulário jurídico*. 15. ed. Rio de Janeiro: Editora Forense, 1998.

SILVA, V. A. G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I. C. F.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. *Microchemical Journal*, v. 116, 235–243, 2014.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8 ed. norte-americana. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Química Nova*, v. 31, 1755–1774, 2008.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de Quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: um tutorial, Parte I. *Química Nova*, v. 35, 223–229, 2012.

THANASOULIAS, N. C.; PARISIS, N. A.; EVMIRIDIS, N. P. Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ball-point pen inks based on their Vis spectra. *Forensic Science International*, v. 138, 75–84, 2003.

UNODC - United Nations Office on Drugs and Crime. *Guide for the development of forensic*

document examination capacity. New York: United Nations, 2010. Disponível em: <http://www.unodc.org/documents/scientific/Forensic_Document_Examination_Capacity.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2014.

UNODC - United Nations Office on Drugs and Crime. *Introduction to security document examination: Training programme and trainers' guide*. New York: United Nations, 2011. Disponível em: <<http://cms.unov.org/DocumentRepositoryIndexer/GetDocInOriginalFormat.drsx?DocID=ae1bb646-4d88-4602-9c32-c563fbee0f7e>>. Acesso em: 14 nov. 2014.

VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Disponível em: <http://physweb.bgu.ac.il/~bogomole/Books/Valeur%20B%20-%20Molecular%20Fluorescence%20Principles%20And%20Applications%20%20%28Wiley-Vch%202001_%20399%20P%29.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2015.

WANG, J.; LUO, G.; SUN, S.; WANG, Z.; WANG, Y. Systematic Analysis of Bulk Blue Ballpoint Pen Ink by FTIR Spectrometry. *Journal of Forensic Science*, v. 46, 1093–1097, 2001.

WANG, Y.; LI, B. Determination of the sequence of intersecting lines from laser toner and seal ink by Fourier transform infrared microspectroscopy and scanning electron microscope/energy dispersive X-ray mapping. *Science and Justice*, v. 52, 112–118, 2012.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, 37-52, 1987.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 58, 109–130, 2001.

ZIĘBA-PALUS, J.; KUNICKI, M. Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. *Forensic Science International*, v. 158, 164–172, 2006.