



Rita Alexandra Costa Santos Pires

# ESTUDO DOS FATORES DE INFLUÊNCIA DA ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE TINTAS DE IMPRESSÃO JATO DE TINTA

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Rita Alexandra Costa Santos Pires

**ESTUDO DOS FATORES DE INFLUÊNCIA DA  
ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE TINTAS DE  
IMPRESSÃO JATO DE TINTA**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química Forense**

Orientadores:

Mestre Daniela Erica Tomás Martins Vaz

Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço

**Setembro de 2017**

**Universidade de Coimbra**



# Agradecimentos

Com muito esforço, determinação e dedicação, fui ultrapassando algumas dificuldades e vencendo muitas batalhas. Mas não o fiz sozinha. Tudo o que conquisei até aqui só foi possível graças à amizade e aos ensinamentos das pessoas que me acompanharam e contribuíram para a minha formação académica e pessoal, a quem deixo o meu profundo e sincero agradecimento.

Ao Laboratório de Polícia Científica, na pessoa do Doutor Carlos Farinha, agradeço a oportunidade de realização deste estágio. Foi uma experiência única e muito enriquecedora.

À Daniela Vaz, Especialista Superior do Laboratório de Polícia Científica, pela orientação, conhecimentos transmitidos e por todas as palavras de incentivo, que recorro com grande estima.

Ao Professor Doutor Rui Fausto por todo o apoio, disponibilidade e colaboração no esclarecimento de dúvidas. Ao Professor Jorge Costa Pereira agradeço a ajuda prestada no tratamento estatístico dos dados.

A todas as pessoas com quem me cruzei no LPC, em especial à Maria Antónia, Luís Viriato e ao José Antas, agradeço o carinho e a hospitalidade com que me receberam desde o primeiro dia. À Mariana Albuquerque, o companheirismo no laboratório, as *playlists* e a amizade.

Aos meus amigos, em especial à Maria Inês, à Maria Inês Veloso, à Catarina Fernandes, à Mafalda Pereira, à Maria João Ribeiro, à Rita Ribeiro e ao António Pires, por todos os momentos que partilhámos juntos e por toda a ajuda e incentivo que me deram. Obrigado pela vossa amizade.

Por último, mas não com menos valor, agradeço à minha mãe, às minhas irmãs e a toda a minha família, incluindo a Conceição, todos os conselhos e apoio incondicional. Sem vocês, nada disto seria possível, por isso vos estarei eternamente grata.

A todos, que não são aqui mencionados, mas que de uma forma direta ou indireta me ajudaram ao longo do meu percurso de vida, muito obrigado!



# Índice

|   |      |
|---|------|
| Agradecimentos.....                           | iii  |
| Índice.....                                   | v    |
| Índice de Figuras.....                        | vii  |
| Índice de Tabelas.....                        | xi   |
| Abreviaturas.....                             | xiii |
| Resumo.....                                   | xv   |
| Abstract.....                                 | xvii |
| Capítulo 1 – Introdução.....                  | 1    |
| 1.1. Impressão.....                           | 2    |
| 1.1.1. Breve enquadramento histórico.....     | 2    |
| 1.1.2. Impressão a jato de tinta.....         | 4    |
| 1.2. Tintas.....                              | 7    |
| 1.3. Cor e visão.....                         | 11   |
| 1.3.1. Modelos de Cores.....                  | 13   |
| 1.4. Contexto Forense.....                    | 14   |
| 1.4.1. Análise forense de documentos.....     | 15   |
| 1.5. Objetivo do trabalho.....                | 18   |
| Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....         | 19   |
| 2.1. Amostras recolhidas.....                 | 19   |
| 2.2. Métodos utilizados.....                  | 22   |
| 2.2.1. Microespectrofotometria.....           | 22   |
| 2.2.2. Cromatografia de camada fina.....      | 24   |
| Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....      | 29   |
| 3.1. Microespectrofotometria.....             | 29   |
| 3.1.1. Comparação dos modos de impressão..... | 29   |

|  |    |
|--|----|
| 3.1.2. Efeito de diversos fatores nos resultados.....  | 33 |
| 3.1.3. Criação de uma base de dados de tinteiros ..... | 36 |
| 3.2. Cromatografia de camada fina .....                | 45 |
| Capítulo 4 – Conclusão .....                           | 51 |
| Capítulo 5 – Referências Bibliográficas.....           | 53 |
| Capítulo 6 – Anexos .....                              | 57 |



# Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de impressão por jato de tinta contínuo. Adaptado de [9].  | 5  |
| Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de impressão por gota controlada. A: impulso piezo; B: jato térmico; C: jato por válvula. Adaptado de [9].   | 6  |
| Figura 3 - Estrutura química da ftalocianina de cobre.   | 10 |
| Figura 4 - Estrutura química de quinacridonas.   | 10 |
| Figura 5 - Estrutura química dos pigmentos usados para a cor amarela.  | 11 |
| Figura 6 - Microespectrofotômetro TIDAS MSP-800 utilizado neste trabalho.  | 23 |
| Figura 7 - Esquema do funcionamento do microespectrofotômetro TIDAS MSP-800. 1: microcópico; 2: espectrofotômetro; 3: computador; 4: diafragma ajustável do campo de análise; 5: câmara; 6: fonte de luz de halogéneo para medições na região do visível; 7: lâmpada de xénon para medições na gama do ultravioleta. Adaptado de [33]. | 24 |
| Figura 8 - Esquema da posição de aplicação das amostras na placa cromatográfica.   | 26 |
| Figura 9 - Equipamentos TLC/HPTLC utilizados neste trabalho. A: aplicador automático Linomat5 da CAMAG; B: câmara de desenvolvimento AMD2 da CAMAG; C: tina de vidro da CAMAG.   | 27 |
| Figura 10 - Exemplo do estudo de similaridade de espectros utilizando o Octave/Matlab. O espectro a preto refere-se ao espectro da cor ciano para a amostra de tinta do modo de impressão normal e o espectro azul ao modo de impressão alta qualidade.  | 30 |
| Figura 11 - Criação de uma base de dados: janela que permite escolher o local onde guardar a biblioteca e o nome que se quer atribuir à mesma.   | 37 |
| Figura 12 - Criação de uma base de dados: inserir os espectros das amostras na biblioteca criada.  | 37 |
| Figura 13 - Pesquisa de correspondência entre uma amostra e a base de dados criada: janela onde se definem os critérios da comparação.   | 38 |
| Figura 14 - Correspondências obtidas através da base de dados.   | 45 |
| Figura 15 - Exemplo de cromatograma resultante da análise por HPTLC. As bandas apresentam-se muito sobrepostas, o que dificulta o cálculo dos fatores de retenção.   | 46 |
| Figura 16 - Análise Anova: escolher a ferramenta de análise dos dados (A); análise Anova de fator único (B).   | 47 |
| Figura 17 - Exemplo de análise Anova de fator único.   | 48 |

|   |    |
|---|----|
| Figura A 1 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Canon 41.....  | 57 |
| Figura A 2 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Canon 511.....   | 57 |
| Figura A 3 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 342. ....   | 58 |
| Figura A 4 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 302. ....   | 58 |
| Figura A 5 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 351. ....   | 59 |
| Figura A 6 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 920. ....   | 59 |
| Figura A 7 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 951. ....   | 60 |
| Figura A 8 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 97. ....  | 60 |
| Figura A 9 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 62. ....  | 61 |
| Figura A 10 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 301. ....  | 61 |
| Figura A 11 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 364. ....  | 62 |
| Figura A 12 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 78. ....   | 62 |
| Figura A 13 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Staples 18. ....  | 63 |
| Figura A 14 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado substituto de HP 78.....  | 63 |
| Figura A 15 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado2 substituto HP 78.....  | 64 |
| Figura A 16 - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado substituto HP 920.....  | 64 |
| Figura A 17 - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes estudados. ....  | 65 |
| Figura A 18 - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes analisados. ....   | 65 |
| Figura A 19 - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes estudados.....   | 66 |
| Figura A 20 - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros.....           | 66 |
| Figura A 21 - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo, verde e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros. .... | 67 |
| Figura A 22 - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo, verde e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros. .... | 67 |
| Figura A 23 - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos. ....   | 68 |
| Figura A 24 - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos. ....   | 68 |
| Figura A 25 - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos. ....   | 69 |

|  |    |
|--|----|
| Figura B 1 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros Canon 41, Canon 511 e HP 302. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro.....   | 71 |
| Figura B 2 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 351, Reciclado substituto HP920 e Staples 18. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade; T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; ER: modo económico rápido; E: económico. ....   | 71 |
| Figura B 3 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 364 e HP 62. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro. ....  | 72 |
| Figura B 4 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 78, Reciclado2 substituto HP78 e HP 342. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro.....   | 72 |
| Figura B 5 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 301 e HP 97. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; RR: modo rascunho rápido; NR: modo normal rápido.....   | 73 |
| Figura B 6 - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros Reciclado substituto HP78, HP 920 e da tinta de impressão do papel da marca Staples 80 g/m <sup>2</sup> . R: modo rascunho; NR: modo normal rápido; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; RR: modo rascunho rápido; A: automático; CV: corante cristal violeta; SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão. .... | 73 |
| Figura B 7 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Navigator 90g/m <sup>2</sup> , Navigator 120g/m <sup>2</sup> , Xerox 80g/m <sup>2</sup> , Aro 70g/m <sup>2</sup> , Portucel 90g/m <sup>2</sup> e Inacópia Office 80g/m <sup>2</sup> . CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.....   | 74 |
| Figura B 8 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inacópia Elite 80g/m <sup>2</sup> , Inacópia Elite 90g/m <sup>2</sup> , Discovery 70g/m <sup>2</sup> , Inasset 60g/m <sup>2</sup> , Inasset 80g/m <sup>2</sup> , Inasset 100g/m <sup>2</sup> . CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão. ....   | 74 |
| Figura B 9 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inasset 120g/m <sup>2</sup> , Inasset 150g/m <sup>2</sup> , Inasset Plus 70g/m <sup>2</sup> , Inasset Plus 80g/m <sup>2</sup> , Inasset Plus 90g/m <sup>2</sup> , Inasset Plus 100g/m <sup>2</sup> . CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão. ....   | 75 |
| Figura B 10 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inatrend 80g/m <sup>2</sup> , Inatrend 100g/m <sup>2</sup> , do papel de cor verde escuro, laranja, verde e amarelo. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão. ....  | 75 |

Figura B 11 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel de cor laranja vivo, bege, rosa (da marca rey adagio), azul, rosa (trophee) e verde claro. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.....76

Figura B 12 - Perfil cromatográfico da tinta de impressão dos papéis submetidos a diferentes sujidades. CV: corante cristal violeta, Sta.80: papel da marca Staples 80g/m<sup>2</sup> comum a todas as outras amostras, Coz: cozinha, Ace: acetona, Met: metanol, Eta: etanol, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão. ....76

# Índice de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <i>Tabela 1 - Dados relativos à recolha das amostras com diferentes tinteiros. Todas as amostras foram recolhidas no mesmo tipo de papel - branco, A4 e da marca Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup>.</i>  | 20 |
| <i>Tabela 2 - Dados relativos à recolha das amostras em diferentes papéis. Todas as amostras foram impressas numa impressora HP Officejet Pro 8100, com um tinteiro reciclado e nos modos de impressão rascunho (para análise por MSP) e alta qualidade (para análise por cromatografia).</i>                 | 21 |
| <i>Tabela 3 - Dados relativos à recolha das amostras com condições de sujidade diferentes. Todas as amostras foram impressas numa impressora HP Officejet Pro 8100, com um tinteiro reciclado e nos modos de impressão rascunho (para análise por MSP) e alta qualidade (para análise por cromatografia).</i> | 22 |
| <i>Tabela 4 - Valores do coeficiente de determinação dos diferentes modos de impressão (D-rascunho; N-normal; B-alta qualidade; T-tinteiros). No caso do tinteiro reciclado substituto de HP920 não foi possível recolher o espectro da cor amarela no modo rascunho.</i>                                     | 31 |
| <i>Tabela 5 - Valores do coeficiente de determinação dos diferentes modos de impressão (FD-rascunho rápido; D-rascunho; N-normal; B-alta qualidade; T-tinteiros).</i>   | 32 |
| <i>Tabela 6 - Valores do coeficiente de determinação entre os diversos papéis estudados e papel Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup>.</i>   | 35 |
| <i>Tabela 7 - Valores do coeficiente de determinação entre os diversos papéis sujeitos a tratamentos e papel "limpo" Staples 80 g/m<sup>2</sup>.</i>  | 36 |
| <i>Tabela 8 - Percentagens de correspondência entre os papéis brancos e o tinteiro utilizado para os imprimir.</i>  | 40 |
| <i>Tabela 9 - Percentagens de correspondência entre os papéis de cor e o tinteiro utilizado para os imprimir.</i>   | 42 |
| <i>Tabela 10 - Percentagens de correspondência entre os papéis com condições de manuseamento diferentes e o tinteiro utilizado para os imprimir.</i>  | 43 |
| <i>Tabela 11 - Valor de prova (valor P), que expressa a probabilidade de aceitação da H<sub>0</sub>, para cada tinteiro analisado.</i>  | 48 |
| <i>Tabela 12 - Valor P para as amostras de papéis de marcas, gramagens e cores de fundo diferentes e, também, de condições de sujidade diferentes.</i>  | 49 |



# Abreviaturas

CIE: comissão internacional d'Eclairage (do francês *Commission Internationale de l'Eclairage*)

CIJ: impressão de jato de tinta contínuo (do inglês *continuous ink-jet*)

CMYK: sistema de cor ciano, magenta, amarelo, preto (do inglês *cyan, magenta, yellow, black*)

DART-MS: espectrometria de massa com análise direta em tempo real (do inglês *direct analysis in real time mass spectrometry*)

DOD: impressão de gota controlada (do inglês *drop on demand*)

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infra red spectroscopy*)

HP: Hewlett-Packard

HPTLC: cromatografia de camada fina de alta eficiência (do inglês *high performance thin-layer chromatography*)

HSB: sistema de cor tonalidade, saturação, brilho (do inglês *hue, saturation, brightness*)

LPC-PJ: Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária

MSP: microespectrofotometria (do inglês *microspectrophotometry*)

Pyr-GC: cromatografia gasosa com pirólise (do inglês *pyrolysis gas chromatography*)

RGB: sistema de cor vermelho, verde, azul (do inglês *red, green, blue*)

SEM/SEM-EDX: microscopia eletrônica de varrimento/espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (do inglês *scanning electronic microscopy/ energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

tandem-LIBS/LA-ICP-MS: espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser/ablação por laser acoplado com espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês *laser induced breakdown spectroscopy/laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectroscopy*)

TLC: cromatografia de camada fina (do inglês *thin-layer chromatography*)

UV-Vis: ultravioleta – visível

VSC: comparador vídeo espectral (do inglês *video spectral comparator*)

XRF: fluorescência de raios-X (do inglês *X-ray fluorescence*)





# Resumo

Atualmente, os documentos impressos ainda são bastante utilizados apesar de vivermos na era digital. As tecnologias de impressão estão, cada vez mais, acessíveis a todos podendo, por isso, ser usadas para fins ilegais, como por exemplo contrafação ou falsificação de documentos. A análise forense a documentos tem como objetivo primordial averiguar a autenticidade dos mesmos, sendo uma das vertentes a análise da tinta presente.

O objetivo deste trabalho, realizado no Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, foi estudar a eventual influência de alguns fatores nos resultados da análise de tinta de jato de tinta, através das técnicas de microespectrofotometria e de cromatografia de camada fina. Realizou-se um estudo comparativo não só entre a tinta obtida por impressão nos diferentes níveis de qualidade disponíveis nas opções das impressoras, mas também com a tinta recolhida diretamente dos tinteiros. Foram igualmente efetuadas comparações entre a tinta impressa em diversos papéis de marcas, gramagens e cores diferentes. Procedeu-se também à comparação da tinta, impressa no mesmo modo de impressão e no mesmo suporte, mas após sujeita a diferentes tratamentos físicos, químicos e de exposição à luz.

Demonstrou-se que as técnicas usadas são muito robustas, uma vez que, os resultados da análise à tinta de impressão são idênticos entre si, independentemente da forma de obtenção da amostra de tinta (qualidade de impressão e/ou recolha direta do tinteiro), do papel utilizado e do tratamento a que o conjunto tinta + papel foi sujeito. Porém, concluiu-se que a cor de fundo do papel pode alterar os espectros de absorção da tinta, dificultando deste modo a análise por microespectrofotometria.

Palavras-Chave: documentos, análise forense, tintas de impressão jato de tinta, microespectrofotometria, cromatografia de camada fina.



# Abstract

Although we live in the digital era, printed documents still have a very important role in our daily life. Printing technologies became more accessible and affordable leading to its illegally misuse, such as in fraud and document forgeries. The forensic analysis of documents aims to verify their authenticity. One of its fields of study is the analysis of the printed ink used in those documents.

The purpose of this research, that took place at the Forensic Science Laboratory (LPC) of the Portuguese Criminal Police (Polícia Judiciária), was to study the influence of some factors on the analysis of inkjet ink, using microspectrophotometry and thin-layer chromatography. To accomplish these objectives, it was carried out a comparative study between several ink samples obtained from different printing modes, offered on the printing properties menu, as well as ink collected directly from selected cartridges. Comparisons have also been made between the printed ink on various papers brands, weights and different colours. Furthermore, comparisons between ink samples were performed after the paper support was subjected to different physical, chemical and light exposure treatments.

This investigation has proven that both applied techniques are very robust, since the results were similar to each other, regardless of the origin of the ink sample (printing modes and/or collected directly from cartridge) and the type of paper selected. Even ink subjected to physical and chemical treatments presented similar results. Nevertheless, this project showed that coloured paper can interfere with absorption spectra, causing difficulties on microspectrophotometry analysis.

Key-Words: documents, forensic analysis, inkjet inks, microspectrophotometry, thin-layer chromatography.



# Capítulo 1

## Introdução

### 1. Introdução

Apesar de vivermos num mundo cada vez mais digital, os documentos impressos ainda são bastante usados e fazem parte do nosso dia-a-dia. Documento é qualquer objeto elaborado com o fim de reproduzir ou representar uma pessoa, um facto, um dito ou um acontecimento [1]. Existem diversos formatos de documentos e estes são essenciais no estabelecimento de relações institucionais, financeiras, comerciais, sociais e pessoais. Alguns exemplos de documentos incluem cartões de cidadão, bilhetes de identidade, passaportes, vistos, cartas de condução, certidões de nascimento e de óbito, cartões de contribuinte, cartões de crédito, testamentos, contratos de trabalho, de compra e venda, títulos de registo de propriedade, apólices de seguro, atestados médicos, títulos de ações, cheques, moeda papel (notas), bilhetes de espetáculos, entre outros. Alguns destes tipos de documentos podem possuir um ou mais elementos de segurança (tais como marcas de água, selos brancos, filamentos óticos, entre outros) que são incorporados na sua conceção e fabrico de modo a evitar, ou pelo menos dificultar, a sua falsificação. Tais elementos de segurança permitem, por outro lado, a confirmação da autenticidade, veracidade e validade como documentos emitidos pelas entidades competentes de um determinado País ou organização.

Devido ao desenvolvimento das tecnologias de impressão, que se verificou nos últimos anos, existe no mercado uma vasta gama de marcas e modelos de impressoras disponíveis para toda a população. Atendendo ao custo razoável de aquisição e manutenção, à facilidade de utilização dos equipamentos e à boa qualidade de impressão que apresentam, as impressoras (principalmente as impressoras de jato de tinta) podem ser encontradas em diversos locais, como por exemplo, escritórios e empresas, reprografias, papelarias e até mesmo nas casas dos consumidores. Assim, a impressão de documentos está acessível a todos, sendo

muito prática na maioria das situações (imprimir em casa bilhetes de embarque ou bilhetes de espetáculos). Contudo, estas mesmas tecnologias também estão acessíveis a criminosos e podem ser utilizadas para fins ilegais, tais como na contrafação e fraude dos mais diversos documentos.

## 1.1. Impressão

### 1.1.1. Breve enquadramento histórico

Desde sempre que o Homem procura expressar-se, particularmente através de documentos escritos, para preservar os seus pensamentos, ideias, conhecimentos ou emoções.

No início da civilização, a comunicação era feita de forma oral ou gestual. De seguida, na era do paleolítico, o homem começou a desenhar na pedra para preservar vivências da pesca e da caça. O próximo passo foi a escrita, tornando o processo de documentar as vivências do dia-a-dia mais fácil. Nos primeiros tempos, os registos eram feitos em blocos de argila ou em pedra e eram essencialmente desenhos ou símbolos que representavam objetos. A escrita mais conhecida deste género é a escrita egípcia composta por hieróglifos. Posteriormente surgiu o conceito de letras e palavras, e foram surgindo vários alfabetos (chinês, árabe, grego, entre outros). Foram, ao mesmo tempo, desenvolvidos novos suportes de escrita, tais como papiro, pergaminho e, finalmente, o papel [2].

Foi na China que surgiram as primeiras contribuições na divulgação da palavra impressa devido aos desenvolvimentos nas áreas das tintas, papéis e até de alguns processos de impressão. Entre os séculos IX e XII, apareceu a primeira forma de impressão (utilizada primeiramente nos tecidos e só depois para reproduzir textos budistas) que consistia em blocos de madeira com o objeto a ser impresso gravado em relevo, posteriormente mergulhado em tinta e colocado em contacto (com recurso a pressão) com o papel ou o tecido. Este processo também pode ser designado por xilografia. Mais tarde apareceu outro tipo de impressão, baseada em tipos móveis individuais, isto é, cada tipo móvel correspondia a um bloco de argila (endurecido pelo fogo), com um único carácter chinês esculpido em relevo, posteriormente mergulhado em tinta para marcar o carácter no papel. Para facilitar a impressão de uma página,

os tipos móveis eram colocados numa placa de ferro, alinhados de forma a corresponder ao texto, no final da impressão eram facilmente removidos da placa e redistribuídos para imprimir outras páginas [3-5].

A tecnologia de impressão foi introduzida na Europa no início do século XV, mais precisamente na Alemanha. No entanto, rapidamente se estendeu a outros países, tais como França, Suíça, Espanha e Hungria. A procura de conhecimento cresceu significativamente a partir do século XV. O trabalho dos monges copistas, e de outras pessoas instruídas que reproduziam os textos (normalmente de cariz religioso) à mão, não era suficiente face à procura. Deste modo, surgiu a necessidade de produzir múltiplas cópias de documentos e, ao mesmo tempo, reduzir os custos de produção. Tal proporcionou a (re)invenção do processo de impressão, nomeadamente por Gutenberg, que revolucionou a técnica dos tipos móveis individuais. O primeiro livro impresso por Gutenberg foi a Bíblia, por volta de 1450. O processo de impressão contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas, entre elas o comércio, a religião e a cultura [3,4].

Ao longo dos séculos, os métodos de impressão evoluíram, destinando-se a diversos fins específicos (desde impressões de textos até aplicações industriais) de forma a tornarem-se mais eficientes, mais rápidos e avançados tecnologicamente. São exemplos de métodos convencionais de impressão a tipografia, talhe-doce, litografia, serigrafia, entre muitas outras variações destes métodos. Muitas destas técnicas necessitam de contacto (normalmente através de pressão) entre o mecanismo e o suporte de impressão para que a tinta seja transferida [3,4,6].

Os métodos mais modernos, designados por impressão digital, ou seja controlados computacionalmente, requerem mínimo ou até mesmo nenhum contacto entre o instrumento utilizado para imprimir e o suporte de impressão. As técnicas de impressão digital de utilização mais corrente são a de jato de tinta (como se trata do tipo de impressão estudado neste trabalho, será abordado com mais ênfase na secção seguinte) e a impressão a laser. Resumidamente, uma impressora a laser possui um tambor rotativo, revestido com um material fotossensível, que está carregado positivamente. De seguida, dependendo da informação recebida do computador, a carga nas áreas que não têm informação a ser impressa (isto é espaços em branco) é seletivamente dissipada do tambor através de um feixe laser. Deste modo, uma imagem, carregada positivamente, do documento a imprimir é criada na superfície do

tambor. O próximo passo envolve a deposição de *toner* (tipo de tinta usado neste processo) carregado negativamente no tambor, mais precisamente sobre as cargas positivas da imagem do documento a ser impresso. No final, o *toner* é transferido do tambor para o papel, onde é fixado através de pressão ou calor [4-6].

### 1.1.2. Impressão a jato de tinta

Outro tipo de impressão digital, comercialmente disponível no mercado, é a impressão a jato de tinta. Esta técnica é relativamente rápida e não requer contacto entre o mecanismo de deposição da tinta e o suporte de impressão, ao contrário da maioria dos métodos de impressão tradicionais. Para além disso, possui ainda a vantagem de poder ser empregue em qualquer tipo de suporte, por exemplo, papel, plástico, superfícies porosas, não porosas, irregulares entre outros. De um modo geral, pequenas gotículas de tinta, controladas computacionalmente, são forçadas a sair de um ejetor para a superfície do suporte para formar os objetos (letras, números, imagens) impressos [7,8].

Este tipo de impressão tem diversas aplicações, tanto industrialmente (em linhas de montagem para a impressão de números de lotes ou prazos de validade, por exemplo) como a nível de escritório (tanto em empresas como em domicílios) [7,8]. Outra área onde a impressão de jato de tinta parece promissora é a área das ciências da vida, onde se estuda a possibilidade de imprimir células e tecidos humanos [8].

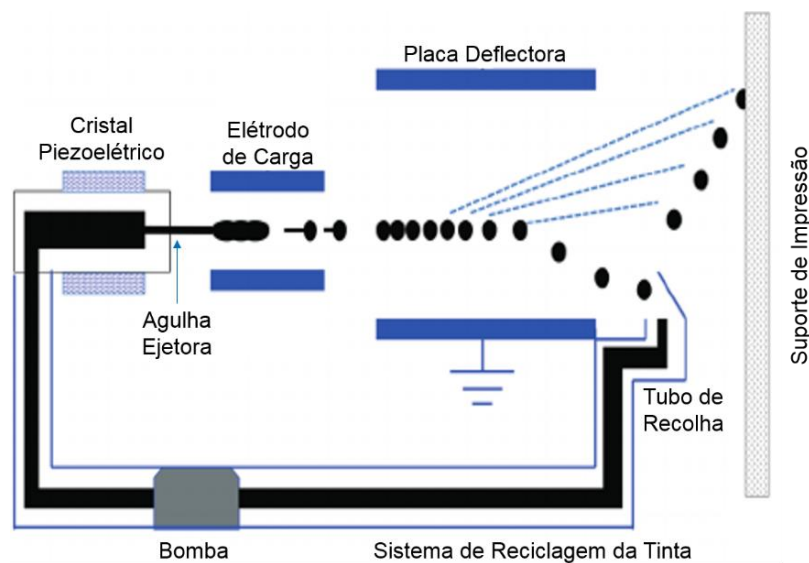
A impressão de jato de tinta pode ser dividida em duas técnicas distintas, consoante o mecanismo de gerar e projetar as gotas de tintas: impressão por jato de tinta contínuo (CIJ, do inglês *continuous ink-jet*) e impressão por gota controlada (DOD, do inglês *drop on demand*) [7,8].

#### Impressão por jato de tinta contínuo (CIJ)

Neste tipo de impressão de jato de tinta, um fluxo contínuo de gotas individuais (com tamanho e espaçamento entre as gotas uniforme) é gerado, na cabeça de impressão, através de pulsos de voltagem aplicados através de um cristal piezoelétrico. O tamanho e a frequência de formação das gotas são controlados pela tensão superficial da tinta, voltagem aplicada no cristal piezo e tamanho da agulha ejetora. Após a formação das gotículas de tinta, uma carga elétrica é aplicada, através de um campo



eletrostático, a cada gota individual. Estas gotas carregadas são seguidamente encaminhadas para as placas deflectoras, que vão determinar onde a gota vai cair. A tinta indesejável, isto é que não é usada na impressão (ou seja a correspondente aos espaços em branco), não é deflectida, mas sim desviada para um tubo de recolha, onde é filtrada para retomar ao reservatório de tinta e ser reutilizada. As restantes gotículas de tinta são projetadas no suporte de impressão. Os caracteres (letras, símbolos ou números) são formados através da deposição sequencial das gotas de tinta no substrato [7,8].



**Figura 1** - Diagrama esquemático do processo de impressão por jato de tinta contínuo. Adaptado de [9].

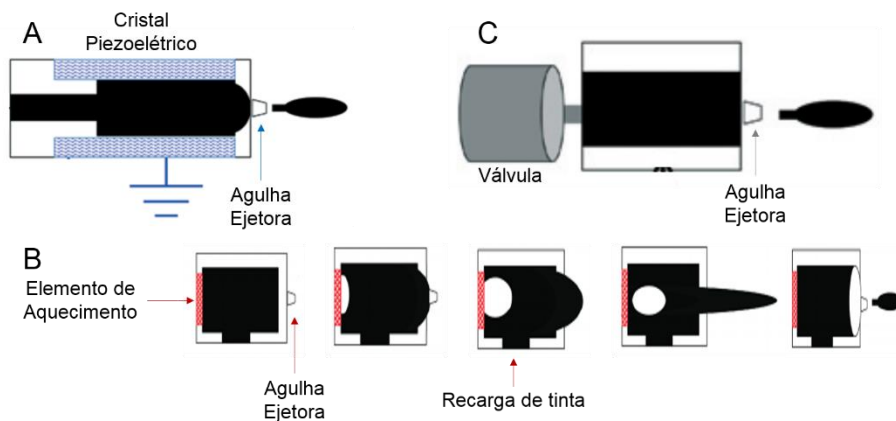
As áreas de aplicação da impressão de jato de tinta contínuo são predominantemente industriais em diversas áreas, nomeadamente, alimentar, farmacêutica e de medicina. Esta técnica é utilizada para imprimir o número do lote, datas de validade, códigos de barras ou outros códigos nas embalagens de produtos que usamos diariamente. Tem também aplicações na eletrónica e nas indústrias automóvel e de aviação. A impressão CIJ é uma solução ideal para a indústria uma vez que é um processo de impressão rápido, simples de instalar, que não ocupa muito espaço na linha de produção e não necessita de contacto entre a cabeça de impressão e o material onde vai ser depositada a tinta [7,8].

### Impressão por gota controlada (DOD)

As impressoras DOD possuem uma série de agulhas ejetoras, presentes na cabeça de impressão, por onde as gotículas de tinta são expelidas paralelamente umas às outras. Neste modo de impressão, as gotas de tinta são apenas geradas à medida

que são necessárias para a impressão, não existindo por isso o sistema de recuperação e reciclagem que existe no método CIJ referido anteriormente [7,8].

