



**Universidade de Brasília**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**TESE DE DOUTORADO**

*Análise e caracterização de tintas em documentos  
por Espectroscopia e Quimiometria aplicada a Química  
Forense*

*Verônica Alves Gonçalves da Silva*

***Orientador***

*Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga*

***Co-Orientador***

*PCF Dr. Márcio Talhavini*

Brasília, DF.

2014



**Universidade de Brasília**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**TESE DE DOUTORADO**

*Verônica Alves Gonçalves da Silva*

*Análise e caracterização de tintas em documentos  
por Espectroscopia e Quimiometria aplicada a Química  
Forense*

Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de Brasília como parte do requisito  
exigido para a obtenção do Título de Doutor em  
Química.

***Orientador***

*Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga*

***Co-Orientador***

*PCF Dr. Márcio Talhavini*

Brasília, DF.

2014

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Verônica Alves Gonçalves da Silva**, matrícula nº **10/0071686**, intitulada *“Análise e Caracterização de Tintas em Documentos por Espectroscopia e Quimiometria Aplicado a Química Forense”*, apresentada no (a) Auditório Verde do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 24 de novembro de 2014.

**Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga**  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

**Profª Drª Simone Monteiro e Silva**  
Membro Titular (IQ/UnB)

**Profª Drª Maria Fernanda Pimentel Avelar**  
Membro Titular (DEQ/UFPE)

**Prof. Dr. Fabrício Machado Silva**  
Membro Titular (IQ/UnB)

**Profª Drª Ingrid Tavora Weber**  
Membro Titular (IQ/UnB)

Em 24 de novembro de 2014.

## Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo amor e incentivo. A minha sobrinha Monik, por me inspirar a ser uma pessoa melhor sempre. Ao meu noivo Eduardo, pelo carinho e apoio em todos os momentos.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por mais esta oportunidade, a Nossa Senhora por passar na frente e abrir todos os meus caminhos, a todos os Anjos e Santos por me acompanharem e cuidarem de mim ao longo desta jornada.

Agradeço também...

Aos meus pais que sempre primaram pela Educação e Cultura. Obrigada por sempre me oferecerem uma boa educação e estarem ao meu lado me apoiando com muito amor, carinho e incentivo.

Ao meu noivo, Eduardo, pela enorme paciência, dedicação e generoso amor, e que tão carinhosamente soube entender minha ausência nos infinitos dias de análise de dados.

Ao CNPq pela concessão da bolsa para realização deste trabalho.

À UnB e à DPF por fornecerem toda a estrutura física e tecnológica para realização deste trabalho

Ao meu orientador Professor Doutor Jez Willian Batista Braga pelos ensinamentos, atenção, paciência e também pela excelente orientação ao longo deste trabalho.

Ao meu co-orientador PCF Doutor Márcio Talhavini pela amizade, disponibilidade e colaboração neste trabalho.

As amigas construídas e fortalecidas, principalmente nos momentos difíceis, ao longo deste doutorado. Em especial, agradeço as queridas Lilian e Lorrana. Com vocês eu aprendi que: “Amigo é aquele que chega quando todo mundo já se foi...” Um agradecimento especial também ao amigo e advogado Dr. Arthur Emílio França, que sempre me conduziu a enxergar o lado positivo de tudo: “no final, tudo vai dar certo!”.

Aos PCFs Bruno, Cláudio, Zaneti, Américo, Marcos, Maurício e Lúcio pela atenção e incentivo.

À equipe SEAGRO, colegas tão queridos, que indiretamente também contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço especialmente: Dilmar, Valdir, Telmo, Jucy, Sâmara, Jesiene e Robson.

A todas as pessoas que não foram citadas, mas que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.*

*(Arthur Schopenhauer)*

## Resumo

### **ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS EM DOCUMENTOS POR ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA APLICADA A QUÍMICA FORENSE**

A investigação pericial de documentos sob suspeita de fraudes é uma importante área na ciência forense. Na maioria dos casos uma simples inspeção visual desses documentos não consegue revelar todas as informações necessárias para a elucidação de um caso. Por isso é necessário a proposição de métodos alternativos, rápidos, eficientes e não destrutivos de análise de amostras para solucionar os inquéritos e preservar os documentos até o final dos processos. A utilização de métodos espectroscópicos aliados a técnicas quimiométricas vem se destacando como alternativa viável nestes casos. Esse trabalho objetivou investigar as potencialidades e limitações do uso da parte espectroscópica do VSC® 6000, para o desenvolvimento de um método não destrutivo de análise de tintas de canetas, avaliando diferentes tipos, marcas, modelos e cores usando espectroscopia no visível aliado a métodos quimiométricos, como o Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA) e a Resolução de Curvas Multivariadas por Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS). Noventa e cinco canetas, 25 marcas de canetas de cor azul, 55 marcas de canetas de cor preta e 10 marcas de cor vermelha, foram adquiridas no comércio local do Distrito Federal. Para a análise das tintas, amostras padrão foram produzidas em folha de papel branco, do tipo A4, gramatura de 75g/m<sup>2</sup>, onde foram realizados traços que simulam a escrita cursiva com as diferentes canetas, a partir destes foram adquiridos espectros ao longo de cada traço em diferentes posições não repetidas. Para cada caneta foram adquiridos 60 espectros. Usando ambos os métodos quimiométricos citados acima, três tipos de modelos quimiométricos foram construídos, um para a discriminação das tintas por tipos, outro por marcas e o terceiro por modelos. Em todos os casos, foram obtidos modelos com baixos erros de previsão e, na maioria dos casos, não foram observados erros de classificação entre as classes. Testes para verificar a robustez dos modelos quimiométricos também foram realizados: o primeiro para verificar a influência de diferentes tipos de papéis como suporte para a elaboração dos padrões, um segundo para verificar a variabilidade entre diferentes lotes de uma mesma caneta, e um terceiro para verificar a influência do tempo de envelhecimento da tinta sobre papel. De um modo geral, utilizando os métodos desenvolvidos foi possível diferenciar trechos de tintas por tipos, marcas e modelos. Os modelos quimiométricos se mostraram robustos às influências testadas, demonstrando a eficiência destes. Duas aplicações foram realizadas: teste cego e caso real. Na primeira aplicação os modelos demonstraram que são livres de tendências do analista. Já no caso real, dois casos analisados utilizando os métodos propostos apresentaram resultados concordantes com aqueles encontrados pelos peritos responsáveis, utilizando métodos convencionais, demonstrando que os métodos propostos podem ser utilizados em situações reais.

Palavras-chaves: tintas, documentos, falsificação, quimiometria, espectroscopia.

## Abstract

The forensic investigation of documents under suspicion of fraud is an important area in forensic science. In most cases a simple visual inspection of such documents could not reveal all the necessary information to elucidate a case. So, the proposition of alternative, fast, efficient and non-destructive analysis methods of samples to resolve investigations and preserve the documents until the end of the process are necessary. The use of spectroscopic methods coupled with chemometric techniques has emerged as a viable alternative in these cases. This study aimed to investigate the potential and limitations of using the spectroscopic part of VSC® 6000, to develop a non-destructive method for analyzing ink pens, systematically evaluating different types, brands, models and colors using visible spectroscopy combined with chemometric methods such as Partial Least Squares Method to discriminant analysis (PLS-DA) and Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS). Ninety-five pens, 25 brands of blue pens, 55 brands of black pens and 10 red brands, were bought locally acquired on the District Federal commerce. For the inks analysis, standard samples were produced in sheets of white paper A4 type, weight 75 g/m<sup>2</sup>, where traces simulating cursive hand writing with the different pens were made. From these, spectra were acquired throughout each trace in different positions. For each pen 60 spectra were acquired. Using the chemometric methods mentioned above, three types of chemometric models were built, one for discrimination by types of paints, other by brands and the third by models. In all cases, the models were obtained with low prediction errors and, in most cases, no misclassifications between classes were observed. Tests to check the robustness of the chemometric models were also conducted: the first to investigate the influence of different types of paper as support in the elaboration of the standards, a second to check the variability between different batches of the same pen, and a third to verify the influence of aging time of ink on paper. Generally, using the proposed methods was possible to distinguish inks by types, brands and models. The chemometric models are robust to the influences tested, demonstrating their efficiency. Also Two applications tests were performed: a blind study and a real case study. In the first application models results showed that models are free from tendencies from the analyst. In the real case study, two cases were analyzed using the proposed methods and showed concordant results with those found by the experts in charge, using conventional methods. These studies demonstrate that the proposed methods can be used in real situations.

Keywords: ink, document, counterfeit, chemometrics, spectroscopy.



# Índice

<b>Resumo.....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>xix</b>
<b>1 INTRODUÇÃO &amp; OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introdução.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>5</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Tintas de Escrever.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Colorantes.....	8
2.1.2 Veículo.....	9
2.1.3 Aditivos.....	9
<b>2.2 Tipos de Tintas de Escrita Manual.....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Canetas Tipo Esferográficas.....	11
2.2.2 Canetas Tipo Gel.....	12
2.2.3 Canetas Tipo Rollerball.....	13
2.2.4 Canetas tipo Hidrográfica.....	13
2.2.5 Canetas Tipo Apagável.....	13
2.2.6 Canetas Tipo Tinteiro.....	14
<b>2.3 Exames de Tintas em Documentos.....</b>	<b>14</b>
2.3.1 Métodos Analíticos para a Análise de Tintas.....	16
2.3.2 Análise de Tintas Associada à Espectroscopia.....	19
2.3.3 Análise de Tintas Associada à Espectrometria de Massas.....	23

2.3.4 Análise de Tintas Associada à Quimiometria.....	27
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Quimiometria.....</b>	<b>31</b>
3.1.1 Organização dos Dados.....	32
3.1.2 Pré-processamento dos Dados.....	32
3.1.3 Modelos de Classificação.....	36
<b>3.2 Análise de Componentes Principais (PCA).....</b>	<b>37</b>
<b>3.3 Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA).....</b>	<b>38</b>
3.3.1 Regressão por PLS.....	39
3.3.2 Determinação do Número de Variáveis Latentes.....	40
3.3.3 Erros Médios de Previsão de Calibração e Previsão.....	41
3.3.4 Identificação e Eliminação de Amostras Anômalas.....	42
3.3.5 Análise Discriminante com PLS-DA.....	44
3.3.6 Erros Sistemáticos e Identificação de Amostras Anômalas em PLS-DA.....	45
3.3.7 Limites de Discriminação e Curvas de Probabilidade.....	47
<b>3.4 Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS) .....</b>	<b>49</b>
<b>4 ANÁLISE DISCRIMINANTE DE TINTAS DE CANETA DE DIFERENTES CORES UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL &amp; PLS-DA.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1 Introdução.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Materiais e Método.....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Materiais .....	54
4.2.2 Elaboração dos Padrões das Tintas.....	56
4.2.3 Equipamento: VSC 6000®.....	57
4.2.4 Aquisição de Espectros no VSC 6000®.....	58
<b>4.3 Análise de Dados.....</b>	<b>59</b>
4.3.1 Modelagem e Discriminação por PLS-DA.....	60

