



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**KAUANNY BEATRIZ DO NASCIMENTO BRAGA**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS  
VOLTADAS PARA A DATAÇÃO DE TINTA DE CANETA NA  
QUÍMICA FORENSE**

**Recife**

**2021**

**KAUANNY BEATRIZ DO NASCIMENTO BRAGA**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS  
VOLTADAS PARA A DATAÇÃO DE TINTA DE CANETA NA  
QUÍMICA FORENSE**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jandyson Machado Santos

**Recife**

**2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

K21uu

Braga, Kauanny Beatriz do Nascimento  
UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS VOLTADAS PARA A DATAÇÃO DE  
TINTA DE CANETA NA QUÍMICA FORENSE / Kauanny Beatriz do Nascimento Braga. - 2021.  
44 f.

Orientador: Jandyson Machado Santos.  
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Licenciatura em Química, Recife, 2022.

1. Química Forense. 2. Documentoscopia. 3. Datação de Tinta. 4. Espectroscopia no Infravermelho. I.  
Santos, Jandyson Machado, orient. II. Título

CDD 540

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**KAUANNY BEATRIZ DO NASCIMENTO BRAGA**

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS  
VOLTADAS PARA A DATAÇÃO DE TINTA DE CANETA NA  
QUÍMICA FORENSE**

Aprovado em: 14 de dezembro de 2021.

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Jandyson Machado Santos  
Departamento de Química/UFRPE

---

Prof. Dr. André F. Lavorante – 1º avaliador  
Departamento de Química/UFRPE

---

Prof. Dr. André Liesen – 2º avaliador  
Departamento de Química/UFRPE

Dedico este trabalho à minha mãe Fátima e minha avó Gilda. Se hoje cheguei aqui, foi por vocês. Obrigada por me guiarem até aqui e por fazerem parte de quem sou. Nós conseguimos.

*“A persistência é o caminho do êxito.”*  
Charles Chaplin

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por tudo. Por chegar aonde cheguei, por ser meu guia e minha proteção.

Hoje, aos 21 anos, posso dizer que sou a primeira pessoa da minha família a concluir o ensino superior. Não é uma conquista individual, é uma conquista de toda a família. Então, fica registrada aqui a minha eterna gratidão à todas as pessoas que fizeram parte desse sonho.

À minha mãe Fátima por ser meu maior exemplo de pessoa e de mulher, por me ensinar o caminho da coragem e honestidade, por todo apoio e dedicação.

À minha avó, Gilda, por ser quem mais me cuida e zela. Por nunca soltar minha mão e estar comigo em todos os momentos.

À minha família pelo apoio e carinho, por serem minha fortaleza e a melhor parte de mim, por todo aprendizado e momentos felizes, em especial Mayanne, Otávio, Jane, Euclídia, Jeferson, Ricardo, André e Flávio.

Aos meus amigos e incentivadores, que em todo o período acadêmico estiveram comigo, não me deixando desistir, me apoiando em todas as dificuldades e me fazendo sorrir: Eddie, Mika, Dani, Bianca, Vitória, Filipe, Kaio, Robson, Jeane e tantos outros que estão guardados em minha memória e os quais sou imensamente grata.

Ao meu orientador, Jandyson Machado, por me guiar na vida acadêmica, por toda a paciência e dedicação. Agradeço pela humanidade e pela forma sábia e leve de conduzir o nosso grupo. Agradeço ainda pelas palavras e orientação durante essa jornada.

Ao Grupo de Pesquisa em Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas, Arquimedes Moraes, Bruna Ramos, Flávia Oliveira, Ighes Regina, Jacqueline Campêlo, Rayane Maria, Milton Oliveira, Thayane Cristina, Julyana Cosme e Aline Melo, pelo apoio, ajuda e momentos de discussão sobre a ciência e a vida.

Aos professores do Departamento de Química da UFRPE, que contribuíram para minha formação não só como profissional, mas como pessoa.

Ao Laboratório de Medicamentos, Tecnologia, Energia e Soluções Ambientais (LaMTESA), do qual faço parte e tenho muito orgulho.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LABMAQ), pelas análises realizadas neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq),  
pelo apoio financeiro necessário para o desenvolvimento deste trabalho.



## RESUMO

A química forense conecta a ciência com a justiça, aplicando técnicas e metodologias científicas que auxiliam na busca por informações e elucidação de crimes cometidos por meio da identificação de diferentes tipos de compostos químicos, facilitando assim as investigações criminais. Dentre as diferentes áreas que compõem a química forense, a documentoscopia tem grande importância, uma vez que é responsável por fornecer informações históricas de um documento, avaliando sua veracidade para fins judiciais, como por exemplo, na tentativa de datação de escritas com canetas. Em nosso estudo, foram realizadas simulações em laboratório de envelhecimento de tintas de caneta esferográfica azul, focando principalmente no corante Cristal Violeta (*Basic Violet 3*) que se trata de seu principal constituinte químico. As tintas foram submetidas a uma câmara com incidência direta de lâmpadas com emissão nas regiões do ultravioleta e visível, em diferentes tempos de exposição e as análises foram realizadas por espectroscopia no infravermelho (IV) por transformada de Fourier com modo de reflexão total atenuada, a fim de avaliar a degradação da composição química da tinta. Os espectros de IV mostraram regiões com picos que sugerem que houve mudanças nessa composição após o processo de envelhecimento artificial, para os picos com 752, 1244 e 1584  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, a proposta foi também utilizada na tentativa de datação de tinta de caneta para documentos reais contendo escritas datadas entre os anos de 1975 até 2017. Os dados mostraram semelhança com os resultados encontrados no experimento de envelhecimento simulado, onde foi possível notar principalmente que houve a redução da banda de absorção referente ao pico 1584  $\text{cm}^{-1}$ , devido a modificação química referente à ligação C=N na molécula *Basic Violet 3*. Além de ser possível observar uma diminuição da absorbância do pico em 1244  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, uma divergência entre os espectros por IV entre as amostras envelhecidas artificialmente e as reais, para o pico em 752  $\text{cm}^{-1}$ , sugere que pode estar havendo mais de um mecanismo de degradação no processo de envelhecimento da tinta. Assim, o método proposto demonstra potencialidade para a execução de análises de rotina no campo da documentoscopia, para fins de datação de tinta de caneta.

**Palavras-chave:** Química Forense, documentoscopia, datação de tinta, espectroscopia no infravermelho.

## ABSTRACT

Forensic chemistry connects science with justice, applying scientific techniques and methodologies that help in finding information and elucidation of crimes committed by identifying different types of chemical compounds, thus facilitating criminal investigations. Among the different areas that make up forensic chemistry, documentoscopy is of great importance. It is responsible for providing historical information of a document, evaluating its veracity for legal purposes, such as in an attempt to date writings with a pen. In our study, simulations were carried out in an aging laboratory for blue ballpoint pen inks, focusing mainly on the Crystal Violet (Basic Violet 3) compound, which is the main chemical constituent of pens. The inks were subjected to a camera with the direct incidence of lamps with emission in the ultraviolet and visible regions, at different exposure times and the analyses were performed by infrared (IR) spectroscopy by Fourier transform with attenuated total reflection mode to assess the degradation of the chemical composition of inks. The IR spectra showed regions with peaks that suggested some interesting changes in the chemical composition after the artificial aging process, for the peaks in 752, 1244, and 1584  $\text{cm}^{-1}$ . Thus, the proposal was also used in an attempt to date pen ink for real documents containing writings dated between the years from 1975 to 2017. The data showed similarity with the results found in the simulated aging experiments, where it was possible to notice mainly that there was a reduction in the absorption band referring to the 1584  $\text{cm}^{-1}$  peak, due to chemical modification related to the C=N bond in the Basic Violet 3 molecule. Furthermore, a divergence between the IR spectra between the artificially aged samples and the real ones, for the peak at 752  $\text{cm}^{-1}$ , suggests that there may be more than one degradation mechanism in the paint aging process. Thus, the proposed method demonstrates the potential for performing routine analyses in the field of documentoscopy, for pen ink dating.