Consoante o mecanismo de produção das gotículas de tinta, existem vários tipos de impressão por gota controlada. Os mais utilizados comercialmente são conhecidos por impulso piezo (*piezo impulse*), jato térmico (*thermal jet*), jato por válvula (*valve jet*) e fusão quente (*hot melt*). Na impressão piezoelétrica, as gotículas de tinta são expelidas devido a pulsos de voltagem que são aplicados a um cristal piezoelétrico, de forma muito semelhante à utilizada no método CIJ. No caso do jato de tinta térmico, também conhecido por jato de bolha (*bubble jet*), o cristal piezo é substituído por um elemento de aquecimento, localizado nas paredes das agulhas ejetoras, que é ativado por um sinal elétrico, vindo do computador. Consequentemente, é criada uma bolha de ar no capilar que, ao romper, causa a expulsão da gota de tinta. Na impressão jato por válvula, uma válvula colocada na agulha retém a tinta nos capilares e, quando, por via de um impulso elétrico, a válvula é aberta, uma gotícula de tinta é expelida. Na cabeça de impressão dos sistemas DOD por fusão quente, a tinta (que está no estado sólido) é aquecida, acima da sua temperatura de fusão e, quando um sinal elétrico é aplicado ao cristal piezo, a parede do capilar deforma-se, conduzindo à expulsão de uma gota de tinta da agulha [7,8].



**Figura 2** - Diagrama esquemático do processo de impressão por gota controlada. A: impulso piezo; B: jato térmico; C: jato por válvula. Adaptado de [9].

As aplicações das impressoras *drop on demand* são essencialmente no sector da impressão doméstica/de escritório, isto é, em casa dos consumidores ou em empresas. Este tipo de impressão, em comparação com a impressão CIJ, é normalmente mais lento (a velocidade depende também da técnica usada) e em

termos de suportes não é tão versátil uma vez que só imprime em materiais absorventes (como o papel) [7,8].

## 1.2. Tintas

As tintas são um dos elementos presentes nos documentos. Apesar de existirem vários tipos de tintas, as tintas de escrever, de impressão, de pintura, entre outras, todas têm uma constituição-base comum [10].

As tintas são misturas complexas constituídas, maioritariamente, por agentes corantes (podem ser corantes ou pigmentos) solubilizados ou suspensos no veículo (que é composto pelo solvente(s) e resinas/óleos). Para além destes ingredientes principais, podem também estar presentes diversos aditivos, orgânicos e inorgânicos, que conferem certas propriedades às tintas. Cada fabricante tem as suas próprias formulações específicas, que normalmente estão patenteadas e, por isso, são únicas e características de cada fabricante, não podendo ninguém copiar integralmente a formulação da tinta [10,11].

Resumidamente, o(s) solvente(s) e as resinas ou óleos constituem o veículo, que é a porção líquida da tinta onde os restantes constituintes são misturados. Os agentes corantes são partículas sólidas que conferem cor à tinta. A composição molecular da substância em questão vai determinar a que comprimentos de onda vai absorver e refletir a luz visível, influenciando deste modo a cor da tinta. Dependendo da interação veículo/agente corante, podem ser usados dois tipos de compostos: corantes ou pigmentos. Quando a substância é solúvel no veículo designa-se por corante, em contraste os pigmentos são partículas insolúveis e por isso ficam em suspensão no veículo. Um mesmo composto pode ser corante numa tinta e ser considerado pigmento noutra formulação, consoante a sua solubilidade nos solventes utilizados. Os corantes são geralmente compostos com estruturas conjugadas de ressonância. Já a cor dos pigmentos pode derivar de um complexo com centro metálico. As resinas, que podem ser naturais ou sintéticas, são incorporadas nas tintas, mais especificamente no veículo, com o objetivo de lhe conferir a viscosidade adequada e fornecer o meio de ligação entre a tinta e o substrato onde a tinta será depositada. Para além das resinas, são igualmente adicionados diversos aditivos, como por exemplo solubilizadores, surfactantes, antioxidantes ou inibidores de corrosão,

agentes secantes, biocidas, entre outros. Apesar dos aditivos representarem uma fração pequena dentro da formulação total, em contexto forense podem apresentar um papel muito importante, já que diferentes combinações de aditivos, específicas de cada fabricante, podem permitir a distinção de tintas semelhantes [7,8,10].

### Tintas de jato de tinta

As tintas utilizadas para impressão a jato de tinta são tintas fluidas, de baixa viscosidade, constituídas por solventes, corantes ou pigmentos, resinas e outros aditivos, à semelhança de outros tipos de tinta. As tintas de jato de tinta são formuladas de modo a que no final a tinta seja transferida, com sucesso, do reservatório (cartucho) até ao suporte de impressão (que, conforme já referido, pode ser de uma gama tão vasta como papéis, plásticos, vidros, têxteis, etc.) [7,8,10].

As tintas podem ser classificadas, segundo a base de solventes que possuem, em 4 tipos principais [8]:

- Tintas à base de solventes orgânicos – são tintas que possuem um ou uma mistura de solventes orgânicos como veículo e podem ser formuladas com corantes ou pigmentos. São tradicionalmente utilizadas devido ao baixo custo, ao curto tempo de secagem que necessitam após a impressão, à excepcional qualidade de impressão que produzem e à grande variedade de substratos compatíveis com este tipo de tinta. No entanto, as preocupações ambientais, por causa dos solventes tóxicos utilizados, e o facto de ser necessária uma elevada manutenção para a tinta não secar e bloquear as agulhas da cabeça de impressão, levaram a indústria a procurar alternativas a este tipo de tinta [8];

- Tintas aquosas ou à base de água – são predominantes nas impressões domésticas ou nas áreas de trabalho onde o suporte é normalmente o papel. Têm como principais vantagens o baixo custo de produção e serem amigas do ambiente, por serem feitas à base de água. Contudo, este tipo de tinta tende a não aderir em suportes não porosos, limitando a sua utilização no sector industrial [8];

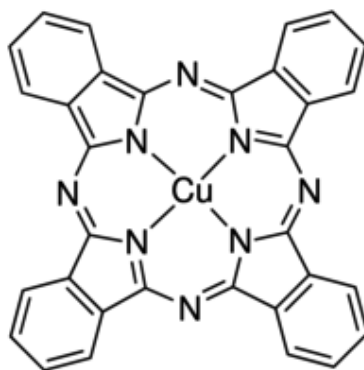
- Tintas de mudança de fase – são distribuídas na forma sólida e só passam ao estado líquido antes do processo de impressão. São usadas principalmente na impressão de códigos de barras em suportes não porosos. Apresentam como benefícios um tempo de secagem (no suporte) muito curto, serem amigas do ambiente

e apresentarem uma boa qualidade de impressão. Têm como desvantagem ser pouco duradouras e não serem resistentes à abrasão [8];

- Tintas reativas (*UV curable*) – são formuladas para se manterem sob a forma de um líquido estável até serem irradiadas com luz de um comprimento de onda e intensidade específica, momento no qual a tinta seca e adere ao suporte. Estas tintas podem ser usadas em diversos domínios de aplicação, mas o elevado custo de produção e os requisitos específicos necessários para a instalação do sistema de impressão são obstáculos à sua utilização mais frequente [8].

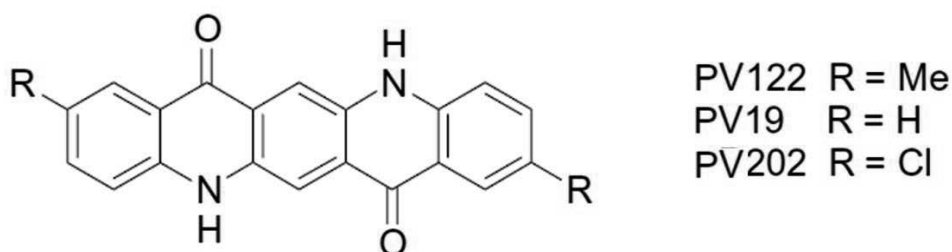
Apesar de muitas das formulações de tintas de jato de tinta estarem protegidas por patentes, e por isso não se conhecer exatamente a sua composição química, existem alguns químicos padrão que são comumente utilizados pelos fabricantes. Como foi referido anteriormente, as tintas de jato de tinta são compostas pelo veículo, agentes corantes e outras substâncias – os aditivos – que são adicionadas para melhorar o desempenho das tintas. O veículo, composto por solventes e resinas, tem como função transportar o agente corante do cartucho até ao suporte de impressão. Após a impressão, os solventes sofrem modificações (por exemplo reações de polimerização, evaporação, oxidação e fotodecomposição) de maneira a que a tinta se fixe no suporte. Álcoois (nomeadamente etanol), água, cetonas (principalmente metilacetona) e éteres de glicol são alguns exemplos de solventes usados nas formulações das tintas de jato de tinta. As resinas, por sua vez, podem ser compostos das famílias dos ftalatos, fenóis ou derivados do estireno. No caso das substâncias que conferem cor à tinta, como já foi referido, podem ser corantes (se forem solúveis no veículo escolhido) ou pigmentos (no caso de as partículas serem insolúveis no sistema de solventes). No início, quando as impressões de jato de tinta começaram a estar disponíveis, as tintas continham corantes. No entanto, surgiram problemas relacionados com a degradação da tinta ao fim de algum tempo e com o facto de os corantes não serem resistentes à água. Deste modo, o próximo passo foi experimentar pigmentos em vez de corantes, uma vez que noutros setores, como na pintura ou na indústria dos plásticos, já se tinha verificado que os pigmentos resultavam em melhores tintas. Os pigmentos são substâncias mais estáveis e duradouras, uma vez que são menos suscetíveis à fotodecomposição e são mais resistentes à água. O conjunto de pigmentos mais utilizados para jato de tinta consiste nos pigmentos ciano, magenta e amarelo. Estes, em conjunto com o preto, formam o sistema CMYK (do

inglês *cyan, magenta, yellow e black*). O pigmento mais usado para formar a tinta preta é o negro de carbono (*carbon black*), que é constituído por agregados de partículas de carbono amorfo, pequenos cristais de grafite e algumas impurezas de oxigénio, enxofre, azoto, entre outros elementos. Para a cor ciano, a maioria dos fabricantes de tintas utilizam o pigmento ftalocianina de cobre (pigmento azul 15:3 ou 15:4).



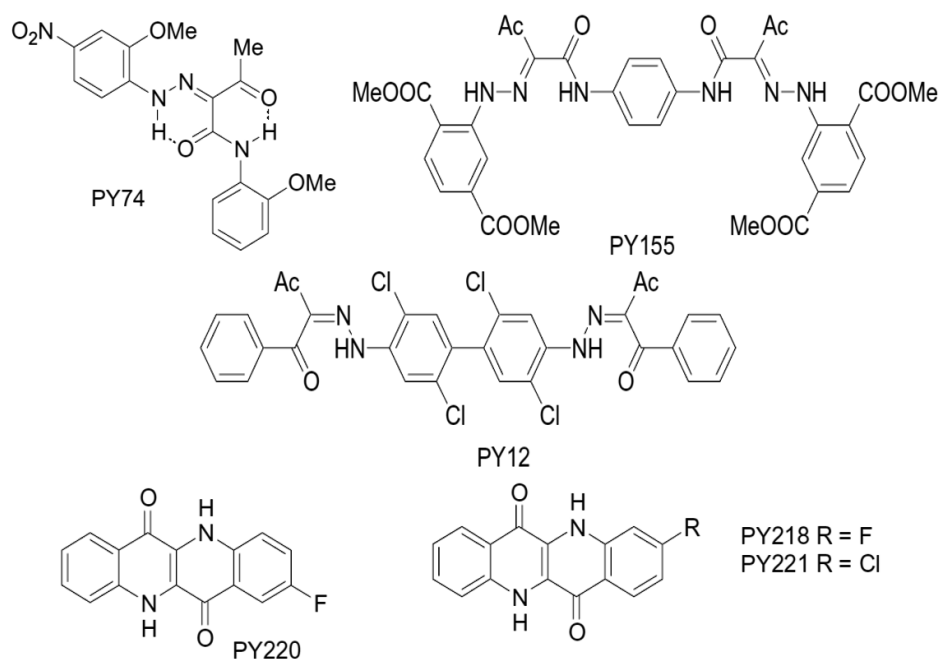
**Figura 3** - Estrutura química da ftalocianina de cobre.

As quinacridonas são a principal classe de pigmentos usados para as tintas magenta. A dimetilquinacridona (ou pigmento vermelho 122), a quinacridona (ou pigmento vermelho 19) e a 2,9-dicloroquinacridona (ou pigmento vermelho 202) são alguns exemplos dos pigmentos empregues nas tintas magenta.



**Figura 4** - Estrutura química de quinacridonas.

A maior variedade de pigmentos que podem ser utilizados nas tintas de jato de tinta ocorre na cor amarela. O mais utilizado é o pigmento amarelo 74, mas existem muitos outros, como por exemplo os pigmentos amarelo 12, 155, 218, 220 ou 221 (estes últimos 3 fazem parte da família quinolono-quinolonas) [7,8,10].



**Figura 5** - Estrutura química dos pigmentos usados para a cor amarela.

A composição química das tintas e as suas propriedades físico-químicas são determinadas pela técnica de impressão de jato de tinta (CIJ ou DOD) para a qual são formuladas. Por exemplo, as tintas para impressão CIJ necessitam de um sal condutor que permita a tinta ser carregada eletricamente durante o processo de impressão, necessitam também que o tempo de secagem, após a impressão, seja o mais curto possível. Em relação às tintas para sistemas DOD, estas devem manter-se fluidas o máximo de tempo possível (isto é não devem secar com facilidade para evitar entupir as agulhas ejetoras), contudo após a impressão a tinta deve secar rapidamente no suporte onde são impressas. Também para diferentes tipos de impressão DOD, as tintas devem possuir características específicas para assegurar máxima qualidade de impressão. Por exemplo, as tintas para impressão por jato de bolha devem entrar rapidamente em ebulição e devem ser termicamente estáveis para suportar vários ciclos de aquecimento/arrefecimento [7,8,10].

### 1.3. Cor e visão

A cor pode ser definida como a forma através da qual os nossos olhos e o nosso cérebro entendem a luz (no caso do ser humano, apenas a luz visível do espectro eletromagnético), ou seja, o conceito de cor é, em última análise, uma percepção do cérebro. Os objetos que nos rodeiam interagem com toda a radiação visível que incide

neles, contudo só refletem certos comprimentos de onda. A cor que vemos num objeto corresponde à radiação refletida, por esse objeto, que ao atingir as células fotossensíveis (mais precisamente os cones) da retina vão produzir sinais eléctricos, posteriormente enviados para o cérebro, onde são interpretados como cores [12,13].

O olho é o órgão humano responsável pela visão, que nos permite captar imagens do ambiente que nos rodeia, mas também distinguir cores. O globo ocular é constituído por diversas camadas. A camada exterior consiste na esclerótica opaca e na córnea (que refrata a luz que entra no olho). A camada intermédia designada por úvea é constituída pela íris, corpo ciliar muscular e pela coróide vascular pigmentada. Por fim, a camada mais interna é a retina, local onde se desenvolve o processo da visão. É constituída por fotorreceptores e por uma camada de epitélio pigmentado. Resumidamente, o processo da visão pode ser descrito da seguinte maneira. Os raios de luz que incidem nos olhos, provenientes dos objetos, atravessam as várias camadas do olho até chegarem aos fotorreceptores (cones e bastonetes) presentes na retina. A retina, por sua vez, transforma os sinais luminosos em sinais eléctricos, que são transportados até ao cérebro, através do nervo ótico, onde o sinal é processado e interpretado. Os bastonetes são células recetoras altamente sensíveis à luz que nos permitem ver em condições de baixa luminosidade (de noite ou em ambientes escuros), contudo não permite a distinção de cores. Os cones, por seu turno, permitem-nos ver em condições de elevada luminosidade (durante o dia) e são responsáveis pela capacidade de distinção das cores, permitindo também a visão nítida e detalhada dos objetos. Neste tipo de células recetoras, o retineno é conjugado com uma de três fotopsinas, dando origem a 3 moléculas fotossensíveis – cianopigmento, cloropigmento e eritropigmento [12,13]. Desta forma, existem 3 tipos de cones, consoante a fotopsina que possuem:

- i. Cone S, que responde predominantemente a comprimentos de onda na faixa azul do espectro eletromagnético;
- ii. Cone M, cuja resposta máxima é dada quando radiação de comprimentos de onda na zona verde do espectro incide na retina;
- iii. Cone L, que responde maximamente quando a radiação incidente é de comprimentos de onda na faixa vermelha do espectro.

Quando os cones são expostos à luz que incide na retina, as moléculas fotossensíveis são degradadas em diversos compostos intermédios instáveis. Ao mesmo tempo, são



gerados sinais elétricos que são conduzidos, pelo nervo ótico, até ao cérebro, que devolve a informação da cor que estamos a ver. No final, através do metabolismo celular, as moléculas fotossensíveis são regeneradas [12-14].

Quando um objeto, iluminado por radiação branca, apresenta uma determinada cor, tal significa que reflete a radiação que dá origem a essa cor e absorve todas as restantes. Isto é, quando olhamos para um objeto verde, os cones do tipo M são ativados e enviam um sinal próprio ao cérebro. Após processar o sinal, o cérebro envia a perceção que estamos perante um objeto de cor verde – que absorve as radiações vermelhas e azuis e reflete a radiação verde. Os três tipos de cones presentes no olho humano correspondem às cores primárias – azul, verde e vermelho. Porém o ser humano consegue distinguir diversas cores que não só as cores primárias, como por exemplo, amarelo, cor-de-rosa ou castanho. A cor amarela, por exemplo, é uma mistura de verde e vermelho. Por isso, quando observamos um objeto de cor amarela, tanto os cones do tipo M como os L são ativados, enviando, cada um, mas simultaneamente, sinais ao cérebro, que por sua vez interpreta os sinais como sendo a cor amarela [12,14].

### 1.3.1. Modelos de Cores

As características das cores podem ser matematicamente definidas de acordo com um dos vários modelos de cores que existem. Os mais comuns são designados por RGB (do inglês *Red*, *Green* e *Blue*), CMYK (do inglês *Cyan*, *Magenta*, *Yellow* e *Black*), HSB (do inglês *Hue*, *Saturation* e *Brightness*) e CIE L\*a\*b\* [15-17].

RGB – grande parte do espectro visível pode ser representado misturando as 3 cores primárias – vermelho, verde e azul. A combinação destas 3 cores resulta em branco, e da sua sobreposição formam-se as cores secundárias – ciano, magenta e amarelo. Este sistema é utilizado em iluminação e nos monitores dos telemóveis, computadores e televisões.

CMYK – quando se fala em tinta a luz é absorvida (ou “subtraída”), e por isso o sistema utilizado é o das cores subtrativas. O sistema CMY é composto pelas cores secundárias – ciano, magenta e amarelo – e da combinação das 3 cores resulta o preto (na verdade resulta num acastanhado, por esta razão é que se acrescenta a cor

preta, para melhorar a qualidade de impressão). Este modelo é normalmente usado nas impressoras

HSB – neste modelo todas as cores são descritas em termos das características de tonalidade (*hue*), saturação (*saturation*) e brilho (*brightness*). A tonalidade (nome da cor) refere-se ao comprimento de onda da luz refletida pelo objeto. É medida através da localização na roda padrão das cores e expressa como um ângulo entre 0 e 360°. Por sua vez, a saturação reflete a pureza da cor e representa a quantidade de cinzento em proporção à tonalidade. É medida em termos de percentagem e pode variar entre 0% (cinzento) e 100% (completamente saturado). Por fim, o brilho é a luminosidade relativa da cor e é normalmente medido como percentagem de 0% (preto) até 100% (branco).

CIE L\*a\*b\* – baseado no modelo de cor proposto pela comissão internacional d'Eclairage (CIE). Consiste numa componente luminosa (L) e duas componentes cromáticas: componente *a* que varia entre o verde e o vermelho e a componente *b* que varia entre o azul e o amarelo.

## 1.4. Contexto Forense

Devido aos programas de computador (Adobe Acrobat DC, Photoshop®, PhotoScape, Pixopedia, entre outros) cada vez mais sofisticados, e ao fácil acesso a impressoras com elevada qualidade de impressão (que estão disponíveis no mercado a preços acessíveis), a criminalidade associada à falsificação e uso fraudulento de documentos tem vindo a aumentar nos últimos anos [18-20].

Existem diversos tipos de crimes que podem ter documentos como evidência, como por exemplo, sequestros (na forma de pedidos de resgate), furtos, burlas, imigração ilegal, tráfico de drogas, armas, veículos ou de pessoas, homicídios, terrorismo e crimes económico-financeiros (branqueamento de capitais, lavagem de dinheiro e corrupção) [10,21].

Os documentos podem ser parcial ou totalmente falsos. Um documento é parcialmente falso quando existe alteração de um ou mais elementos, mas o suporte (papel, cartão, etc.) do documento se mantém original. Esta situação enquadra-se na falsificação ou viciação de documentos. Já as contrafações, implicam a reprodução

total do documento, isto é, todos os elementos que constituem o documento, incluindo o suporte, são falsificados. Em relação aos usos fraudulentos, tal acontece quando se utiliza um documento falso para pedir outros tipos de documentos, o que resulta num documento original, mas com uma base fraudulenta. Exemplo desta situação é utilizar um cartão de cidadão falso para pedir um passaporte. Neste caso, o passaporte é verdadeiro, só que os dados relativos à pessoa que representa são falsos ou adulterados [22].

Em Portugal, é no Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária (LPC-PJ), mais precisamente na área Físico-Documental, que se realizam as perícias aos mais diversos documentos corrompidos (desde cartas anónimas, contratos de trabalho falsos, cheques adulterados, notas falsas, passaportes contrafeitos, etc.), de modo a ajudar a investigação criminal a apurar responsabilidades [23]. Nos últimos 10 anos (2006-2016) chegaram ao laboratório 246 pedidos de perícias envolvendo impressoras, dos quais 210 eram impressoras de jato de tinta. As marcas de impressoras habitualmente analisadas no LPC-PJ são HP (63,81%), Epson (12,86%), Brother (8,57%), Canon (7,62%) e Lexmark (7,14%), que correspondem às marcas que estão mais acessíveis no mercado português.

#### 1.4.1. Análise forense de documentos

A análise forense de documentos aplica métodos técnico-científicos para fins judiciais. Tem como principal objetivo averiguar a autenticidade ou falsidade de documentos. É também necessário determinar as alterações ou viciações sofridas pelo documento em análise, através de metodologias e instrumentação apropriada. Pode ser necessário determinar se 2 ou mais documentos têm uma fonte comum, ou apurar a eventual marca e o modelo do instrumento/equipamento utilizado para produzir os documentos em análise. Para além disto, a análise forense pode também incidir na determinação da idade relativa do documento, embora tal nem sempre seja possível. Um outro tipo de análise que se pode realizar é a recuperação e/ou a reconstituição de documentos danificados (por água, fogo, corte, etc.) [19,24,25].

Neste ramo da ciência forense a metodologia usada é baseada na comparação. Existem dois tipos de comparação: a comparação direta, onde se utilizam espécimes, e a indireta, onde a comparação é feita com recurso a bases de dados [26].

Os documentos devem ser primeiramente analisados por métodos não destrutivos, de modo a preservar ao máximo a integridade do documento (que poderá vir a servir de prova num julgamento), mas também porque são relativamente rápidos, simples e, na maioria dos casos, a informação retirada através destes métodos é suficiente para verificar se o documento em causa é ou não falso. No entanto, há situações onde é necessário recorrer a métodos de análise destrutivos, para os quais é preciso remover uma pequena fração do documento em análise, implicando deste modo a destruição parcial do mesmo. É indispensável autorização do tribunal para utilizar técnicas destrutivas. As análises químicas são importantes quando é preciso estabelecer se dois ou mais documentos têm uma origem comum, uma vez que as técnicas utilizadas fornecem informação sobre a composição química (da tinta ou do papel) presente nos documentos analisados. Adicionalmente, podem fornecer informações sobre a marca e/ou modelo do instrumento usado para gerar o documento em questão, se existirem bases de dados adequadas [19,25,27].

A análise de documentos pode envolver exames a diferentes elementos presentes no documento, como por exemplo o estudo do papel, da tinta, das assinaturas, de elementos de segurança, etc [19]. O presente trabalho incide sobre a análise de tintas de impressão, tanto em papel impresso como de tinta recolhida diretamente do tinteiro.

### Análise de tintas

A análise de tinta envolve classificar e identificar os vários componentes das tintas (corantes, solventes e aditivos). É muito raro que a perícia realizada à tinta conduza à identificação da sua origem específica (quer seja uma caneta ou uma impressora). As conclusões que normalmente se obtêm são acerca da formulação química da tinta, que após a comparação (direta ou com auxílio de bases de dados) com outros perfis químicos torna possível incluir ou excluir a possível fonte de origem. Os quesitos, solicitados aos peritos, na análise de tintas são [10,21,24,26]:

- i. identificar a possível origem da tinta, isto é, o instrumento usado (caneta, tinteiros ou toner), a marca e/ou modelo do fabricante;

- ii. determinar se as formulações de duas ou mais tintas coincidem (se são um *match*), através da comparação dos perfis físico-químicos das tintas. É preciso ter em atenção que a existência de discrepâncias indica que as amostras são de origem diferentes. Contudo a ausência de diferenças não significa, necessariamente, uma origem comum das amostras analisadas, uma vez que duas marcas diferentes podem usar o mesmo fabricante de tinta ou, então, diferentes lotes da mesma marca podem ter formulações semelhantes;
- iii. estimar a idade (absoluta ou relativa) da tinta presente num documento; contudo, tal procedimento é bastante complexo e nem sempre possível de realizar.

O primeiro passo na análise de tinta existente num documento é determinar como é que foi produzida, isto é, se foi com instrumento manual de escrita (canetas), com uma impressora jato de tinta, uma impressora laser ou com outro tipo de equipamento. Tal é fundamental para posteriormente escolher os métodos de análise mais apropriados à amostra que está a ser estudada. Existem vários tipos de exames que podem ser feitos – exames físicos, óticos e químicos. A combinação de várias metodologias permite a obtenção de um perfil físico-químico da tinta mais completo e posterior obtenção de conclusões mais precisas e objetivas [6,10,24,25].

Métodos convencionais para analisar tintas de impressão incluem exames macroscópicos e microscópicos, técnicas de imagem nas regiões de infravermelho, visível e ultravioleta através do comparador vídeo espectral (VSC), cromatografia de camada fina (TLC ou HPTLC), cromatografia gasosa com pirólise (Pyr-GC), fluorescência de raios-X (XRF), microscopia eletrónica de varrimento (SEM e SEM-EDX), microespectrofotometria (MSP) e espectroscopia de Raman. Estes métodos de análise qualitativa sobre a composição química das tintas, auxiliam na identificação de documentos contrafeitos e permitem a discriminação entre documentos impressos por impressoras diferentes. Porém, devido ao avanço da tecnologia de impressão de jato de tinta, novas técnicas mais sensíveis e robustas têm vindo a ser desenvolvidas, tais como, FTIR, DART-MS, tandem-LIBS-LA-ICP-MS, entre outros [10,18,20,28]. Apesar destes desenvolvimentos, as técnicas mais tradicionais continuam a ser eficientemente aplicadas, sobretudo em laboratórios mais pequenos ou com menos recursos.

## 1.5. Objetivo do trabalho

Como o uso de impressoras de jato de tinta para cometer crimes de contrafação tem vindo a aumentar, a análise de tintas de documentos suspeitos e a sua comparação com material que lhe poderá ter dado origem é crucial para ajudar a apurar responsabilidades criminais. No LPC-PJ, neste processo são utilizadas diversas técnicas analíticas, como por exemplo a microespectrofotometria e cromatografia de camada fina.

Desconhecendo-se à partida e com precisão o tempo que mediou entre a impressão de um documento suspeito e a sua análise, as condições de manuseamento, o tipo de suporte, a qualidade de impressão, etc., é importante estudar se estes fatores influenciam ou não os resultados das análises de comparação da tinta do documento analisado com tinta recolhida de uma impressora suspeita de lhe ter dado origem.

O presente trabalho tem então como objetivo analisar alguns fatores que podem influenciar a análise e comparação de tintas de impressoras jato de tinta (mais precisamente a forma de recolha, diferentes tipos de papel e diferentes condições de manuseamento), de modo a testar a robustez do método de análise de documentos impressos adotado no LPC-PJ.

# Capítulo 2

## Materiais e Métodos

### 2. Materiais e Métodos

#### 2.1. Amostras recolhidas

O presente estudo pode ser dividido em 2 partes: análise da tinta de diferentes tinteiros para verificar se os diferentes modos de recolha de amostras de tinta em cada tinteiro dão, ou não, origem a resultados semelhantes entre si e estudo da eventual influência de diversos fatores (como papéis e condições de manuseamento) na análise da tinta de um tinteiro, com o objetivo de verificar se estes alteram ou não os resultados obtidos. Na realização deste trabalho foram analisadas tintas de 17 tinteiros (incluindo originais, de marca branca e remanufaturados), 31 amostras de tinta impressa em diversos suportes (papel de marcas, gramagens e cores diferentes) e ainda tinta sujeita a 8 condições de manuseamento diferentes (exposição à luz, a substâncias químicas, entre outros).

O documento que foi utilizado para a impressão é um ficheiro *word*, composto por letras no estilo arco-íris.

Para a realização da 1ª parte do estudo, as amostras foram obtidas de duas maneiras: através da impressão de um documento em diferentes modos de impressão (modo rascunho rápido(em alguns casos), rascunho, normal e alta qualidade), com recurso a 19 impressoras e, por isso, com diferentes tinteiros, e através da recolha direta da tinta, adquirida após raspagem da cabeça de impressão do tinteiro no papel. Foi utilizado papel Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup>. Todas as amostras foram guardadas num local escuro e à temperatura ambiente até serem analisadas. Na tabela 1 estão representadas as características destas amostras.

**Tabela 1** - Dados relativos à recolha das amostras com diferentes tinteiros. Todas as amostras foram recolhidas no mesmo tipo de papel - branco, A4 e da marca Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup>.