4.3.2 Construção e Validação dos Modelos PLS-DA para Discriminação das Tintas por Tipos e Marcas.....	60
4.3.3 Modelos PLS-DA para Discriminação das Tintas entre Modelos de uma Mesma Marca.....	62
4.3.4 Análise das Tintas por Espectrometria de Massas.....	62
4.3.5 Rotina para Detecção e Exclusão de Outliers.....	63
4.3.6 Efeito da Variação dos Lotes das Canetas sobre os Modelos PLS-DA.....	63
4.3.7 Efeito do Tipo de Papel sobre os Modelos PLS-DA Desenvolvidos.....	63
4.3.8 Efeito do Envelhecimento da Tinta sobre os Modelos PLS-DA.....	64
4.3.9 Aplicação: Teste Cego.....	66
4.3.10 Aplicação: Caso Real.....	67
<b>4.4 Resultados e Discussão para os Testes com Tintas de Canetas de Cor Azul.....</b>	<b>69</b>
4.4.1 Espectros de Reflectância.....	69
4.4.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA.....	74
4.4.2.1 Discriminação das Tintas das Canetas por Tipos.....	74
4.4.2.2 Discriminação das Tintas das Canetas por Marcas.....	76
4.4.2.3 Efeito da Variação dos Lotes das Canetas sobre os Modelos PLS-DA Desenvolvidos.....	85
4.4.2.4 Efeito do Tipo de Papel sobre os Modelos PLS-DA Desenvolvidos.....	86
4.4.2.5 Efeito do Tempo de Envelhecimento da Tinta sobre os Modelos PLS-DA.....	88
4.4.2.5.1 Discriminação das Tintas Envelhecidas Naturalmente por Tipos.....	90
4.4.2.5.2 Discriminação das Tintas Envelhecidas Naturalmente por Marcas.....	92
4.4.3 Aplicação: Teste Cego.....	99
4.4.4 Aplicação: Caso Real.....	102
<b>4.5 Resultados e Discussão para as Tintas de Canetas de Cor Preta.....</b>	<b>105</b>
4.5.1 Espectros de Reflectância.....	105
4.5.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA.....	107
4.5.2.1 Discriminação das Tintas das Canetas por Tipos.....	107

4.5.2.2 Discriminação das Tintas das Canetas por Marcas.....	109
4.5.2.3 Discriminação das Tintas das Canetas entre Modelos Diferentes de uma mesma Marca.....	115
4.5.3 Aplicação: Teste Cego.....	118
4.5.4 Aplicação: Caso Real.....	120
<b>4.6 Resultados e Discussão para os Testes com Tintas de Canetas de Cor Vermelha.</b>	<b>123</b>
4.6.1 Espectros de Reflectância.....	123
4.6.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA.....	124
<b>4.7 Conclusões do capítulo.....</b>	<b>127</b>
<b>5 DIFERENCIAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS USANDO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL &amp; MCR-ALS.....</b>	<b>128</b>
<b>5.1 Introdução.....</b>	<b>129</b>
<b>5.2 Materiais e Método.....</b>	<b>130</b>
5.2.1 Materiais.....	130
5.2.2 Aquisição dos Espectros.....	130
<b>5.3 Análise de Dados.....</b>	<b>131</b>
5.3.1 Modelagem por MCR-ALS.....	133
5.3.1.1 Análise das Tintas por Tipos.....	133
5.3.1.2 Análise das Tintas por Marcas.....	134
5.3.1.3 Análise das Tintas por Modelos.....	134
5.3.1.4 Influência do Tempo de Envelhecimento da Tinta sobre Papel.....	135
5.3.2 Aplicação: Teste Cego.....	135
5.3.3 Aplicação: Caso Real.....	135
<b>5.4 Resultados e Discussão.....</b>	<b>136</b>
5.4.1 Resultado e Discussão para as Tintas de Canetas de Cor Azul.....	136

5.4.2 Análise das Tintas por Tipos.....	137
5.4.3 Análise das Tintas por Marcas.....	140
5.4.4 Influência da Variabilidade entre Diferentes Lotes de Canetas.....	144
5.4.5 Influência do Tempo de Envelhecimento da Tinta sobre Papel.....	147
5.4.6 Aplicação: Teste Cego.....	153
5.4.7 Aplicação: Caso Real.....	155
<b>5.5 Resultados e Discussão para as Tintas de Canetas de Cor Preta.....</b>	<b>159</b>
5.5.1 Análise das Tintas por Tipos.....	159
5.5.2 Análise das Tintas por Marcas.....	162
5.5.3 Análise das Tintas por Modelos.....	166
5.5.4 Aplicação: Caso Real.....	168
<b>5.6 Conclusões do capítulo.....</b>	<b>172</b>
<b>6 CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>173</b>
<b>7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>175</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>177</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>189</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ALS**- Mínimos Quadrados Alternantes (do inglês, *Alternating Least Squares*)
- ASTM** – American Society for Testing and Materials
- CG-MS** - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (do inglês, *Gas Chromatography Mass Spectrometry*)
- DART-MS** - Espectrometria de Massas por Análise Direta em Tempo Real (do inglês, *Direct Analysis in real Time Mass Spectrometry*)
- DESI-MS** – Espectrometria de Massas por Ionização por Dessorção de Spray de Elétrons (do inglês, *Desorption-electrospray ionization Mass Spectrometry*)
- DPF** – Departamento de Polícia Federal
- DP** – Poder Discriminante (do inglês, *Discrimination Power*)
- EASI-MS** – (do inglês, *Easy Ambient Sonic-spray Ionization*)
- ESI-MS** - Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (do inglês, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*)
- FLE** – Exame com Filtros de Luz (do inglês, *Filtered Light Examination*)
- GA** – Algoritmo Genético (do inglês, *Genetic Algorithm*).
- HCA** – Análise de Agrupamentos Hierárquicos (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)
- HSI** – Imagem Hiperspectral (do inglês, *Hyperspectral Imaging*)
- HPLC** – Cromatografia Líquida de Alta Performance (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)
- HPTLC** – Cromatografia em Camada Fina de Alta Performance (do inglês, *High Performance Thin Chromatography Layer*)
- INC** – Instituto Nacional de Criminalística
- IR** – Espectroscopia no infravermelho (do inglês, *Infrared Spectroscopy*)
- KNN** – K-ésimo vizinho mais próximo (do inglês, *K-Nearest Neighbor*)
- LDI-MS** – Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção a Laser (do inglês, *Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry*)
- LDA** – Análise Discriminante Linear (do inglês, *Linear Discriminant Analysis*)
- MALDI-MS** – Espectrometria de Massas por Ionização/dessorção por laser, assistido por uma matriz (do inglês, *Matrix-Assisted Laser Desorption/ionization Mass Spectrometry*)
- MCR**- Resolução Multivariada de Curvas (do inglês, *Multivariate Curve Resolution*)
- MSC** – Correção do Espalhamento Multiplicativo (do inglês, *Multiple Scattering Correction*)
- MSP** – (do inglês, *Reflectance Visible Microspectrophotometry*)

**NIRS**- Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared Spectroscopy*).

**OSC**- Correção de Sinal Ortogonal (do inglês, *Orthogonal Signal Correction*)

**PCA** – Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Analysis*)

**PC** – Componentes Principais (do inglês, *Principal Components*)

**PLS** - Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*)

**PLS-DA** – Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (do inglês, *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*)

**RMSEC** – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração (do inglês, *Root Mean Square Error of Calibration*)

**RMSECV** - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*)

**RMSEP** - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*)

**SEPDOC** – Serviço de Perícias Documentoscópicas

**SERS** – Espectroscopia Raman Intensificada pela Superfície (do inglês, *Surface Enhanced Raman Scattering*)

**SIMCA** – Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe (do inglês, *Soft Independent Modeling of Class Analogy*)

**SPA** – Algoritmo de Projeções Sucessivas (do inglês, *Successive Projections Algorithm*)

**SW** – *Stepwise*

**TLC** – Cromatografia em Camada Fina (do inglês, *Thin Layer Chromatography*)

**ToF-SIMS** – Espectrometria de Massas por Emissão de íons secundários (do inglês, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*)

**UV** – Ultra Violeta

**Vis** – Visível

**VL** – Variável Latente

**VSC** - Comparador Espectral de Vídeo (do inglês, *Video Spectral Comparison*)

**XRF** – Fluorescência de Raio-X (do inglês, *X-ray Fluorescence*)

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Relação dos principais trabalhos publicados sobre análise de tintas na Ciência Forense usando Espectroscopia.....	19
<b>Tabela 2.2</b> Relação dos principais trabalhos publicados sobre análise de tintas na Ciência Forense usando Espectrometria de Massas.....	23
<b>Tabela 4.1.</b> Relação das marcas de canetas de cor azul.....	54
<b>Tabela 4.2.</b> Relação das marcas de canetas de cor preta.....	55
<b>Tabela 4.3.</b> Relação das marcas de canetas de cor vermelha.....	55
<b>Tabela 4.4.</b> Relação das canetas da mesma marca e modelos diferentes testados..	62
<b>Tabela 4.5.</b> Relação das marcas dos papéis testados.....	64
<b>Tabela 4.6</b> Intervalo de tempo testado no experimento de envelhecimento artificial da caneta esferográfica b-1.....	66
<b>Tabela 4.7.</b> Condições de análise otimizadas para aquisição de espectros de reflectância.....	70
<b>Tabela 4.8</b> Valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP para os testes com diferentes pré-processamentos.....	74
<b>Tabela 4.9.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor azul por tipos.....	76
<b>Tabela 4.10.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – esferográficas.....	77
<b>Tabela 4.11.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por de cor azul marcas – não-esferográficas.....	79
<b>Tabela 4.12.</b> Média e desvio padrão da média (entre parêntesis) do valor estimados das classes para cada lote das três canetas de cor azul estudadas.....	85
<b>Tabela 4.13.</b> Média e desvio padrão médio (entre parêntesis) dos valores estimados para as classes das marcas de cor azul avaliadas com os diferentes tipos de papéis.....	87
<b>Tabela 4.14.</b> Resultados da identificação das escolhas dos voluntários no teste cego.....	102



<b>Tabela 4.15.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor preta por tipos.....	108
<b>Tabela 4.16.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor preta por marcas – esferográficas.....	110
<b>Tabela 4.17.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor preta por marcas – não-esferográficas.....	111
<b>Tabela 4.18.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor preta por marcas e modelos.....	116
<b>Tabela 4.19.</b> Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas de cor vermelha por marcas – não-esferográficas.....	125
<b>Tabela 5.1</b> Relação de marcas de canetas utilizadas nos testes com MCR-ALS...	131
<b>Tabela 5.2</b> Combinações testadas para a avaliação da compatibilidade das tintas quanto ao tipo.....	134
<b>Tabela 5.3</b> Combinações testadas para a avaliação da compatibilidade das tintas quanto a marca.....	134
<b>Tabelas 5.4</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para as diferentes canetas testadas, todas de cor azul.....	139
<b>Tabelas 5.5</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as marcas de canetas testadas, todas de cor azul.....	144
<b>Tabela 5.6</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para o teste entre diferentes lotes de um mesmo tipo e marca de caneta, todas de cor azul.....	145
<b>Tabela 5.7</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para o teste da influência do tempo de envelhecimento das tintas.....	152
<b>Tabela 5.8</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para a comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as escolhas dos voluntários de teste cego, com relação do tipo e marca de caneta..	153
<b>Tabela 5.9</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para a comparação as médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os lançamentos do caso A.....	156

<b>Tabela 5.10</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para a comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as diferentes marcas de canetas testadas, todas de cor preta.....	162
<b>Tabela 5.11</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para a comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os diferentes modelos da marca bb-2, todas de cor preta.....	166
<b>Tabela 5.12</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para a comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os lançamentos do Caso B.....	168
<b>Tabela 5.13</b> Resultados dos testes de significância pelo teste <i>t-Student</i> para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os lançamentos do Caso B.....	171