**Keywords:** Forensic chemistry, documentoscopy, ink aging, infrared spectroscopy.

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 -	Fórmula estrutural do corante Cristal Violeta ( <i>Basic Violet 3</i> ) .....	20
Figura 2 -	O espectro eletromagnético e suas características.....	23
Figura 3 -	Diagrama esquemático do espectrofotômetro de IV com Transformada de Fourier .....	25
Figura 4 -	(a) Sistema piloto para simulação de envelhecimento da tinta da caneta com controle de temperatura e circulação de ar. A= lâmpadas brancas; B= lâmpadas ultravioleta; C= lâmpadas azuis e D= coolers de ar. (b) Sistema real. (c) Sistema em uso para o Teste 2.....	28
Figura 5 -	Imagem de um dos documentos analisados com datações de 1974 a 1986.....	29
Figura 6 -	Espectrofotômetro de IV-FT, modelo IRTracer-100.....	29
Figura 7 -	Espectro de IV para o teste 1 do estudo do envelhecimento da tinta de caneta em 0h e 96h .....	32
Figura 8 -	Espectro de IV para o teste 2 do estudo do envelhecimento da tinta de caneta em 0, 24, 48, 72 e 96h e ampliação na região dos picos em 752, 1244 e 1584 $\text{cm}^{-1}$ .....	33
Figura 9 -	Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico 1584 $\text{cm}^{-1}$ do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.....	34
Figura 10 -	Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico 752 $\text{cm}^{-1}$ do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.....	34
Figura 11 -	Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico 1244 $\text{cm}^{-1}$ do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.....	35

Figura 12 - Espectro de IV da amostra de uma tinta de caneta datada do ano de 1984.....	35
Figura 13 - Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância <i>versus</i> ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em 1584 cm <sup>-1</sup> .....	36
Figura 14 - Mecanismo sugerido para a degradação da molécula <i>Basic Violet</i> 3.....	37
Figura 15 - Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância <i>versus</i> ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em 752 cm <sup>-1</sup> .....	38
Figura 16 - Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância <i>versus</i> ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em 1244 cm <sup>-1</sup> .....	39

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1-	Materiais utilizados na execução do trabalho.....	27
-----------	---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Descrição em inglês</b>	<b>Descrição em português</b>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>	Modo Reflexão Total Atenuada
EASI-MS	<i>Easy Ambient Sonic-spray Ionization</i>	Ionização Ambiente Fácil por Spray Sônico
FIR	<i>Far Infrared</i>	Infravermelho Distante
FT	<i>Fourier Transform</i>	Transformada de Fourier
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
INMETRO	-----	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IV	-----	Infravermelho
IV-FT	-----	Infravermelho com Transformada de Fourier
LA-ICP-MS	<i>Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i>	Ablação a Laser Associada a um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
LIBS	<i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i>	Espectroscopia de ruptura induzida por Laser
MIR	<i>Middle Infrared</i>	Infravermelho Médio
NIR	<i>Near Infrared</i>	Infravermelho Próximo

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 QUÍMICA FORENSE.....	18
2.2 DOCUMENTOSCOPIA .....	18
2.3 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	22
3 OBJETIVOS .....	26
3.1 OBJETIVO GERAL .....	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 MATERIAIS .....	27
4.2 PREPARO DE AMOSTRAS E EXPERIMENTAÇÕES.....	27
4.2.1 Estudo da datação da tinta de caneta em sistema simulado .....	27
4.2.2 Estudo de datação da tinta de caneta em amostras de documentos reais .....	28
4.3 ANÁLISES NO INFRAVERMELHO.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 ESTUDO DA DATAÇÃO DA TINTA DE CANETA EM SISTEMA SIMULADO....	31
5.2 ESTUDO DE DATAÇÃO DA TINTA DE CANETA EM AMOSTRAS DE DOCUMENTOS REAIS.....	35
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	40
REFERÊNCIAS.....	41

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo os criminologistas, com o passar do tempo, os crimes violentos contra pessoas e propriedades seriam substituídos por crimes de inteligência, como: a falsificação, o estelionato e a chantagem (VITTORAZZI et al., 2020). A falsificação de documentos e o combate a este tipo de ilegalidade é uma realidade cotidiana, que cresce a cada dia e pode ter implicações negativas graves e de longo alcance para empresas particulares e entidades políticas (ORTIZ-HERRERO et al., 2020).

A análise de documentos alcança desde a investigação da falsificação de documentos públicos e privados, e de papel moeda, até assinaturas; visando a análise de tintas e papéis, de acordo com o tipo de problema que se deseja elucidar (BRUNI, 2013). O principal objetivo da análise de documentos é a determinação da autenticidade e autoria de um determinado documento considerado suspeito e que se considerou oportuno ser submetido a análise (ALBUQUERQUE, 2017). Dentre as vertentes de estudos em documentoscopia, uma de destaque se dá na tentativa de se desenvolver ferramentas de datação de escritas de tintas de caneta em documentos.

Segundo Ezcurra e colaboradores (2010), a datação de documentos é um dos problemas mais difíceis de se resolver no campo da ciência forense. Essa dificuldade se dá, principalmente pelas condições desconhecidas de armazenamento do documento, como temperatura, umidade, luz, etc. O principal analito é a tinta, que se revela bastante importante, devido ao impacto que os registros manuscritos têm na nossa vida e as consequências que existem se estes sofrerem algum tipo de alteração. A análise de tintas pode, assim, determinar se a escrita foi alterada, se um documento foi adulterado, qual a idade relativa de fragmentos de texto, estimando assim a “idade” do documento (ALBUQUERQUE, 2017). Por isso métodos têm sido desenvolvidos, através dos anos, visando o entendimento dos processos de envelhecimento das substâncias contidas nas tintas, como resinas, corantes e solventes (WEYERMANN et. al., 2007, apud CARVALHO, 2018), sendo os dois últimos, os mais estudados.

Os métodos analíticos, especialmente aqueles envolvendo as técnicas cromatográficas, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High performance liquid chromatography*) e cromatografia gasosa acoplada à espec-



trometria de massa (GC-MS, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*), têm sido amplamente utilizados para fins de datação de tinta de caneta (SHARMA e KUMAR, 2017). Ainda segundo Sharma e Kumar (2017), o HPLC tem sido usado para estudar a cinética de degradação da tinta, enquanto o GC-MS é usado para fins de estudo da secagem do solvente. Entretanto, as metodologias desenvolvidas apresentam algumas desvantagens, sendo a principal dela por serem métodos de análises destrutivas, aos quais a amostra não pode ser recuperada após as análises, o que os tornam pouco usuais quando os documentos estudados fazem parte de um processo judicial.

Assim, Ortíz-Herrero e colaboradores (2020) citam que para a perícia, os métodos não destrutivos são as melhores técnicas, uma vez que a análise é feita diretamente no documento sem destruir parte dele, o que garante a preservação das provas em juízo e a possibilidade de contraprova. Segundo Bojko, Roux e Reed (2008, apud Ferreira, 2015), a técnica de Espectroscopia no Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection - ATR*), se encaixa nessa descrição, pois é ideal para análises de interesse 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.

Desse modo, buscando o desenvolvimento de métodos de análise não destrutivos no contexto da química forense no contexto da datação de tintas de caneta em documentos, este trabalho tem como problemática: seria possível desenvolver uma metodologia não-destrutiva de análise direta, rápida e simples para ensaios de documentoscopia baseada na possibilidade de datação de tinta de caneta utilizando a técnica analítica de IV? E, além disso, é possível utilizar uma câmara de envelhecimento em laboratório que possa produzir mudanças químicas na molécula Cristal Violeta presente na tinta de caneta, simulando o seu envelhecimento artificial?

Na seção 2 serão abordados os aspectos teóricos, os quais servirão como base para a pesquisa, como: o que é a química forense e uma de suas vertentes, a documentoscopia; e ainda, os fundamentos básicos da técnica de espectroscopia por Infravermelho. Em seguida, a seção 3 trata de expor as metodologias utili-

zadas para a execução da pesquisa e a sessão 4 sobre os resultados obtidos. Por fim, a seção 5 trará as conclusões obtidas acerca desse estudo e seus desfechos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 QUÍMICA FORENSE

A ciência forense é constituída principalmente por um sistema que envolve a justiça e a ciência, buscando auxiliar em processos judiciais. É possível descrever essa ciência como uma atividade que, através de técnicas e métodos, amparam e facilitam as investigações referentes a crimes e delitos, inclusive elucidando dúvidas que podem surgir durante essas investigações. Em investigações de crimes, o foco principal do profissional forense é confirmar a autoria ou descartar o envolvimento do(s) suspeito(s). A ciência forense é uma área interdisciplinar que envolve física, biologia, química, matemática e várias outras ciências de fronteira (FACHONE e VELHO, 2007; SEBASTIANY et al., 2013).

Dentro da multidisciplinaridade das ciências forenses, a química forense está voltada para a produção de provas materiais para a justiça, através da análise de substâncias diversas em diferentes matrizes, tais como: drogas lícitas e ilícitas, venenos, acelerantes e resíduos de incêndio, explosivos, resíduos de disparo de armas de fogo, combustíveis, tintas e fibras (ROMÃO et al., 2011). Segundo Bell (2009, p. 297) “a química forense é única entre as ciências químicas em que sua pesquisa, prática e apresentação devem atender às necessidades da comunidade científica e jurídica”.