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Tinteiro</b> | <b>Impressora (marca de modelo)</b> |
|------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| CL-41                  | Canon 41        | Canon Pixma MP 160                  |
| CL-511                 | Canon 511       | Canon Pixma MP 250                  |
| HP342                  | HP 342          | HP Photosmart C3180                 |
| HP302                  | HP 302          | HP Envy 4520                        |
| HP351                  | HP 351          | HP Photosmart C4580                 |
| HP920                  | HP 920 XL       | HP Officejet 7500a                  |
| HP951                  | HP 951 XL       | HP Officejet Pro 8100               |
| HP97                   | HP 97           | HP Deskjet 6940                     |
| HP62                   | HP 62 XL        | HP Envy 5540                        |
| HP78                   | HP 78           | HP Officejet G55                    |
| HP301                  | HP 301          | HP Deskjet 1050A                    |
|                        |                 | HP Deskjet 3055A                    |
| HP364                  | HP 364          | HP Photosmart Premium               |
|                        |                 | HP Photosmart 5520                  |
| Staples18              | Staples 18      | Epson XP 202                        |
| Recic_Subst_HP78       | Reciclado       | HP Deskjet 6122                     |
| Recic2_Subst_HP78      | Reciclado       | HP Deskjet 980 cxi                  |
| Recic_Subst_HP920      | Reciclado       | HP Officejet 6500A Plus             |
| Recic_Subst_HP951      | Reciclado       | HP Officejet Pro 8100               |

Em relação à segunda parte do trabalho, as amostras foram todas recolhidas em papéis diferentes, na mesma impressora (HP Officejet Pro 8100) e utilizando o mesmo tinteiro (tinteiros remanufaturados CN046 para o ciano, CN047 para o magenta e CN048 para o amarelo), apenas em modo rascunho e alta qualidade. Para avaliar a influência das condições de manuseamento a que um documento está sujeito, foram recolhidas amostras impressas com o mesmo tinteiro, na mesma impressora (HP Officejet Pro 8100) também em modo rascunho e alta qualidade, e no mesmo tipo de papel (papel branco da marca Staples 80 g/m<sup>2</sup>). Estas amostras foram então sujeitas a diferentes tratamentos físicos e químicos. As tabelas 2 e 3 resumem as características das amostras referidas anteriormente. Os documentos impressos em modo rascunho foram utilizados nas análises por MSP enquanto que em TLC/HPTLC foram usadas as impressões de alta qualidade.



**Tabela 2** - Dados relativos à recolha das amostras em diferentes papéis. Todas as amostras foram impressas numa impressora HP Officejet Pro 8100, com um tinteiro reciclado e nos modos de impressão rascunho (para análise por MSP) e alta qualidade (para análise por cromatografia).

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Marca do Papel</b>              | <b>Gramagem (g/m<sup>2</sup>)</b> | <b>Cor</b>  |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| Aro70                  | Aro (papel de máquina de escrever) | 70                                | Branco      |
| Discovery70            | Discovery                          | 70                                | Branco      |
| InacópiaElite80        | Inacópia Elite                     | 80                                | Branco      |
| InacópiaElite90        | Inacópia Elite                     | 90                                | Branco      |
| InacópiaOffice80       | Inacópia Office                    | 80                                | Branco      |
| Inasset60              | Inasset                            | 60                                | Branco      |
| Inasset80              | Inasset                            | 80                                | Branco      |
| Inasset100             | Inasset                            | 100                               | Branco      |
| Inasset120             | Inasset                            | 120                               | Branco      |
| Inasset150             | Inasset                            | 150                               | Branco      |
| InassetPlus70          | InassetPlus                        | 70                                | Branco      |
| InassetPlus80          | InassetPlus                        | 80                                | Branco      |
| InassetPlus90          | InassetPlus                        | 90                                | Branco      |
| InassetPlus100         | InassetPlus                        | 100                               | Branco      |
| InaTrend80             | InaTrend                           | 80                                | Branco      |
| InaTrend100            | InaTrend                           | 100                               | Branco      |
| Navigator90            | Navigator Expression               | 90                                | Branco      |
| Navigator120           | Navigator Colour Documents         | 120                               | Branco      |
| Portucel90             | Portucel BCS                       | 90                                | Branco      |
| Staples80              | Staples                            | 80                                | Branco      |
| Xerox80                | Xerox Premier TCF                  | 80                                | Branco      |
| Amarelo                | origem desconhecida                | 80                                | Amarelo     |
| Azul                   | origem desconhecida                | 80                                | Azul        |
| Bege                   | origem desconhecida                | -                                 | Bege        |
| Laranja                | origem desconhecida                | -                                 | Laranja     |
| Laranja vivo           | origem desconhecida                | -                                 | Laranja     |
| ReyAdagio rosa         | Rey Adagio                         | -                                 | Cor-de-Rosa |
| Trophee rosa           | Trophee Clairefontaine             | 80                                | Cor-de-Rosa |
| Verde                  | origem desconhecida                | -                                 | Verde       |
| Verde claro            | origem desconhecida                | 80                                | Verde       |
| Verde escuro           | origem desconhecida                | -                                 | Verde       |

**Tabela 3** - Dados relativos à recolha das amostras com condições de sujidade diferentes. Todas as amostras foram impressas numa impressora HP Officejet Pro 8100, com um tinteiro reciclado e nos modos de impressão rascunho (para análise por MSP) e alta qualidade (para análise por cromatografia).

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Tratamento aplicado ao documento impresso</b>  |
|------------------------|---|
| Acetona                | Ao papel foram aplicadas algumas gotas de acetona   |
| Ar/Luz                 | O papel esteve na janela desde a sua recolha até ser analisado  |
| Chão                   | Raspar o papel no chão  |
| Cozinha                | O papel esteve uns dias na cozinha  |
| Etanol                 | Ao papel foram aplicadas algumas gotas de etanol  |
| Mala                   | O papel esteve uns dias dentro da mala do dia-a-dia   |
| Metanol                | Ao papel foram aplicadas algumas gotas de metanol   |
| Ninidrina              | O papel foi borrifado com um spray de ninidrina (impressão em modo rascunho) e foi submerso numa solução de acetona e cristais de ninidrina (impressão em modo alta qualidade)* |

\* Métodos utilizados na revelação de impressões digitais

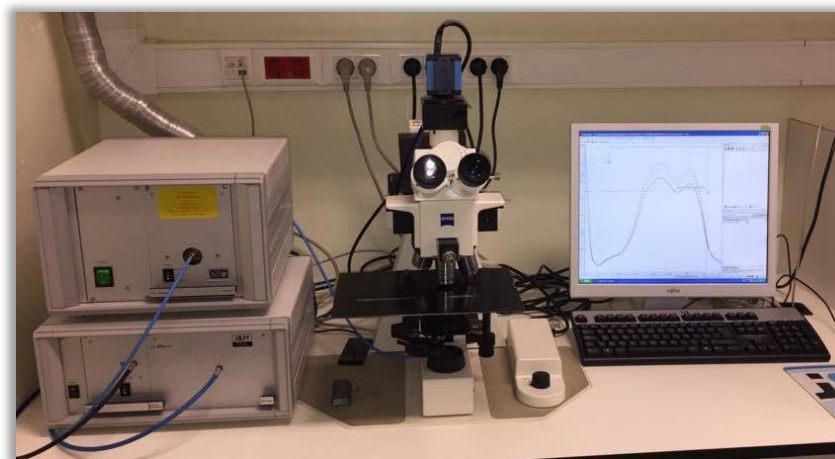
## 2.2. Métodos utilizados

### 2.2.1. Microespectrofotometria

A microespectrofotometria (MSP) é um método analítico que combina a microscopia ótica, que serve para obtenção de imagens ampliadas dos materiais, e a espectroscopia, que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Permite a análise de amostras microscópicas ou de áreas microscópicas das amostras. Tal facto faz com que o método seja muito usado na área forense, onde as amostras são muitas vezes de dimensão reduzida, para analisar diversos materiais, como por exemplo fibras, tintas, vernizes, vidros e documentos [10,29,30,31].

Esta técnica tem a capacidade de medir o resultado da interação da radiação de diferentes comprimentos de onda, das regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), com a amostra em análise. É utilizada para comparar a cor, principalmente quando a olho nu as amostras aparentam ter cores semelhantes. Com o microespectrofotómetro é possível obter-se informações sobre as diferenças espectrais entre 2 amostras, e deste modo conseguir distingui-las [29-31].

A MSP permite realizar análises rápidas, de baixo custo, reprodutíveis, e apresenta um forte poder discriminatório e uma sensibilidade elevada. A maior vantagem desta técnica prende-se com o facto de ser não destrutiva e por isso não requerer qualquer preparação prévia da amostra. Para além das aplicações nas ciências forenses que foram mencionadas, esta técnica pode ser utilizada na área das ciências dos materiais, nanotecnologia, biologia e química, entre outras [30-32].



**Figura 6** - Microespectrofotómetro TIDAS MSP-800 utilizado neste trabalho.

O microespectrofotómetro consiste num microscópio ótico acoplado a um espectrofotómetro, conectados a um computador através de um conversor analógico-digital. O espectrofotómetro mede a intensidade de luz monocromática transmitida pela amostra e permite a obtenção do espectro de absorção da mesma, após conversão da transmitância em absorvância segundo a equação 1 [29,31].

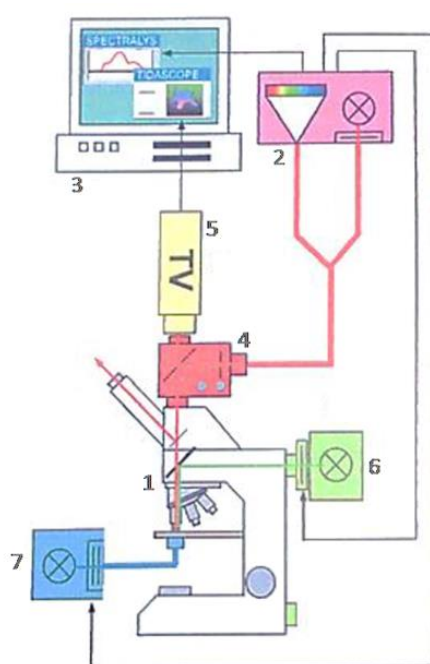
$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} = \epsilon lc \quad \text{Equação 1}$$

A relação entre a intensidade de luz transmitida ( $I_t$ ) e a intensidade de luz incidente ( $I_0$ ) é definida pela transmitância ( $T$ ) (equação 1). De acordo com uma das leis fundamentais da espectroscopia – lei de Beer-Lambert – a absorvância é diretamente proporcional à concentração da amostra a ser estudada – equação 1, onde  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ ),  $l$  o comprimento do percurso ótico (cm) e  $c$  a concentração da amostra (M) [29,31].

### Procedimento Experimental

No presente trabalho foi utilizado um microespectrofotómetro TIDAS-MSP 800. Os espectros foram obtidos com 3 acumulações, num intervalo de comprimento de onda

dos 400 a 800 nm, com um tempo de integração de 666,2 ms. Para o tratamento dos espectros foi utilizado o programa Panorama 3 (Copyright © 2008 Lab Cognition GmbH & Co.). Os espectros *dark* (nenhuma luz incide na amostra) e os de referência (usando um branco de sulfato de bário) foram obtidos antes dos espectros das amostras. As amostras de tinta foram analisadas diretamente no papel, sem qualquer tipo de preparação. As análises foram feitas em zonas que apresentavam uma só cor (ciano, magenta ou amarelo) e não em zonas de sobreposição. Foram feitos 5 espectros réplicas, de locais diferentes da impressão, de cada modo de impressão e de cada cor, para cada amostra.



**Figura 7** - Esquema do funcionamento do microespectrofotômetro TIDAS MSP-800. 1: microscópio; 2: espectrofotômetro; 3: computador; 4: diafragma ajustável do campo de análise; 5: câmera; 6: fonte de luz de halogênio para medições na região do visível; 7: lâmpada de xénon para medições na gama do ultravioleta. Adaptado de [33].

### 2.2.2. Cromatografia de camada fina

A cromatografia de camada fina (TLC, do inglês *thin-layer chromatography*) é uma técnica analítica que permite a separação dos componentes de uma mistura. Consiste em fazer passar, por capilaridade, uma fase móvel (líquida) ao longo de uma fase estacionária (sólida), onde as amostras são aplicadas. A eluição – nome dado ao processo de arrastamento da amostra pela fase móvel ao longo da fase estacionária – é realizada numa câmara hermeticamente fechada, para evitar fugas dos solventes

(normalmente usa-se uma tina de vidro com tampa). À medida que o eluente (sistema de solventes que compõem a fase móvel) percorre a fase estacionária, vai arrastando os componentes da mistura em estudo com velocidades diferentes, separando-os deste modo ao longo da fase estacionária. Componentes com mais afinidade para a fase móvel, percorrem uma maior distância na placa do que os componentes com uma afinidade menor para com os solventes de eluição escolhidos. No final da eluição, pode ser preciso aplicar técnicas de deteção dos componentes isolados, tais como lâmpadas de UV ou tratamento da placa com reagentes apropriados. Os compostos corados presentes nas tintas de impressão são visíveis à luz natural, permitindo por isso uma comparação de tintas mais rápida e direta [30,31,34,35]. Esta técnica é utilizada com fins qualitativos para determinar a pureza e/ou identificar compostos presentes numa amostra. Para isso é necessário comparar os perfis cromatográficos das amostras a analisar com padrões de composição conhecida ou, em alternativa, calcular os fatores de retenção ( $R_f$ ) (equação 2) através das distâncias percorridas pelo soluto (isto é, distância entre a linha de aplicação da amostra e a banda do componente) e pelo solvente (distância entre a linha de aplicação e a frente de solvente). Consultando depois a literatura, é possível chegar a uma possível identificação, uma vez que o  $R_f$  se mantém constante para o mesmo sistema eluente/fase estacionária. Contudo, diferentes compostos podem apresentar fatores de retenção idênticos. Para uma identificação mais rigorosa, é necessário aplicar outras metodologias, como por exemplo, espectrometria de massa [30,31].

$$R_f = \frac{\text{distância percorrida pelo componente}}{\text{distância percorrida pelo solvente}} \quad \text{Equação 2}$$

A TLC é considerada uma técnica destrutiva, embora a destruição que requer seja mínima. No entanto, em contexto forense, é imprescindível permissão por parte da autoridade judicial responsável, para realizar a perícia, uma vez que é necessário alterar a prova. Na sua versão de alta eficiência – HPTLC – as dimensões das partículas da fase estacionária são mais reduzidas e a eluição processa-se dentro de um equipamento a vácuo. Tal permite que o ambiente seja mais controlado e eficiente, o que se traduz numa maior resolução e sensibilidade na separação de componentes semelhantes [34,35].

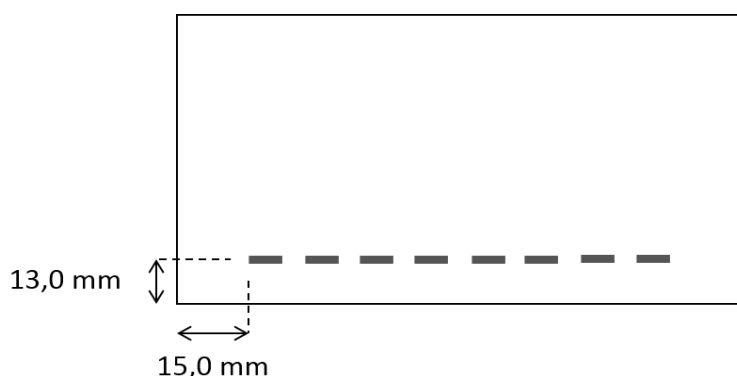
Tanto a TLC como a HPTLC apresentam como vantagens serem métodos rápidos, fáceis de usar, de baixo custo, que requerem mínima preparação da amostra e

elevada reprodutibilidade. A maior desvantagem é o facto de serem técnicas destrutivas [34,35].

### Procedimento Experimental

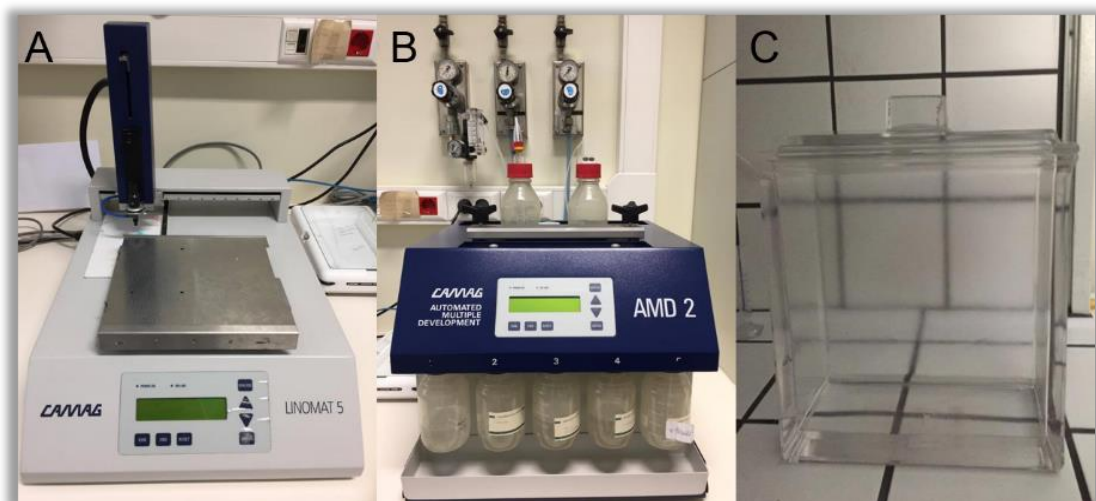
Foram retiradas 3 (no caso dos modos de impressão normal, alta qualidade e recolha direta dos tinteiros) ou 6 (no modo de impressão rascunho) amostras da tinta impressa no papel, com auxílio de um micro-furador (*micro-punch*) de 1,0 e 2,0 mm da marca The Harris, às quais foram adicionados 40  $\mu\text{L}$  da solução de extração, composta por etanol/água 1:1. O processo de extração desenvolveu-se durante 45 a 50 minutos. Foram obtidas do mesmo modo amostras de papel sem impressão para usar como referência em cada placa.

A aplicação das amostras na fase estacionária (placa de vidro de nano-sílica gel 60 de 0,20 mm de espessura) foi feita com o aplicador automático Linomat5. O volume de aplicação foi de 8  $\mu\text{L}$  e o comprimento da banda da amostra na placa foi de 6,0 mm. A posição de aplicação foi a 15,0 mm de distância, horizontalmente, do início da placa, e a 13,0 mm verticalmente (cf. figura 8).



**Figura 8** - Esquema da posição de aplicação das amostras na placa cromatográfica.

A eluição foi feita tanto por TLC como por HPTLC, a única diferença entre ambas as técnicas foi a câmara de eluição utilizada. A TLC é realizada numa tina de vidro fechada, enquanto a HPTLC decorre a vácuo no equipamento AMD2 da CAMAG. O sistema de eluição, igual nas duas técnicas, é constituído pelos solventes etanol (13%), água (20%) e 1-butanol (67%).



**Figura 9** - Equipamentos TLC/HPTLC utilizados neste trabalho. A: aplicador automático Linomat5 da CAMAG; B: câmara de desenvolvimento AMD2 da CAMAG; C: tina de vidro da CAMAG.

Nas análises por HPTLC, as placas são colocadas verticalmente dentro do equipamento AMD2. Cada análise requer uma distância de migração de 49,0 mm e um tempo de secagem de 8 minutos.

No caso da TLC, a placa com as amostras é, de igual modo, colocada verticalmente dentro de uma câmara de vidro, que é posteriormente selada para que não ocorram fugas. O ponto de aplicação das amostras deve estar acima do nível do eluente. No final da eluição, neste caso ao fim de 30 minutos, retira-se a placa da câmara e a frente do solvente é assinalada para posterior medição de  $R_f$ . É necessário deixar evaporar os solventes da placa, para que se obtenha o cromatograma.





# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Microespectrofotometria

##### 3.1.1. Comparação dos modos de impressão

Como referido anteriormente, para cada tinteiro foram obtidos os espectros de absorção na zona do visível resultantes da média de 5 ensaios, efetuados em diferentes locais da impressão, para cada cor (ciano, magenta e amarelo) e para cada forma de recolha de tinta (modo de impressão rascunho rápido, rascunho, normal, alta qualidade e recolha diretamente dos tinteiros). Os espectros dos 5 ensaios foram normalizados segundo a operação matemática oferecida pelo programa Panorama 3. As intensidades foram ajustadas ao intervalo entre 0 e 1 e corrigidas por um fator  $f$  (cf. equação 3), onde  $I'_{máx/min}$  são as intensidades máxima e mínima definidas e  $I_{máx/min}$  são as intensidades obtidas pelo microespectrofotómetro.

$$f = \frac{I'_{máx} - I'_{min}}{I_{máx} - I_{min}} \quad \text{Equação 3}$$

De modo a verificar se existem diferenças estatisticamente significativas entre as diferentes formas de recolha de tinta estudadas (dentro do mesmo tinteiro) foram efetuados estudos de similaridade por correlação, recorrendo ao Octave/MatLab (Copyright © 2015 John W. Eaton and others). Para tal, é necessário executar os seguintes comandos:

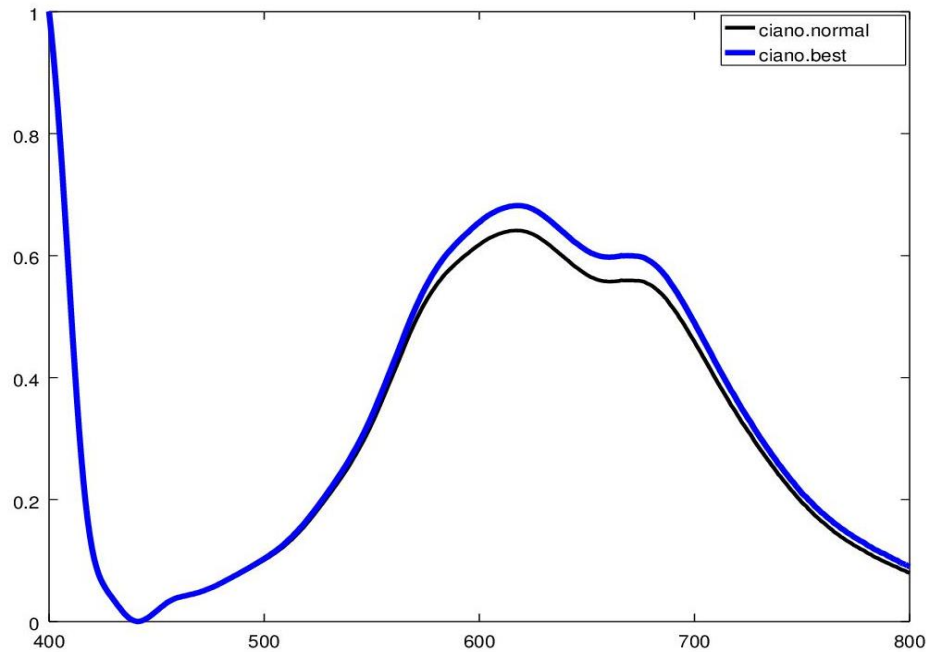
`clear; clc` – para limpar o espaço de trabalho

`load tinteiro;` – para carregar o ficheiro ‘tinteiro’ com os dados de cada amostra

`x= tinteiro(:,1); y1= tinteiro(:,2); y2= tinteiro(:,3);` – definir as variáveis X (correspondente aos comprimentos de onda), Y1 (valores de absorvância do modo1 estudado) e Y2 (valores de absorvância do modo2 estudado)

```
plot(x,y1,'-o00','linewidth',2,x,y2,'-b','linewidth',3); axis ([400 800 0 1]); legend('cor.mod0','cor.mod0');
print cor_nome.jpg – construir o gráfico X,Y1 e X,Y2
```

$r=corr(y1,y2)$ ;  $r2=r^2$ ;  $rep=[r\ r2]$  – calcular o coeficiente de determinação entre Y1 e Y2.



**Figura 10** - Exemplo do estudo de similaridade de espectros utilizando o Octave/Matlab. O espectro a preto refere-se ao espectro da cor ciano para a amostra de tinta do modo de impressão normal e o espectro azul ao modo de impressão alta qualidade.

O coeficiente de correlação ( $r$ ), ou também designado por coeficiente de correlação de Pearson, é calculado a partir da equação 4.

$$corr(x, y) = \frac{\frac{1}{N-1} \times \sum_{i=1}^N (x_i - x_{m\u00e9dia}) \times (y_i - y_{m\u00e9dia})}{\sigma_x \times \sigma_y} \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 4}$$

Sendo  $N$  o n\u00famero total de pontos,  $x_{m\u00e9dia}$  a m\u00e9dia e  $\sigma$  o desvio padr\u00e3o do conjunto de dados. O coeficiente de determina\u00e7\u00e3o ( $r^2$ ) resulta do quadrado do coeficiente de correla\u00e7\u00e3o e varia entre 0 e 1, correspondendo, respectivamente, a uma n\u00e3o correla\u00e7\u00e3o e a uma excelente correla\u00e7\u00e3o. No entanto, valores de  $r^2$  superiores a 0,800 indicam uma boa correla\u00e7\u00e3o entre os dados.

Nas tabelas 4 e 5 est\u00e3o apresentados os resultados obtidos para os tinteiros analisados. Na primeira tabela est\u00e3o os tinteiros com 4 modos de impress\u00e3o e na segunda os de 5 modos de impress\u00e3o.

**Tabela 4** - Valores do coeficiente de determinação dos diferentes modos de impressão (D-rascunho; N-normal; B-alta qualidade; T-tinteiros). No caso do tinteiro reciclado substituto de HP920 não foi possível recolher o espectro da cor amarela no modo rascunho.

| Tinteiro  | Cor     | Coeficiente de Determinação ( $r^2$ ) |       |       |       |       |       |
|-----------|---------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           |         | D-N                                   | D-B   | D-T   | N-B   | N-T   | B-T   |
| Canon 41  | Ciano   | 0,996                                 | 0,934 | 0,982 | 0,937 | 0,985 | 0,883 |
|           | Magenta | 0,903                                 | 0,778 | 0,967 | 0,936 | 0,783 | 0,644 |
|           | Amarelo | 0,995                                 | 0,997 | 0,982 | 0,997 | 0,979 | 0,989 |
| Canon 511 | Ciano   | 0,960                                 | 0,872 | 0,968 | 0,971 | 0,882 | 0,756 |
|           | Magenta | 0,950                                 | 0,787 | 0,939 | 0,936 | 0,804 | 0,580 |
|           | Amarelo | 0,999                                 | 0,982 | 0,992 | 0,986 | 0,993 | 0,966 |
| HP 342    | Ciano   | 0,978                                 | 0,987 | 0,940 | 0,998 | 0,860 | 0,883 |
|           | Magenta | 0,990                                 | 0,985 | 0,927 | 0,998 | 0,878 | 0,870 |
|           | Amarelo | 0,985                                 | 0,997 | 0,935 | 0,990 | 0,980 | 0,946 |
| HP 302    | Ciano   | 0,976                                 | 0,849 | 0,953 | 0,940 | 0,878 | 0,687 |
|           | Magenta | 0,989                                 | 0,781 | 0,961 | 0,859 | 0,920 | 0,628 |
|           | Amarelo | 0,994                                 | 0,982 | 0,957 | 0,964 | 0,981 | 0,917 |
| HP 351    | Ciano   | 0,985                                 | 0,982 | 0,920 | 0,997 | 0,857 | 0,852 |
|           | Magenta | 0,989                                 | 0,991 | 0,904 | 0,999 | 0,842 | 0,849 |
|           | Amarelo | 0,997                                 | 0,968 | 0,908 | 0,979 | 0,889 | 0,785 |
| HP 951    | Ciano   | 0,994                                 | 0,966 | 0,966 | 0,942 | 0,978 | 0,933 |
|           | Magenta | 0,994                                 | 0,955 | 0,949 | 0,928 | 0,973 | 0,866 |
|           | Amarelo | 0,994                                 | 0,934 | 0,958 | 0,902 | 0,978 | 0,849 |
| HP 62     | Ciano   | 0,978                                 | 0,986 | 0,756 | 0,996 | 0,641 | 0,674 |
|           | Magenta | 0,974                                 | 0,991 | 0,775 | 0,994 | 0,637 | 0,700 |
|           | Amarelo | 0,963                                 | 0,961 | 0,725 | 0,997 | 0,555 | 0,570 |
| HP 78     | Ciano   | 0,987                                 | 0,987 | 0,912 | 0,996 | 0,845 | 0,851 |
|           | Magenta | 0,993                                 | 0,981 | 0,923 | 0,996 | 0,881 | 0,840 |
|           | Amarelo | 0,947                                 | 0,954 | 0,891 | 0,998 | 0,733 | 0,742 |
| HP 301    | Ciano   | 0,995                                 | 0,889 | 0,943 | 0,923 | 0,919 | 0,720 |
|           | Magenta | 0,999                                 | 0,866 | 0,926 | 0,876 | 0,921 | 0,654 |
|           | Amarelo | 0,999                                 | 0,924 | 0,925 | 0,939 | 0,912 | 0,736 |
| HP 364    | Ciano   | 0,965                                 | 0,973 | 0,940 | 0,999 | 0,846 | 0,864 |
|           | Magenta | 0,967                                 | 0,950 | 0,893 | 0,998 | 0,786 | 0,754 |
|           | Amarelo | 0,959                                 | 0,973 | 0,841 | 0,998 | 0,700 | 0,737 |

| Tinteiro                            | Cor     | Coeficiente de Determinação (r <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     |         | D-N   | D-B   | D-T   | N-B   | N-T   | B-T   |
| Reciclado2<br>(substituto<br>HP 78) | Ciano   | 0,998   | 0,999 | 0,932 | 0,998 | 0,922 | 0,940 |
|                                     | Magenta | 0,999   | 0,988 | 0,844 | 0,988 | 0,849 | 0,905 |
|                                     | Amarelo | 0,991   | 0,998 | 0,894 | 0,985 | 0,834 | 0,910 |
| Reciclado<br>(substituto<br>HP 920) | Ciano   | 0,989   | 0,989 | 0,906 | 0,999 | 0,841 | 0,847 |
|                                     | Magenta | 0,987   | 0,981 | 0,904 | 0,998 | 0,835 | 0,816 |
|                                     | Amarelo | -   | -     | -     | 0,884 | 0,966 | 0,774 |

**Tabela 5** - Valores do coeficiente de determinação dos diferentes modos de impressão (FD-rascunho rápido; D-rascunho; N-normal; B-alta qualidade; T-tinteiros).

| Tinteiro                           | Cor     | Coeficiente de Determinação (r <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |
|------------------------------------|---------|---|-------|-------|-------|-------|
|                                    |         | FD-D  | FD-N  | FD-B  | FD-T  | D-N   |
| HP 920                             | Ciano   | 0,997   | 0,994 | 0,998 | 0,951 | 0,999 |
|                                    | Magenta | 0,993   | 0,986 | 0,992 | 0,777 | 0,997 |
|                                    | Amarelo | 0,998   | 0,990 | 0,999 | 0,916 | 0,980 |
| HP 97                              | Ciano   | 0,974   | 0,985 | 0,987 | 0,944 | 0,997 |
|                                    | Magenta | 0,980   | 0,995 | 0,995 | 0,876 | 0,994 |
|                                    | Amarelo | 0,937   | 0,977 | 0,973 | 0,852 | 0,988 |
| Staples 18                         | Ciano   | 0,997   | 0,966 | 0,870 | 0,976 | 0,977 |
|                                    | Magenta | 0,996   | 0,972 | 0,845 | 0,925 | 0,963 |
|                                    | Amarelo | 0,999   | 0,922 | 0,909 | 0,935 | 0,925 |
| Reciclado<br>(substituto<br>HP 78) | Ciano   | 0,999   | 0,995 | 0,997 | 0,987 | 0,996 |
|                                    | Magenta | 0,998   | 0,997 | 0,999 | 0,973 | 0,999 |
|                                    | Amarelo | 0,998   | 0,998 | 0,999 | 0,963 | 0,997 |
| Tinteiro                           | Cor     | D-B   | D-T   | N-B   | N-T   | B-T   |
| HP 920                             | Ciano   | 0,998   | 0,946 | 0,995 | 0,934 | 0,961 |
|                                    | Magenta | 0,998   | 0,708 | 0,998 | 0,686 | 0,717 |
|                                    | Amarelo | 0,998   | 0,932 | 0,988 | 0,872 | 0,923 |
| HP 97                              | Ciano   | 0,997   | 0,867 | 0,999 | 0,886 | 0,897 |
|                                    | Magenta | 0,991   | 0,807 | 0,998 | 0,852 | 0,871 |
|                                    | Amarelo | 0,989   | 0,660 | 0,996 | 0,743 | 0,753 |
| Staples 18                         | Ciano   | 0,889   | 0,968 | 0,964 | 0,913 | 0,799 |
|                                    | Magenta | 0,825   | 0,950 | 0,943 | 0,866 | 0,688 |
|                                    | Amarelo | 0,913   | 0,941 | 0,999 | 0,788 | 0,773 |

| <b>Tinteiro</b> | <b>Cor</b> | <b>D-B</b> | <b>D-T</b> | <b>N-B</b> | <b>N-T</b> | <b>B-T</b> |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Reciclado       | Ciano      | 0,998      | 0,988      | 0,995      | 0,997      | 0,990      |
| (substituto     | Magenta    | 0,999      | 0,963      | 0,999      | 0,959      | 0,969      |
| HP 78)          | Amarelo    | 0,997      | 0,964      | 0,999      | 0,973      | 0,973      |

Para as cores ciano e magenta, os baixos valores de coeficiente de determinação devem-se provavelmente à variabilidade existente nos valores de absorvância, das diferentes formas de recolha de amostras de tinta (impressão em modo rascunho rápido, rascunho, normal, alta qualidade e recolha de tinta diretamente dos tinteiros). As amostras de tinta retiradas diretamente dos tinteiros apresentam valores de absorvância mais elevados, uma vez que a tinta está mais concentrada. Contudo a forma do espectro de absorção é idêntica o que indica que a composição da tinta se mantém inalterada em qualquer um dos modos e que esta não sofre qualquer transformação no momento de impressão. Já no caso da cor amarela verifica-se que o espectro do modo tinteiros é ligeiramente diferente dos espectros dos restantes modos de impressão, o que transparece em coeficientes de correlação inferiores a 0,800 em alguns casos.