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Diagrama de classificação das tintas segundo Capello, Tratado de Criminalística.....	7
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura de alguns corantes comumente utilizados em tintas de canetas.....	8
<b>Figura 2.3.</b> Imagens dos diferentes tipos de canetas. Ampliação de 30 vezes, obtidas no equipamento Comparador Espectral de Vídeo (VSC®).....	10
<b>Figura 2.4.</b> (a) Imagem focalizando a esfera na ponta de uma caneta esferográfica. Imagem adquirida usando o VSC 6000, ampliação de 16 vezes. (b) Imagem de quatro canetas tipo esferográfica com diferentes tamanhos de pontas: 1-ponta 0,8 mm; 2-ponta 1,0 mm; 3-ponta 1,2 mm; 4-ponta 1,6 mm.....	11
<b>Figura 2.5.</b> Imagem de um lançamento com caneta esferográfica demonstrando exemplos de imperfeições no entintamento. Adaptado de [50].....	12
<b>Figura 2.6.</b> Imagens de trechos de documentos adquiridas usando o VSC® 5000. (a) Documento sob suspeita utilizando somente a função aumento. (b) Utilização de filtros revelando fluorescência da tinta. (c) Utilização de filtros revelando a adição de um texto ao documento. (d) Utilização de filtros revelando uma marca d'água. Adaptado de [39]..	15
<b>Figura 2.7</b> Número de publicações científicas sobre Análise de Tintas nas diversas áreas da ciência a partir de 1930. Fonte: Web of Science. (Palavra-chave: ink analysis).....	18
<b>Figura 3.1.</b> Organização dos dados de um espectro em uma matriz <b>X</b> .....	32
<b>Figura 3.2.</b> Representação esquemática da decomposição de dados da matriz <b>X</b> nas matrizes de escores ( <b>T</b> ), de pesos ( <b>P</b> ) e de resíduos ( <b>E</b> ). Adaptado da referência [118].....	38
<b>Figura 3.3.</b> Ilustração de um gráfico de variáveis latentes, enfatizando a escolha do ponto “ótimo”. Adaptado de [122].....	40
<b>Figura 3.4.</b> Exemplo de um gráfico de $Q$ vs $T^2$ , com nível de confiança de 99%. Amostras circuladas representam outliers que apresentam valores elevados tanto de $T^2$ quanto de $Q$ .....	43
<b>Figura 3.5.</b> Representação esquemática de uma análise de dados utilizando PLS-DA.....	44
<b>Figura 3.6.</b> Exemplo de um gráfico utilizando um modelo PLS-DA para classificar um conjunto de amostras desconhecidas.....	45
<b>Figura 3.7.</b> Estimativa dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das classes. (a) Modelo PLS-DA ideal. (b) Modelo PLS-DA com a presença de um viés.....	46
<b>Figura 3.8.</b> Estimativa dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das classes. Gráfico com o limite de discriminação demarcado. (a) Separação clara. (b) Baixo limite de discriminação.....	48

<b>Figura 3.9.</b> Histograma da estimativa dos valores de classe para a discriminação de duas marcas de caneta esferográfica. (a) Exemplo de amostra que não existe zona de incerteza. (b) Ilustração onde se observa um elevado erro sistemático.....	49
<b>Figura 3.10.</b> Representação esquemática do modelo de Resolução de Curvas Multivariadas para uma matriz $X_i$ .....	50
<b>Figura 4.1.</b> Imagem de um de padrão de tinta utilizado nesta tese.....	56
<b>Figura 4.2.</b> Visão geral do equipamento VSC 6000 <sup>®</sup> . Visão geral do equipamento VSC <sup>®</sup> 6000. (a) Visão frontal do equipamento, com o painel de acesso frontal aberto. (b) Base para colocar documento. (c) Visão traseira esquematizada do equipamento, evidenciando o interruptor de ligar e desligar o equipamento. (d) Visão superior esquematizada do equipamento, evidenciando as lâmpadas para aquisição de espectros de reflectância (A1) e espectros de fluorescência (A2).....	57
<b>Figura 4.3.</b> Esquema de análise geral ilustrando todas as etapas para a realização da análise das tintas utilizando o VSC 6000 <sup>®</sup> e PLS-DA utilizada nesta tese.....	58
<b>Figura 4.4.</b> Esquema dos testes realizados. (a) Canetas de cor azul. (b) Canetas de cor preta. (c) Canetas de cor vermelha.....	61
<b>Figura 4.5.</b> Imagens adquiridas usando o VSC <sup>®</sup> 6000 de três diferentes tipos de papéis estudados. (a) Papel branco, gramatura 75 g/m <sup>2</sup> , marca Report Suzano. (b) Papel reciclado, gramatura 75 g/m <sup>2</sup> , marca Chamex. (c) Papel de folha de cheque, do Banco do Brasil.....	64
<b>Figura 4.6.</b> Caixa utilizada para os testes de envelhecimento acelerado das tintas. (a) Visão externa da caixa. (b) Visão interna da caixa.....	65
<b>Figura 4.7.</b> Fluxograma de etapas seguidas para a aplicação da abordagem adotada neste trabalho a casos reais.....	68
<b>Figura 4.8.</b> Espectros de refletância para as tintas de canetas azuis do conjunto de calibração convertidos log (1/R), sem pré-processamento.....	70
<b>Figura 4.9.</b> Gráfico dos escores PC1xPC2xPC3 usando os espectros de refletância das 25 marcas de canetas de cor azul estudadas.....	71
<b>Figura 4.10.</b> Espectros de refletância convertidos log (1/R), pós-processamentos das canetas de cor azul: SNV, 1 <sup>a</sup> derivada e dados centrados na média.....	73

<b>Figura 4.11.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por tipos.....	75
<b>Figura 4.12.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (b-11). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (b-9).....	78
<b>Figura 4.13.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta apagável (e-1). (b) Caneta tinteiro (f-1).....	81
<b>Figura 4.14.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Gel com menor RMSEP (g-1). (b) Caneta Gel com maior RMSEP (g-3).....	82
<b>Figura 4.15.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas - não-esferográficas. (a) Caneta Hidrográfica com menor RMSEP (ft-2). (b) Caneta Hidrográfica com maior RMSEP (ft-4).....	83
<b>Figura 4.16.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas - não-esferográficas. (a) Caneta Rollerball com menor RMSEP (r-3). (b) Caneta Rollerball com maior RMSEP (r-4).....	84
<b>Figura 4.17.</b> Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação das classes usando 9 canetas de lotes diferentes para a caneta esferográfica (b-1) .....	86
<b>Figura 4.18.</b> Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação de tintas de canetas esferográficas para a marca b-12 conjunto teste composto por diferentes tipos de papéis.....	88
<b>Figura 4.19.</b> Espectros médios de refletância convertidos $\log(1/R)$ , sobrepostos, tinta fresca e após 1 ano de elaboração. (a) Canetas esferográficas. (b) Canetas gel.....	89
<b>Figura 4.20.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente ao modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por tipos. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, só esferográficas. (b) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográficas.....	91

<b>Figura 4.21.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente ao modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, esferográfica – caneta b-1(esf Bic). (b) Conjunto teste envelhecimento natural, esferográfica – caneta b-7 (esf Pilot).....	93
<b>Figura 4.22.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente ao modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográfica – tipo gel - caneta da marca Bic. (b) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográfica – tipo hidrográfica - caneta da marca Faber-Castell.....	94
<b>Figura 4.23.</b> Espectros médios de refletância convertidos $\log(1/R)$ , com pré-processamento SNV, sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz.....	96
<b>Figura 4.24.</b> Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz.....	97
<b>Figura 4.25.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por tipos.....	98
<b>Figura 4.26.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas.....	99
<b>Figura 4.27.</b> Resultados teste cego. (a) Imagem de um lançamento realizado pelo voluntário 1. (b) Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego, discriminação das tintas por tipos. (c) Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego, discriminação das tintas por marcas.....	101
<b>Figura 4.28.</b> Aplicação do método em um caso real. (a) Imagens descaracterizadas. (b) Espectros de reflectância convertidos $\log(1/R)$ .....	103
<b>Figura 4.29.</b> Aplicação do método em um caso real. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.....	104
<b>Figura 4.30.</b> Espectros de refletância do conjunto de calibração das canetas de cor preta convertidos $\log(1/R)$ , sem pré-processamento.....	105
<b>Figura 4.31.</b> Gráfico dos escores $PC1 \times PC2 \times PC3$ obtido das tintas de canetas de cor preta estudadas. (a) canetas esferográficas. (b) canetas não-esferográficas.....	106

<b>Figura 4.32.</b> Espectros de refletância convertidos log (1/R), pós-processamentos das canetas de cor preta: OSC, 1ª derivada e dados centrados na média.....	107
<b>Figura 4.33.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas esferográficas de cor preta em relação aos outros tipos.....	109
<b>Figura 4.34.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (bb-4). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (bb-6).....	112
<b>Figura 4.35.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Gel com menor RMSEP (gb-4). (b) Caneta Gel com maior RMSEP (gb-2).....	113
<b>Figura 4.36.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Rollerball com menor RMSEP (rb-5). (b) Caneta Gel com maior RMSEP (rb-2).....	114
<b>Figura 4.37.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas e modelos. (a) Espectros de reflectância – conjunto de validação. (b) Espectros de massas.....	115
<b>Figura 4.38.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas e modelos (a) Caneta Esferográfica bb-2.1 (Bic Cristal ponta 1.0mm). (b) Caneta Esferográfica bb-2.5 (Bic Atlantis).....	117
<b>Figura 4.39.</b> Resultados do teste cego: Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.....	119
<b>Figura 4.40.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para a segunda aplicação da metodologia. (a) Imagens descaracterizadas. (b) Espectros de reflectância convertidos log (1/R).....	120
<b>Figura 4.41.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para a segunda aplicação da metodologia. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.....	122
<b>Figura 4.42.</b> Espectros de refletância do conjunto de calibração convertidos log (1/R), sem pré-processamento para as canetas vermelhas.....	123

<b>Figura 4.43.</b> Espectros de refletância convertidos log (1/R), pós-processamentos das canetas de cor vermelha.....	124
<b>Figura 4.44.</b> Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (bv-3). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (bv-8).....	126
<b>Figura 5.1.</b> Esquema de análise adotado nos testes com MCR-ALS.....	133
<b>Figura 5.2.</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Na imagem, são apresentadas duas canetas esferográficas.....	137
<b>Figura 5.3.</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas da mesma marca: Bic vs bic. (b) Canetas esferográficas marcas diferentes: Cis vs Compactor. (c) Canetas esferográficas marcas diferentes: Pilot vs Uniball.....	138
<b>Figura 5.4.</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas marcas diferentes: Esferográfica vs Esferográfica. (b) Canetas marcas diferentes: Gel vs Gel. (c) Canetas marcas diferentes: Roller vs Roller.....	142
<b>Figura 5.5</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas não-esferográficas da mesma marca: gel Tilibra vs gel Tilibra. (b) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes: gel Bic vs gel Uniball. (c) Canetas não-esferográficas da mesma marca: roller Schneider vs roller Schneider. (d) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes: roller Pilot vs roller Uniball.....	143
<b>Figura 5.6.</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 4. (b) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 3.....	146
<b>Figura 5.7.</b> Sobreposição de espectros de refletância convertidos log (1/R), com pré-processamento SNV para algumas amostras do experimento de envelhecimento acelerado.....	148
<b>Figura 5.8.</b> Corante principal presente em tintas de canetas esferográficas – Violeta cristal e seus produtos de degradação. Adaptado de [29].....	149
<b>Figura 5.9.</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.....	151