### 2.2 DOCUMENTOSCOPIA

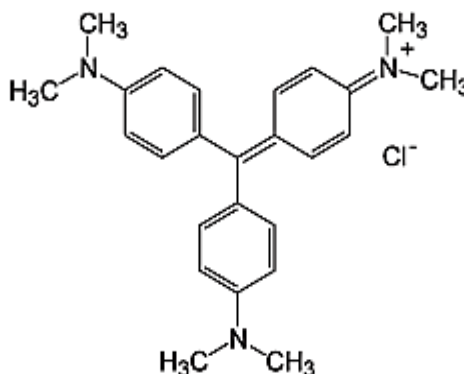
Inserida no amplo campo das ciências forenses, a documentoscopia tem o objetivo de fornecer informações sobre o histórico de documentos (cartas, cheques, registros de cartório, certidões de casamento, contratos empresariais e de imóveis, entre outros) para o benefício de um tribunal ou, antes disso, para um policial investigador ou outro agente que buscam evidências que possam estar presentes. Do ponto de vista forense, os documentos de análise forense apresentam uma importante relevância, pois casos de crimes como falsificação, assinaturas questionadas, cartas de ameaças ou mesmo ataques terroristas podem deixá-los como prova (CALCERRADA e GARCÍA-RUIZ, 2015). Allen (2006) ressalta que convergin-

do com a mesma filosofia que permeia qualquer investigação forense, a documentoscopia se aplica ao exame de documentos, aplicando métodos e técnicas para os problemas relevantes para a situação, podendo determinar a sua veracidade ou não veracidade para fins judiciais.

Na documentoscopia, substâncias convencionais como tintas, tornam-se evidências em laboratórios forenses devido à atividade criminosa associada aos documentos. Apesar do aumento do uso de impressoras e copiadoras, a maioria dos documentos sob os exames forenses são escritos com tintas de caneta, mais especificamente com tintas de caneta esferográfica (BÜGLER, BUCHNER e DALLMAYER, 2005, apud ALAMILLA et al., 2013).

Canetas esferográficas são os instrumentos mais comuns para escrever e sua tinta contém os seguintes componentes principais: solventes (50%), tintas e pigmentos (25%) e resinas (25%). Essa mistura de componentes, é útil para dar a cor, controlar a densidade ou fluidez, modificar a cinética de secagem e dar o aspecto final. Em particular, os corantes desempenham um papel importante na composição da tinta (WEYERMANN, SCHIFFER e MARGOT, 2008; CALCERRADA e GARCÍA-RUIZ, 2015). Os corantes são solúveis no corpo líquido da tinta, que também é conhecido como veículo. As canetas esferográficas geralmente contêm uma combinação de vários corantes comuns que variam de marca para marca (LALLI et al., 2010). Um dos principais corantes vendidos comercialmente para tintas de caneta é o Cristal Violeta - *Basic Violet 3* (cloreto de hexametilpararosanilina), cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. Trata-se de um corante do grupo dos trifenílmetanos, responsável pela cor azul, utilizados em caneta de baixo custo (WEYERMANN et al., 2009; LALLI et al., 2010).

**Figura 1** - Fórmula estrutural do corante Cristal Violeta - *Basic Violet 3*.



Fonte: SANTOS et al. (2005)

O estudo da composição química de canetas se tornou um importante alvo para a documentoscopia na química forense. Por exemplo, a importância da datação da tinta da caneta é a de fornecer informações sobre o histórico cronológico do documento. A determinação da idade de uma entrada da tinta de um documento questionado é frequentemente um grande problema e uma questão controversa nas ciências forenses. Dessa forma, é importante compreender o processo de envelhecimento dos diferentes componentes encontrados na tinta (WEYERMANN et al., 2006).

Diversos autores ressaltam a dificuldade em desenvolver uma metodologia para a datação exata de tinta de caneta esferográfica, Weyermann e colaboradores (2009), por exemplo, descrevem que na área das ciências forenses a questão da idade de um documento é feita rotineiramente e fica frequentemente sem resposta, porque os métodos reais de datação não são considerados confiáveis, e que a razão para isto é que o envelhecimento da tinta é altamente dependente da composição da tinta e das condições de armazenamento do documento, duas variáveis geralmente desconhecidas no exame de documentos forenses.

Calcerrada e García-Ruiz (2015) relatam que a datação é uma questão desafiadora pois deve-se levar em consideração que cada composto começa a se decompor após a deposição da tinta no papel por meio de diferentes mecanismos. As condições de armazenamento de documentos, como a umidade, temperatura, exposição à luz e o tipo de papel usado, geralmente são parâmetros desconhecidos no momento da análise (LALLI et al, 2010). E ainda, a tinta exata utilizada também é

desconhecida, e dessa forma, também não é conhecido os compostos e suas concentrações ao longo do tempo (DÍAZ-SANTANA; CONDE-HARDISSON e VEGA-MORENO, 2018).

A modificação da tinta logo após ser depositada no papel, é relatada nos estudos de Ortíz-Herrero e colaboradores (2020), onde é descrito que a tinta seca devido à evaporação do solvente, em seguida, a tinta solidifica por causa da polimerização das resinas, o que diminui sua solubilidade e dificulta sua extração e, ainda há o desbotamento da tinta causado pela degradação do corante quando exposto à luz. Esses processos podem alcançar estabilidade ao longo do tempo sem modificações adicionais da tinta.

A maioria dos solventes da tinta evapora em poucos minutos após a deposição da tinta no suporte e o restante continua a evaporar gradualmente ao longo de, aproximadamente, 2 anos (ORTÍZ-HERRERO et al., 2020). Nos últimos anos, as pesquisas se concentraram nos corantes. Isso se deve ao fato de que os corantes são mais estáveis ao longo do tempo, de modo que sua degradação é muito mais lenta do que a de outros componentes da tinta. A exposição à luz é o principal fator na degradação a longo prazo dos corantes. Este processo pode durar vários anos em condições naturais, tornando possível datar documentos relativamente antigos (GORSHKOVA et al., 2016, apud ORTÍZ-HERRERO et al., 2020).

A influência da luz, além de outros fatores ambientais, na degradação dos corantes é discutida em diversos trabalhos. Weyermann e colaboradores (2009), relatam que a degradação de corantes tem sido estudada com o propósito de datar documentos através de métodos cromatográficos e espectrométricos. Descrevem ainda que os corantes se degradam fortemente sob a influência da luz, entretanto, não se degradam ou se degradam muito lentamente no escuro. Siegel e colaboradores (2005) discutem que na maioria das vezes, a idade de um documento é determinada pelo comportamento químico dos corantes que compõem a tinta. A exposição dos corantes a fatores ambientais, como oxigênio e luz ultravioleta ou visível, causa sua degradação, que pode estar relacionada ao tempo desde o início da exposição da tinta a esses fatores. Nakagawa, Sakakibara e Gotoh (2016) descrevem os corantes trifenilmetanos como uma classe importante de corantes orgânicos, e que podem se degradar e causar desbotamento de cor através da exposição à luz e oxigênio, ao longo do tempo.

Weyermann, Schiffer e Margot (2008) em seus estudos sobre uma estrutura lógica para interpretação da datação de tinta de caneta esferográfica ressaltam que para analisar quantitativamente a degradação do corante, o primeiro passo é determinar as curvas de envelhecimento, através da medição das mudanças em função do tempo, levando em consideração os fatores que influenciam o processo.

A degradação da tinta pode ser realizada em laboratório através de uma simulação, onde se utilizam lâmpadas artificiais. O mecanismo envolve basicamente a absorção da radiação no ultravioleta/visível e subsequentes reações, provocando redução no peso molecular e/ou alteração na composição química da tinta (RABELLO, 1997). Ao submeter objetos à exposição de radiação, tem-se como objetivo comparar as formulações expostas com as que não foram. Não é possível estabelecer uma correlação exata entre o envelhecimento simulado e o envelhecimento natural, entretanto, pode-se observar o comportamento do objeto exposto, para que seja possível obter informações sobre as mudanças que poderão ocorrer em longo prazo (DÍAZ SANTANA; CONDE-HARDISSON e VEGA-MORENO, 2018).

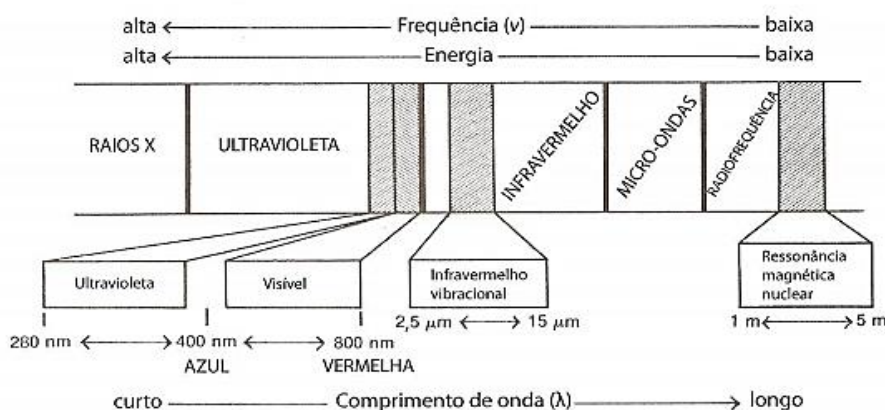
### 2.3 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Analisando a literatura, Calcerrada e García-Ruiz (2015) destacam o fato que entre as características que uma técnica analítica pode possuir, o caráter não destrutivo é de grande importância para a área forense. Ainda, relatam que entre as técnicas não destrutivas, as espectroscopias por IV, Raman, imagem hiperespectral e de ruptura induzida por laser (LIBS, do inglês *Laser-induced breakdown spectroscopy*) e aquelas provenientes da Espectrometria de Massas, como Ablação a Laser Associada a um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acolado (LA-ICP-MS, do inglês *Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) e também a Ionização Ambiente Fácil por Spray Sônico (EASI-MS, do inglês *Easy Ambient Sonic-spray Ionization*) estão sendo amplamente empregadas com resultados promissores. Neste trabalho será abordada a técnica não-destrutiva por Espectroscopia no Infravermelho Médio.