A partir da informação apresentada nas tabelas pode concluir-se que, de um modo geral, não existem diferenças significativas entre os resultados da análise de tintas obtidas nos diferentes modos de impressão disponíveis nas opções das impressoras. Isto significa que, para análises por MSP, é indiferente o modo de impressão no qual o documento foi obtido. Os resultados expõem, também, que analisar e/ou comparar uma tinta obtida por impressão ou uma tinta recolhida diretamente de um tinteiro, em termos de espectros de absorção, conduzirá a resultados semelhantes.

### 3.1.2. Efeito de diversos fatores nos resultados

Relativamente às amostras de tinta recolhidas em diferentes tipos de papel e sujeitas a diferentes tratamentos, foram adquiridos, de igual modo, 5 espectros, de zonas diferentes da impressão, para cada cor mas apenas no modo de impressão rascunho, de onde resultaram os espectros média que foram utilizados. Os espectros foram normalizados utilizando o processo descrito anteriormente.

No caso particular dos papéis com cor de fundo diferente de branco, os espectros de absorção obtidos na zona da tinta de impressão foram subtraídos ao espectro do papel sem impressão e o processo de normalização ocorreu após o processo de subtração.

Procedeu-se de maneira idêntica à descrita no subcapítulo anterior para averiguar se papéis de diferentes marcas, gramagens e cores têm alguma influência nos resultados obtidos por MSP. O documento impresso no papel da marca Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup> foi utilizado como referência, Todos os outros foram comparados com este, através dos seguintes comandos.

*clear; clc* – para limpar o espaço de trabalho

*load cor\_inacoff80; x= cor\_inacoff(:,1); y1= cor\_inacoff(:,2);* – para carregar o ficheiro com os dados relativos ao papel de referência e definir as variáveis X (corresponde aos comprimentos de onda) e Y1 (valores de absorvância do papel de referência)

*load papel; y2=papel(:,3);* – para carregar o ficheiro com os dados de cada amostra e definir a variável Y2 (referente aos valores de absorvância da amostra)

*plot(x,y1,'-000','linewidth',2,x,y2,'-b','linewidth',3); axis ([400 800 0 1]); legend('cor. cor\_inacoff','cor.papel'); print cor\_papel.jpg* – construir o gráfico X,Y1 e X,Y2

*r=corr(y1,y2); r2=r^2; rep=[r r2]* – calcular o coeficiente de determinação entre Y1 e Y2.

Como se observa na tabela 6, quase todos os coeficientes de determinação são superiores a 0,950, o que indica que os resultados obtidos por MSP são independentes do tipo de papel (tanto da marca, quer da gramagem, como também da cor de fundo) que se usa para imprimir os documentos. À exceção dos papéis com cores de fundo muito intensas, como é o caso das amostras laranja, laranja vivo, verde e verde escuro. Nestes casos, os valores do coeficiente de determinação são, normalmente, inferiores a 0,900. Isto deve-se ao facto de o espectro do papel (obtido em zonas sem impressão) se sobrepor ao espectro da tinta de impressão. Deste modo, o espectro da tinta resultante do processo de subtração já não é o espectro característico da cor estudada, presente no papel de fundo branco que foi usado como referência, e daí os baixos valores de correlação.

**Tabela 6** - Valores do coeficiente de determinação entre os diversos papéis estudados e papel Inacópia Office 80 g/m<sup>2</sup>.

| Papel             | Coeficiente de Determinação(r <sup>2</sup> ) |         |         | Papel          | Coeficiente de Determinação(r <sup>2</sup> ) |         |         |
|-------------------|--|---------|---------|----------------|--|---------|---------|
|                   | ciano  | magenta | amarelo |                | ciano  | magenta | amarelo |
| Aro 70            | 0,997  | 0,997   | 0,998   | Navigator 90   | 0,999  | 0,998   | 0,998   |
| Discovery 70      | 0,996  | 0,997   | 0,997   | Navigator120   | 0,991  | 0,989   | 0,998   |
| Inacópia Elite 80 | 0,970  | 0,985   | 0,998   | Portucel 90    | 0,978  | 0,992   | 0,998   |
| Inacópia Elite 90 | 0,971  | 0,982   | 0,999   | Staples 80     | 0,997  | 0,994   | 0,999   |
| Inasset 60        | 0,938  | 0,987   | 0,999   | Xerox 80       | 0,985  | 0,991   | 0,999   |
| Inasset 80        | 0,966  | 0,989   | 0,995   | Amarelo        | 0,960  | 0,961   | 0,981   |
| Inasset 100       | 0,948  | 0,989   | 0,996   | Azul           | 0,981  | 0,971   | 0,993   |
| Inasset 120       | 0,979  | 0,995   | 0,998   | Bege           | 0,977  | 0,985   | 0,997   |
| Inasset 150       | 0,969  | 0,991   | 0,979   | Laranja        | 0,879  | 0,797   | 0,924   |
| Inasset Plus 70   | 0,948  | 0,984   | 0,993   | Laranja vivo   | 0,909  | 0,516   | 0,937   |
| Inasset Plus 80   | 0,941  | 0,992   | 0,999   | ReyAdagio rosa | 0,974  | 0,986   | 0,996   |
| Inasset Plus 90   | 0,958  | 0,991   | 0,997   | Trophee rosa   | 0,974  | 0,986   | 0,994   |
| Inasset Plus 100  | 0,944  | 0,983   | 0,996   | Verde          | 0,930  | 0,870   | 0,793   |
| InaTrend 80       | 0,994  | 0,994   | 0,998   | Verde claro    | 0,966  | 0,974   | 0,993   |
| InaTrend 100      | 0,996  | 0,995   | 0,999   | Verde escuro   | 0,743  | 0,807   | 0,347   |

Analogamente, realizou-se o mesmo procedimento às amostras sujeitas a diversas condições de sujidade. Porém comparando-as com papel que não sofreu qualquer tipo de modificação (“limpo”) da marca Staples 80 g/m<sup>2</sup>. Conforme a tabela 7, todos os tratamentos analisados exibem valores de coeficientes de correlação superiores a 0,950, para cada cor de tinta de impressão. Tal facto indica que existe uma grande similaridade entre os espectros de tinta das amostras “suja” e o espectro da tinta no papel “limpo”. Ou seja, a análise por MSP não depende das condições físicas a que o documento foi sujeito. Nem mesmo os tratamentos químicos utilizados, como por

exemplo a exposição à ninidrina, alteraram o espectro na região do visível da tinta de impressão.

**Tabela 7** - Valores do coeficiente de determinação entre os diversos papéis sujeitos a tratamentos e papel "limpo" Staples 80 g/m<sup>2</sup>.

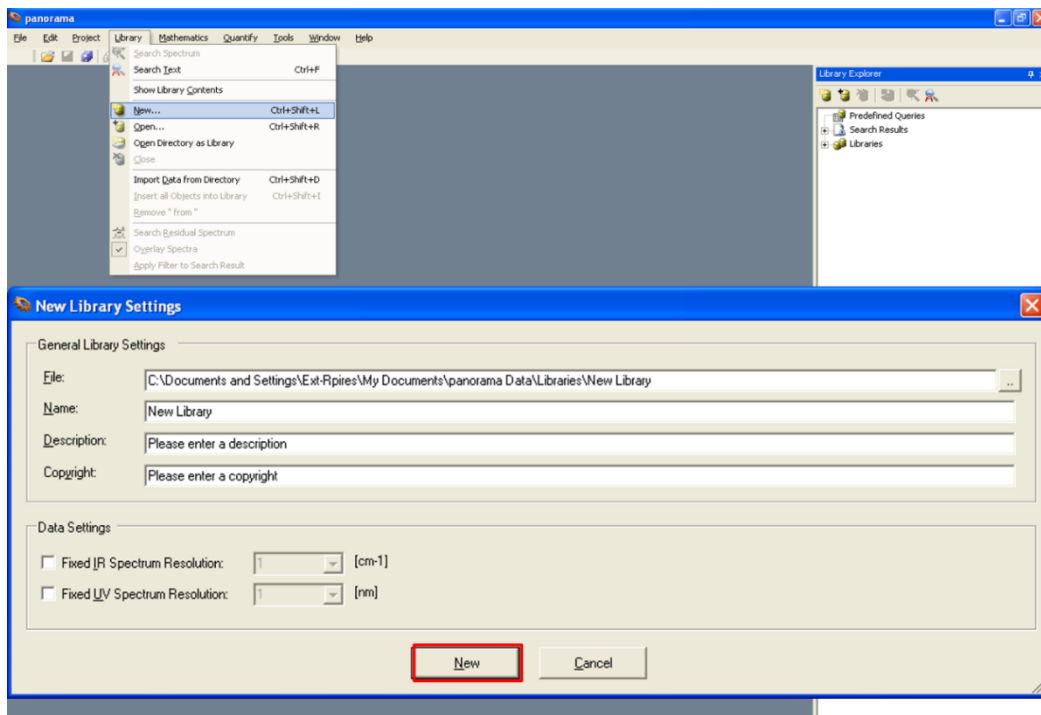
| Condição de Sujidade | Coeficiente de Determinação (r <sup>2</sup> ) |         |         |
|----------------------|---|---------|---------|
|                      | ciano   | magenta | amarelo |
| Acetona              | 0,963   | 0,985   | 0,999   |
| Ar / Luz             | 0,998   | 0,995   | 0,999   |
| Chão                 | 0,993   | 0,984   | 0,997   |
| Cozinha              | 0,989   | 0,978   | 0,999   |
| Etanol               | 0,999   | 0,999   | 0,999   |
| Mala                 | 0,999   | 0,995   | 0,999   |
| Metanol              | 0,998   | 0,998   | 0,998   |
| Ninidrina            | 0,985   | 0,988   | 0,994   |

### 3.1.3. Criação de uma base de dados de tinteiros

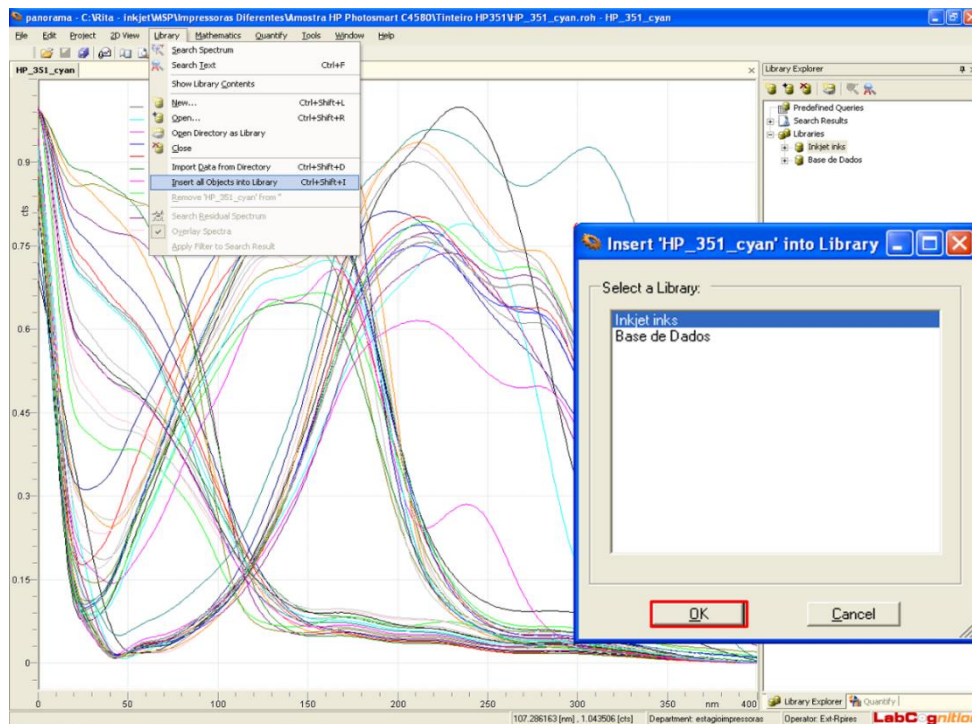
Os espectros dos 5 ensaios foram normalizados segundo a operação matemática (equação 3) oferecida pelo programa Panorama 3, como referido anteriormente. Posteriormente, para cada tinteiro estudado, calculou-se o espectro média, de todos os ensaios e de todos os modos para cada cor. Os espectros resultantes da média foram inseridos numa base de dados, utilizando o programa Panorama 3.

Para criar uma biblioteca é necessário abrir os ficheiros que se pretendem inserir. De seguida seleccionar a opção *Library > New*. Aparecerá então a janela “*New Library Settings*”, onde é possível escolher o diretório e o nome da biblioteca. No final, basta ativar a opção em *New*, e a biblioteca será criada (figura 11). Para inserir os espectros relativos às amostras na biblioteca criada selecciona-se *Library > Insert all Objects into Library* (figura 12).





**Figura 11** - Criação de uma base de dados: janela que permite escolher o local onde guardar a biblioteca e o nome que se quer atribuir à mesma.

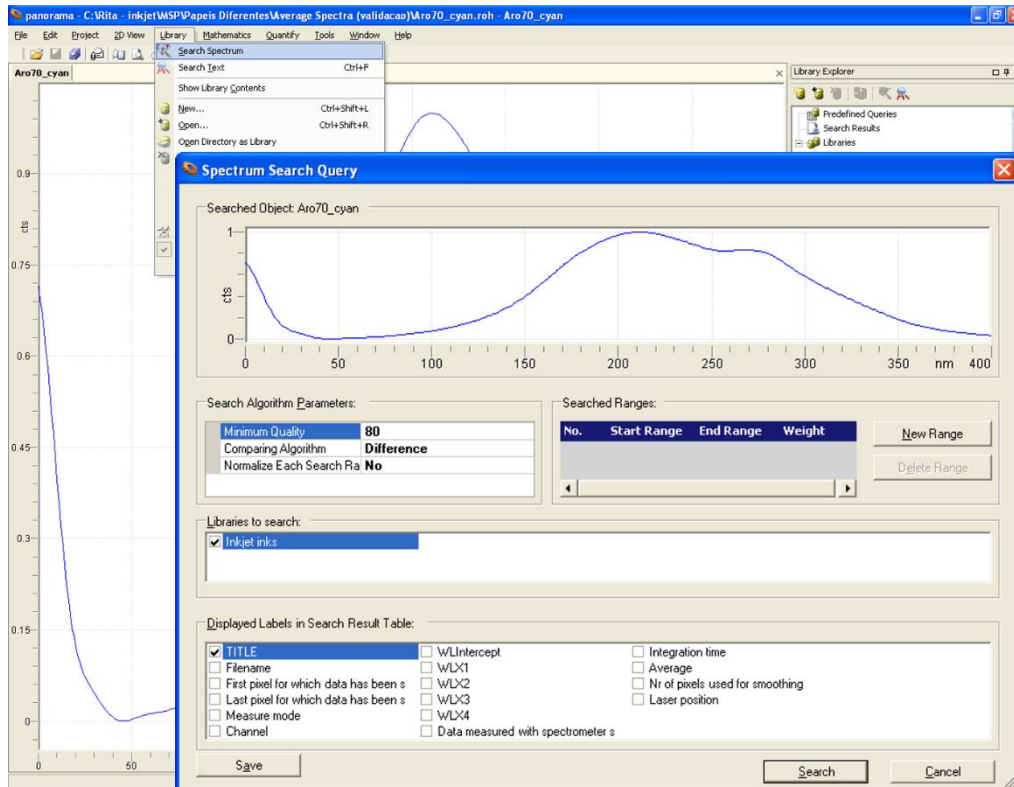


**Figura 12** - Criação de uma base de dados: inserir os espectros das amostras na biblioteca criada.

A base de dados, com tinteiros de várias marcas, foi criada com o objetivo de testar se papéis de marcas, gramagens e de cores diferentes, mas também diversas condições de manuseamento dos papéis alteram, ou não, os resultados da análise por microespectrofotometria. Para tal, vai verificar-se se existe correspondência

(*match*) entre a tinta das amostras e o tinteiro utilizado nessas impressões que foi inserido na base de dados (com o nome de Recic\_Subst\_HP951).

Para realizar uma pesquisa seleciona-se *Library > Search Spectrum*, o que faz surgir a janela “*Spectrum Search Query*”, que permite definir vários parâmetros de pesquisa (figura 13).



**Figura 13** - Pesquisa de correspondência entre uma amostra e a base de dados criada: janela onde se definem os critérios da comparação.

A pesquisa pode ser feita com base no espectro total ou por regiões espectrais específicas (*Searched Ranges*). A Qualidade Mínima (*Minimum Quality*) refere-se ao grau de correspondência entre a amostra e os dados da biblioteca, que varia entre 0 e 100. O Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*) permite selecionar o modo, em termos matemáticos, como as comparações são efetuadas. O programa utilizado neste trabalho dispõe dos seguintes algoritmos de comparação: Diferença (*Difference*); Quadrado da Diferença (*Squared Difference*); Derivada (*Derivate*); Derivada ao Quadrado (*Squared Derivative*); Coeficiente de Correlação (*Correlation Coefficient*); Derivada do Coeficiente de Correlação (*Derivative Correlation Coefficient*) e Produto Escalar (*Scalar Product*). Por último, a Normalização da Região

de Pesquisa (*Normalize Each Search Range*) possibilita a opção de normalizar ou não os dados de uma certa região espectral, antes do processo de comparação.

Foi feito um breve estudo com vista à otimização da escolha dos critérios a utilizar no processo de comparação das amostras com a base de dados. Os resultados das comparações usando os algoritmos derivada, derivada ao quadrado, coeficiente de correlação, derivada do coeficiente de correlação e produto escalar têm valores de correspondência elevados. Na maioria dos casos na ordem dos 99% para os primeiros quatro *matches*, mesmo quando os espectros são visualmente bastante diferentes, o que poderá levar a erros de interpretação. Após análise dos resultados, optou-se por escolher:

- Qualidade Mínima de 80 (contudo, em alguns casos, houve necessidade de baixar este valor de modo a conseguir correspondências);
- Algoritmo de Comparação por quadrado da diferença;
- Normalização da Região de Pesquisa: não (uma vez que os dados já tinham sido normalizados).

Em relação às amostras de papéis brancos de diferentes marcas e gramagens, a tabela 8 apresenta os resultados da correspondência alcançada, para as 3 cores estudadas. Como se verifica, através da análise da tabela, conseguiu-se 22 primeiras correspondências com o tinteiro certo (Recic\_Subst\_HP951), num total de 60 amostras. Muitas das vezes, o *match* desejado não foi conseguido na 1ª correspondência porque a pesquisa envolveu o espectro total. Em alguns dos casos, a elevada semelhança em zonas espectrais, que não as regiões características das cores estudadas, levou a resultados errados. No entanto, com uma pesquisa mais refinada, isto é, definindo como zonas de pesquisa as regiões características das cores estudadas (amarelo: 400-480 nm; magenta: 500-580 e ciano: 560-700 nm, aproximadamente) os resultados de correspondência melhoraram significativamente.

**Tabela 8** - Percentagens de correspondência entre os papéis brancos e o tinteiro utilizado para os imprimir.

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Cor</b> | <b>Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951</b> | <b>Correspondência (%)</b> |
|------------------------|------------|---|----------------------------|
| Aro 70                 | Ciano      | 1º  | 98,05                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 97,08                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 97,67                      |
| Discovery 70           | Ciano      | 1º  | 98,27                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 98,27                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 97,23                      |
| InacópiaElite 80       | Ciano      | 4º  | 93,73                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 95,83                      |
|                        | Amarelo    | 2º  | 97,12                      |
| InacópiaElite 90       | Ciano      | 4º  | 94,11                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 95,31                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 98,38                      |
| Inasset 60             | Ciano      | 14º   | 88,71                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 95,71                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 97,88                      |
| Inasset 80             | Ciano      | 4º  | 93,51                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 96,25                      |
|                        | Amarelo    | 6º  | 95,14                      |
| Inasset 100            | Ciano      | 12º   | 91,16                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 96,37                      |
|                        | Amarelo    | 6º  | 95,27                      |
| Inasset 120            | Ciano      | 2º  | 94,66                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 97,50                      |
|                        | Amarelo    | 2º  | 97,28                      |
| Inasset 150            | Ciano      | 4º  | 93,80                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 96,49                      |
|                        | Amarelo    | 16º   | 90,60                      |
| InassetPlus 70         | Ciano      | 13º   | 90,97                      |
|                        | Magenta    | 2º  | 95,41                      |
|                        | Amarelo    | 10º   | 94,04                      |

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Cor</b> | <b>Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951</b> | <b>Correspondência (%)</b> |
|------------------------|------------|---|----------------------------|
| InassetPlus 80         | Ciano      | 13 <sup>o</sup>   | 90,73                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 96,89                      |
|                        | Amarelo    | 1 <sup>o</sup>  | 98,83                      |
| InassetPlus 90         | Ciano      | 5 <sup>o</sup>  | 92,73                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 96,83                      |
|                        | Amarelo    | 6 <sup>o</sup>  | 95,69                      |
| InassetPlus 100        | Ciano      | 12 <sup>o</sup>   | 90,68                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 95,39                      |
|                        | Amarelo    | 7 <sup>o</sup>  | 95,00                      |
| InaTrend 80            | Ciano      | 1 <sup>o</sup>  | 96,99                      |
|                        | Magenta    | 1 <sup>o</sup>  | 97,24                      |
|                        | Amarelo    | 1 <sup>o</sup>  | 97,82                      |
| InaTrend 100           | Ciano      | 1 <sup>o</sup>  | 97,87                      |
|                        | Magenta    | 1 <sup>o</sup>  | 97,65                      |
|                        | Amarelo    | 1 <sup>o</sup>  | 98,85                      |
| Navigator 90           | Ciano      | 1 <sup>o</sup>  | 99,52                      |
|                        | Magenta    | 1 <sup>o</sup>  | 98,40                      |
|                        | Amarelo    | 2 <sup>o</sup>  | 97,74                      |
| Navigator 120          | Ciano      | 1 <sup>o</sup>  | 96,74                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 96,33                      |
|                        | Amarelo    | 2 <sup>o</sup>  | 97,59                      |
| Portucel 90            | Ciano      | 2 <sup>o</sup>  | 94,44                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 96,75                      |
|                        | Amarelo    | 2 <sup>o</sup>  | 96,50                      |
| Staples 80             | Ciano      | 1 <sup>o</sup>  | 98,14                      |
|                        | Magenta    | 1 <sup>o</sup>  | 96,37                      |
|                        | Amarelo    | 1 <sup>o</sup>  | 98,66                      |
| Xerox 80               | Ciano      | 2 <sup>o</sup>  | 95,82                      |
|                        | Magenta    | 2 <sup>o</sup>  | 96,79                      |
|                        | Amarelo    | 2 <sup>o</sup>  | 97,52                      |

Quanto às amostras de papéis de cores diferentes, os espectros de cada ensaio foram previamente subtraídos ao espectro do papel sem impressão, de modo a eliminar a influência da cor do papel. Neste caso em particular, a normalização dos dados ocorreu após o processo de subtração. Os espectros resultantes da média, para cada cor, foram utilizados no processo de comparação recorrendo à biblioteca criada. Pelos dados da tabela 9 podemos constatar que nos papéis de cores mais claras não houve problemas na correspondência com o tinteiro utilizado nas impressões. Contudo, os papéis com cores de fundo mais intensas, como é o caso das amostras laranja, laranja vivo, verde e verde escuro, têm influência nos resultados por MSP. O espectro do papel sem impressão, das cores mencionadas, sobrepõe-se (ou seja, é nos mesmos comprimentos de onda) aos espectros das cores da tinta de impressão. Neste caso, os espectros da tinta são distorcidos, por causa da subtração do espectro do papel (sem impressão), e o processo de correspondência a um tinteiro torna-se mais difícil.

**Tabela 9** - Percentagens de correspondência entre os papéis de cor e o tinteiro utilizado para os imprimir.

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>Cor</b> | <b>Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951</b> | <b>Correspondência (%)</b> |
|------------------------|------------|---|----------------------------|
| Amarelo                | Ciano      | 1º  | 93,00                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 92,17                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 93,39                      |
| Azul                   | Ciano      | 1º  | 95,03                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 93,81                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 96,05                      |
| Bege                   | Ciano      | 1º  | 94,52                      |
|                        | Magenta    | 1º  | 95,44                      |
|                        | Amarelo    | 1º  | 97,37                      |
| Laranja                | Ciano      | 1º  | 87,39                      |
|                        | Magenta    | 10º   | 81,22                      |
|                        | Amarelo    | 2º  | 88,90                      |
| Laranja vivo           | Ciano      | 1º  | 88,78                      |
|                        | Magenta    | 16º   | 70,77                      |
|                        | Amarelo    | 7º  | 88,85                      |

| Nome da Amostra | Cor     | Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951 | Correspondência (%) |
|-----------------|---------|--|---------------------|
| ReyAdagio rosa  | Ciano   | 1º   | 93,68               |
|                 | Magenta | 1º   | 95,22               |
|                 | Amarelo | 1º   | 97,15               |
| Trophee rosa    | Ciano   | 1º   | 93,44               |
|                 | Magenta | 1º   | 95,57               |
|                 | Amarelo | 1º   | 96,71               |
| Verde           | Ciano   | 1º   | 90,71               |
|                 | Magenta | 2º   | 87,26               |
|                 | Amarelo | 1º   | 75,00               |
| Verde claro     | Ciano   | 1º   | 93,48               |
|                 | Magenta | 1º   | 93,75               |
|                 | Amarelo | 1º   | 95,92               |
| Verde (guarda)  | Ciano   | 3º   | 77,04               |
|                 | Magenta | 2º   | 84,14               |
|                 | Amarelo | 21º  | 71,52               |

Por outro lado, no caso das amostras de condições de manuseamento diferentes, o processo de correspondência foi eficaz (26 primeiros *matches* com o tinteiro certo num total de 27 amostras), conforme ilustra a tabela 10. Tal indica que os distintos tratamentos a que o papel foi sujeito, incluindo tratamentos químicos, não influenciaram os resultados das análises de tinta por MSP. As sujidades estudadas, conduzem a que o papel fique apenas sujo à superfície, por vezes com cores da impressão mais ténues, mas não capazes de alterar quimicamente a tinta, e consequentemente o espectro de absorção da mesma.

**Tabela 10** - Percentagens de correspondência entre os papéis com condições de manuseamento diferentes e o tinteiro utilizado para os imprimir.

| Nome da Amostra | Cor     | Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951 | Correspondência (%) |
|-----------------|---------|--|---------------------|
| Acetona         | Ciano   | 1º   | 93,16               |
|                 | Magenta | 1º   | 95,34               |
|                 | Amarelo | 1º   | 97,96               |

| <b>Nome da Amostra</b>  | <b>Cor</b> | <b>Correspondência com o tinteiro recicl_substhp951</b> | <b>Correspondência (%)</b> |
|-------------------------|------------|---|----------------------------|
| Ar / Luz                | Ciano      | 1º  | 97,13                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 97,90                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 98,50                      |
| Chão                    | Ciano      | 1º  | 96,90                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 96,57                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 97,53                      |
| Cozinha                 | Ciano      | 1º  | 96,73                      |
|                         | Magenta    | 2º  | 94,72                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 98,03                      |
| Etanol                  | Ciano      | 1º  | 98,17                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 96,66                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 97,99                      |
| Mala                    | Ciano      | 1º  | 98,04                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 97,91                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 98,71                      |
| Metanol                 | Ciano      | 1º  | 97,49                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 96,96                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 97,71                      |
| Ninidrina               | Ciano      | 1º  | 95,97                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 96,35                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 96,85                      |
| Staples 80<br>("limpo") | Ciano      | 1º  | 98,14                      |
|                         | Magenta    | 1º  | 96,37                      |
|                         | Amarelo    | 1º  | 98,66                      |

Das 117 amostras analisadas, 59,8% são primeiras correspondências com o tinteiro reciclado substituto de HP951 e 22,2% apresentaram o *match* com a segunda correspondência. Conclui-se que a base de dados foi eficaz, porém é apenas uma ferramenta que auxilia o perito e não o substitui. Como tal, o espírito crítico do perito forense continua a ser indispensável para obtenção de conclusões mais corretas.