<b>Figura 5.10.</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos usadas escolhidas no teste cego. (a) Escolhas: voluntário 1(a) em relação ao voluntário 4(c). (b) Escolhas: voluntário 1(c) em relação ao voluntário 3(b).....	154
<b>Figura 5.11.</b> Imagens dos lançamentos do caso A.....	155
<b>Figura 5.12.</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de três lançamentos de tintas (assinaturas) de canetas de cor azul constantes no caso real 2. (a) Comparação entre trechos das páginas 85 e 87. (b) Comparação entre trechos das páginas 85 e 88. (c) Comparação entre trechos das páginas 85 e 89.....	157
<b>Figura 5.13.</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de três lançamentos de tintas (assinaturas) de canetas de cor azul constantes no caso real 2. (a) Comparação entre trechos das páginas 87 e 88. (b) Comparação entre trechos das páginas 87 e 89. (c) Comparação entre trechos das páginas 88 e 89.....	158
<b>Figura 5.14</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por tipos. (a) Caneta do tipo Esferográfica em relação à outra caneta do tipo Esferográfica da mesma marca. (b) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (c) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (d) Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball.....	161
<b>Figura 5.15</b> Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por marcas. (a) Canetas esferográficas mesma marca. (b) e (c) Canetas esferográficas marcas diferentes.....	164
<b>Figura 5.16</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por marcas. (a) Canetas não-esferográficas da mesma marca. (b) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes. (c) Canetas não-esferográficas da mesma marca. (d) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes.....	165
<b>Figura 5.17</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por modelos.....	167
<b>Figura 5.18</b> Imagens dos lançamento do caso B.....	169
<b>Figura 5.19</b> Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de dois lançamentos de tintas de canetas de cor preta constantes no caso real B	170

## *1 Introdução e Objetivos*

---

## 1.1 Introdução

Por definição um documento questionado é qualquer documento escrito cuja autoria ou autenticidade seja duvidável.<sup>1</sup> Dentro da ciência forense, uma das áreas que apresenta grande importância na atualidade é a Documentoscopia, que segundo o Tratado de Perícias Criminalísticas,<sup>1</sup> é definida como uma área da criminalística que verifica a autenticidade e autoria de um documento. E, em caso contrário, investiga se este é fruto de uma falsificação.

Nas duas últimas décadas, são inúmeros os casos de falsificações em documentos com grande similaridade com o original. Geralmente, as análises em documentoscopia envolvem o exame de lançamentos efetuados em um documento, com o objetivo de diferenciar o instrumento escritor utilizado, modificações de um texto escrito ou adições de forma ilegal. E, quando possível, objetiva determinar quando o lançamento foi realizado. Os casos mais comuns são aqueles que envolvem erros médicos, fraudes acionárias, sonegação tributária, testamentos, disputas por direitos autorais, fraudes em seguros, determinações de divórcio, dentre outros.

No Brasil, através do Decreto-Lei nº 2848/1940<sup>2</sup> (Código Penal) em seu Título X, são definidos todos os tipos de crimes envolvendo a falsificação de documentos e suas respectivas penas:

### TÍTULO X

#### DOS CRIMES CONTRA A FÉ PÚBLICA

[...]

#### CAPÍTULO II

##### DA FALSIDADE DE TÍTULOS E OUTROS PAPÉIS PÚBLICOS

Falsificação de papéis públicos

Art. 293 - Falsificar, fabricando-os ou alterando-os:

I - selo destinado a controle tributário, papel selado ou qualquer papel de emissão legal destinado à arrecadação de tributo;

II - papel de crédito público que não seja moeda de curso legal;

III - vale postal;

IV - cautela de penhor, caderneta de depósito de caixa econômica ou de outro estabelecimento mantido por entidade de direito público;

[...]

#### CAPÍTULO III

##### DA FALSIDADE DOCUMENTAL

Falsificação do selo ou sinal público

Art. 296 - Falsificar, fabricando-os ou alterando-os:

I - selo público destinado a autenticar atos oficiais da União, de Estado ou de Município;

II - selo ou sinal atribuído por lei a entidade de direito público, ou a autoridade, ou sinal público de tabelião:

[...]

Falsificação de documento público

Art. 297 - Falsificar, no todo ou em parte, documento público, ou alterar documento público verdadeiro:

[...]

Falsificação de documento particular

Art. 298 - Falsificar, no todo ou em parte, documento particular ou alterar documento particular verdadeiro. [...] (Código Penal Brasileiro<sup>40</sup>)

Mesmo com os avançados sistemas de proteção, rastreamento e as inovações tecnológicas relacionadas à identificação de falsificações ou a natureza autêntica de documentos, a resolução de tais casos ainda constitui-se em uma tarefa difícil para os peritos.<sup>1-5</sup> Nesse contexto, a análise de tintas utilizadas na escrita de documentos consiste em um campo de pesquisa dentro da Ciência Forense de grande interesse. Atualmente existe uma grande variedade de tintas disponíveis no mercado, com composição química muito similar, fazendo com que a discriminação de tintas de canetas seja um problema de difícil resolução.

Tintas, independente da função pretendida, são líquidos coloridos com diferentes viscosidades, constituídos por corantes e/ou pigmentos (orgânicos e/ou inorgânicos) dissolvidos em um veículo (óleo, solvente ou resina) e aditivos, que após evaporação do solvente ficam depositados no papel.<sup>6</sup> Para atender todos os requisitos de qualidade exigidos na produção de tintas, diversos componentes são empregados nas formulações, fazendo com que as tintas sejam misturas muito complexas, de difícil análise química.<sup>7-11</sup>

Geralmente, as análises para investigação de fraudes envolvendo tintas de canetas podem ser feitas usando dois tipos de abordagens, métodos destrutivos e não destrutivos. Na abordagem destrutiva, uma pequena parte do documento contendo a tinta é removida para realizar-se a análise. Já nos métodos não destrutivos, a análise é realizada diretamente sobre o documento, preservando a integridade deste durante todo o processo.<sup>11</sup>

Nos últimos anos, após o aprimoramento de técnicas analíticas modernas, novos estudos<sup>12-16</sup> vêm sendo divulgados evidenciando o potencial de técnicas tais como: espectroscopia no infravermelho,<sup>17-23</sup> espectroscopia raman,<sup>24-27</sup> espectrometria de massas,<sup>28-32</sup> como poderosas ferramentas não destrutivas para a discriminação de tintas. Mais recentemente,

a utilização de técnicas não destrutivas associadas a Análise Multivariada<sup>33-38</sup> tem demonstrado bons resultados.

Um equipamento também comumente utilizado como ferramenta auxiliar dos peritos em investigações periciais é Comparador Espectral de Vídeo (VSC<sup>®</sup> do inglês: *Video Spectral Comparision*). O VSC<sup>®</sup> permite a visualização de elementos de segurança, adulterações simples e comparações entre dois documentos através de mudanças nas configurações da intensidade luminosa e dos filtros de captura e de incidência. Outro recurso também disponível no VSC<sup>®</sup> é a sua capacidade de atuar como um espectrômetro, onde existem as funções de aquisição de espectros de reflectância nas regiões do ultravioleta (200 a 390 nm), visível (400 a 800 nm) e infravermelho de ondas curtas (700 a 1000 nm), além da disponibilidade de análises de espectros de fluorescência.<sup>39</sup>

Contudo, é pequeno o número de trabalhos envolvendo a utilização da parte espectroscópica do VSC<sup>®</sup>. Nesse contexto, a presente tese se propõe a investigar as potencialidades e limitações do uso da parte espectroscópica do VSC<sup>®</sup> 6000 para o desenvolvimento de um método não destrutivo para a análise de tintas de canetas de diferentes tipos, marcas, modelos e cores usando espectroscopia no visível e métodos quimiométricos como o Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares with Discriminant Analysis*) e a Resolução Multivariada de Curvas por Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS, do inglês *Multivariate Curve Resolution*). Ressalta-se que a utilização de dados espectroscópicos usando o VSC<sup>®</sup> 6000 e Quimiometria, no melhor do nosso conhecimento, consiste de uma abordagem inédita na literatura.

A tese foi dividida em nove capítulos. Inicialmente, capítulo 1, é apresentada uma breve introdução e os objetivos desta teste. No capítulo 2 é tratada a revisão geral da literatura sobre tintas de escrever e os principais métodos sobre a análise de tintas, bem como são mostrados os principais trabalhos publicados sobre a análise de tintas em documentos com fins forenses. No capítulo 3 traz uma breve fundamentação teórica sobre os dois métodos quimiométricos utilizados nesta tese. Em seguida, são apresentados dois capítulos que descrevem os dois métodos desenvolvidos para a análise rápida, sem preparo de amostras e não-destrutiva para a discriminação e/ou diferenciação de tintas de canetas para escrita manual.

No capítulo 4, intitulado Análise Discriminante de Tintas de Caneta de Diferentes Cores Utilizando Espectroscopia no Visível & PLS-DA, é apresentado o estudo realizado para a análise discriminante, de tintas de canetas dos tipos: apagável, esferográfica, gel, hidrográfica, rollerball e tinteiro, de diferentes marcas e modelos adquiridas no comércio local de Brasília. No primeiro tópico é apresentado o estudo realizado com canetas com tinta de cor azul. No

segundo são mostrados os resultados obtidos para as canetas com tinta de cor preta. E, por fim, no terceiro tópico são apresentados os resultados obtidos para as canetas com tinta de cor vermelha.

No capítulo 5, intitulado Diferenciação de Tintas de Canetas Usando Utilizando Espectroscopia no Visível & MCR-ALS, é abordado o estudo realizado para a diferenciação de tintas de canetas de cor azul e preta utilizando espectroscopia no Visível e MCR-ALS. No primeiro tópico são apresentados os resultados obtidos para as canetas de cor azul e, no segundo tópico os resultados obtidos para as canetas de cor preta.

Na sequência, são apresentadas as conclusões gerais (capítulo 6), perspectivas futuras (capítulo 7) e referências bibliográficas utilizadas nesta tese (capítulo 8). E, por fim, nos apêndices, são apresentados os gráficos gerados nos capítulos 1 e 2 não demonstrados em seus respectivos capítulos.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- Discriminar tintas de canetas de diferentes cores (azuis, pretas e vermelhas), por tipos e marcas, usando Espectroscopia no Visível e PLS-DA;
- Estudar a robustez do método mediante a influência do tipo de papel e variação do lote;
- Estudar a influência do tempo de envelhecimento de tintas de canetas de cor azul utilizando técnicas de envelhecimento acelerado, por meio de medidas no VSC® 6000 combinados a métodos quimiométricos;
- Verificar a aplicabilidade dos métodos utilizando dados obtidos a partir de casos forenses reais; e,
- Diferenciar tintas de canetas de diferentes cores (azuis e pretas), por tipos, marcas e modelos, usando Espectroscopia no Visível e MCR-ALS.