O objetivo das técnicas espectroscópicas é o de estudar as interações entre a radiação e a matéria, baseada na quantificação da radiação emitida ou absorvida pelas moléculas ou espécies de interesse (PAVIA, 2016). É possível classificar

essas técnicas de acordo com a região do espectro eletromagnético, cuja representação está sendo exposta na Figura 2. Em nosso estudo, destaco a região do espectro referente ao infravermelho, que foi utilizada na condução das análises.

**Figura 2** – O espectro eletromagnético e suas características.



Fonte: PAVIA (2016)

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica vibracional baseada em absorção molecular em que a energia, quando absorvida por uma determinada molécula, promove transições vibracionais e rotacionais (SILVA, 2017). Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas quando absorvem radiação no IV, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação é, como outros processos de absorção, um processo quantizado, onde a molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho. No processo, são absorvidas as frequências de radiação que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula (PAVIA, 2016).

A radiação IV corresponde aproximadamente à região do espectro eletromagnético que se encontra entre as regiões do visível e micro-ondas, como mostra a Figura 2, referente à faixa de número de onda entre, aproximadamente, 12.800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Do ponto de vista da aplicação e instrumentação, o espectro de infravermelho é dividido em três faixas: IV próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), IV médio



(MIR, do inglês *Middle Infrared*) e IV distante (FIR, do inglês *Far Infrared*), correspondentes às regiões de  $14.290 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  e  $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009). A faixa de interesse utilizada nas análises do nosso estudo é a do IV médio (MIR).

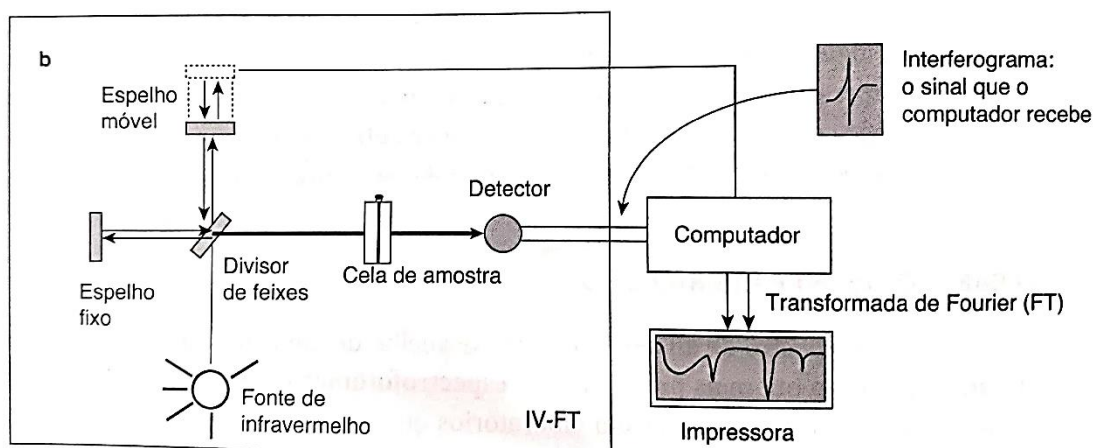
O IV com Transformada de Fourier (FT) é o mais utilizado, pois oferece espectros de compostos em uma faixa comum de  $4.000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com velocidade de análise maior que os espectrômetros do tipo dispersivos (PAVIA, 2016). Os espectrômetros com FT detectam todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo, apresentam maior aproveitamento da potência luminosa e conseqüentemente melhor precisão. Embora a computação da transformada de Fourier seja algo complexo, ela é facilmente realizada pelos computadores pessoais modernos de alta velocidade e baixo custo (SKOOG, 2012).

Nos instrumentos mais atuais de IV, pode-se também acoplar um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*), que é muito empregado em análises de amostras sólidas. A aquisição de espectros ocorre quando um feixe de radiação infravermelha incide em um cristal com um ângulo crítico específico, de forma que esse feixe é totalmente refletido no interior do cristal. Nesse processo de reflexão, a radiação penetra na amostra com uma profundidade muito pequena, mas suficiente para fornecer informações a respeito da composição química da amostra analisada. Essa radiação penetrante é conhecida como onda evanescente (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Dessa maneira, é possível fazer uma análise direta da amostra, e dependendo, não é necessário fazer qualquer pré-tratamento da mesma (SILVA, 2017).

A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. O instrumento usa um interferômetro para manipular a energia enviada à amostra. No interferômetro, a energia da fonte atravessa um divisor de feixes, que a separa em dois feixes. Um segue na direção original, o espelho móvel que faz variar seu caminho, e outro é desviado para um espelho estacionário, ou “fixo”, e é refletido novamente para o divisor de feixes, onde os dois se encontram. Nesse momento, eles se recombinam, mas as diferenças entre os caminhos (diferentes extensões de onda) dos feixes causam interferências construtivas e destrutivas. O feixe combinado que contém esses padrões origi-

na o interferograma. Esse feixe gerado pela combinação dos feixes produzidos pelo divisor de feixes, então, atravessa a amostra, fazendo com que absorva de forma simultânea todos os comprimentos de onda encontrados em seu espectro de IV. O sinal do interferograma modificado que chega ao detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda. O computador compara o interferograma modificado com o interferograma produzido por um feixe de *laser* de referência para obter um padrão de comparação. O processo matemático chamado transformada de Fourier deve ser realizado pelo computador para extrair as frequências individuais que foram absorvidas, então reconstruir e desenhar o gráfico que reconhecemos como um típico espectro de infravermelho (PAVIA, 2016).

**Figura 3** - Diagrama esquemático do espectrofotômetro de IV com Transformada de Fourier



Fonte: PAVIA (2016)

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o desenvolvimento de uma nova metodologia de datação de tinta de caneta no contexto da química forense voltada para a área de documentoscopia, baseada na utilização da técnica de espectroscopia no Infravermelho (IV).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a aplicação de uma câmara com lâmpadas artificiais desenvolvida em laboratório visando a simulação de envelhecimento de tinta de caneta para estudos de documentoscopia;
- Avaliar, através dos espectros de IV, as modificações químicas da tinta de caneta esferográfica azul envelhecida artificialmente;
- Aplicar a análise por IV visando a datação de tinta de caneta em documentos reais;
- Estabelecer um método não-destrutivo, direto rápido e simples baseado na possibilidade de datação de tinta de caneta para análises de rotina em química forense.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

A Tabela 1 descreve todos os materiais que foram utilizados na condução desse projeto de pesquisa visando o estudo do envelhecimento artificial da tinta da caneta em um estudo de documentoscopia.

**Tabela 1.** Materiais utilizados na execução do trabalho

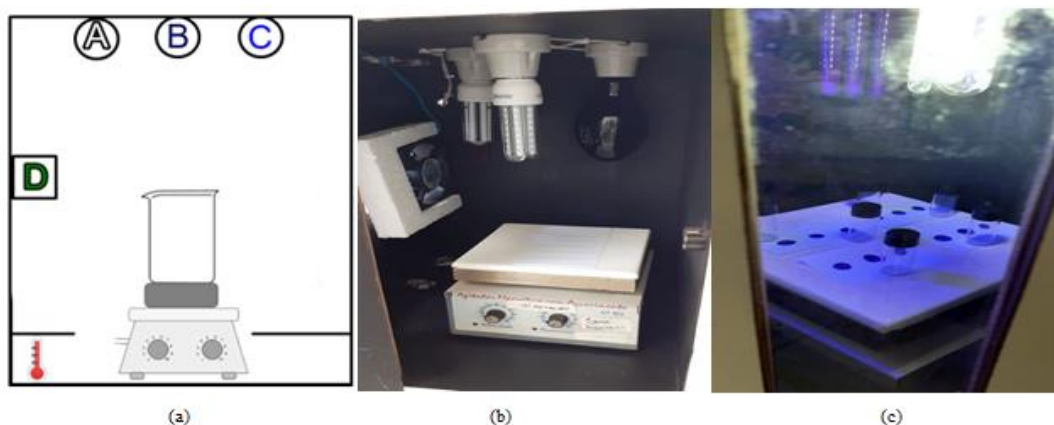
Materiais
Câmara de envelhecimento artificial
Caneta azul comercial (marca BIC)
Papel Ofício

### 4.2 PREPARO DE AMOSTRAS E EXPERIMENTAÇÕES

#### 4.2.1 Estudo da datação da tinta de caneta em sistema simulado

Para a simulação do envelhecimento da tinta da caneta, utilizou-se uma câmara tipo *home-made*, conforme ilustra a Figura 4, que tem como objetivo simular a intensidade e distribuição espectral da radiação solar, através da incidência direta de lâmpadas branca, azul e ultravioleta, compreendendo uma região do espectro eletromagnético na faixa de 350-800 nm (NASCIMENTO, 2019). O sistema contém ainda um cooler de ventilação para que não ocorra superaquecimento. Nesse estudo foram realizadas as experimentações descritas abaixo:

**Figura 4 - (a)** Sistema piloto para simulação de envelhecimento da tinta da caneta com controle de temperatura e circulação de ar. A= lâmpadas brancas; B= lâmpadas ultravioleta; C= lâmpadas azuis e D = coolers de ar . **(b)** Sistema real. **(c)** Sistema em uso para o Teste 2.