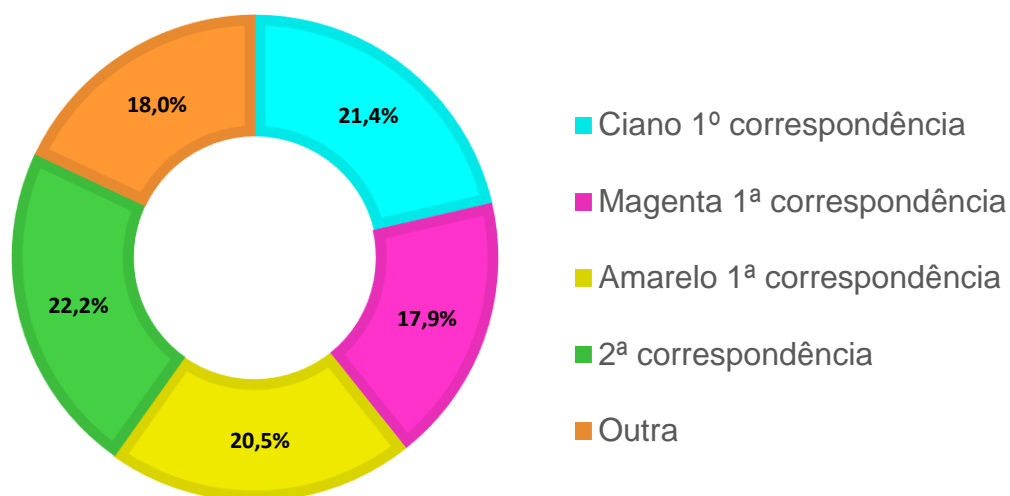
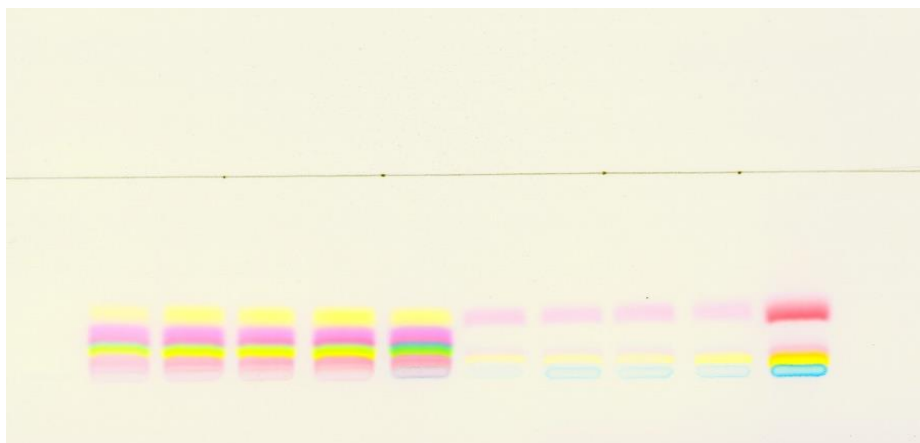


Figura 14 - Correspondências obtidas através da base de dados.

### 3.2. Cromatografia de camada fina

Como já foi mencionado, foram realizadas análises das tintas de impressão por TLC e por HPTLC. Após observação dos cromatogramas obtidos para todas as amostras, verifica-se que os cromatogramas resultantes da TLC apresentam bandas (relativas aos componentes das tintas em estudo) mais separadas, comparativamente aos cromatogramas da HPTLC. Esta condição facilita bastante a posterior medição dos fatores de retenção ( $R_f$ ) e, por isso, decidiu-se utilizar só os resultados obtidos por TLC. Contudo, quando a comparação visual dos cromatogramas for suficiente para obtenção de respostas, a HPTLC é a técnica a adotar uma vez que apresenta condições de pressão, temperatura e sistema de eluição mais controlados e não necessita de controlo do tempo e vigilância da análise. O cálculo dos  $R_f$  obtém-se a partir do quociente entre a distância percorrida pelo soluto e a distância percorrida pelo solvente, como representado na equação 2 do capítulo dos materiais e métodos.



**Figura 15** - Exemplo de cromatograma resultante da análise por HPTLC. As bandas apresentam-se muito sobrepostas, o que dificulta o cálculo dos fatores de retenção.

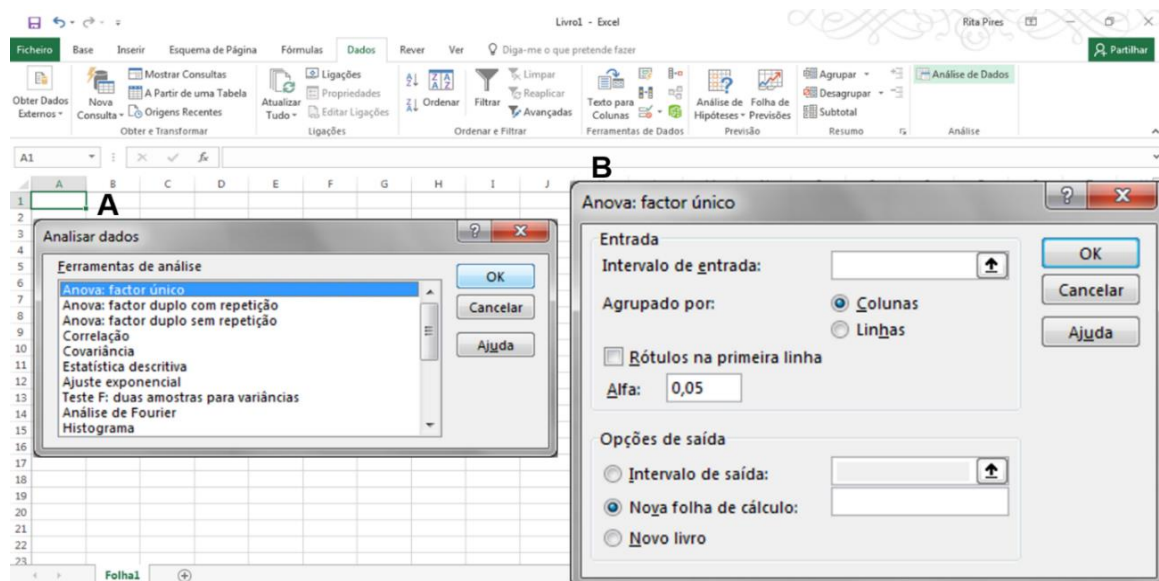
Comparando visualmente os cromatogramas (Anexo B), verifica-se que as diferentes formas de recolha de tinta (impressão em modo rascunho rápido, rápido, normal, alta qualidade e recolha diretamente dos tinteiros), dentro de cada tinteiro, conduzem a resultados semelhantes entre si. Nota-se, igualmente, que não há diferenças nos perfis cromatográficos da tinta impressa nos diferentes papéis analisados, considerando quer marcas, cores, e gramagens diferentes, quer sujidades diferentes. Porém, para suportar estatisticamente estas observações, utilizou-se a ferramenta Anova do Excel.

A análise de variância (Anova) é usada para avaliar o efeito de fatores entre conjuntos de dados independentes, que acontece quando resultam de contribuições sistemáticas. A variabilidade total de um conjunto de dados resulta da combinação da variabilidade puramente aleatória, que existe sempre e não pode ser eliminada, e da variabilidade introduzida pelo fator X em estudo. Desta forma, a hipótese nula ( $H_0$ ) do teste afirma que a variabilidade introduzida pelo fator X é menor ou igual à variabilidade introduzida pela componente puramente aleatória, ou seja, o fator não exerce efeito significativo. Enquanto que, a hipótese alternativa ( $H_1$ ) diz que a variabilidade introduzida pelo fator X é maior que a variabilidade introduzida pela componente puramente aleatória, isto é, o fator X tem um efeito significativo.

$$\begin{cases} H_0: s_X^2 \leq s_0^2 \\ H_1: s_X^2 > s_0^2 \end{cases}$$

Para realizar uma análise Anova é necessário selecionar a opção em Dados > Análise de Dados, no Excel. De seguida surge a janela “Analisar dados”, onde é possível

selecionar diversas ferramentas de análise, como ilustra a figura 16. Neste caso concreto, seleciona-se Anova de fator único, uma vez que, o estudo é sobre a influência de um fator de cada vez. Após a seleção de Anova de fator único, a janela que aparece permite definir o intervalo de entrada dos dados que vão ser analisados; se estes se encontram agrupados em colunas ou linhas e se existem rótulos no conjunto de dados escolhidos; permite, também, definir o nível de significância ( $\alpha$ ) que se considera; e, por fim, selecionar o intervalo de saída dos resultados.



**Figura 16** - Análise Anova: escolher a ferramenta de análise dos dados (A); análise Anova de fator único (B).

Este instrumento estatístico resulta em duas tabelas, conforme está representado na figura 17. A primeira sintetiza o conjunto de dados que está a ser sujeito a análise, isto é, como estão organizados (linhas ou colunas), a soma, a média e a variância do conjunto. A segunda tabela corresponde então à análise Anova propriamente dita, onde é avaliado o efeito do fator em estudo na variabilidade. Isto é alcançado em termos de soma de quadrados (SQ), graus de liberdade (gl), média quadrática (MQ), valor de teste (F), valor crítico (F crítico) e valor de prova (valor P), que expressa a probabilidade de aceitação da hipótese nula.

| CL-511   |       |        |       |           | Anova: factor único      |                 |             |              |                  |                |                  |  |
|----------|-------|--------|-------|-----------|--------------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|----------------|------------------|--|
| nº Banda | Draft | Normal | Best  | Tinteiros |                          |                 |             |              |                  |                |                  |  |
| 1        | 0,067 | 0,067  | 0,067 | 0,067     | SUMÁRIO                  |                 |             |              |                  |                |                  |  |
| 2        | 0,150 | 0,150  | 0,150 | 0,147     | <i>Grupos</i>            | <i>Contagem</i> | <i>Soma</i> | <i>Média</i> | <i>Variância</i> |                |                  |  |
| 3        | 0,200 | 0,190  | 0,190 | 0,200     | Coluna 1                 | 3               | 0,41667     | 0,13889      | 0,00454          |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | Coluna 2                 | 3               | 0,40667     | 0,13556      | 0,00396          |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | Coluna 3                 | 3               | 0,40667     | 0,13556      | 0,00396          |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | Coluna 4                 | 3               | 0,41333     | 0,13778      | 0,00450          |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | ANOVA                    |                 |             |              |                  |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | <i>Fonte de variação</i> | <i>SQ</i>       | <i>gl</i>   | <i>MQ</i>    | <i>F</i>         | <i>valor P</i> | <i>F crítico</i> |  |
|          |       |        |       |           | Entre grupos             | 2,5E-05         | 3           | 8,33333E-06  | 0,00197          | 0,99987        | 4,066181         |  |
|          |       |        |       |           | Dentro de grupos         | 0,033918519     | 8           | 0,004239815  |                  |                |                  |  |
|          |       |        |       |           | Total                    | 0,033943519     | 11          |              |                  |                |                  |  |

Figura 17 - Exemplo de análise Anova de fator único.

Relativamente ao estudo da tinta de impressão recolhida de diferentes formas (cujo objetivo é averiguar se há ou não influência do modo de recolha nos resultados), verificou-se que, para todos os tinteiros estudados, o valor de prova é superior a 0,05, na maioria dos casos é aproximadamente 1. Tal significa que o fator “modo de recolha de tinta” não tem efeito sobre os resultados, o mesmo é dizer que os modos de recolha são semelhantes entre si. Isto é, os resultados da análise de tinta de um documento impresso em qualquer modo ou com tinta recolhida diretamente dos tinteiros, não apresentam diferenças significativas em termos de perfis cromatográficos da tinta. O que era expectável, uma vez que a tinta tem a mesma composição química (tem origem no mesmo tinteiro), o que varia, de um modo para outro, é a quantidade de tinta que é expelida para o papel. Estes resultados encontram-se na tabela 11.

Tabela 11 - Valor de prova (valor P), que expressa a probabilidade de aceitação da H0, para cada tinteiro analisado.

| Tinteiro  | Valor P | Aceitar H0 | Tinteiro   | Valor P | Aceitar H0 |
|-----------|---------|------------|------------|---------|------------|
| Canon 41  | 0,999   | Sim        | HP 62      | 0,973   | Sim        |
| Canon 511 | 0,999   | Sim        | HP 301     | 0,978   | Sim        |
| HP 342    | 0,999   | Sim        | HP 364     | 0,999   | Sim        |
| HP 302    | 0,997   | Sim        | Staples 18 | 0,999   | Sim        |

| Tinteiro | Valor P | Aceitar H0 | Tinteiro                         | Valor P | Aceitar H0 |
|----------|---------|------------|----------------------------------|---------|------------|
| HP 351   | 0,999   | Sim        | Reciclado<br>(substituto HP 78)  | 0,999   | Sim        |
| HP 920   | 0,999   | Sim        | Reciclado2<br>(substituto HP 78) | 0,999   | Sim        |
| HP 97    | 0,998   | Sim        | Reciclado<br>(substituto HP 920) | 0,999   | Sim        |

No que diz respeito às amostras de papéis diferentes e condições de manuseamento diferentes, os fatores estudados não influenciaram os resultados da análise de tinta por TLC, uma vez que, não há diferenças estatisticamente significativas. Como se pode observar na tabela 12, o valor de prova é superior a 0,05 na comparação de todos os papéis brancos (de diferentes marcas e gramagens), nos papéis de cores diferentes, e também nas diferentes condições de manuseamento a que os documentos foram sujeitos neste estudo. O resultado para as condições de sujidade comprova que, na impressão, a tinta fica impregnada no papel e os tratamentos que foram aplicados (mesmo os químicos) só atenuam a cor da tinta e não a alteram quimicamente.

**Tabela 12** - Valor P para as amostras de papéis de marcas, gramagens e cores de fundo diferentes e, também, de condições de sujidade diferentes.

|                           | Valor P | Aceitar H0 |
|---------------------------|---------|------------|
| Papéis Brancos            | 1,000   | Sim        |
| Papéis de Cor             | 0,999   | Sim        |
| Condições de Manuseamento | 0,999   | Sim        |



# Capítulo 4

## Conclusão

Crimes que envolvem documentos e as respectivas provas a eles associados, como por exemplo, documentos impressos, tinteiros e impressoras, fazem parte da rotina de exames na área Físico-Documental do Laboratório de Polícia Científica. Desta forma, o presente estudo foi realizado com o propósito de demonstrar estatisticamente se diversos fatores influenciam ou não os resultados obtidos pelas técnicas que estão implementadas no LPC-PJ.

Foram realizadas análises por microespectrofotometria e por cromatografia de camada fina, quer na sua versão tradicional, bem como na versão de alta eficiência. Ambas as técnicas foram aplicadas a amostras de tinta de jato de tinta obtidas a partir de tinteiros diferentes, em diversos modos de impressão (rascunho rápido, rascunho, normal, alta qualidade) e também a amostras de tinta recolhidas diretamente dos tinteiros. Foram de igual modo efetuadas análises a amostras de tinta presente em documentos impressos em diversos papéis (marcas, gramagens e cores diferentes) e em documentos submetidos a vários tratamentos.

Verificou-se que, para o caso das tintas de jato de tinta, a análise por TLC permitiu a obtenção de cromatogramas mais resolvidos (com maior separação dos componentes da mistura) do que a análise por HPTLC, o que facilita o cálculo dos fatores de retenção, caso haja necessidade. No entanto, se o objetivo da perícia não requerer o cálculo dos  $R_f$ , carecendo apenas da comparação visual dos cromatogramas, a HPTLC é a técnica a adotar uma vez que não necessita de controle do tempo e vigilância da análise e apresenta condições de temperatura, pressão e sistema de eluição mais controlados.

Dos resultados obtidos, tanto de MSP como de TLC, concluiu-se que as diferentes formas de recolha de amostras de tinta (impressão em modo rascunho rápido, rascunho, normal, alta qualidade e recolha de tinta diretamente dos tinteiros) não interferem nas análises efetuadas, conduzindo a resultados semelhantes entre si.

Quanto ao estudo de tinta em diferentes suportes de impressão, no que diz respeito a papéis brancos de marcas e gramagens diferentes ou sujeitos a condições de sujidade diferentes, verificou-se que os mesmos não influenciaram os resultados adquiridos por ambas as técnicas, dado que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as várias amostras estudadas. Contudo, no caso de papéis não brancos verificou-se que a cor de fundo pode adulterar os espectros de absorção, especialmente se forem cores muito intensas, como é o caso das cores laranja e verde. Relativamente aos perfis cromatográficos, não foram verificadas diferenças significativas resultantes da cor dos papéis, isto é, as bandas referentes à tinta de impressão são iguais em todas as amostras, apesar da presença da banda alusiva à cor do papel, a qual foi excluída do processo de comparação.

A base de dados de espectros de absorção de tinteiros demonstrou ser uma ferramenta útil e rápida, ao exibir um *matching* com o tinteiro certo nas três primeiras correspondências em 82,9% das 117 amostras estudadas. Porém, o perito forense e a sua avaliação ponderada são essenciais para que a análise, e as conclusões que daí advém, sejam rigorosas e as mais corretas possíveis.

Conseguiu-se, com este trabalho, provar que as técnicas empregues no LPC-PJ são bastante robustas, uma vez que, em geral, os fatores analisados não influenciaram os resultados obtidos. Ou seja, o modo de recolha de “amostra referência” não interfere na comparação com um documento suspeito, cujo modo de impressão é desconhecido. E ainda, por mais manuseados que sejam os documentos impressos, a sua análise, tanto por MSP quer por TLC, apresentará resultados idênticos. Estas conclusões fornecem segurança aos peritos que, em sede de julgamento, poderão afirmar que a análise da tinta de impressão (pelas técnicas estudadas) é fiável, sendo dificilmente perturbada por interferências, tanto intrínsecas (que modo de impressão se usa) como externas (tipo de papel e condições de manuseamento do mesmo) à impressão dos documentos.

Para investigações futuras, recomenda-se que o estudo seja alargado a mais tinteiros de modo a abranger, o mais possível, o vasto mundo de formulações de tinta para tinteiros de jato de tinta. Além disto, é fundamental o estudo da influência do tempo na análise de tinta de documentos impressos, uma vez que, na maioria dos casos não se conhece o tempo que medeia a impressão e a análise do documento e este pode, à partida, ser um fator importante para a análise forense.



# Capítulo 5

## Referências Bibliográficas

- [1] Porto Editora, “Dicionário infopédia da Língua Portuguesa com Acordo Ortográfico,” Porto Editora, [Online]. Available: <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/documento>. [Acedido em 11 Novembro 2016].
- [2] C. d. S. Rocha e M. M. Nogueira, Panorâmica das artes gráficas, vol. 1, Plátano.
- [3] B. Gascoigne, “History World - History of Printing,” [Online]. Available: <http://www.historyworld.net/wrldhis/PlainTextHistories.asp?groupid=1951&HistoryID=ab78&gtrack=pthc>. [Acedido em Dezembro 2016].
- [4] American Printing History Association, “History of Printing Timeline,” [Online]. Available: <https://printinghistory.org/timeline/>. [Acedido em Dezembro 2016].
- [5] A. Jain, “A brief history of printing,” [Online]. Available: <http://www.fotoflock.com/learn-photography/history-of-photography/296-a-brief-history-of-printing>. [Acedido em Dezembro 2016].
- [6] A. R. Jackson e J. M. Jackson, Forensic Science, 3<sup>a</sup> ed., Pearson Education Limited, 2011, pp. 254 - 280.
- [7] R. H. Leach e R. J. Pierce, The Printing Ink Manual, 5<sup>a</sup> ed., Springer.
- [8] S. Magdassi, The Chemistry of Inkjet Inks, World Scientific Publishing, 2010.
- [9] J. Li, F. Rossignol e J. Macdonald, “Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing,” *Lab Chip*, vol. 15, pp. 2538 - 2558, 2015.
- [10] L. Kobilinsky, Forensic Chemistry Handbook, L. Kobilinsky, Ed., Wiley, 2012.
- [11] A. Lofgren e J. Andrasko, “HPLC analysis of printing inks,” *Journal of Forensic Sciences*, vol. 38, pp. 1151-1160, Setembro 1993.

- [12] A. K. Afifi e R. A. Bergman, *Functional Neuroanatomy: text and atlas*, 2<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, 2005.
- [13] F. D. Monahan, J. K. Sands, M. Neighbors, J. F. Marek e C. J. Green, *Enfermagem Médico-Cirúrgica: perspectivas de saúde e doença*, 8<sup>a</sup> ed., Lusodidacta, 2010.
- [14] Color Matters, “Color & Vision,” [Online]. Available: <https://www.colormatters.com/color-and-vision>.
- [15] Replica printing servcies, “Why Do Printers Use CMYK?,” 2016. [Online]. Available: <http://replicaprinting.com/2016/10/24/why-do-printers-use-cmyk-instead-of-rgb/>. [Acedido em 2017].
- [16] Designers Insights, “Understanding Color Models and Spot Color Systems,” [Online]. [Acedido em 2017].
- [17] Color Matters, “Color Systems - RGB & CMYK,” [Online]. Available: <https://www.colormatters.com/color-and-design/color-systems-rgb-and-cmyk>. [Acedido em 2017].
- [18] M. Szafarska, R. Wietecha-Posluszny, M. Woźniakiewicz e P. Kościelniak, “Application of capillary electrophoresis to examination of color inkjet printing inks for forensic purposes,” *Forensic Science International*, vol. 212, pp. 78-85, 2011.
- [19] L. Gál, M. Oravec, P. Gemeiner e M. Čeppan, “Principal component analysis for the forensic discrimination of black inkjet inks based on the Vis-NIR fibre optics reflection spectra,” *Forensic Science International*, vol. 257, pp. 285-292, 2015.
- [20] K. Subedi, T. Trejos e J. Almirall, “Forensic analysis of printing inks using tandem Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B*, Vols. 103-104, pp. 76-83, 2015.
- [21] J. A. Siegel e P. J. Saukko, Edits., *Encyclopedia of forensic sciences*, 2<sup>a</sup> ed., Elsevier Academic Press, 2013.
- [22] A. Pereira, “As perícias na Polícia Judiciária,” [Online]. Available: <http://www3.bio.ua.pt/Forense/As%20Pericias%20na%20Pol%C3%ADcia%20Judiciaria%20ArturPereira.pdf>. [Acedido em 2016].

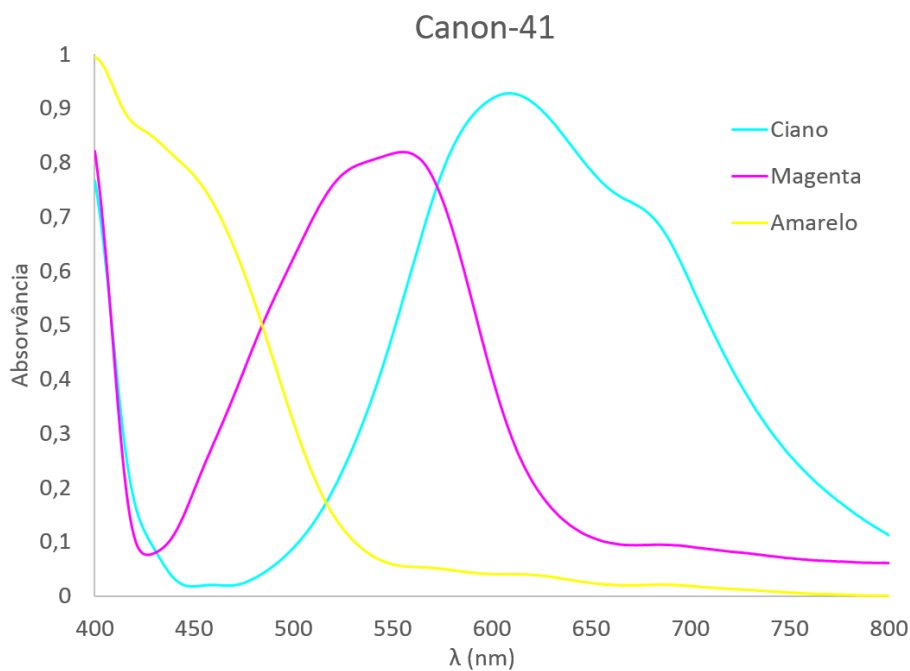
- [23] Polícia Judiciária online, “Laboratório de Polícia Científica - Exames Periciais,” [Online]. Available: <http://www.policiajudiciaria.pt/PortalWeb/page/%7BE4C7E719-C051-45E5-8BFD-57970F2C4F3F%7D>. [Acedido em 2016].
- [24] M. M. Houck e J. A. Siegel, Edits., *Fundamentals of forensic science*, 3ª ed., Elsevier Academic Press, 2015.
- [25] G. M. LaPorte e R. S. Ramotowski, “The effects of latent print processing on questioned documents produced by office machine systems utilizing inkjet technology and toner,” *Journal of Forensic Sciences*, Vols. %1 de %248, nº3, 2003.
- [26] C. Neumann e P. Margot, “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*, vol. 185, pp. 29-37, 2009.
- [27] N. Poon, S. Ho e C. Li, “Differentiation of coloured inks of inkjet printer cartridges by thin layer chromatography and high performance liquid chromatography,” *Science & Justice*, Vols. 45, pp. 187-194, 2005.
- [28] M. Król, A. Karoly e P. Kościelniak, “Raman spectroscopy and capillary electrophoresis applied to forensic colour inkjet printer inks analysis,” *Forensic Science International*, vol. 242, pp. 142-149, 2014.
- [29] J. Was-Gubala e R. Starczak, “UV-Vis microspectrometry as method of differentiation between cotton fiber evidence coloured with reactive dyes,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 142, pp. 118 - 125, 2015.
- [30] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holer e S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9ª ed., Brooks/Cole CENGAGE Learning, 2013.
- [31] H. D. Burrows e M. Pereira, *Química - Síntese e Estrutura. Uma abordagem prática*, Escolar Editora, 2006.
- [32] J&M Analytik AG, [Online]. Available: <http://www.j-m.de/2/main-navigation/products/tidas-s/tidas-msp-400-800/tidas-msp-400-800.htm>. [Acedido em Abril 2017].
- [33] *TIDAS - Microscope Spectrometer - instructions for use*, 2000.

- [34] I. R. Tebbett, "Chromatographic analysis of inks for forensic science applications," *Forensic Science Review*, vol. 2, pp. 71 - 82, 1991.
- [35] J. Sherma, "Advances in the thin-layer chromatographic forensic analysis of inks," *Journal of liquid chromatography & related technologies*, Vol. 39, n° 12, pp. 549 - 557, 2016.

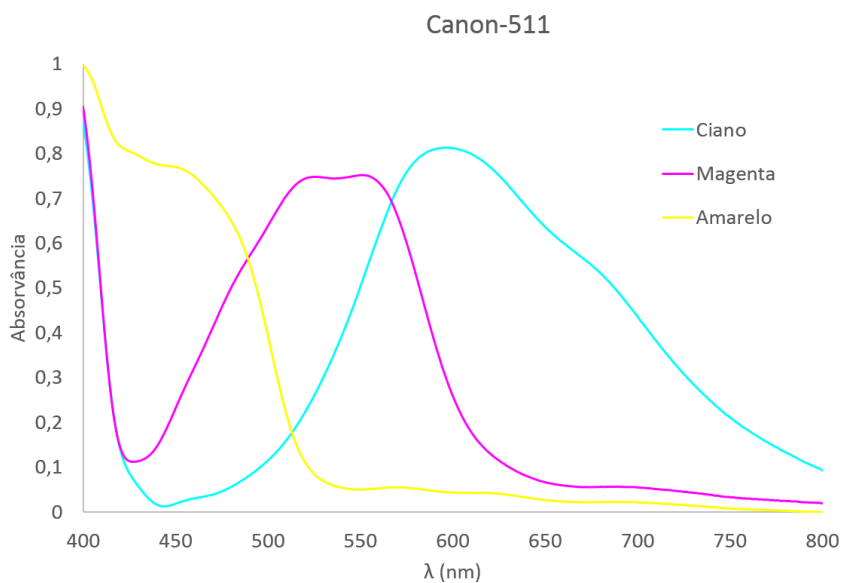
# Capítulo 6

## Anexos

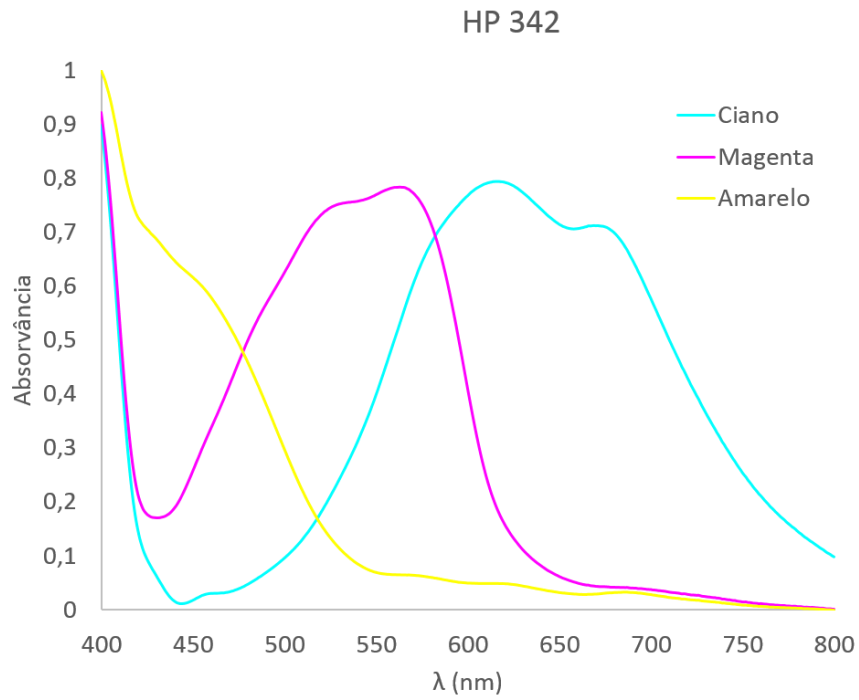
- Anexo A – Espectros de absorção, na região do visível, das amostras de tinta de jato de tinta



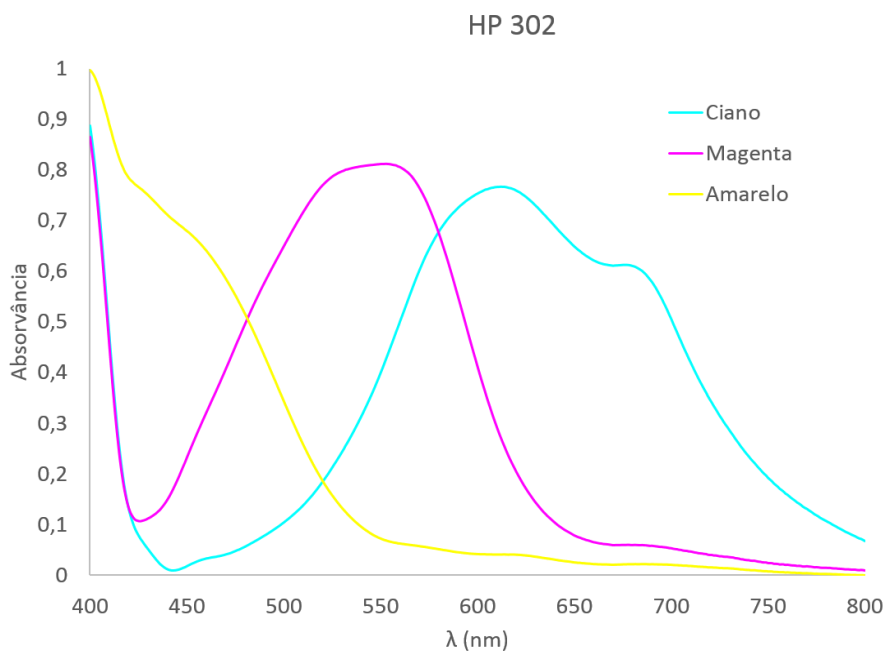
**Figura A 1** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Canon 41.