## *2 Revisão de Literatura*

---

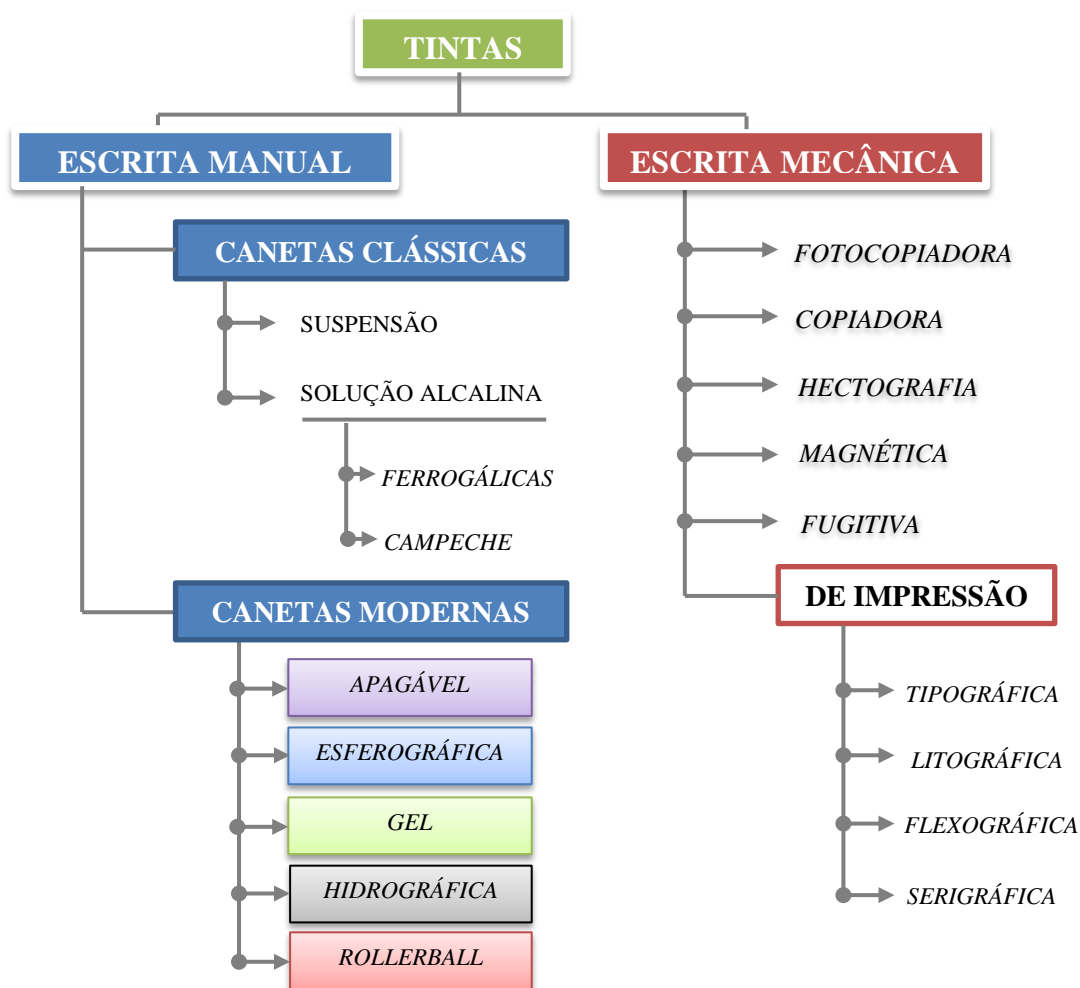
## 2.1 Tintas de Escrever

Por definição, tintas são líquidos, que contém uma cor, que quando depositados sobre uma superfície, por exemplo, papel, deixam resíduos de cor, dando forma à escrita.<sup>45</sup>

De uma forma geral, as tintas podem ser classificadas quanto ao tipo, uso e composição.

As tintas utilizadas para a escrita manual tem composição muito diferente daquelas utilizadas na escrita mecânica, apresentando formulações específicas de acordo com a função pretendida.<sup>3</sup>

Na Figura 2.1 são apresentadas algumas classificações das tintas de acordo com o Tratado de Criminalística.



**Figura 2.1.** Diagrama de classificação das tintas segundo Capello, Tratado de Criminalística. Adaptado [1]



Em geral, todas as tintas de canetas são compostas de três componentes: colorantes (corantes e/ou pigmentos), veículo e aditivos,<sup>45-47</sup> detalhados a seguir.

### 2.1.1 Colorantes<sup>8,48</sup>

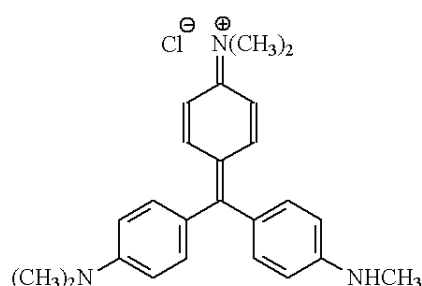
São os principais responsáveis pela cor da tinta. Existem dois tipos de colorantes: corantes e pigmentos.

Os corantes são compostos geralmente de origem orgânica, classificados como ácidos ou básicos. São agentes aromáticos normalmente solúveis em compostos orgânicos.

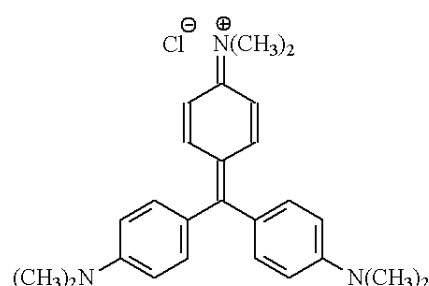
Existem quatro classes de corantes de maior interesse: *ftalocianina* (corantes de estrutura complexa e moléculas grandes, que contém metais de transição, especialmente o cobre); *azo* (contém o azo cromóforo na molécula (N=N). O número de cromóforos é indicado pelo prefixo); *arilmetano* (derivados do metano (CH<sub>4</sub>), porém com átomos de hidrogênio substituídos por anéis aril); *azina* (são ácidos das classes azina (piridina) ou anilina (aminobenzeno), azuis ou pretos em cor).

A cor também pode ser intensificada pela adição de grupos funcionais ionizantes chamados de auxocromos (hidroxil, carboxil, amino e sulfonil). Na Figura 2.2 são apresentados exemplos de corantes utilizados na fabricação de tintas de canetas.

Já os pigmentos também conferem coloração à tinta, no entanto, são materiais finamente granulados, mas são insolúveis no veículo. Incluem substâncias orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas. Os pigmentos são suportados em resinas ou surfactantes, que atuam adsorvendo os pigmentos e impedindo a sua sedimentação.<sup>44-47</sup>



**Cristal Violeta**



**Metil Violeta**

**Figura 2.2.** Estrutura de dois dos principais corantes utilizados em tintas de canetas esferográficas de cor azul.<sup>8</sup>

### 2.1.2 Veículo<sup>8,47,48</sup>

Os veículos são líquidos e/ou resinas utilizados para solubilizar ou dispersar os colorantes e demais componentes da tinta. São eles os responsáveis pela formação de uma mistura. O veículo é um constituinte muito importante na elaboração das tintas, pois, estes influenciam parâmetros como viscosidade, dispersão, nivelamento do filme de tinta, evaporação e brilho.

Comumente, os solventes usados em formulações de canetas são a água, óleos de diferentes origens vegetais, resinas e solventes (orgânicos ou mistura de solventes).<sup>45</sup>

Já as resinas são substâncias de alto peso molecular em forma sólida ou semi-sólida em solventes orgânicos, exceto em água. Sua função é corrigir a viscosidade das tintas, além de melhorar a estrutura da camada de tinta enquanto ela é dispensada para a esfera. As resinas também são as responsáveis pela adesão entre a tinta e o papel. Entre as atualmente utilizadas em tintas de caneta esferográfica, incluem resina alquídica, resina de poliéster, resina colofônia, resina fenólica, cloreto e acetato de polivinila, oleilamina nonilfenol, éster de ácido ftálico, formaldeído e acetofenona.<sup>45,46</sup>

### 2.1.3 Aditivos<sup>8,48</sup>

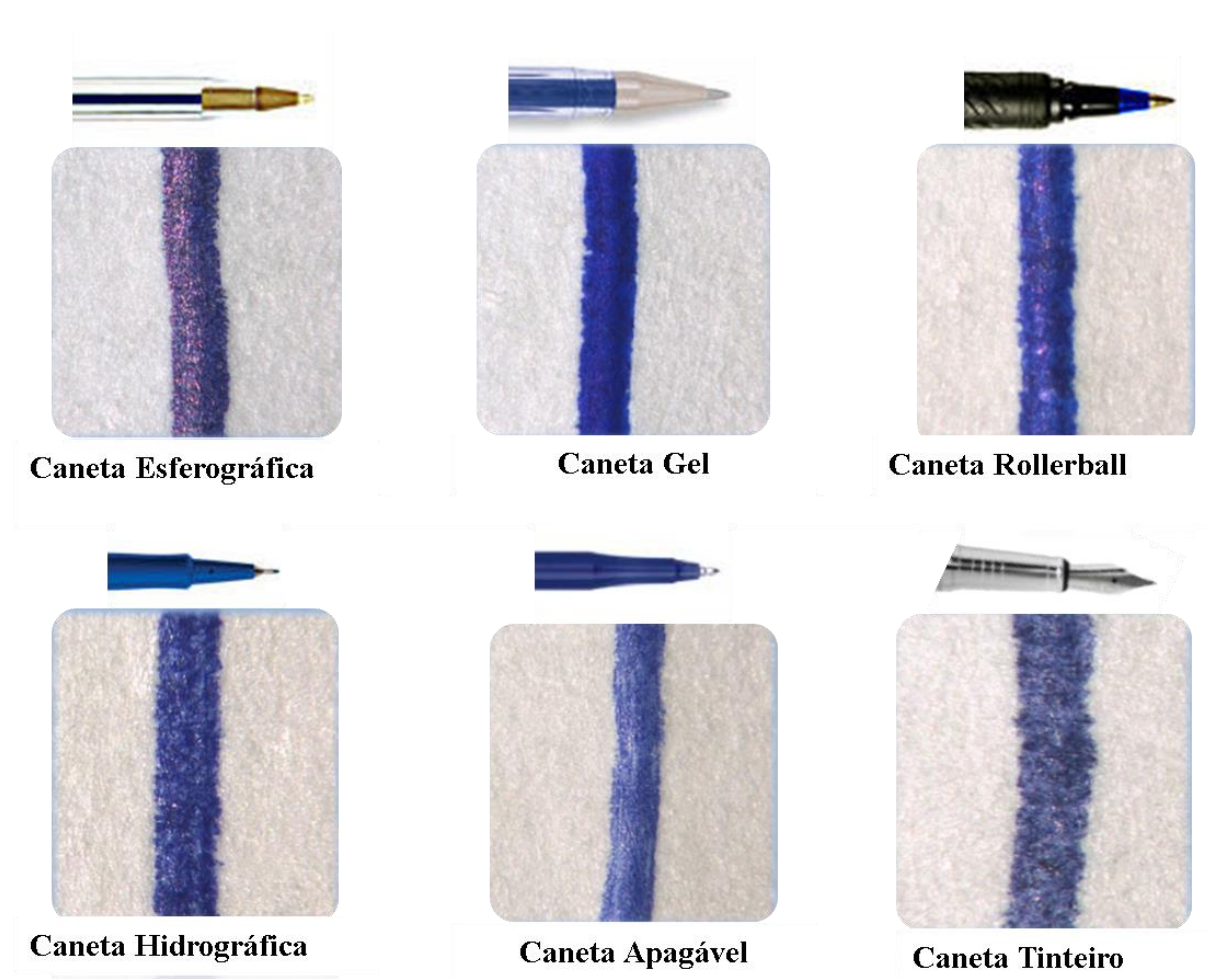
Os aditivos são intencionalmente adicionados às tintas com o objetivo melhorar suas propriedades. São considerados os componentes minoritários na composição da tinta, mas são essenciais para garantir a função pretendida.