Fonte: (a) Nascimento, 2019. (b) e (c) A autora, 2019.

- **Teste 1:**

Foram cortados dois pequenos pedaços de papel ofício em branco, em um dos papéis foram feitos 5 círculos preenchidos com o auxílio de uma caneta azul esferográfica, em seguida, o papel foi posto na câmara de simulação de envelhecimento artificial por 96 horas, enquanto o outro papel foi armazenado em um envelope (controle) também com 5 círculos da mesma tinta de caneta. Este teste foi conduzido similar ao exemplo da Figura 4c.

- **Teste 2:**

Foram desenhados três círculos preenchidos de caneta em 5 distintos papéis, que foram cortados separadamente para a realização deste teste. Um dos retângulos foi guardado num envelope (controle) e os quatro demais foram postos na câmara de simulação de envelhecimento, onde a cada 24 horas um deles foi retirado para análise, totalizando amostras de caneta expostas à simulação de envelhecimento em 24, 48, 72 e 96h, além do controle, em um experimento similar ao mostrado na Figura 4c.

#### 4.2.2 Estudo de datação da tinta de caneta em amostras de documentos reais

Para esse estudo, foram adquiridos documentos contendo escrita de tinta de caneta com diferentes idades, que contemplam desde os anos de 1970 a 2017. A

Figura 5 é um registro de um dos documentos analisados para o estudo de amostras reais, onde é possível verificar tinta de caneta datadas de 1974 a 1986. Esses documentos foram armazenados em um envelope, sob abrigo de luz e calor, até o momento da análise.

**Figura 5** – Imagem de um dos documentos analisados com datações de 1974 a 1986.



Fonte: A autora, 2021.

### 4.3 ANÁLISES NO INFRAVERMELHO

Todas as análises por IV foram realizadas em um espectrofotômetro com Transformada de Fourier com módulo ATR (Shimadzu, modelo IRTracer-100) (Figura 6), com aquisição na faixa de varredura de  $4.000-400\text{ cm}^{-1}$  (região do infravermelho médio). As análises foram realizadas diretamente no papel, sem causar qualquer dano as amostras e sem qualquer preparo prévio.

**Figura 6** – Espectrofotômetro de IV-FT, modelo IRTracer-100



Fonte: Shimadzu

Para as análises, os papéis foram colocados diretamente no equipamento de ATR. A lista abaixo representa como cada análise foi executada, baseada nos testes descritos anteriormente na seção 4.2.1:

- **Teste 1:** Obteve-se um espectro para cada um dos círculos desenhados no papel após 96h de exposição na câmara, como também para os círculos desenhados no papel 0h (controle). Os espectros de IV somente da região do papel, sem a presença da tinta de caneta, foram utilizados para se obter o *background*, gerando assim o espectro de IV final para cada análise.
- **Teste 2:** Para este teste, foram analisados os círculos do 0h (controle), 24h, 48h, 72h e 96h, e um espectro de cada papel em que os círculos foram desenhados, totalizando assim, 20 espectros. Os espectros de IV somente da região do papel, sem a presença da tinta de caneta, foram utilizados para se obter o *background*, gerando assim o espectro de IV final para cada análise.

Para amostras de documentos reais, as análises também foram realizadas como descrito para os testes 1 e 2 acima. O processamento de todos os dados envolveu uma normalização utilizando o software Origin Pro versão 8.0 (Northampton, MA, EUA) – versão gratuita de teste –, de acordo com a maior transmitância obtida para cada análise, seguida pela geração dos espectros finais.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sessões abaixo apresentarão os dados e resultados obtidos baseados na distinção entre os dois estudos (descritos na seção 4.2) da documentoscopia que foram conduzidos em amostras provenientes da câmara de simulação de envelhecimento e os documentos reais.

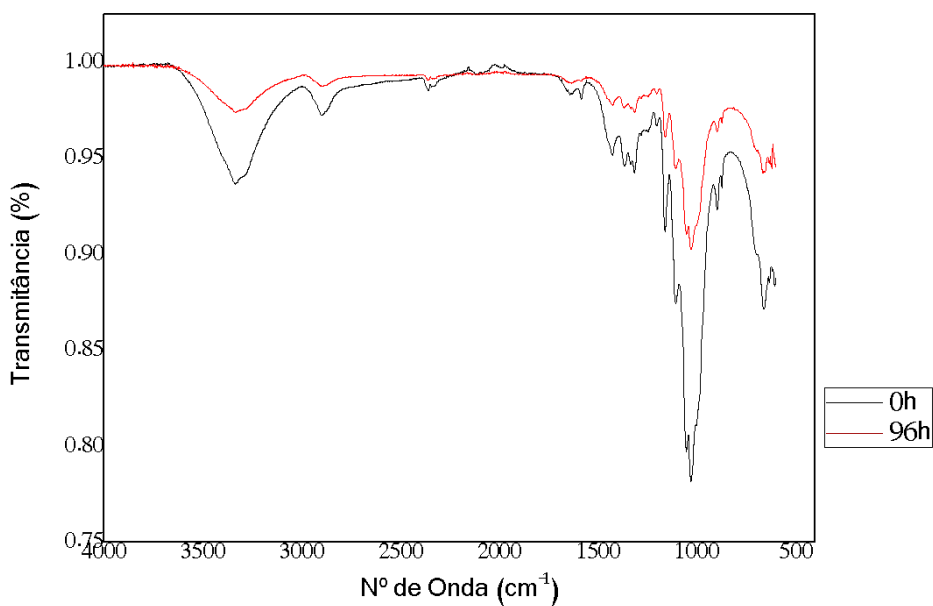
### 5.1 ESTUDO DA DATAÇÃO DA TINTA DE CANETA EM SISTEMA SIMULADO

Os testes 1 e 2 descritos na seção 4.2.1 foram conduzidos para iniciar a avaliação da viabilidade de desenvolvimento da metodologia de envelhecimento artificial da caneta, verificando se os dados por IV poderiam fornecer alguma informação que mostrasse alguma modificação na composição química da tinta que pudessem ser utilizadas para uma possível datação.

O teste 1 foi realizado para observar se havia alguma mudança significativa ao comparar os espectros de IV da tinta antes e depois da exposição na câmara de simulação de envelhecimento. A Figura 7 mostra os espectros para o teste 1, onde foi possível notar principalmente que houve a redução da banda de absorção referente ao pico  $1584\text{ cm}^{-1}$  após as 96h de exposição da tinta de caneta na câmara de envelhecimento, quando comparado ao espectro do controle de 0h. Esse comportamento sugere que deve estar havendo modificação química na molécula *Basic Violet 3* da tinta da caneta durante o processo artificial de envelhecimento. Segundo Wiethaus (2010), esse pico em  $1584\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à absorção de iminas, referente à ligação C=N, o que sugere uma concordância com a estrutura da molécula Cristal Violeta, como mostrado anteriormente na Figura 1.



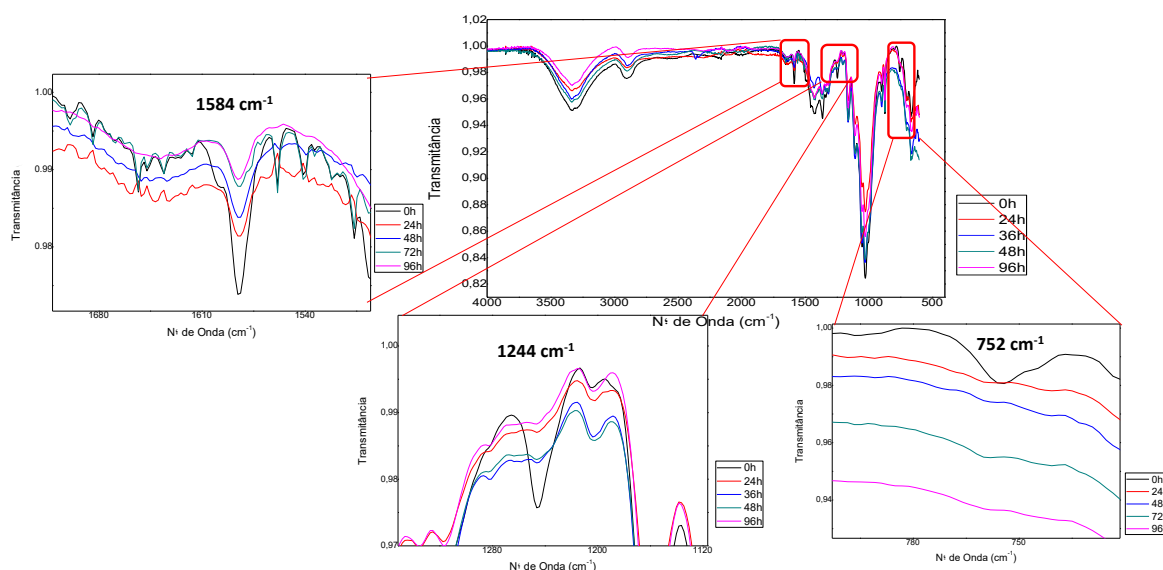
**Figura 7** - Espectro de IV para o teste 1 do estudo do envelhecimento da tinta de caneta para tintas com tempo de exposição em 0h e 96h



Fonte: A autora, 2021.