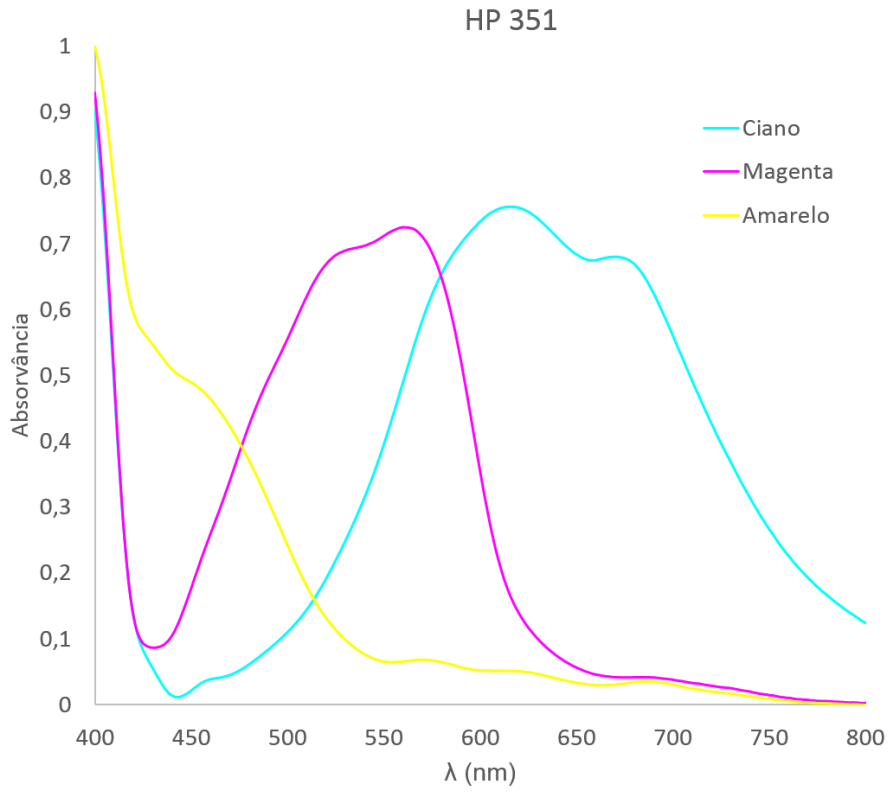
**Figura A 2** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Canon 511.



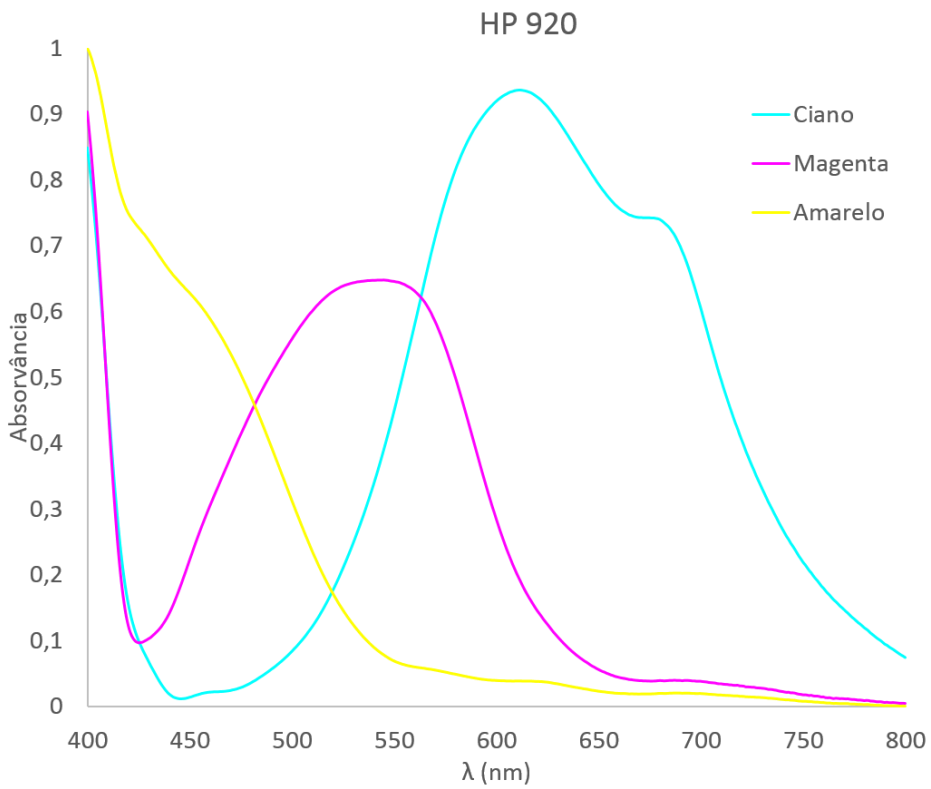
**Figura A 3** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 342.



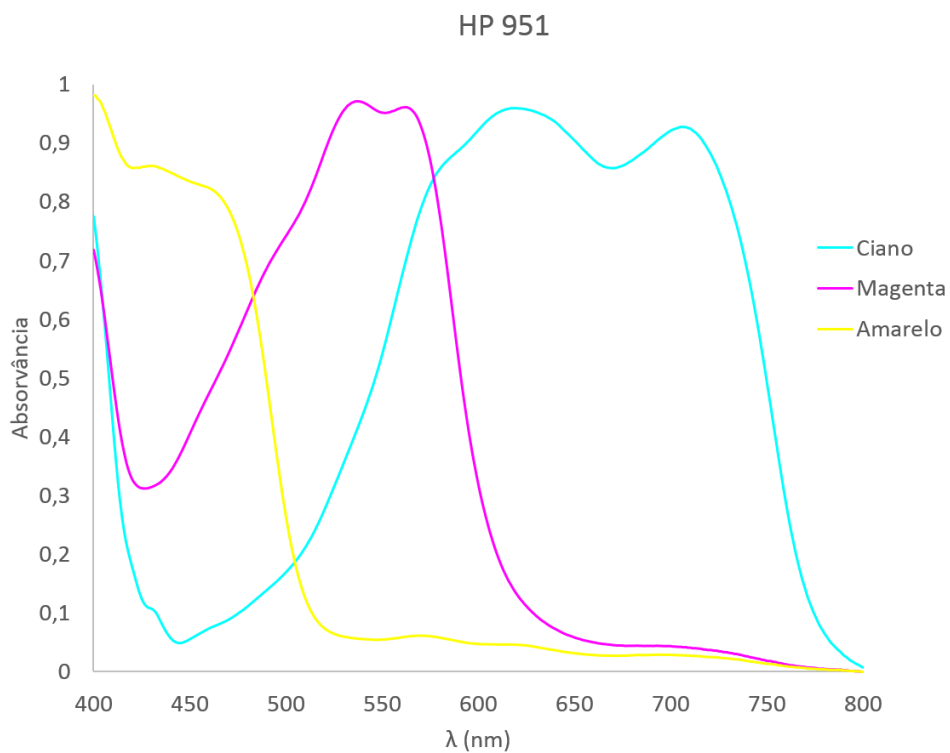
**Figura A 4** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 302.



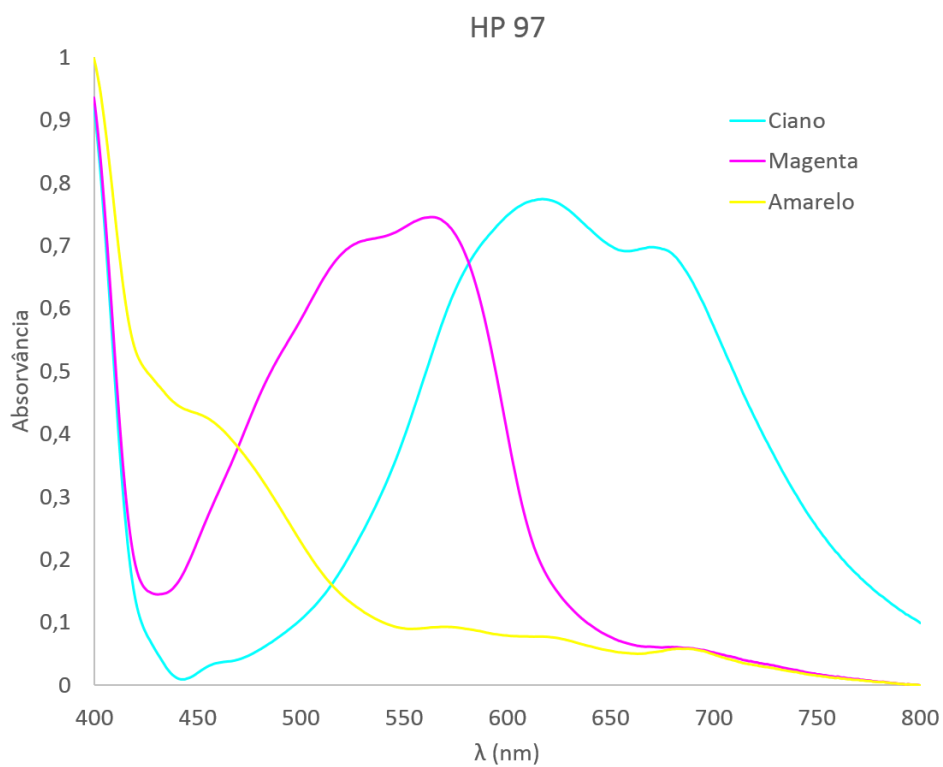
**Figura A 5** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 351.



**Figura A 6** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 920.

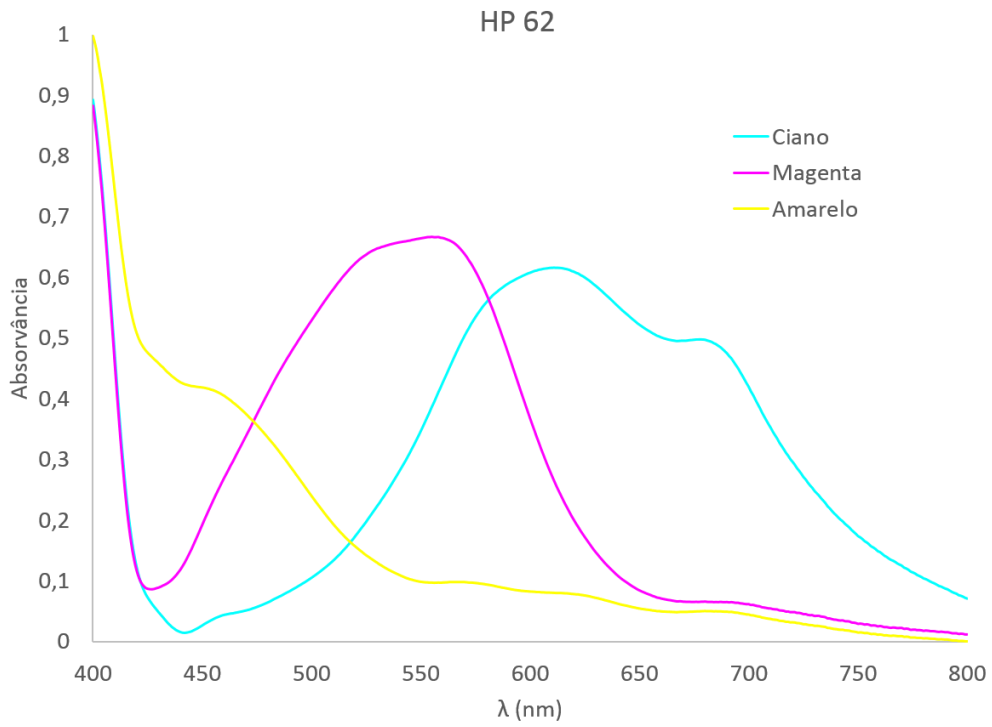


**Figura A 7** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 951.

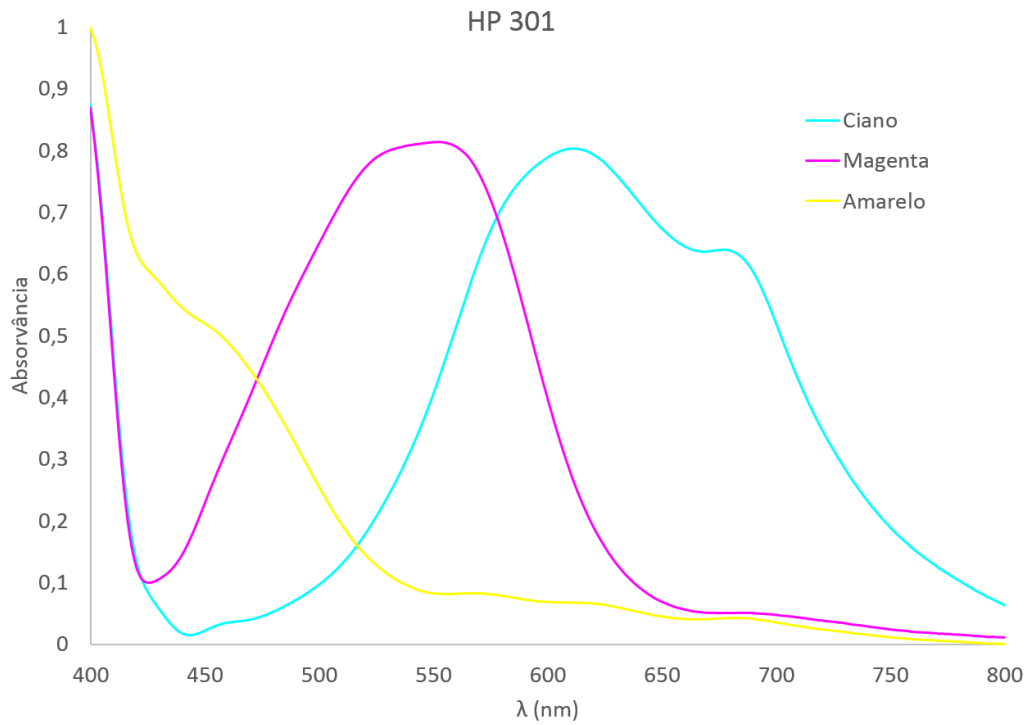


**Figura A 8** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 97.

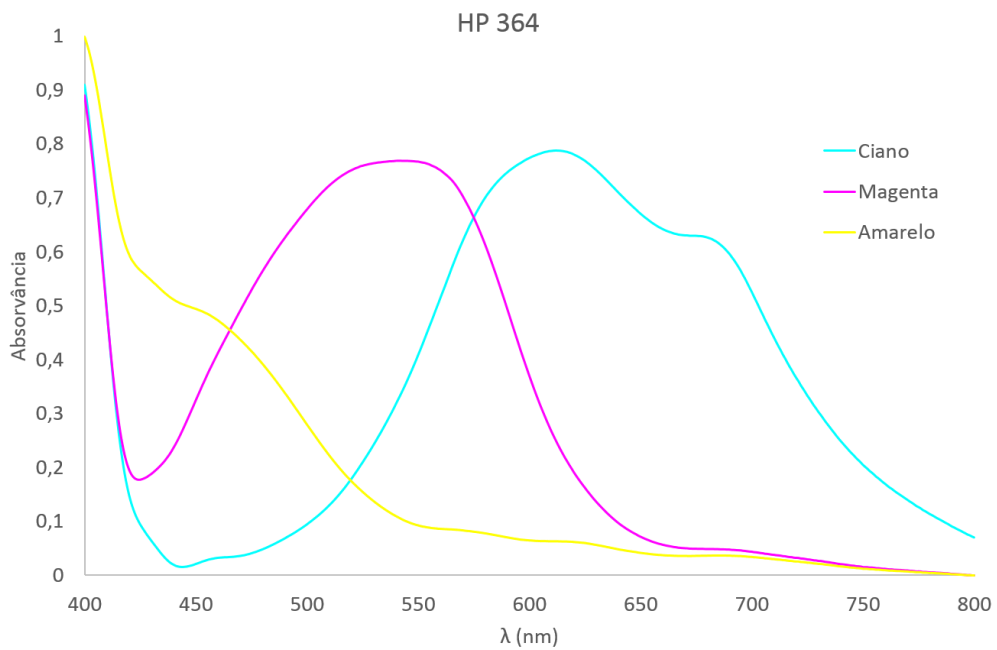




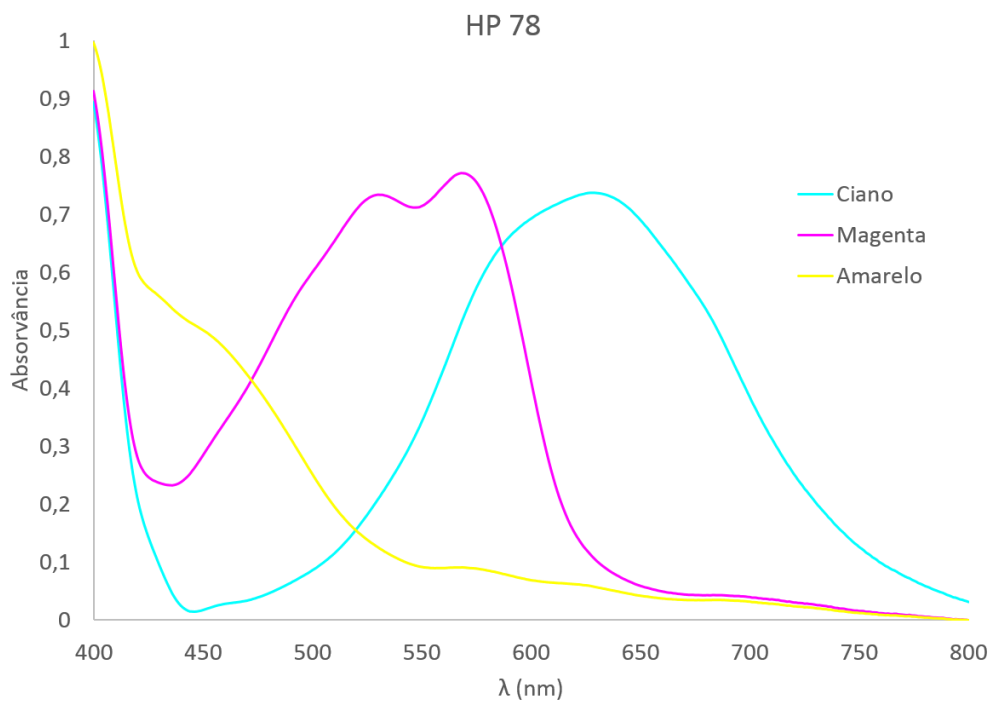
**Figura A 9** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 62.



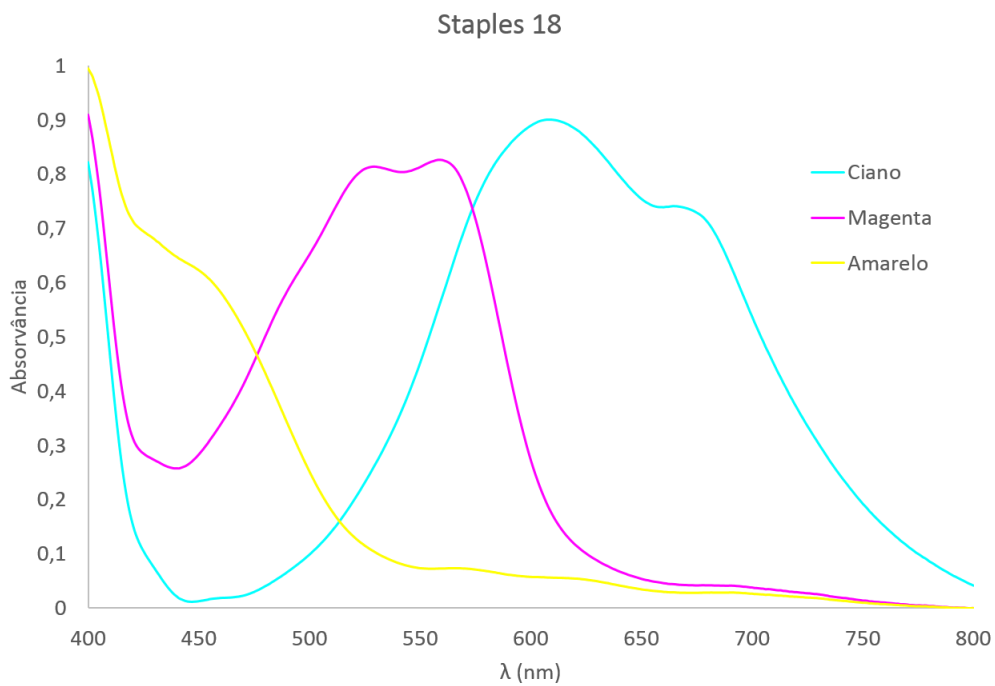
**Figura A 10** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 301.



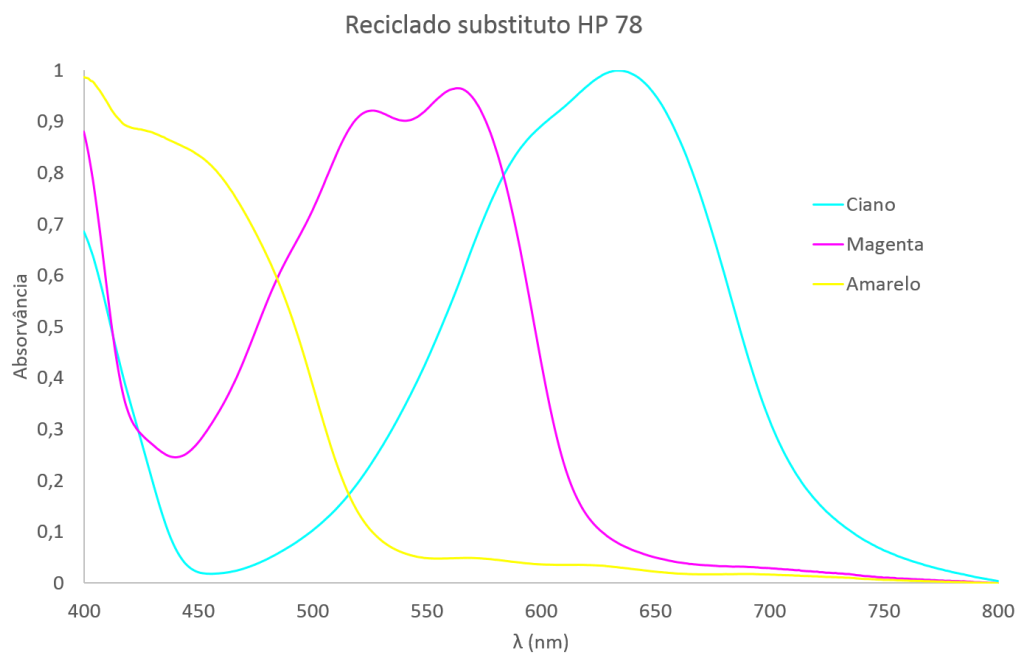
**Figura A 11** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 364.



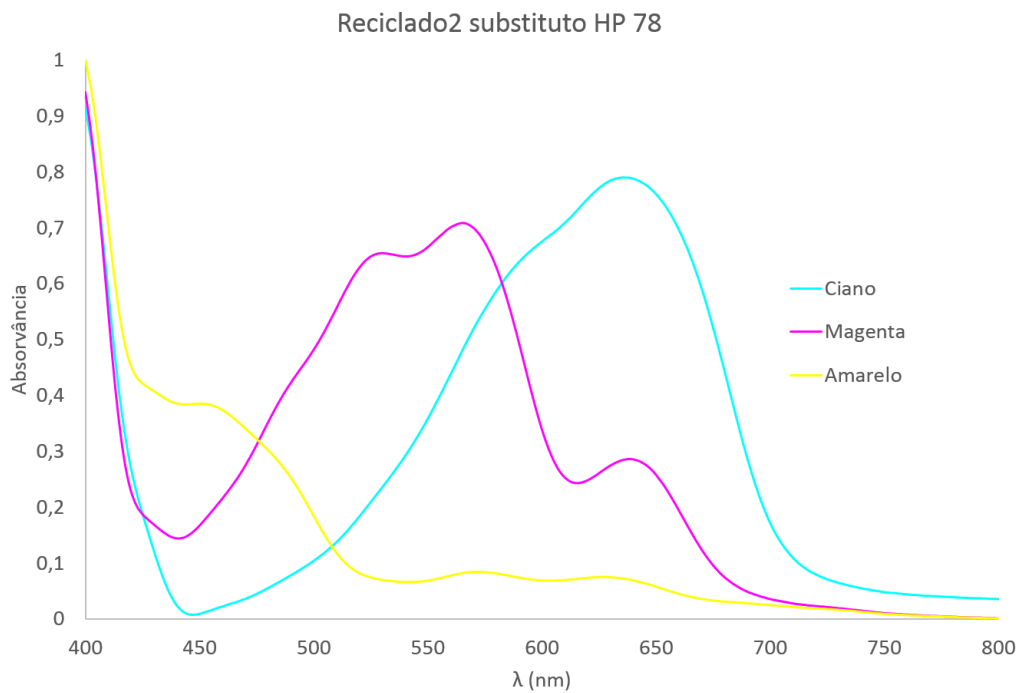
**Figura A 12** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro HP 78.



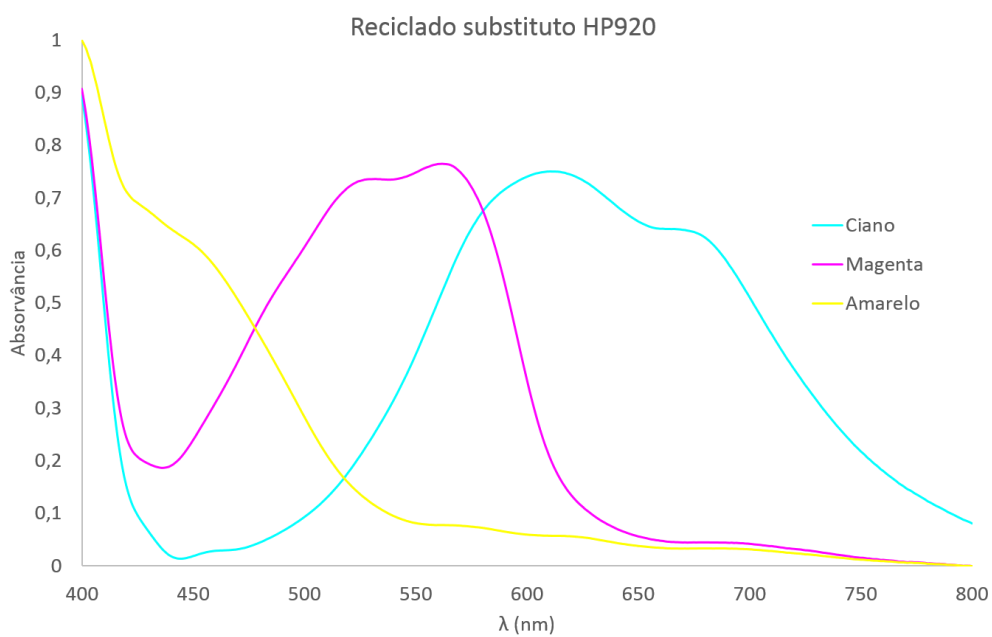
**Figura A 13** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Staples 18.



**Figura A 14** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado substituto de HP 78.



**Figura A 15** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado2 substituto HP 78.



**Figura A 16** - Espectro de absorção da tinta do tinteiro Reciclado substituto HP 920.

Papéis brancos de marcas e gramagens diferentes

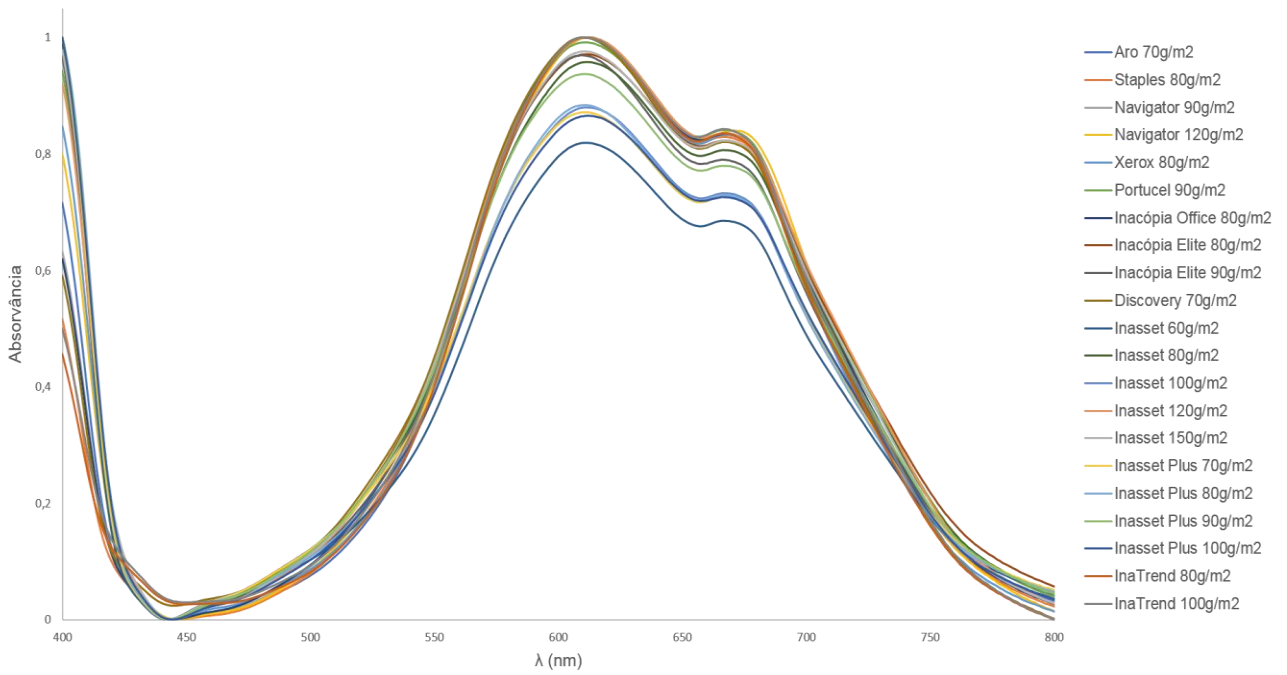


Figura A 17 - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes estudados.