A composição das tintas é bem complexa e pode incluir vários aditivos, tais como:

- *Lubrificantes*: componentes adicionados à mistura que têm a função de permitir que a esfera gire livremente contra o soquete. O ácido oléico é um exemplo de lubrificante.
- *Surfactantes*: substâncias detergentes que modificam a tensão superficial e melhoram a capacidade umectante.
- *Plastificantes*: substâncias solventes de baixa volatilidade que fortalecem o filme de tinta.
- *Biocidas*: substâncias que previnem crescimento microbiano.
- *Inibidores de corrosão*: substâncias que preservam a esfera metálica e o soquete.

## 2.2 Tipos de Tintas de Escrita Manual<sup>3,48</sup>

De um modo geral, seis tipos de canetas de escrita manual estão disponíveis comercialmente. Estes tipos são divididos também em dois grandes grupos, diferenciadas quanto ao tipo de veículo e colorante: *canetas esferográficas*: contendo tintas à base de óleo e cujos colorantes são corantes; e *canetas não esferográficas*: contendo solventes aquosos e como colorantes, corantes, pigmentos ou ambos. Nesse último grupo, estão as canetas tinteiro, rollerball, marcadores/hidrográficas e as canetas gel. Na Figura 2.3 são apresentadas imagens de lançamentos de tinta para cada um dos seis tipos de canetas utilizadas nesse trabalho.



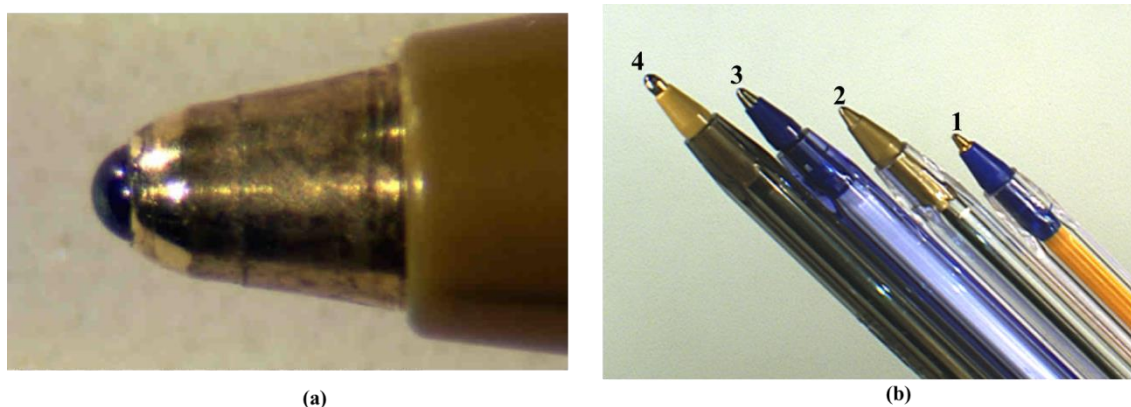
**Figura 2.3.** Imagens dos diferentes tipos de canetas. Ampliação de 30 vezes, obtidas no equipamento Comparador Espectral de Vídeo (VSC<sup>®</sup>).

### 2.2.1 Canetas tipo Esferográficas

As canetas esferográficas são consideradas o tipo de instrumento de escrita manual mais difundido pelo mundo moderno. Originalmente, as canetas esferográficas foram inventadas na década de 30, pelo húngaro Laslo Biro, mas somente em 1949 que ganharam popularização com as melhorias feitas pelo francês Marcel Bich.<sup>45,48</sup>

As tintas das canetas esferográficas tem aspecto mais viscoso que as outras tintas e insolúveis em água. Essas tintas são compostas de corantes dissolvidos em um ou vários solventes e resinas, bem como outros componentes aditivos.

As canetas esferográficas são instrumentos cuja ponta contém uma esfera que rola livremente, mas também controla a deposição da tinta sobre o papel. A largura do traço da escrita varia de acordo com o tamanho da esfera, com diâmetros variando entre 0,6 mm e 1,6 mm (Figura 2.4b). As esferas (Figura 2.4a) podem ser de latão, aço ou carbeto de tungstênio.<sup>48</sup>

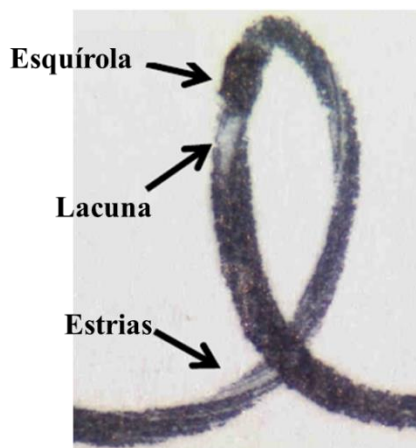


**Figura 2.4.** (a) Imagem focalizando a esfera na ponta de uma caneta esferográfica. Imagem adquirida usando o VSC 6000, ampliação de 16 vezes. (b) Imagem de quatro canetas tipo esferográfica com diferentes tamanhos de pontas: 1-ponta 0,8 mm; 2-ponta 1,0 mm; 3-ponta 1,2 mm; 4-ponta 1,6 mm.

Uma característica importante na escrita com canetas esferográficas são os defeitos presentes na massa de tinta depositada sobre o papel (entintamento/traçado característico)<sup>48,49</sup>. Estes entintamentos gerados pela tinta esferográfica geram traçados que não encharcam ou se difundem pelas fibras do papel. A seguir, são descritos brevemente, as principais imperfeições no seu entintamento.

- **Sulcagem**: pequena depressão no entintamento sobre o papel. É produzida pela esfera da caneta esferográfica durante sua rolagem.
- **Estrias**: são fracas e diminutas riscas não-entintadas paralelas ao traço principal.
- **Esquírolas**: são derrames de tinta ao longo da escrita esferográfica.
- **Lacunas ou brancos microscópicos**: são pequenas falhas no interior do entintamento, mas não ocorre interrupção no traçado da escrita.

Na Figura 2.5 são apresentados exemplos de imperfeições no entintamento.



**Figura 2.5.** Imagem de um lançamento com caneta esferográfica demonstrando exemplos de imperfeições no entintamento. Adaptado [50]

### 2.2.2 Canetas tipo Gel

As tintas de caneta gel foram desenvolvidas em 1984 pela empresa Sakura Cor Products Corp of Japan, originalmente utilizando tintas a base de água.<sup>8,51</sup>

As canetas gel são instrumentos de escrita manual que vem ganhando espaço no comércio devido às suas características de escrita suave, cores vivas, baixo custo e apelo de serem “amigavelmente ambientais”, uma vez que os pigmentos utilizados nas canetas gel não contêm metais pesados nem resinas tóxicas, tal como os aditivos utilizados na formulação de outras tintas.<sup>51</sup>

As canetas gel também são compostas por um tubo com depósito de material colorante, com uma esfera na ponta e um reservatório. Contudo, dentro do tubo de tinta uma camada de óleo funciona como um tampão na extremidade oposta à esfera.<sup>50,52</sup> Em relação às esferográficas, as canetas gel possuem tintas com alta viscosidade que se tornam mais fluidas com o uso.

### 2.2.3 Canetas tipo Rollerball

As canetas rollerball são consideradas uma espécie de híbrido entre as canetas esferográficas e as canetas tinteiro, introduzidas a partir de 1966 no Japão. Inicialmente, a proposta das canetas do tipo rollerball era utilizar a tinta e um sistema de reservatório semelhantes aos das canetas tinteiro aliados à praticidade do mecanismo da esfera das canetas esferográficas, resultando em uma caneta com tinta com marcada fluidez e escrita sem pressão.<sup>48</sup> O tipo de tinta utilizada é mais líquida e aquosa armazenada em um depósito poroso.

### 2.2.4 Canetas tipo Hidrográfica

As canetas hidrográficas, ou também denominadas canetas ponta-porosa, foram introduzidas no mercado em meados dos anos 1960. A ponta da caneta é formada por feltro ou fibra de plástico ou nylon, de diferentes larguras impregnadas por tinta que determinam o tipo de traço ou função. Atualmente, estão disponíveis no mercado várias marcas com cores deste tipo de caneta. Por muito tempo este tipo de caneta era utilizado para colorir desenhos, mas recentemente com a diminuição na largura do feltro, estão disponíveis no mercado canetas com ponta fina que facilitam à escrita. As tintas mais comumente utilizadas neste tipo de caneta são à base de água. Na Figura 2.6. são ilustrados três tipos de pontas de canetas hidrográficas evidenciando a fibra embebida em tinta na ponta da caneta.<sup>8</sup>

### 2.2.5 Canetas tipo Apagável

As canetas do tipo apagável foram introduzidas no início do ano de 1979 pela Paper Mate. Como o próprio nome sugere este tipo de caneta contém uma tinta com formulação especial que quando recém escrita pode ser apagada com facilidade tal como ocorre na escrita a lápis, permitindo que se possa corrigir a palavra escrita. A tinta removível é uma formulação totalmente diferente da encontrada nos outros tipos de canetas, no entanto, a olho nu, a tinta apagável apresenta grande similaridade com as canetas esferográficas. Quando a tinta ainda está fresca esta interage fracamente ao papel, e é esta característica que permite a remoção da tinta do papel. Contudo, conforme a tinta vai secando o vínculo com o papel se torna mais forte e a remoção torna-se mais difícil. Atualmente as canetas apagáveis não são mais exclusividade da Paper Mate existindo mais três marcas que vendem este mesmo tipo de caneta em diferentes tipos e cores.<sup>8,52</sup>

### 2.2.6 Canetas tipo Tinteiro

As canetas tinteiro podem ser consideradas como o tipo de caneta mais antigo utilizada pelo homem para escrever. As primeiras canetas tinteiro tem registros do fim do século XVIII, quando em 1883, o americano Lewis Edson Waterman, desenvolveu e patenteou um tipo de instrumento escrevente com a ponta imitando uma pena de ganso só que feita de aço. Várias modificações foram propostas ao longo dos anos para as canetas tinteiro, desde a utilização de outros tipos de metais para a confecção das pontas, como o irídio, paládio e ródio, até a utilização de metais mais nobres como o ouro.<sup>48</sup>

O instrumento possui três partes principais: a ponta da pena (ou plumilha), o reservatório de tinta interno e o arcabouço de apreensão. O mecanismo da pena equilibra a pressão dentro e fora do depósito por meio de fissuras no canal alimentador, nas quais o ar penetra enquanto a tinta flui para fora de modo controlado e uniforme.