A Figura 8 mostra o espectro de infravermelho do teste 2, que foi realizado com o objetivo de buscar um monitoramento temporal da tinta da caneta, onde as tintas de caneta foram submetidas ao envelhecimento artificial em diferentes tempos de exposição. De forma geral, novamente é possível observar que os espectros são semelhantes entre si, porém, existem alguns picos que os distinguem, como é o caso dos picos em 752, 1244 e 1584  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 8).

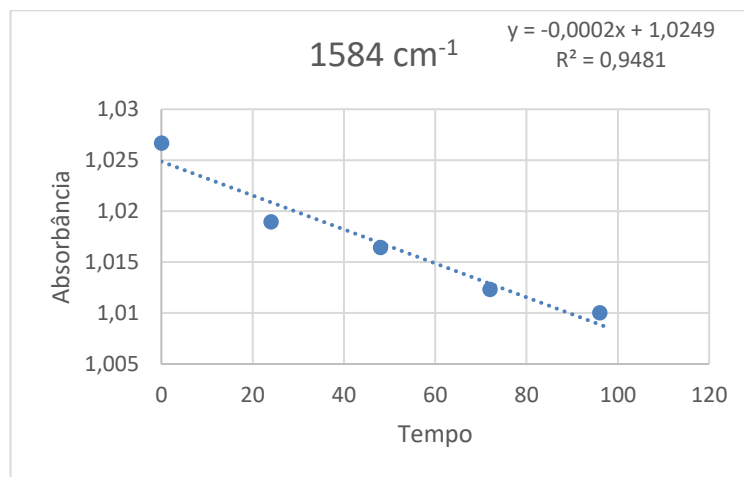
**Figura 8** – Espectro de IV para o teste 2 do estudo do envelhecimento da tinta de caneta em 0, 24, 48, 72 e 96h e ampliação na região dos picos em 752, 1244 e 1584  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: A autora, 2021.

A região de  $1584 \text{ cm}^{-1}$  revela um comportamento interessante quando se é construído um gráfico de regressão linear da absorvância em função do tempo de exposição da caneta (Figura 9). É possível notar que a absorvância referente ao pico de  $1584 \text{ cm}^{-1}$  diminui à medida que a tinta da caneta é submetida às diferentes horas do envelhecimento artificial. A correlação foi obtida com um coeficiente de linearidade ( $R^2$ ) de 0,9481, em que o coeficiente de correlação ( $R$ ) é de 0,9737, o que segundo o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2003) pode ser considerado satisfatório. Como já mencionado, a região do IV em  $1584 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento C=N de iminas, assim, de acordo com a região da molécula base da tinta da caneta, a *Basic Violet 3*, é possível sugerir que essa região está sofrendo modificação estrutural durante o processo de envelhecimento artificial.

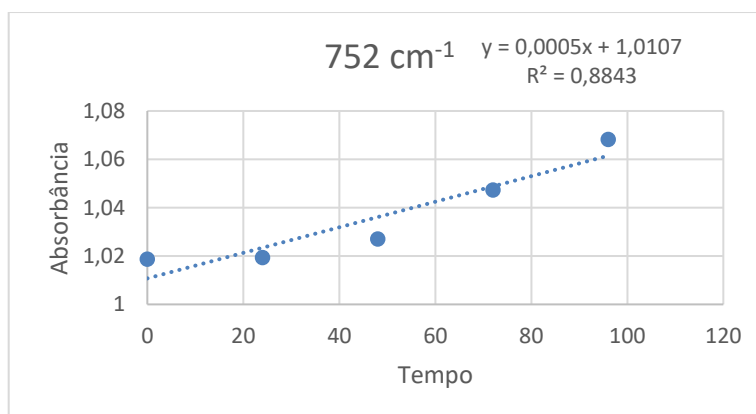
**Figura 9** – Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico  $1584\text{ cm}^{-1}$  do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.



Fonte: A autora, 2021.

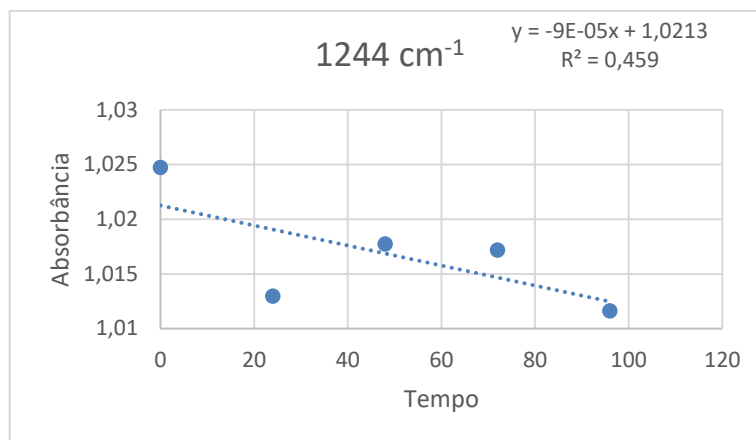
Ao propor a construção do gráfico de regressão linear para outros dois picos, como mostra as Figuras 10 e 11, encontra-se também uma boa correlação linear, com um  $R^2$  igual à 0,8843 para o pico em  $752\text{ cm}^{-1}$  com  $R=0,9404$ , enquanto que para o pico em  $1244\text{ cm}^{-1}$ , o  $R^2 = 0,459$  e  $R=0,6775$ , que apesar de não apresentar uma boa correlação linear, decidimos manter esse número de onda na avaliação do documento real.

**Figura 10** – Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico  $752\text{ cm}^{-1}$  do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.



Fonte: A autora, 2021.

**Figura 11** – Gráfico de regressão linear referente às absorvâncias do pico  $1244\text{ cm}^{-1}$  do teste 2 no IV para os tempos de exposição de 0, 24, 48, 72 e 96h.

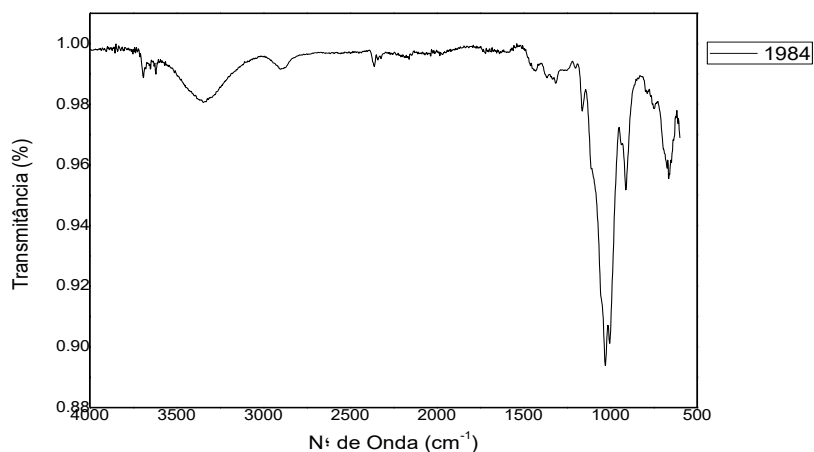


Fonte: A autora, 2021.

## 5.2 ESTUDO DE DATAÇÃO DA TINTA DE CANETA EM AMOSTRAS DE DOCUMENTOS REAIS

Após o estudo da datação de tinta de caneta em papéis em sistema simulado da seção 4.1, análises de IV foram realizadas em amostras reais de papéis (seção 3.2.2) para avaliar o comportamento dos espectros, buscando oferecer uma metodologia viável para se obter a datação da tinta de caneta em documentos. A Figura 12 apresenta um espectro representativo para a amostra de uma tinta de caneta datada do ano de 1984.