Papéis brancos de marcas e gramagens diferentes

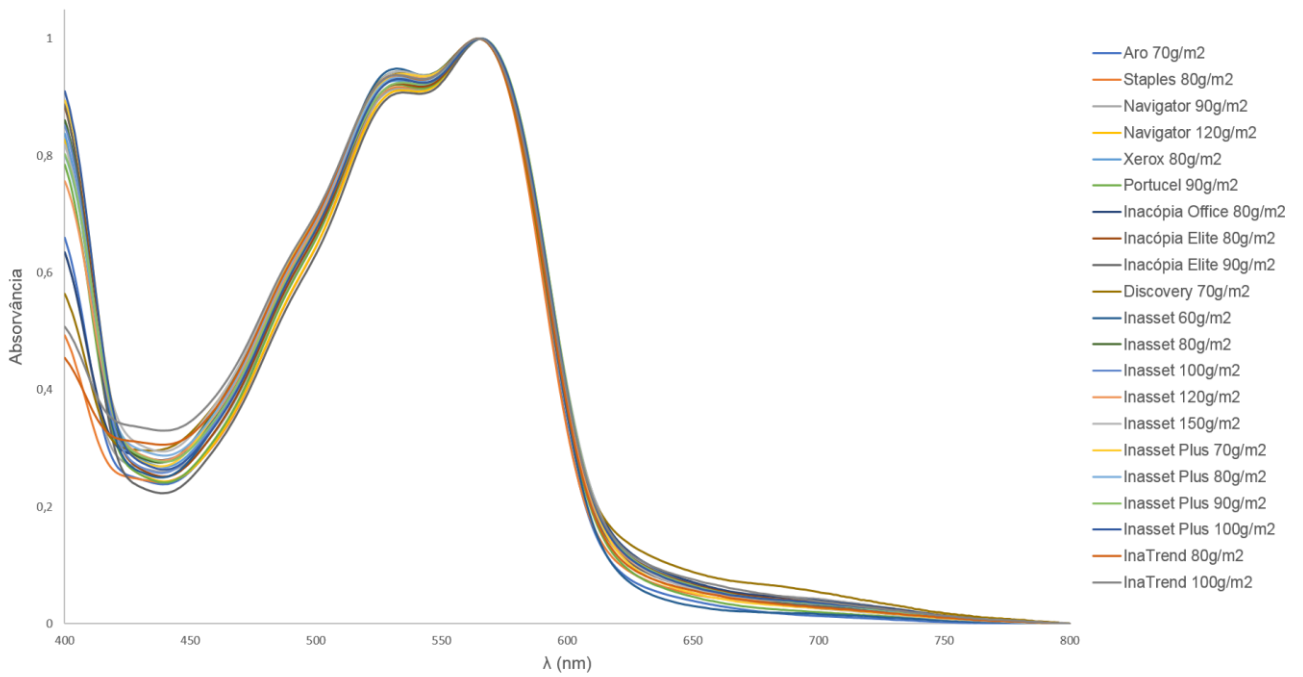
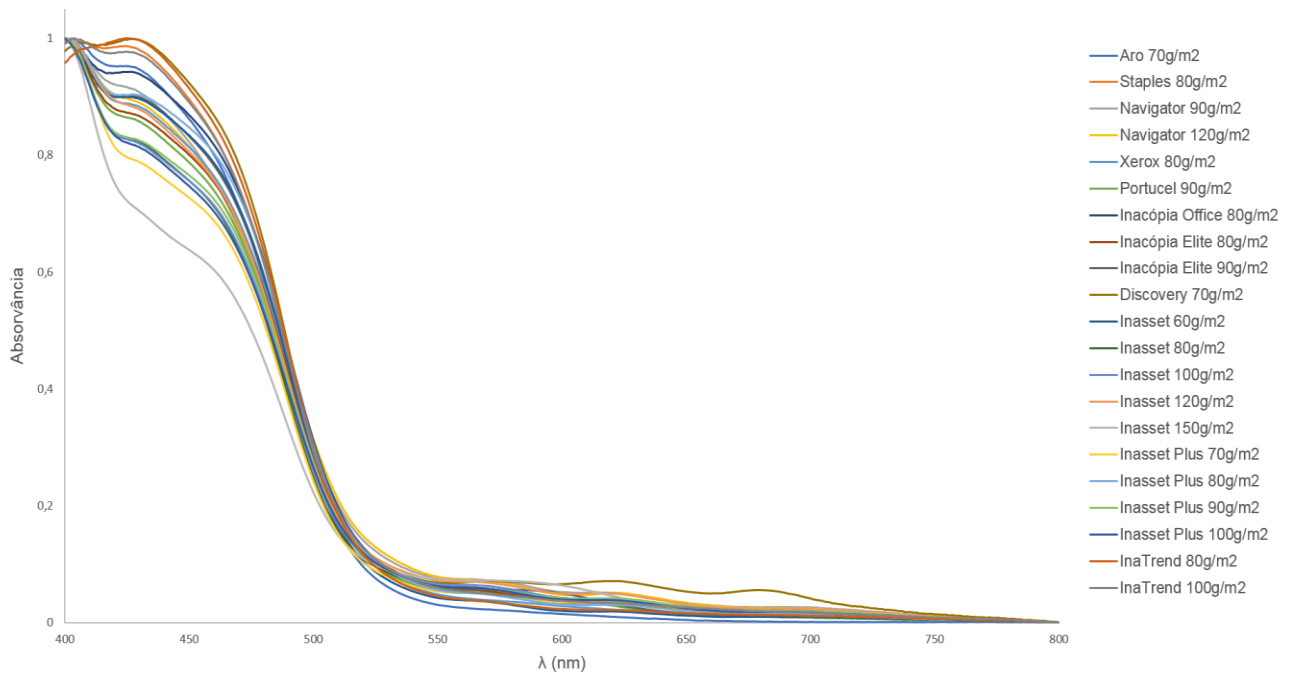


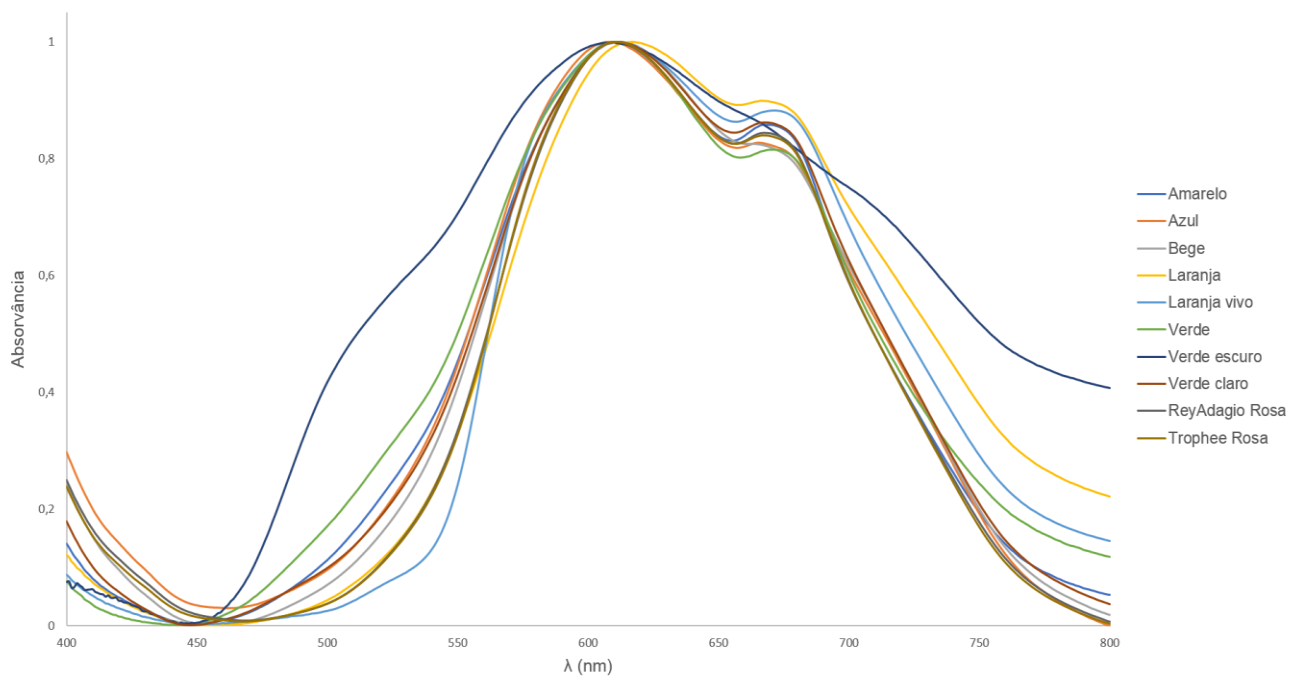
Figura A 18 - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes analisados.

Papéis brancos de marcas e gramagens diferentes

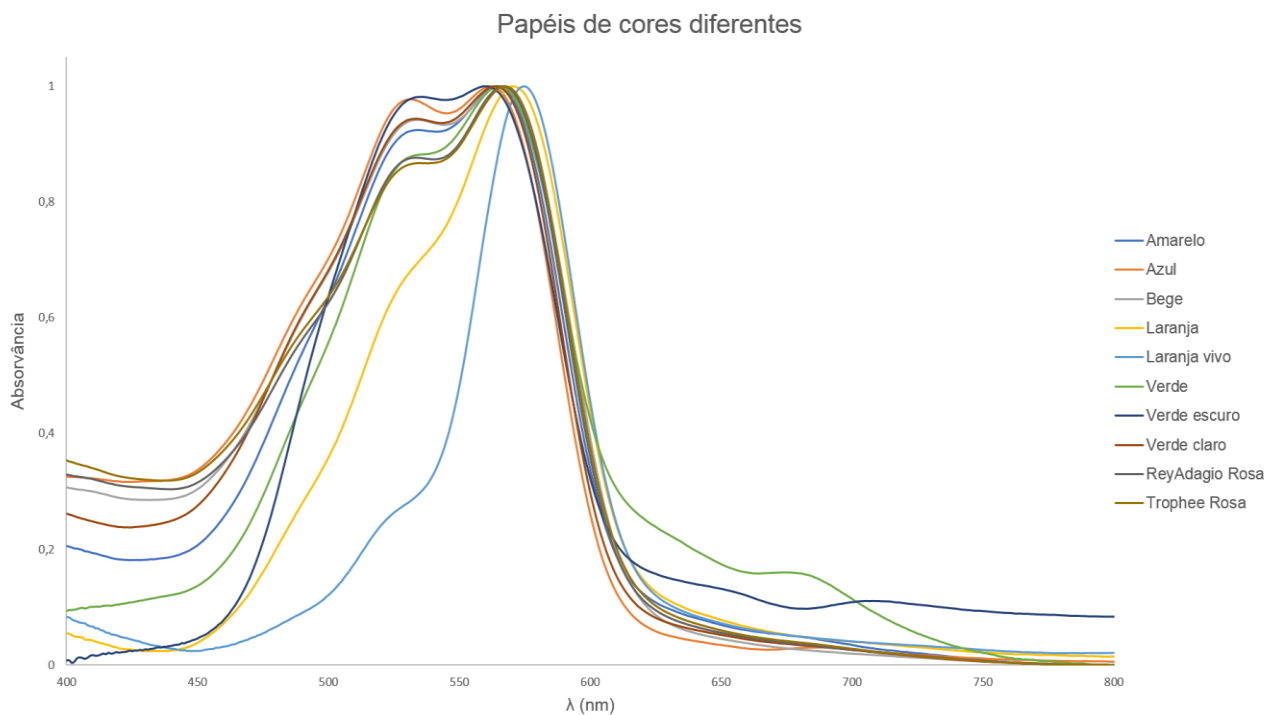


**Figura A 19** - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos diversos papéis brancos de marcas e gramagens diferentes estudados.

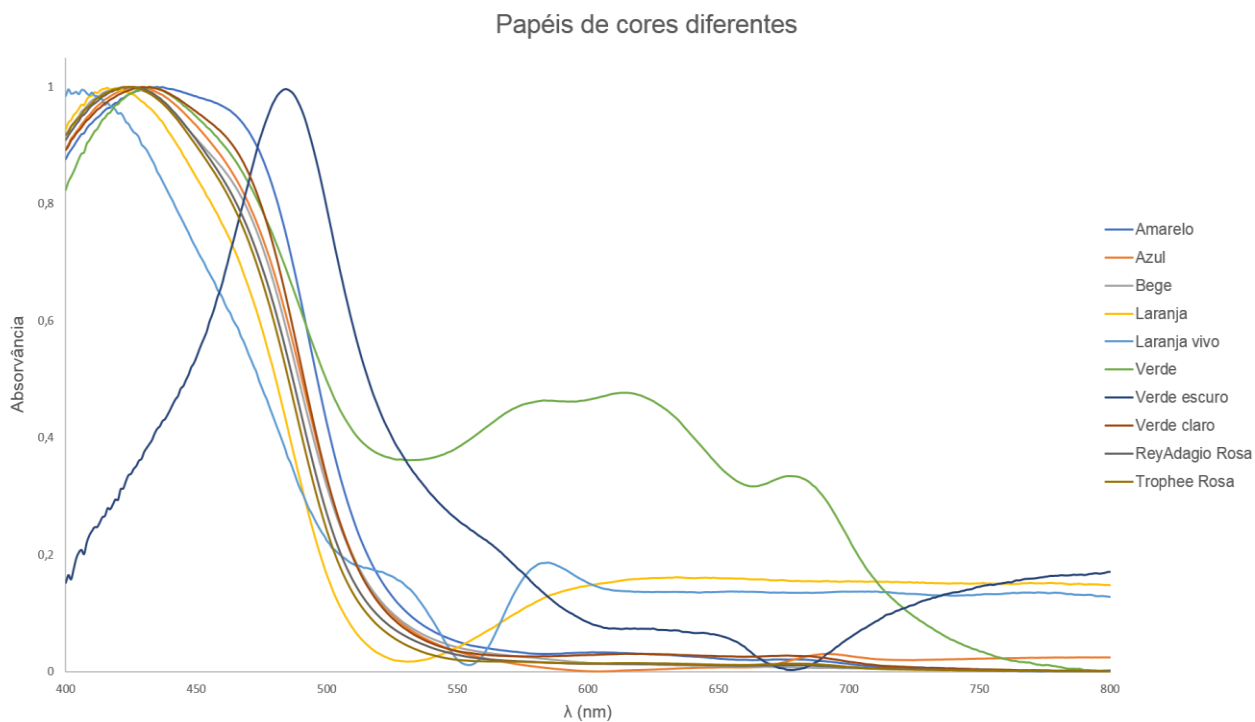
Papéis de cores diferentes



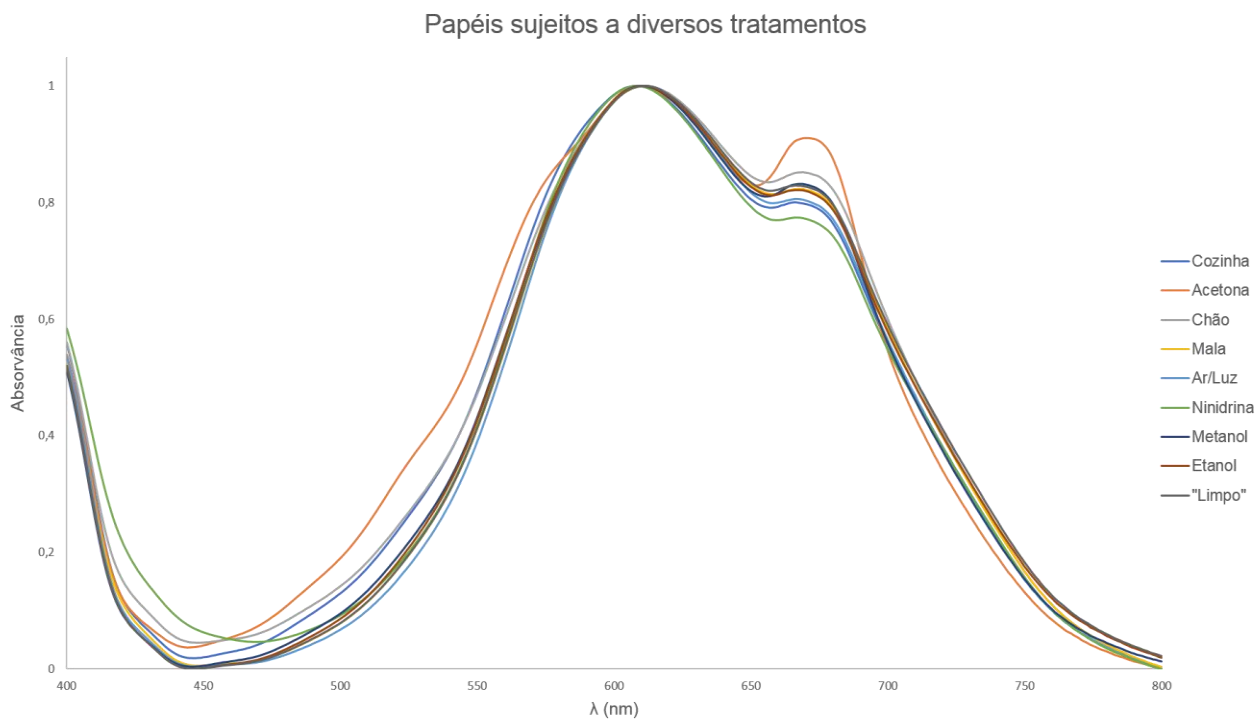
**Figura A 20** - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros.



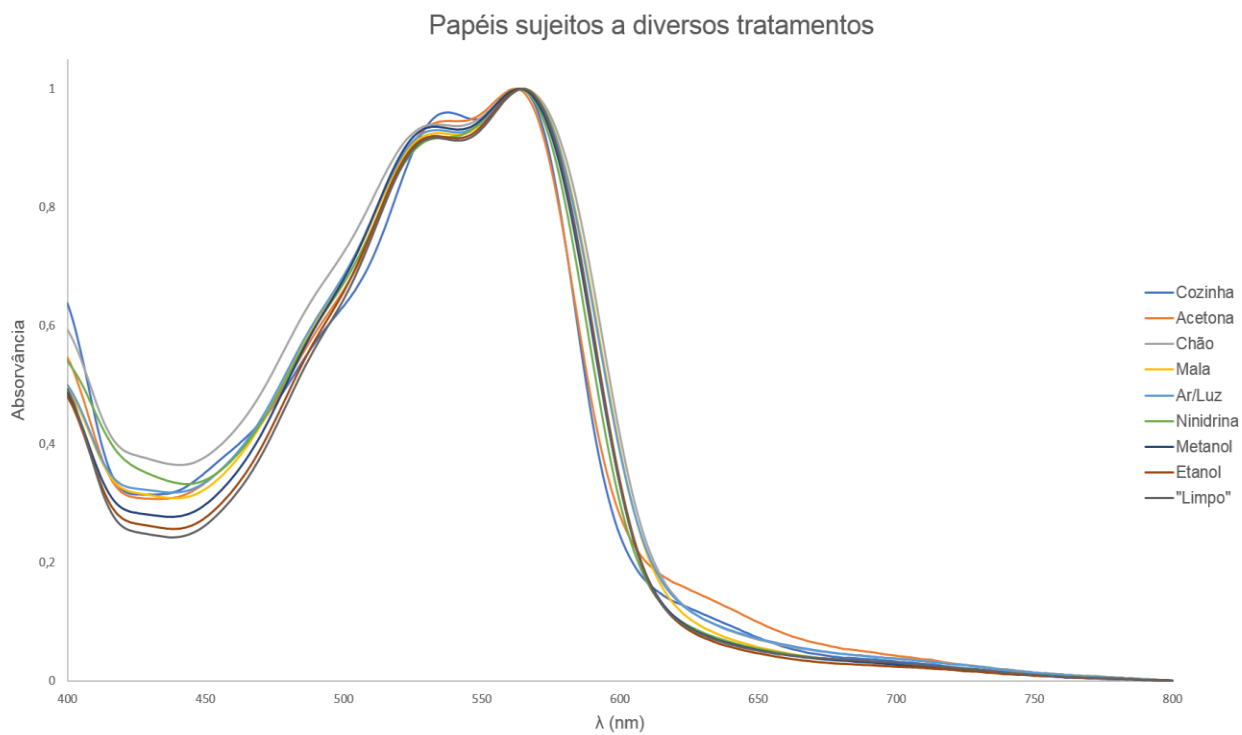
**Figura A 21** - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo, verde e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros.



**Figura A 22** - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos papéis de cores diferentes estudados. De notar que os espectros laranja, laranja vivo, verde e verde escuro são ligeiramente diferentes dos restantes espectros.



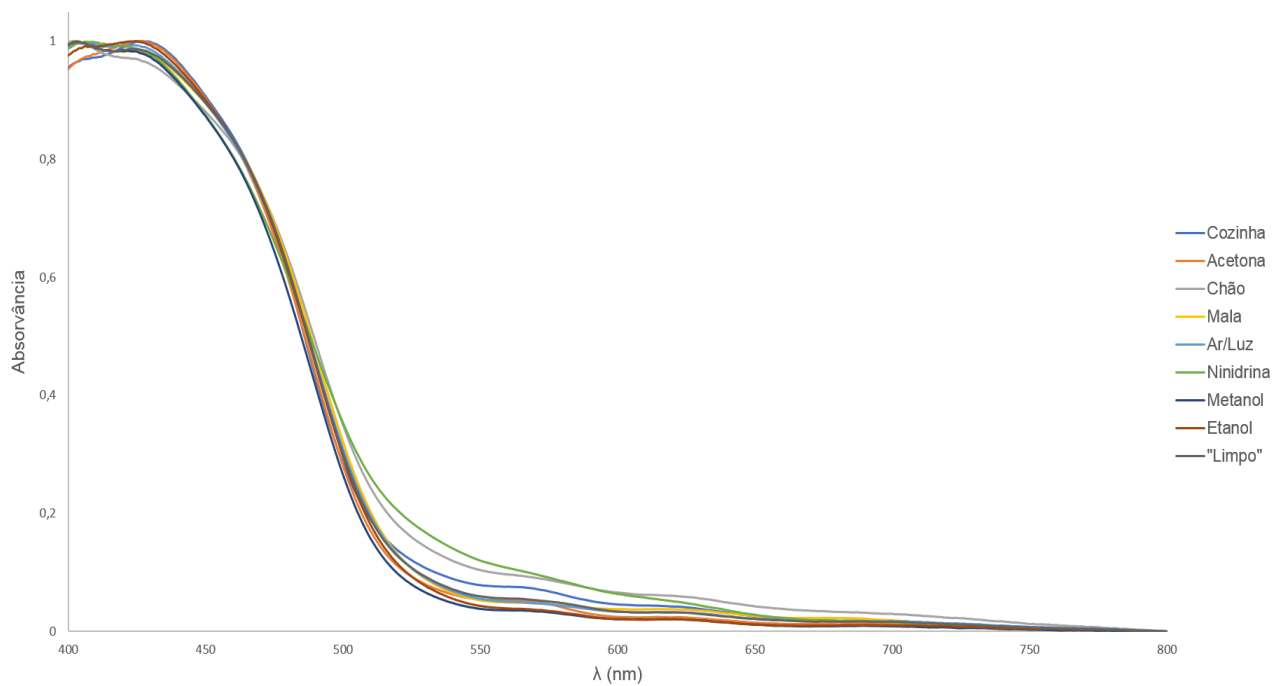
**Figura A 23** - Espectro de absorção da tinta de cor ciano presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos.



**Figura A 24** - Espectro de absorção da tinta de cor magenta presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos.



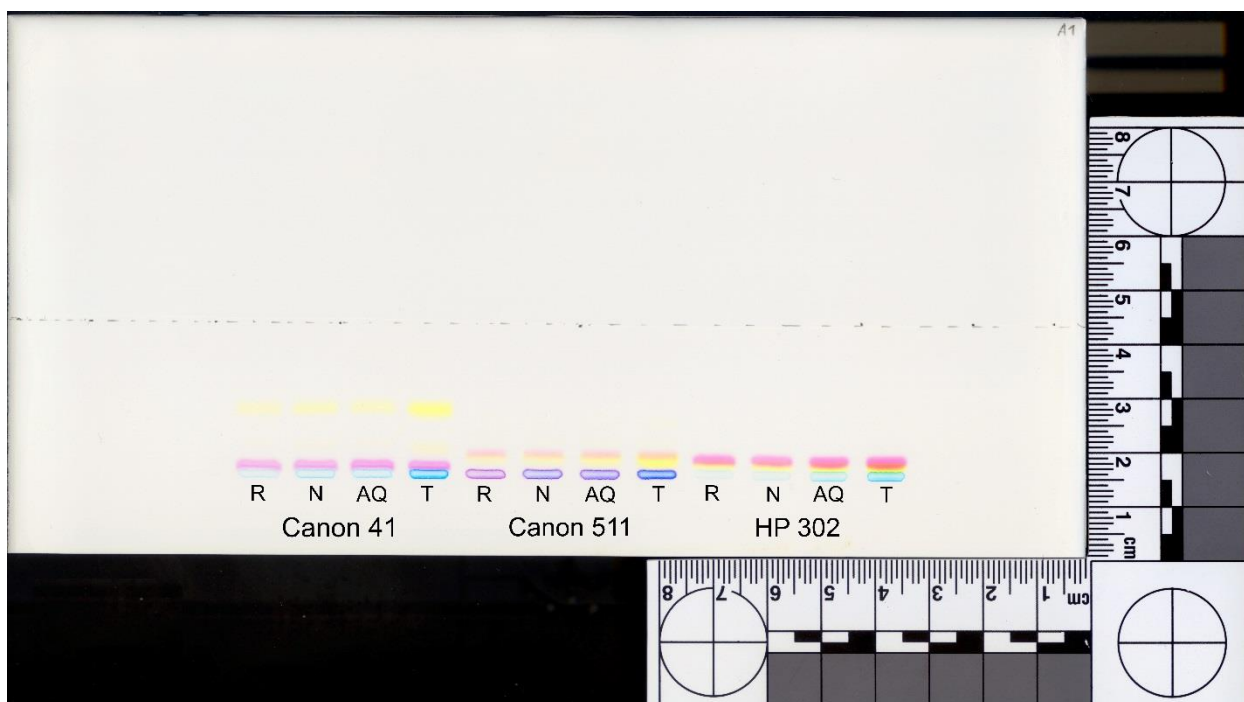
### Papéis sujeitos a diversos tratamentos



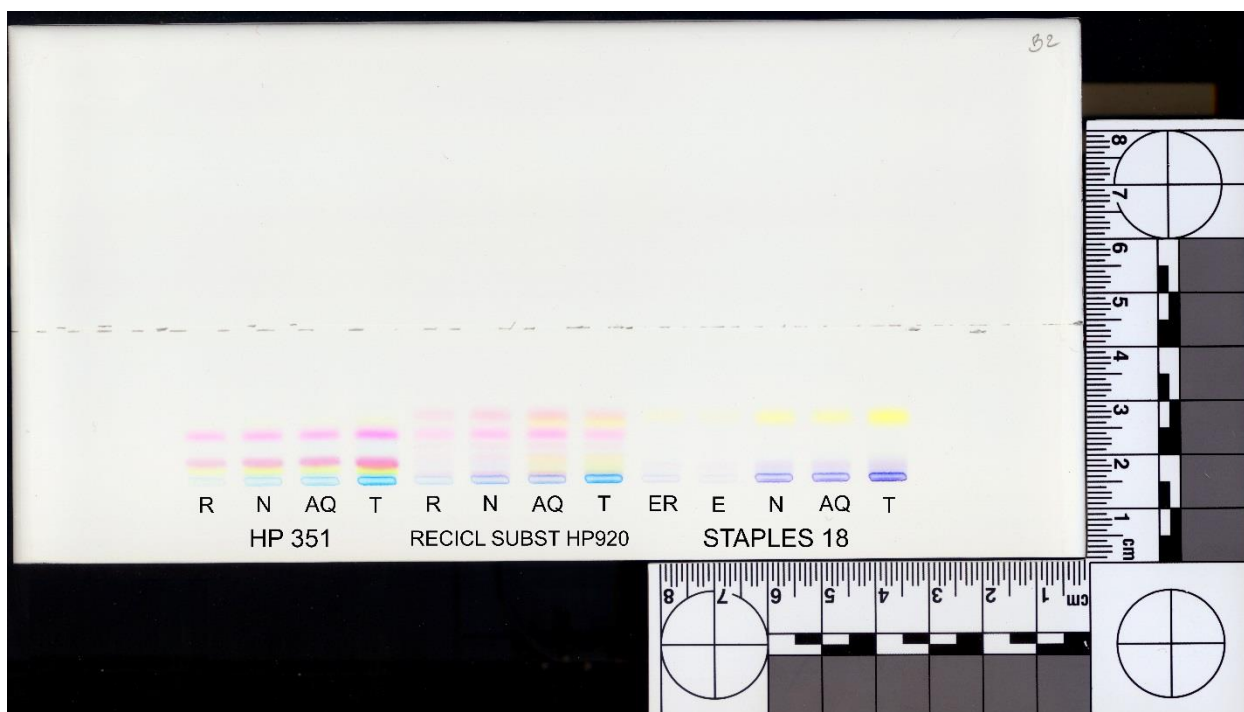
**Figura A 25** - Espectro de absorção da tinta de cor amarela presente nos papéis sujeitos a diversos tratamentos físicos e químicos.