O traço resultante da escrita é muito influenciado pelo manuseio deste tipo de caneta, depositando-se a tinta sobre o papel em maior ou menor quantidade dependendo do ângulo que o escrevente posicionou a caneta no momento da escrita e da velocidade do punho escritor. A tinta é depositada em maior quantidade na face côncava da pena, daí decorre que traços verticais os “dentilhados” são regulares (mesmo tamanho e intensidade) nos dois bordos; já os traços laterais apresentam maior quantidade de tinta no bordo inferior, desde que a pena esteja orientada de forma vertical e usual.<sup>49</sup>

Existem cinco tipos de sombreados característicos nos traços de caneta tinteiro: sulcagem (resultado da abertura das farpas da pena quando pressionadas marcam lateralmente os bordos do traçado); pseudo-sulcagem (sombreado resultante da largura dos bicos das penas e não da abertura (como na sulcagem verdadeira)); rebarbas (são sombreados que aparecem pela posição baixa da pena); pseudo-rebarbas (resultam de impurezas ou aderências aos bicos da pena, normalmente fibras do papel); meniscos (são sombreados que ocorrem nos ângulos dos traços, relacionados à mudança de direção da escrita).<sup>1,50</sup>

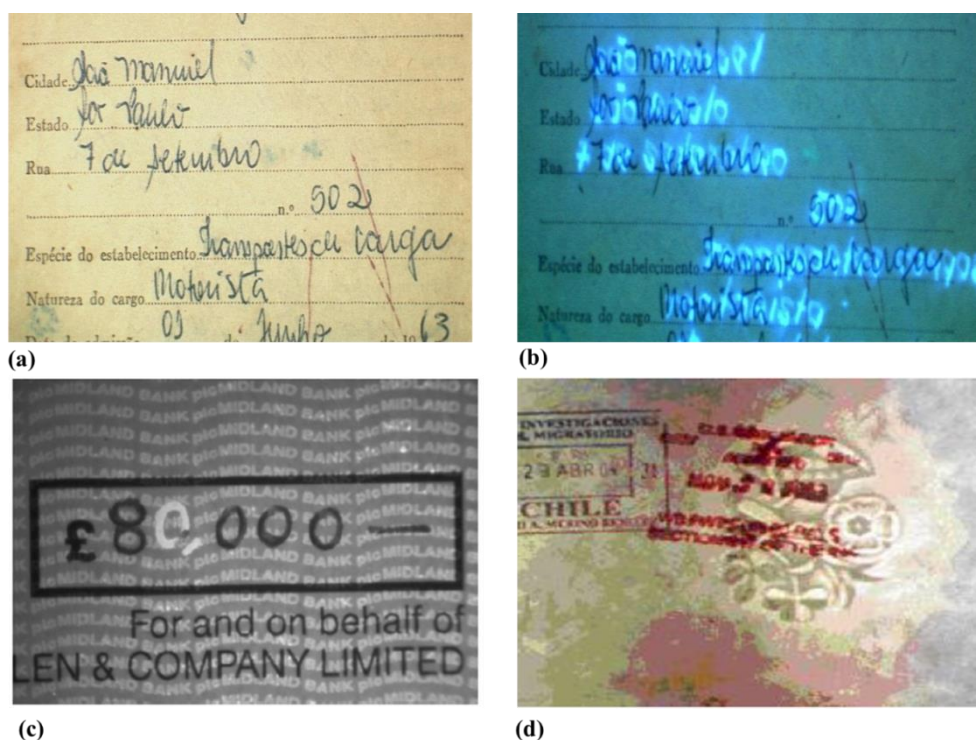
## 2.3 Exames de Tintas em Documentos

A análise de tintas e suportes utilizados em documentos pode ser realizada tanto por métodos físicos como por métodos químicos.

Na rotina de análise de tintas, inicialmente, é realizada a inspeção visual do documento. Nesta etapa o perito analisa todas as informações contidas no documento bem como o aspecto

geral do suporte (papel), observando principalmente aspectos inconsistentes, erros cronológicos, manchas, descolorações, rasuras, impressões, bordas do documento, cortes e montagens. O objetivo inicial é o reconhecimento do documento. Ainda nesta etapa o perito analisa a grafia presente em textos ou assinaturas, observando, quando possível, os tipos de canetas, a aparência geral dos lançamentos manuscritos.<sup>1</sup> Nesta etapa também podem ser realizados testes de mancha de forma a verificar os tipos de tintas e a presença de corantes ou pigmentos.

As principais ferramentas utilizadas pelos peritos na inspeção visual são lupas e microscópios óticos. É muito comum também a utilização de diferentes métodos de iluminação, tais como luz rasante, luz transmitida e luz ultravioleta. Nas Figuras 2.6 a-d são apresentadas quatro imagens exemplificando a utilização de filtros óticos para identificação de adulteração em documentos.



**Figura 2.6** Imagens de trechos de documentos adquiridas usando o VSC® 5000. (a) Documento sob suspeita utilizando somente a função aumento. (b) Utilização de filtros revelando fluorescência da tinta. (c) Utilização de filtros revelando a adição de um texto ao documento. (d) Utilização de filtros revelando uma marca d'água. Adaptado de [39].

Na utilização de *Luz Rasante* um documento com suspeita de fraude, é submetido à incidência de luz em uma angulação paralela ao seu plano, com a finalidade de ressaltar sulcos, sombreamentos, relevos, desalinhamento das fibras do papel pelos instrumentos escritores e abrasivos, porosidade do papel e prioridade de lançamento em cruzamento de traços. Já na



utilização de *Luz Transmitida* o documento é iluminado com luz oriunda do plano inverso ao qual se encontra o examinador. Neste caso, a luz passa pelo documento e é capturada por uma câmera CCD ou fotográfica.

Na *Luminescência com luz ultravioleta* observam-se as características de fluorescência da tinta presente no lançamento. Várias tintas que apresentam a mesma cor e são aparentemente iguais sob a luz visível podem revelar-se completamente diferentes quando analisadas por meio de filtros que permitam a passagem apenas de radiação no infravermelho. Este fato ocorre porque os pigmentos que entram na composição das tintas são formados por moléculas que absorvem radiação em diferentes comprimentos de onda.<sup>1,48</sup>

Assim, após a inspeção visual do documento, caso os questionamentos não tenham sido respondidos de forma conclusiva, prossegue-se o exame das tintas utilizando métodos físicos e químicos. Outra forma de classificar as técnicas analíticas utilizadas na análise de tintas está relacionada com a integridade do documento. Tais técnicas podem ser divididas naquelas que utilizam abordagens destrutivas e não-destrutivas.

Na abordagem destrutiva, uma pequena porção do documento é extraída e utilizada para análise. Geralmente são utilizados perfuradores ou bisturis, de forma a retirar-se a menor porção possível e, assim, causar menos danos ao documento. As técnicas mais frequentemente utilizadas neste tipo de abordagem envolvem: Cromatografia de Camada Fina, Cromatografia de Camada Delgada, Cromatografia Líquida de Alta Performance, Cromatografia Gasosa, Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas e Eletroforese Capilar.

Em relação à abordagem não-destrutiva, como o próprio nome sugere, as análises são realizadas diretamente sobre o documento sem a retirada de nenhuma parte. A utilização de métodos não-destrutivos são mais desejáveis pelos peritos. Contudo, cada método aplicado no exame de tintas tem vantagens e limitações.<sup>1,43</sup> As abordagens não destrutivas ou minimamente destrutivas mais comuns são aquelas que utilizam: Espectroscopia Ultravioleta-Visível, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectrometria de massas.

### 2.3.1 Breve Revisão sobre Métodos Analíticos para a Análise de Tintas

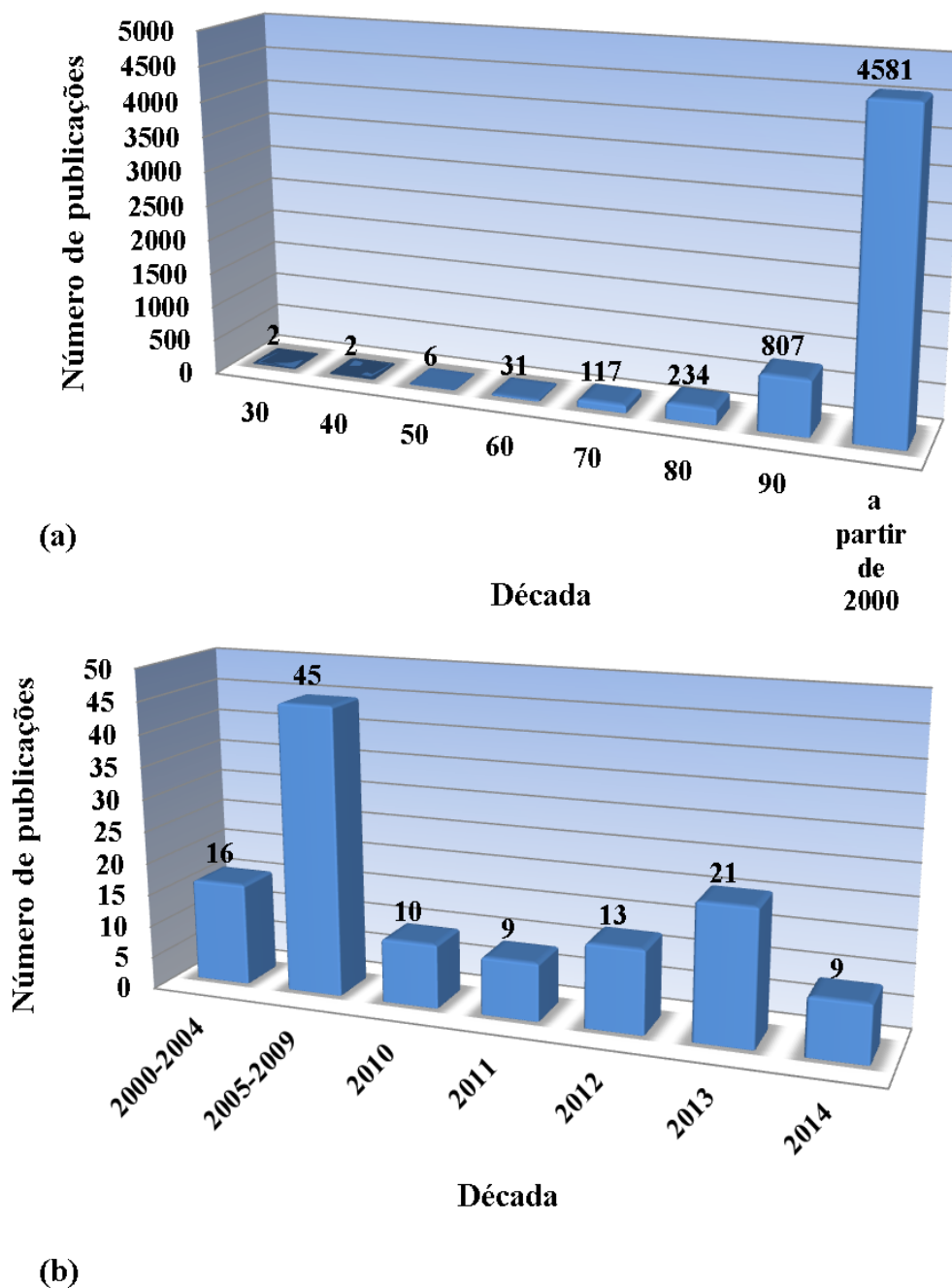
Na literatura, diversos métodos para a análise de tintas já foram relatados. Na Figura 2.7 é apresentado o número de publicações até a década de 90. Até 1950, os métodos disponíveis para a análise de tintas eram muito rústicos e dependiam muito da habilidade do perito tanto para sua utilização quanto para a interpretação dos resultados gerados. As tintas em documentos questionados eram principalmente observadas a olho nu no documento com o

auxílio de lentes de aumento, ou analisadas por meio da utilização de filtros de luz para melhorar diferentes contrastes entre as tintas.<sup>53</sup>

Nas décadas de 60 e 70 vários trabalhos foram publicados e, novos métodos foram testados na análise de tintas. Crown e colaboradores,<sup>54</sup> introduziram um método de cromatografia em papel e realizaram testes preliminares de corantes de tintas. Uma década depois, Brunelle<sup>55</sup> propuseram um procedimento padrão para a identificação de tinta por cromatografia de camada delgada. Ainda na década de 70, Kevern<sup>56</sup> investigou a identificação de tintas, mediante a combinação das técnicas de cromatografia em camada fina e luminescência. Kuranz<sup>57</sup> propôs uma técnica para otimizar a separação de corantes de tinta com valores de índice de retenção (Rf) semelhantes. Kelly e Cantu<sup>58</sup> propuseram um método de cromatografia de camada delgada para análise de tinta. Crown e colaboradores<sup>59</sup> investigaram a cromatografia de camada delgada para a análise de tintas. Brunelle e colaboradores<sup>60</sup> compararam tintas de fitas de máquinas de escrever empregando cromatografia de camada fina. Colwell e colaboradores<sup>61</sup> investigaram tintas de caneta esferográfica utilizando cromatografia líquida de alta performance. Hardcastle e colaboradores<sup>62</sup> introduziram um método para detectar luminescência de componentes de tinta e assim diferenciar vários tipos de tinta.