**Figura 12** – Espectro de IV da amostra de uma tinta de caneta datada do ano de 1984.

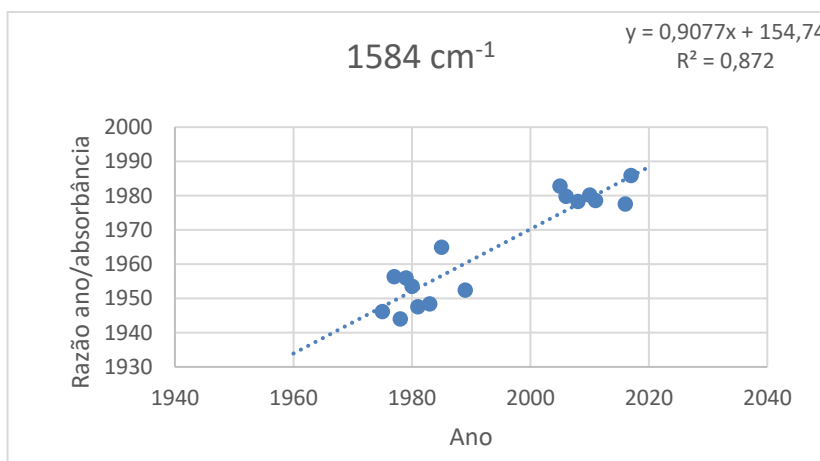


Fonte: A autora, 2021.

Como citado anteriormente, os dados descritos na seção 4.1 e Figura 9, mostraram que há uma correlação linear referente as absorbâncias do pico com  $1584\text{ cm}^{-1}$  a medida em que há o envelhecimento da tinta da caneta, dessa forma, o mesmo método de análise da correlação linear foi testado para o estudo com as amostras reais de documentos com tinta de caneta de vários anos, mas desta vez, foi construído o gráfico da razão “ano/absorbância *versus* ano” para 17 diferentes anos (anos de 1970 até 2017). A razão “ano/absorbância” utilizada nessas análises teve como finalidade estudar o comportamento da absorbância à medida em que avança o ano da escrita da caneta no papel, buscando criar uma relação entre os dados.

Assim, como mostra a Figura 13, foi possível obter um  $R^2$  de 0,872 para a região de  $1584\text{ cm}^{-1}$ , o que significa que o R é igual a 0,9338, sendo então obtida um ajuste linear em função temporal da tinta de caneta. Esses resultados indicam que esse comportamento se repete não somente em amostras simuladas, mas também em documentos reais, sugerindo que à medida com que o tempo passa, a absorbância em  $1584\text{ cm}^{-1}$  diminui, então, a razão “ano/absorbância *versus* ano” calculada aumenta. Dessa forma, os dados reforçam o que foi sugerido anteriormente, que há modificação estrutural da molécula do corante *Basic Violet 3* (Figura 1) de forma temporal.

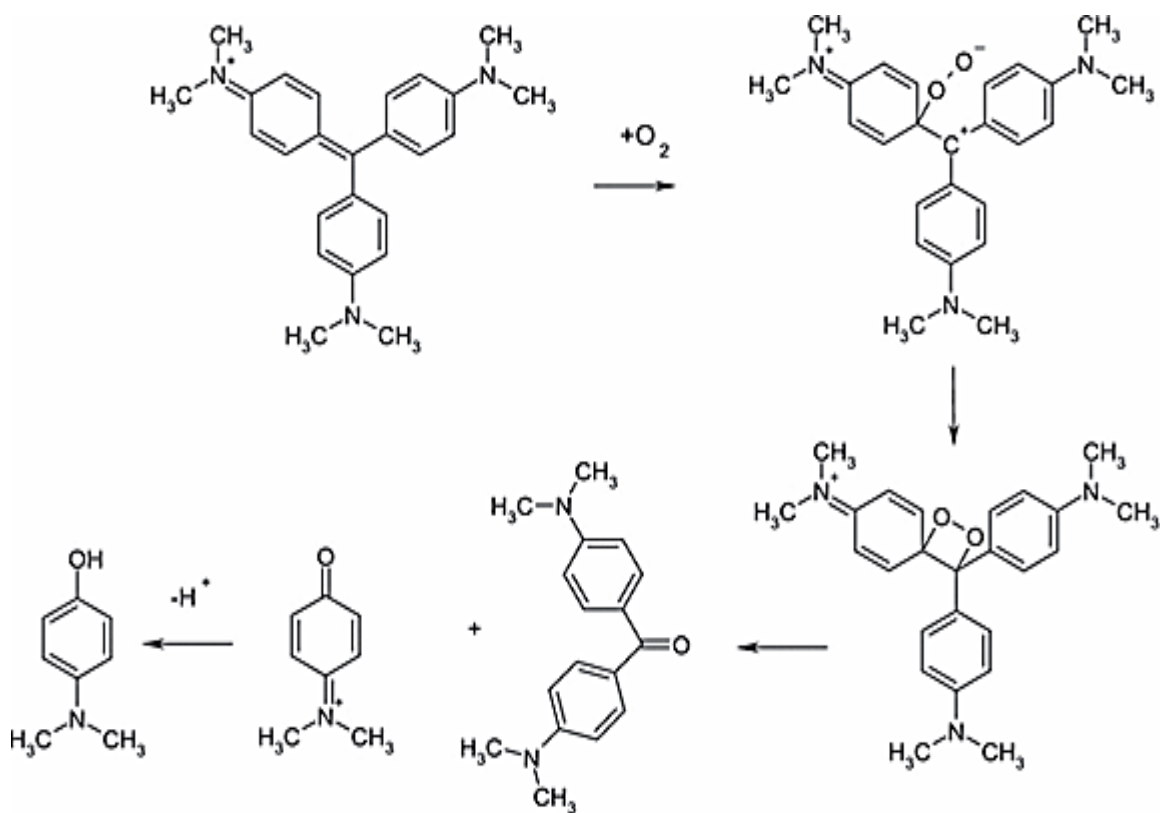
**Figura 13** – Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância *versus* ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em  $1584\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: A autora, 2021.

Em seus estudos, Weyermann e colaboradores (2009) citam os trabalhos de Henriquez (1993) e Kuramoto e Kitao (1982), para mostrar um dos exemplos da degradação fotoquímica da molécula *Basic Violet 3*. Esses trabalhos indicam que um dos caminhos para que haja essa degradação, é através do ataque de oxigênio singlete, que produz diemetilaminobenzofenonas e dimetilaminofenol, como mostra a Figura 14.

**Figura 14** – Mecanismo sugerido para a degradação da molécula *Basic Violet 3*.



Fonte: WEYERMANN et. al (2009)

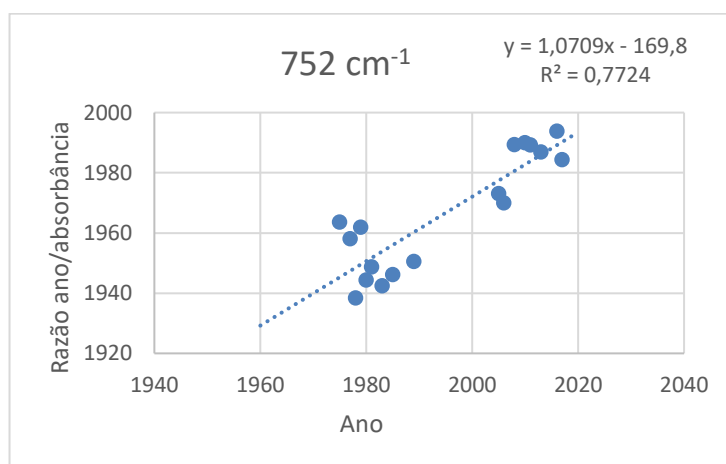
Dessa forma, pode-se observar que, com o passar do tempo, a molécula se modifica, deixando de ter uma ligação C=N em sua estrutura e passando a ter ligações relacionadas a outros grupos orgânicos. Isso explica a redução da absorvância em  $1584\text{ cm}^{-1}$  ao longo do tempo.

Os outros dois picos ( $752$  e  $1244\text{ cm}^{-1}$ ) em que foram notadas distinções entre os espectros no sistema simulado de envelhecimento descrito na seção 4.1, também

foram estudados nas amostras reais, com a finalidade de observar se há correlações lineares entre as coordenadas. As Figuras 15 e 16 mostram que foram obtidos um  $R^2 = 0,7724$ , cujo  $R = 0,8788$ , para o pico em  $752\text{ cm}^{-1}$  e um  $R^2 = 0,8505$ ,  $R = 0,9222$ , para o pico em  $1244\text{ cm}^{-1}$ . Esses valores sugerem, que com o decorrer o tempo, também há modificação na molécula *Basic Violet 3*, indo de acordo com o que foi sugerido durante as análises de amostras simuladas.

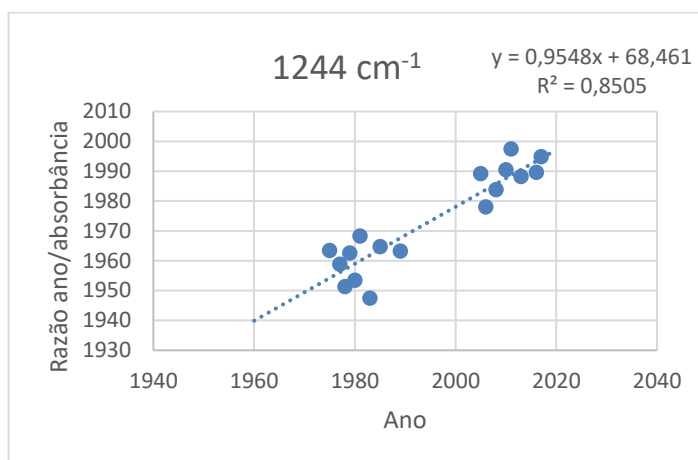
A regressão linear positiva pode ser observada no gráfico da Figura 15 referente a região do espectro de  $752\text{ cm}^{-1}$  para o gráfico da razão “ano/absorbância versus ano”, indicando que também esteja havendo redução na absorbância dessa região. A Figura 16 mostra que também há uma regressão linear positiva no gráfico relacionado ao pico em  $1244\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma diminuição da absorbância nessa região do espectro, estando em acordo com o que foi observado nas análises com amostras submetidas à envelhecimento artificial.