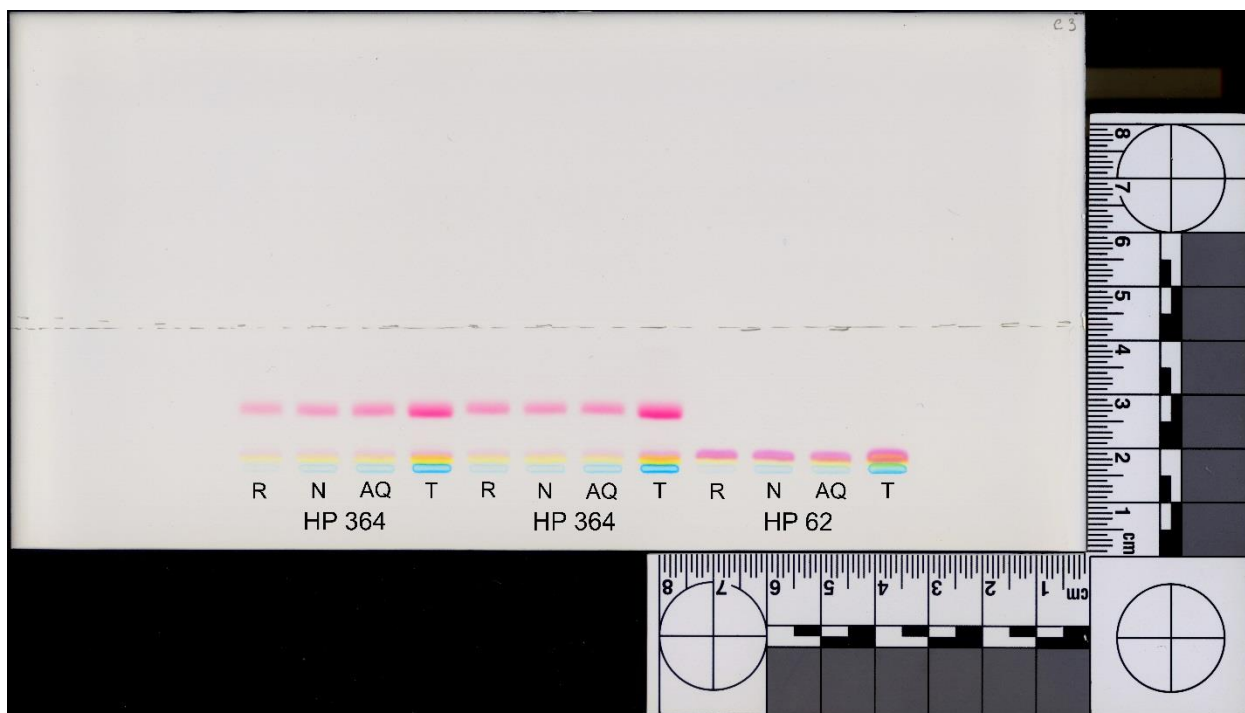
- Anexo B – Perfis cromatográficos das amostras de tinta de jato de tinta



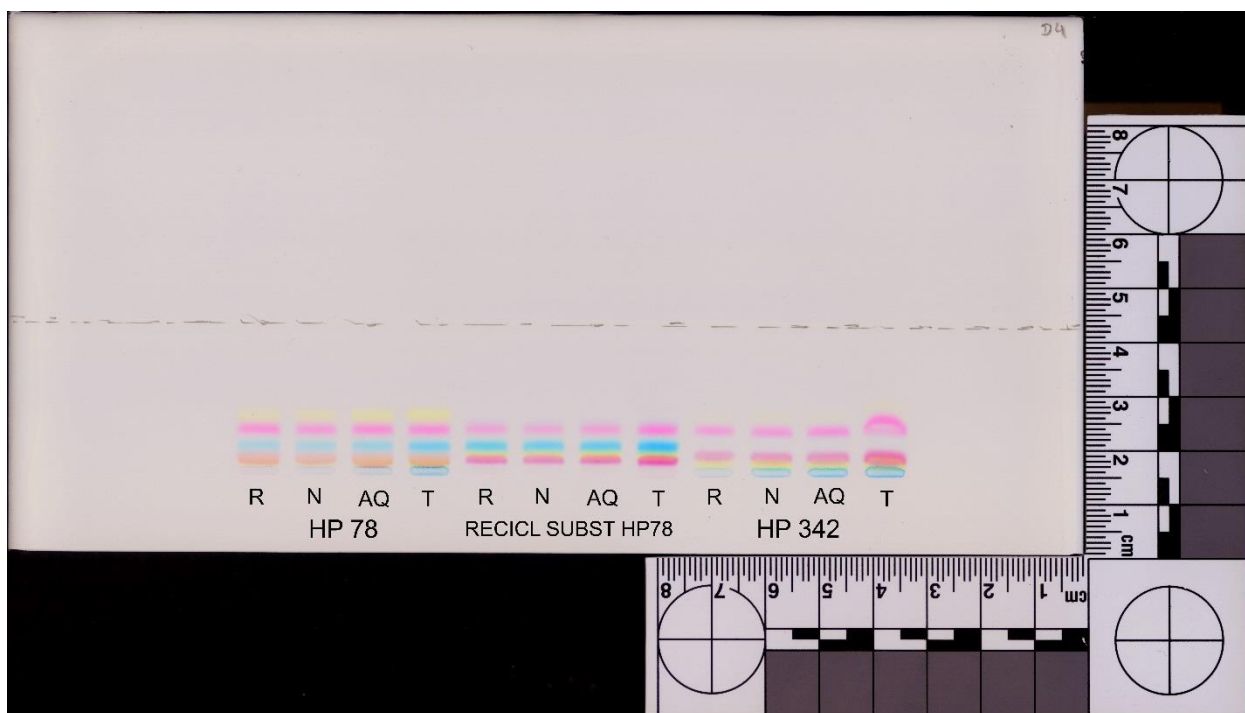
**Figura B 1** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros Canon 41, Canon 511 e HP 302. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro.



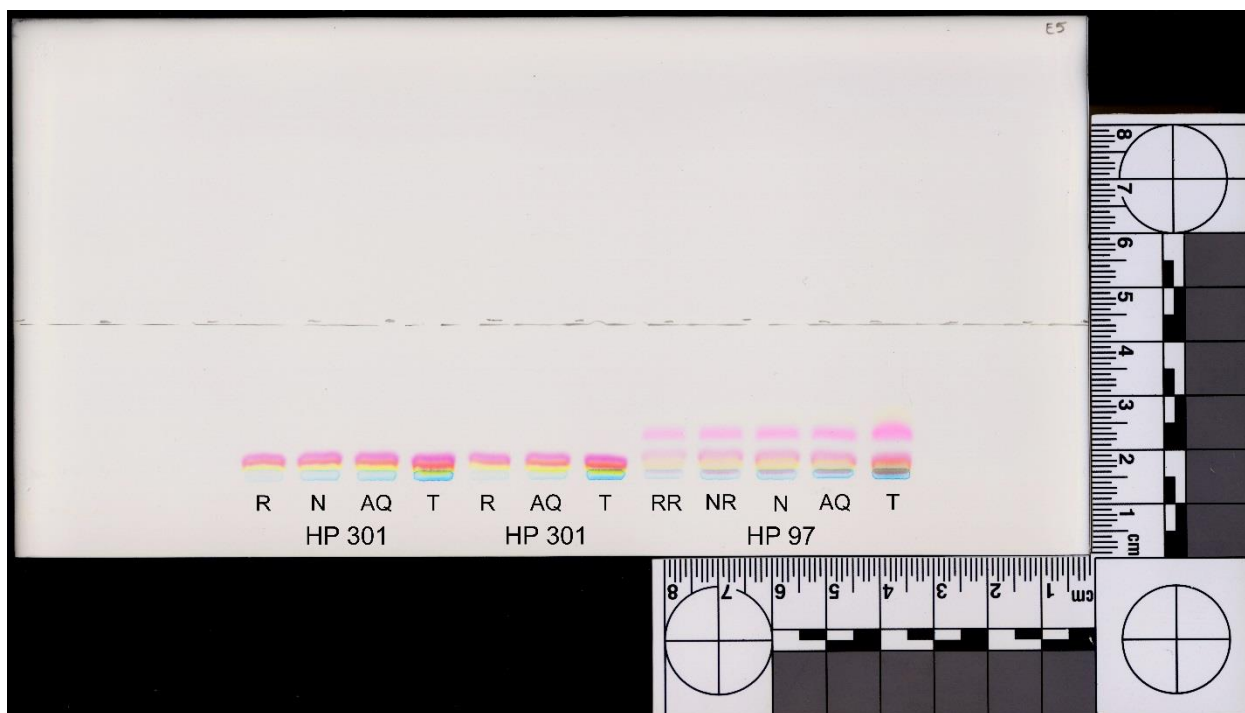
**Figura B 2** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 351, Reciclado substituto HP920 e Staples 18. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade; T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; ER: modo económico rápido; E: económico.



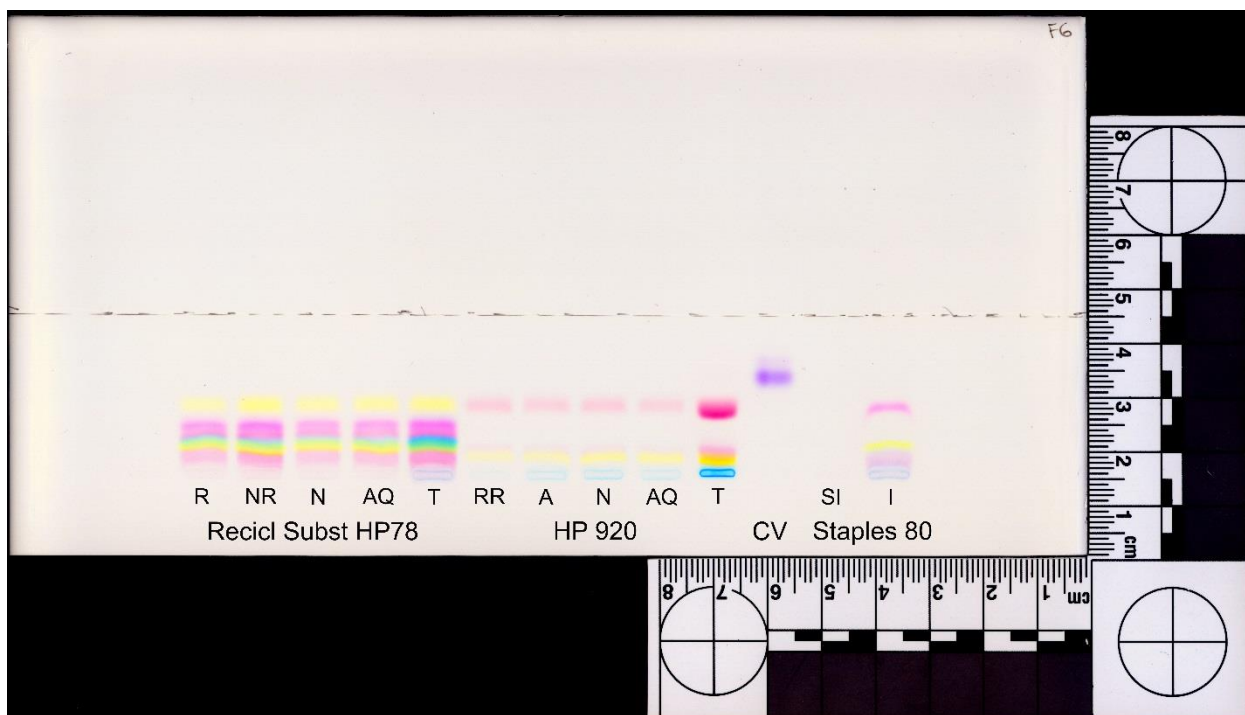
**Figura B 3** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 364 e HP 62. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro.



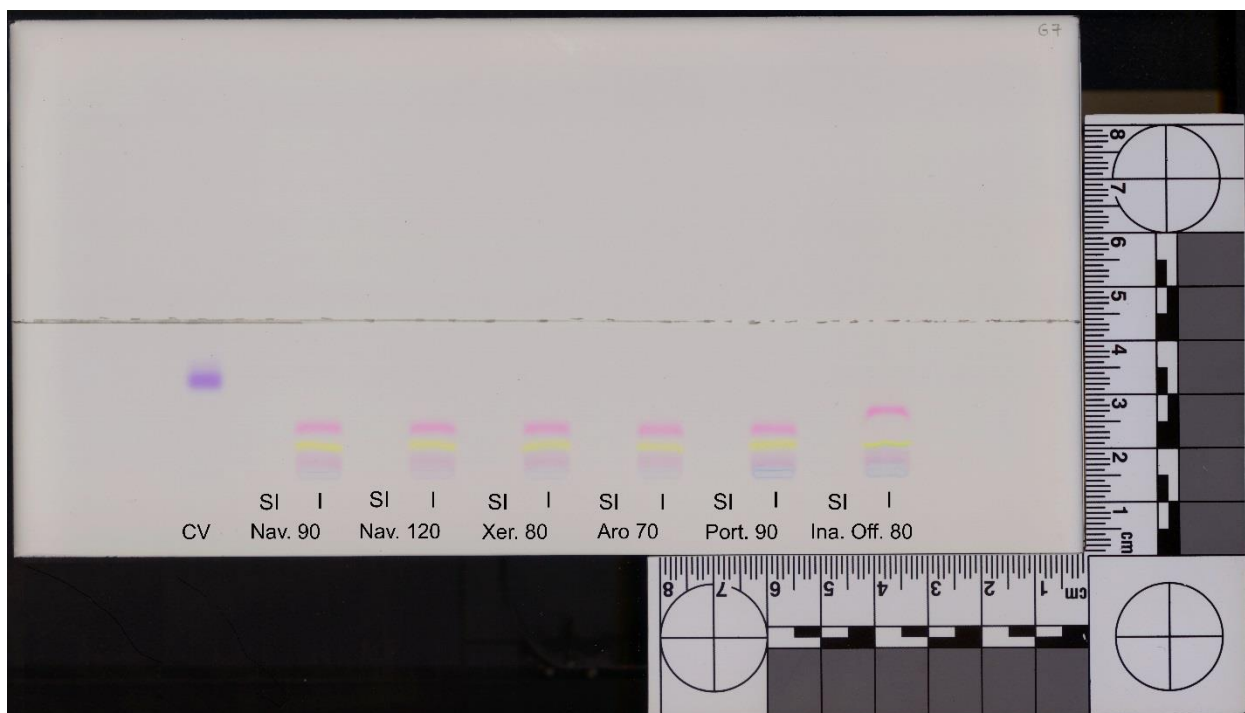
**Figura B 4** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 78, Reciclado2 substituto HP78 e HP 342. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro.



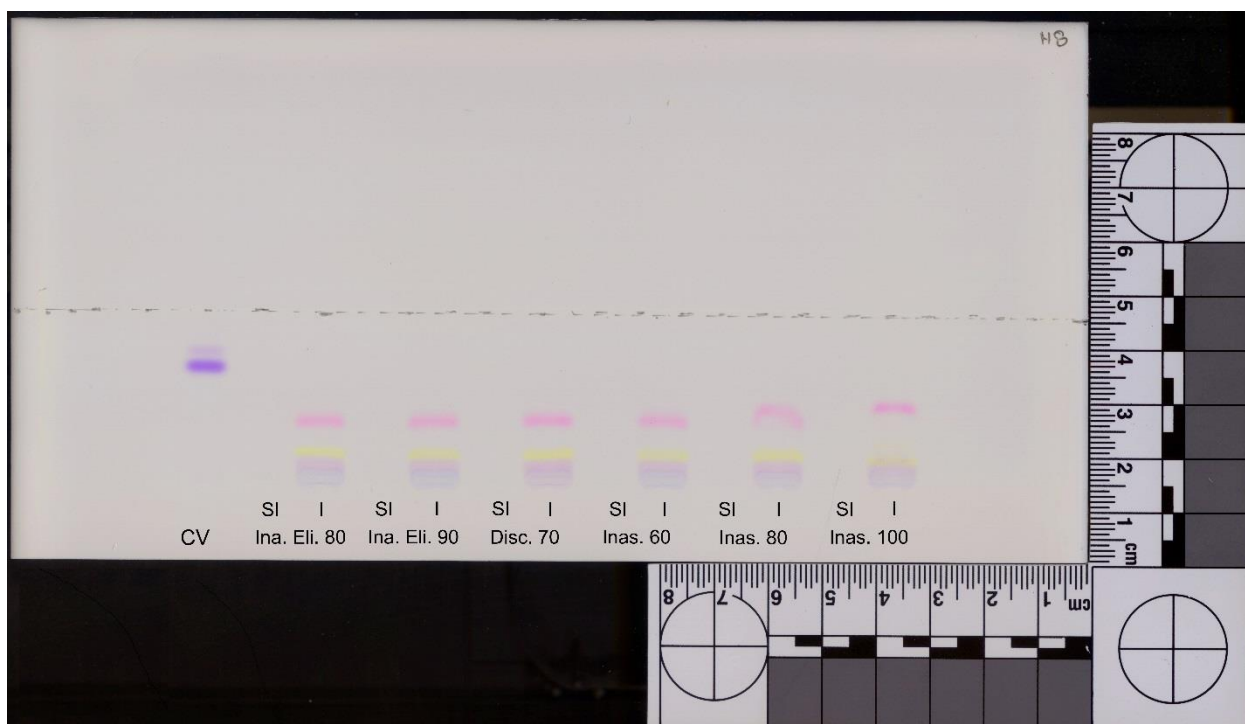
**Figura B 5** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros HP 301 e HP 97. R: modo rascunho; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; RR: modo rascunho rápido; NR: modo normal rápido.



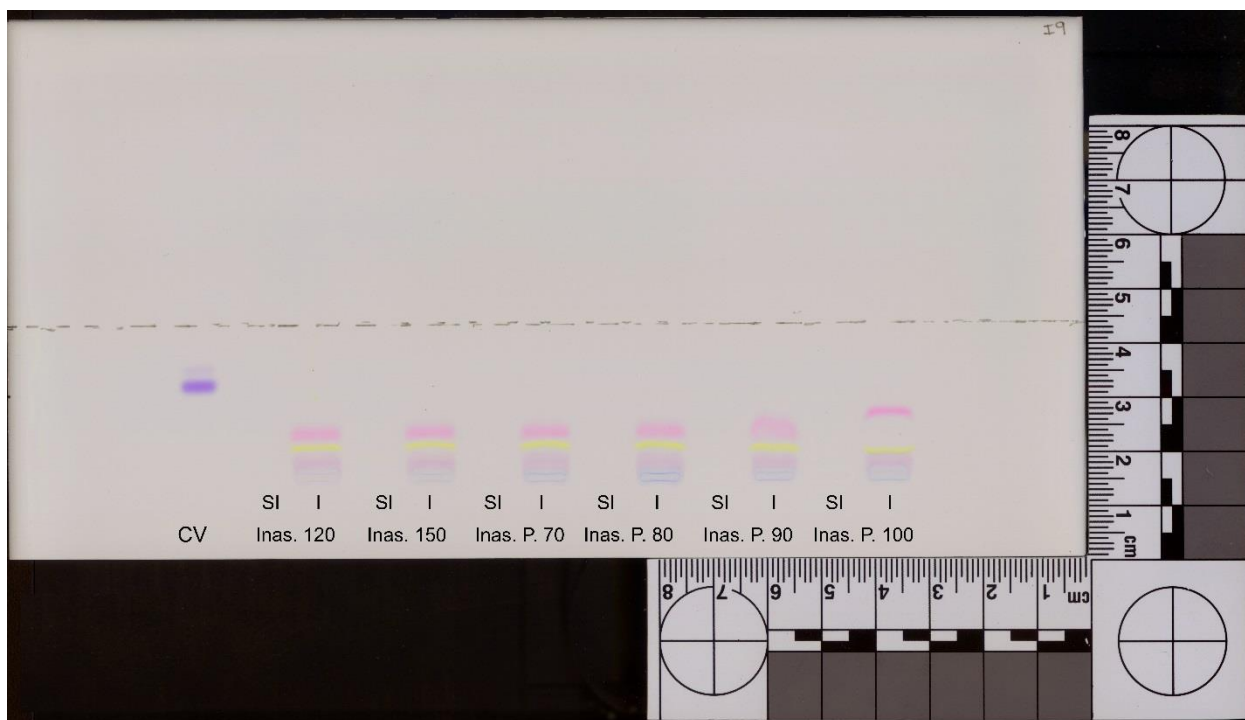
**Figura B 6** - Perfis cromatográficos da tinta dos tinteiros Reciclado substituto HP78, HP 920 e da tinta de impressão do papel da marca Staples 80 g/m<sup>2</sup>. R: modo rascunho; NR: modo normal rápido; N: modo normal; AQ: modo alta qualidade e T: modo onde a tinta foi recolhida diretamente do tinteiro; RR: modo rascunho rápido; A: automático; CV: corante cristal violeta; SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



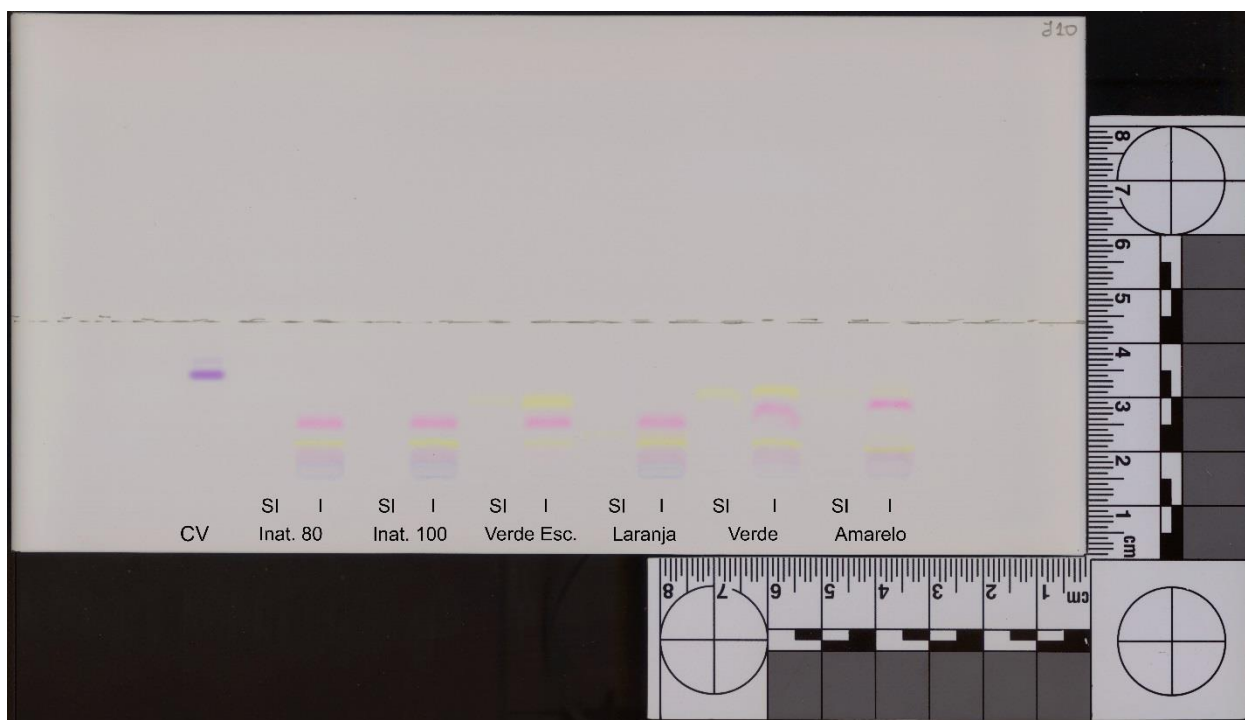
**Figura B 7** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Navigator 90g/m<sup>2</sup>, Navigator 120g/m<sup>2</sup>, Xerox 80g/m<sup>2</sup>, Aro 70g/m<sup>2</sup>, Portucel 90g/m<sup>2</sup> e Inacópia Office 80g/m<sup>2</sup>. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



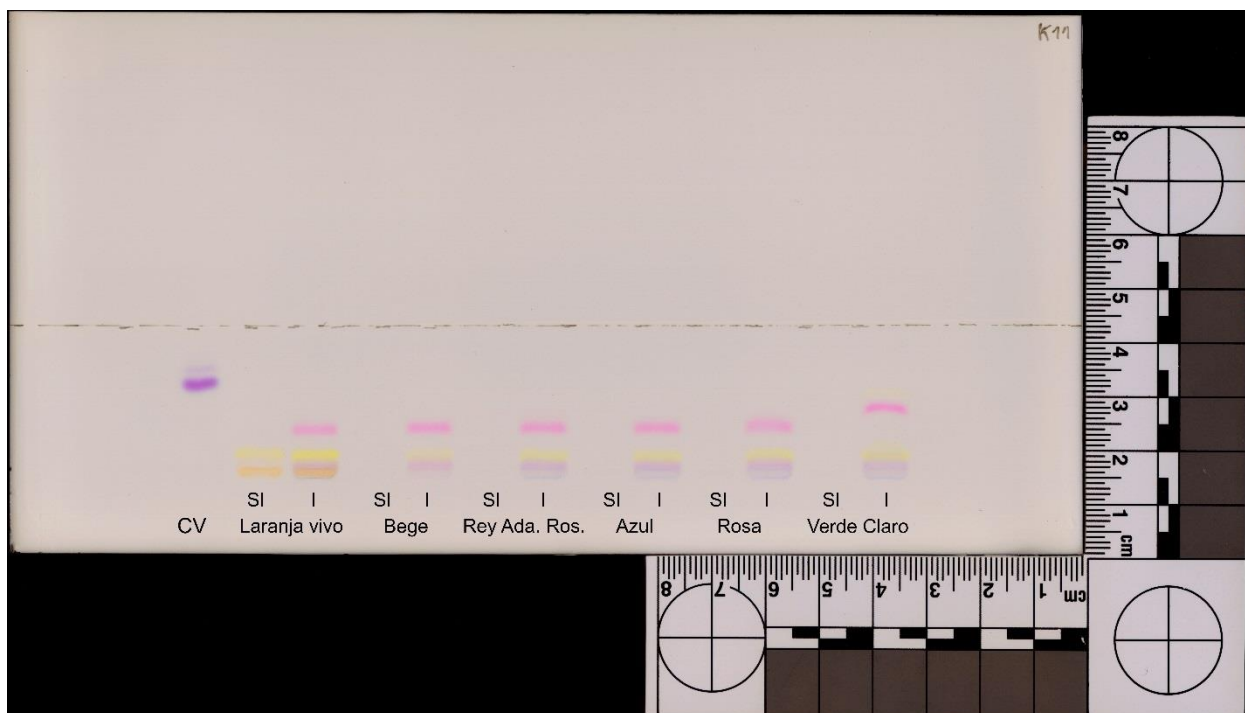
**Figura B 8** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inacópia Elite 80g/m<sup>2</sup>, Inacópia Elite 90g/m<sup>2</sup>, Discovery 70g/m<sup>2</sup>, Inasset 60g/m<sup>2</sup>, Inasset 80g/m<sup>2</sup>, Inasset 100g/m<sup>2</sup>. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



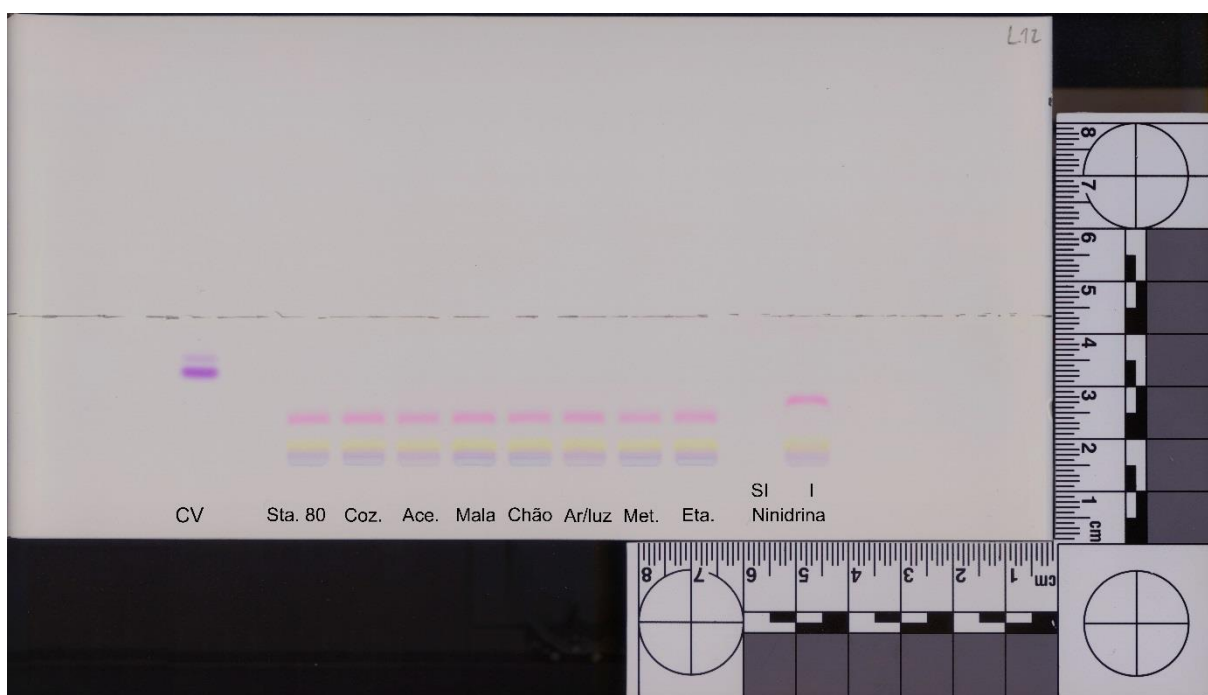
**Figura B 9** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inasset 120g/m<sup>2</sup>, Inasset 150g/m<sup>2</sup>, Inasset Plus 70g/m<sup>2</sup>, Inasset Plus 80g/m<sup>2</sup>, Inasset Plus 90g/m<sup>2</sup>, Inasset Plus 100g/m<sup>2</sup>. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



**Figura B 10** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel da marca Inatrend 80g/m<sup>2</sup>, Inatrend 100g/m<sup>2</sup>, do papel de cor verde escuro, laranja, verde e amarelo. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



**Figura B 11** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão do papel de cor laranja vivo, bege, rosa (da marca rey adagio), azul, rosa (trophee) e verde claro. CV: corante cristal violeta, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



**Figura B 12** - Perfil cromatográfico da tinta de impressão dos papéis submetidos a diferentes sujidades. CV: corante cristal violeta, Sta.80: papel da marca Staples 80g/m<sup>2</sup> comum a todas as outras amostras, Coz: cozinha, Ace: acetona, Met: metanol, Eta: etanol, SI: amostra de papel sem impressão; I: amostra de papel com impressão.