**Figura 15** – Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância versus ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em  $752\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: A autora, 2021.

**Figura 16** – Gráfico de regressão linear referente à razão ano/absorbância *versus* ano para as amostras reais de tinta de caneta em papel para o pico em  $1244\text{ cm}^{-1}$



Fonte: A autora, 2021.

Ainda, segundo os estudos de Weyermann e colaboradores (2009), várias reações de degradação podem ocorrer na molécula *Basic Violet 3* nas mesmas condições experimentais com diferentes cinéticas e estão em competição umas com as outras, resultando em um processo muito complexo de envelhecimento dos corantes, sugerindo que podem ocorrer diversos mecanismos de degradação para um mesmo corante, e isso explica a discrepância nos dados relacionados ao pico em  $752\text{ cm}^{-1}$ . Além de que, não se sabe ao certo as condições de armazenamento das amostras reais, o que é um fator bastante significativo no estudo da datação. De todo modo, a espectroscopia por IV foi capaz de indicar que houve modificações nos espectros da molécula ao longo das horas e ao longo dos anos, promovendo um método com elevado potencial de datação de escritas com canetas à base da molécula *Basic Violet 3*.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em nosso estudo foi possível utilizar com sucesso uma câmara tipo *homemade* de laboratório para realizar uma simulação de envelhecimento artificial de tinta de caneta, visando à análise no campo da documentoscopia. Os dados mostraram que existe uma metodologia em potencial que sugere que é possível fazer a datação da tinta de caneta utilizando análises no Infravermelho Médio, principalmente devido às diferenças temporais observadas para os picos dos espectros de IV em 752, 1244 e 1584  $\text{cm}^{-1}$ . Pois, para todas essas regiões do espectro foram encontradas correlações lineares da absorbância em relação ao tempo de escrita da caneta no documento.

Assim, foi possível correlacionar as modificações químicas apontadas pelos espectros de IV e seus comportamentos em relação ao constituinte predominante na tinta de caneta, que é a molécula de Cristal Violeta - *Basic Violet 3*, indicando que a ligação C=N da molécula está sendo degradada ao longo dos anos após a escrita em um documento. Esse estudo também indicou que os espectros mostram que há mais de um mecanismo de degradação do corante, devido a também serem obtidas correlações lineares para os picos do espectro em 752 e 1244  $\text{cm}^{-1}$ , que precisam ser estudados em trabalhos posteriores.

Por fim, foi realizado com sucesso o estudo da datação da tinta de caneta em amostras reais, compreendendo desde os anos de 1970 até 2017, através da identificação de modificações na composição da tinta por meio das análises dos espectros de IV, o que mostra ser uma metodologia científica promissora para ser utilizada em laboratórios de perícia forense e análises de rotina, já que se trata de um método não destrutivo, rápido e simples.

## REFERÊNCIAS

- ALAMILLA, F.; CALCERRADA, M.; GARCÍA-RUIZ, C.; TORRE, M. Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis. **Forensic Science International**, v. 228, n. 1, p. 1-7, 2013.
- ALBUQUERQUE, Mariana Cardoso de. **Análise por HPLC-DAD e métodos quimiométricos das moléculas da cor de esferográficas azuis**. 2017. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química Forense) - Curso de Química Forense, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- ALLEN, David. **Scientific Examination of Documents: Methods and Techniques**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.
- BELL, S. Forensic Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, n.1, p. 297-319, 2009.
- BRUNI, A. Resenha do livro: Documentoscopia: aspectos científicos, técnicos e jurídicos, de Erick Simões da Camara e Silva e Samuel Feuerharmel (org.). Campinas: Millennium Editora, 2013, 734 pp. **Revista Brasileira de Ciências Policiais**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 123, jun. 2014.
- CALCERRADA, M.; GARCÍA-RUIZ C., Analysis of questioned documents: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, n.1, p. 143-166, 2015.
- CARVALHO, C. M. B. **Aplicação de Técnicas Cromatográficas e Espectrométricas no Desenvolvimento de Métodos para Datação e Investigação de Fraudes em Documentos Forenses**. 2018. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- DÍAZ-SANTANA, O.; CONDE-HARDISSON, F.; VEGA-MORENO, D. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. **Microchemical Journal**, v. 138, n. 1, p. 550-561, mai., 2018.
- DÍAZ-SANTANA, O.; VEGA-MORENO, D.; CONDE-HARDISSON, F. Gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-diode array detection for dating of paper ink. **Journal Of Chromatography A**, v. 1515, p. 187-195, set. 2017.
- EZCURRA, M.; GÓNGORA, J. M.G.; MAGUREGUI, I.; ALONSO, R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. **Forensic Science International**, Bilbao, v. 197, n. 1-3, p. 1-20, abr. 2010.
- FACHONE, P.; VELHO, L. Ciência forense: interseção justiça, ciência e tecnologia. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 3, n.4, p. 139-161, 2007.
- FERREIRA, L. P. **Microespectroscopia no infravermelho médio por transformada de fourier no modo reflexão total atenuada e técnicas quimiométricas apli-**

**cadass à detecção de fraudes em documentos.** 2015. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**, DQO-CGRE-008, 2003.

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. **The Analyst**, [s.l.], v. 135, n. 4, p.745-750, 2010.

NAKAGAWA, S.; SAKAKIBARA K.; GOTOH, H. Novel degradation mechanism for triarylmethane dyes: Acceleration of degradation speed by the attack of active oxygen to halogen groups. **Dyes and Pigments**, v. 124, n. 1, p. 130-132, jan., 2016.

NASCIMENTO, R. M. **Avaliação temporal de biomarcadores de petróleo empregados no estudo de derrames simulados em ambientes terrestres.** 2019. 45 f. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

ORTIZ-HERRERO, L.; ASSIS, A. C. A.; BARTOLOMÉ, L.; ALONSO, M.L.; MAGUREGUI, M. I.; ALONSO R. M.; MELO, J.S.S. A novel, non-invasive, multi-purpose and comprehensive method to date inks in real handwritten documents based on the monitoring of the dye ageing processes. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, v. 207, p. 1-11, dez. ,2020.

PAVIA, D. L. **Introdução à espectroscopia.** 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 7, n. 2, p.47-57, jun. 1997.

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**, São Paulo, v. 34, n. 10, p.1717, 12 jul. 2011.

SANTOS, G. S.; MARQUES, E. P.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B.; Identificação e quantificação do cristal violeta em aguardentes de mandioca (tiquira). **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 583-586, 17 fev. 2005.

SEBASTIANY, A. P.; PIZZATO, M. C.; DEL PINO J.C.; SALGADO T. D. M. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 49-56, jan., 2013.

SHARMA, V.; KUMAR, R. Dating of ballpoint pen writing inks via spectroscopic and multiple linear regression analysis: a novel approach. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 104-113, set., 2017.

SHIMADZU. **Espectrofotômetro de Infravermelho**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/ftir/irtracer-100.shtml>>. Acesso em: 20 de fev. de 2020.

SIEGEL, J.; ALLISON, J.; MOHR, D.; DUNN, J. The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents. **Talanta**, v. 67, n. 2, p. 425-429, ago., 2005.

SILVA, C. S. **Espectroscopia no Infravermelho para Aplicações Forenses: documentoscopia e identificação de sêmen em tecidos**. 2017. 139 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SKOOG, Douglas A. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

VITTORAZZI, B.; COSTA, R.; COELHO, L.; ISIDORO, M.; LIMA, K.; FILGUEIRAS, P.; ROMÃO, W. Classificando cédulas brasileiras (R\$) usando análise de imagem por smartphone. **Química Nova**, v. 43, n. 4, p. 447-454, abr. 2020.

WEYERMANN, C.; KIRSCH, D.; COSTA-VERA, C.; SPENGLER, B. Photofading de Ballpoint Dyes Estudado em Papel por LDI e MALDI MS. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 17, n. 3, p. 297-306, mar., 2006.

WEYERMANN, C.; KIRSCH, D.; VERA, C. C.; SPENGLER, B. Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. **Journal Of Forensic Sciences**, [S.l.], v. 54, n. 2, p. 339-345, mar. 2009.

WEYERMANN, C.; SCHIFFER, B.; MARGOT, P. A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. **Science & Justice**, v. 48, n. 3, p. 118-125, set., 2008.

WEYERMANN, C.; SPENGLER, B. The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. **Forensic Science International**, v. 180, n. 1, p. 23-31, ago., 2008.

WIETHAUS, G. **Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear**. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.