Já no final da década de 70, métodos para a detecção de documentos fraudulentos começaram a serem desenvolvidos obtendo melhores resultados na discriminação de tintas de canetas. Na década de 80, Sensi e colaboradores<sup>63</sup> avaliaram luminescência infravermelha como método para diferenciar as tintas. Tappolet e colaboradores<sup>64</sup> estudaram a aplicação de cromatografia de camada delgada de alta performance para a caracterização de tintas de escrever. Lyter e colaboradores<sup>65</sup> utilizaram cromatografia líquida de alta performance para estudar tintas de canetas esferográficas difíceis de diferenciar por cromatografia de camada delgada. Blackledge e colaboradores<sup>66</sup> estudaram a diferenciação de tintas da mesma marca por luminescência infravermelha através de fotografia de seus cromatogramas em CCD. Ordidge e colaboradores<sup>67</sup> empregaram cromatografia em camada fina para a análise de tintas de selo sobre passaportes. Sinor e colaboradores<sup>68</sup> utilizaram fluorescência induzida por laser para exame de tintas em documentos questionados. Cantu e colaboradores<sup>69</sup> trabalharam na gravação espectral de observação de luminescência em tintas separadas por cromatografia de camada fina.

A partir da década de 90, com a evolução dos equipamentos e maior disponibilidade de tecnologias aplicadas à Química Analítica, outras técnicas puderam ser utilizadas na análise de documentos. Desde então, houve um elevado crescimento no número de publicações sobre a análise de tintas, conforme pode ser observado na Figura 2.7 b.



**Figura 2.7** Número de publicações científicas sobre Análise de Tintas nas diversas áreas da ciência. (a) Publicações a partir de 1930 até 2014, (Palavra-chave: ink analysis). (b) Publicações a partir de 2000 até os dias atuais. (Palavra-chave: ink analysis, forensic science). Fonte: Web of Science.

No entanto, quando é feito um refino na pesquisa e são considerados somente as publicações referente à análise de tintas com fins forenses pode ser observado um numero limitado de trabalhos.

### 2.3.2 Análise de Tintas associada à Espectroscopia

Devido à necessidade da manutenção da prova documental, a análise de tintas, preferencialmente, é realizada utilizando métodos não-destrutivos ou minimamente destrutivos, e, que não exijam preparo de amostra para a análise. Técnicas como Espectroscopia UV-Vis, Infravermelho e Raman, fornecem informações sobre os componentes principais da tinta (como por exemplo, os corantes), no entanto, os componentes não são caracterizados e/ou quantificados. Na Tabela 2.1 são apresentados os trabalhos mais citados encontrados sobre a análise de documentos utilizando técnicas espectroscópicas.

**Tabela 2.1.** Relação dos principais trabalhos publicados sobre análise de tintas na Ciência Forense usando Espectroscopia.

Ano	Autor(es)	Técnica	Ref.
1999	Roux e colaboradores	Filtros de Luz, Microespectroscopia de Reflectância no Visível, Cromatografia em Camada Fina	[70]
2000	Claybourn e Ansell	Raman	[26]
2001	Andermann	Raman, Raman Intensificada pela Superfície	[25]
2001	Fabianska, Trzcinska	Microscopia (usando VSC-1), Raman, Infravermelho, Cromatografia em Camada Fina	[71]
2001	Seifar e colaboradores	Raman, Raman Intensificada pela Superfície	[20]
2002	Wilkinson, Perry e Martin	Sybchrotron Reflectance, Infravermelho	[19]
2004	Wilson, LaPorte e Cantu	Microscopia, Luminescência, Teste de Mancha, Cromatografia Gasosa acoplada a Massas	[18]
2005	Mazella e Buzzini	Raman	[24]
2006	Zieba-Palus e Kunicki	Raman, Micro-FT-IR, Análise por Fluorescência de Raio X	[17]
2007	Hammond	Processamento de Imagem (lab color), Infravermelho (usando VSC-4C)	[72]
2008	Causin e colaboradores	UV-Vis, Infravermelho, Cromatografia em Camada Fina	[73]
2012	Bell e colaboradores	Raman, Raman Intensificada pela Superfície, UV-Vis, TLC	[14]
2014	Reed e colaboradores	Imagem Hiperespectral	[11]

Roux e colaboradores<sup>70</sup> investigaram a capacidade de diferenciação de tintas de canetas usando três técnicas diferentes: Exame com filtros de luz (FLE do inglês: *Filtered Light Examination*), Microespectrofotometria (MSP, do inglês: *Reflectance Visible Microspectrophotometry*) e Cromatografia em camada fina (TLC, do inglês: *Thin-Layer Chromatography*). Três situações distintas foram testadas: diferenciação das tintas por marcas, modelos de uma mesma marca e diferenciação entre lotes de uma mesma marca e modelo. Foram utilizadas 49 canetas esferográficas de cor azul e 42 esferográficas de cor preta. Como

resultados, embora os três métodos separadamente sejam capazes de diferenciar canetas com tinta azul, os melhores resultados foram obtidos quando os resultados de cada técnica foram analisados de forma complementar. Os autores ressaltaram que para as canetas com tinta preta a utilização combinada das técnicas elevou o poder discriminante das técnicas.

Claybourn e Ansell,<sup>26</sup> aplicaram Espectroscopia Raman na solução de diferentes casos (autenticação de documento, fraudes em seguro, cruzamento de traços), rotineiramente encontrados em laboratórios de investigação forense. Foram testados dois tipos de lasers (514 e 782 nm). Como solução geral, os autores indicaram que o ideal é a utilização de um sistema com os dois lasers. Após o estabelecimento das melhores condições de análise, o método foi aplicado a quatro casos reais. Em três casos, usando a abordagem adotada foi possível realizar a diferenciação das tintas encontradas nos lançamentos constantes nos documentos.

Andermann<sup>25</sup>, utilizou Espectroscopia Raman para diferenciar tintas de canetas esferográficas e não-esferográficas, de diferentes cores. Foram utilizadas 52 canetas esferográficas (26 azuis e 26 pretas), e 207 canetas rollerball (63 azuis, 60 pretas, 36 verdes e 48 vermelhas). Uma etapa de preparo de amostra foi realizada, e, neste caso, foram testados dois colóides, um de prata (colóide 1) e outro com solução de ácido ascórbico (colóide 2). Foram obtidos os melhores resultados usando somente o colóide de prata. Os autores concluíram que Espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser usada para fornecer informação adicional aos métodos padrão para análises de tintas, tais como TLC. No entanto, na maioria dos casos estudados a utilização de SERS melhora o poder de discriminação. Os autores também destacaram que, em alguns casos, a utilização de somente Espectroscopia Raman para a comparação de tintas pode levar a resultados falso-negativos.

Fabianska e Trzcinska,<sup>71</sup> apresentaram uma avaliação de quatro técnicas (exame ótico com VSC-1, Espectroscopia Raman (foi utilizado um FORAM 685 da Foster e Freeman), Espectroscopia no Infravermelho e TLC) na diferenciação de tintas de canetas. Foram usadas 35 canetas esferográficas (20 azuis e 15 pretas) e 12 canetas rollerball (9 azuis e 3 pretas). Diferentes métodos ou combinações foram sucessivamente aplicadas para diferenciar os pares de tintas. Os autores criaram uma sistematização no uso das técnicas. Inicialmente, as tintas foram submetidas a exame ótico, e em seguida submetidas às outras técnicas. A utilização do exame ótico (VSC-1) forneceu bons resultados (mais de 0 dos pares foram diferenciados). No entanto, os melhores resultados foram obtidos com a análise complementar de todas as técnicas.

Seifar e colaboradores,<sup>20</sup> aplicaram Espectroscopia Raman Intensificada pela Superfície (SERS, do inglês: *Surface Enhanced Raman Scattering*) para discriminar canetas esferográficas de

cor azul e preta. Foram usadas 26 canetas esferográficas (13 azuis e 13 pretas). O uso de SERS permitiu, tanto para canetas com tinta azul como tinta preta, a diferenciação das tintas entre marcas diferentes, mas, não foi possível diferenciar as tintas de uma mesma marca, uma vez que foram observadas composições químicas idênticas ou muito similares. SERS mostrou-se uma técnica rápida e menos invasivo que TLC, uma vez que após a aplicação do colóide nenhum preparo da amostra é necessário.

Wilkinson, Perry e Martin,<sup>19</sup> utilizaram Radiação Síncroton/Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (SR-FT-IR, do inglês: *Synchrotron radiation Fourier transform infrared*) para a identificação e diferenciação de tintas de canetas depositadas sobre papel. Foram utilizadas duas canetas, uma esferográfica preta e uma caneta hidrográfica vermelha. Nenhum preparo de amostra foi utilizado. A análise dos espectros permitiu identificar bandas em algumas regiões que são comuns a vários compostos encontrados tipicamente nas formulações de canetas. A utilização de SR-FT-IR proporcionou uma análise direta, rápida e fácil para a identificação de tintas.

Wilson, LaPorte e Cantu,<sup>18</sup> testaram o uso de Espectroscopia no Infravermelho, Luminescência, TLC e Cromatografia gasosa acoplada com Massas (CG-MS, do inglês: *Gas Chromatography Mass Spectrometry*) para a discriminação de tintas de canetas gel. Foram utilizadas 49 canetas, sendo 29 canetas gel e 20 canetas rollerball. Os padrões foram inicialmente inspecionados usando lente de aumento de forma a verificar diferenças morfológicas. Vários testes foram realizados usando as quatro técnicas e os resultados foram condensando em dois fluxogramas. O primeiro permitiu a diferenciação das canetas por tipos. O segundo fluxograma diferenciou tintas gel usando todas as técnicas testadas neste trabalho.

Mazella e Buzzini,<sup>24</sup> analisaram várias tintas de canetas gel comumente vendidas em vários países, de forma a investigar o poder discriminante da Espectroscopia Raman. Foram utilizadas 55 canetas gel de cor azul. Os espectros das canetas foram comparados com os espectros obtidos para cinco padrões puros. Inicialmente foi realizado um teste de solubilidade em metanol e as amostras foram separadas em 2 grupos. Os grupos foram descritos como: tintas com pigmentos (36) e tintas com corantes (19). Um banco de dados espectrais de canetas gel foi criado. Para as tintas com corantes, Raman mostrou-se ineficiente, mas a técnica foi efetiva para os pigmentos. Os autores concluíram que as mesmas tintas de caneta (marca e modelo) adquiridas em diferentes países mostraram o mesmo espectro Raman. De um modo geral, a técnica Raman mostrou boa reprodutibilidade e o suporte do papel não influenciou a qualidade do espectro.

Zieba-Palus e Kunicki,<sup>17</sup> avaliaram a possibilidade de discriminação de tintas de diferentes cores pelo uso de Espectroscopia no Infravermelho, Raman e Fluorescência de raio-X. Foram utilizadas 69 canetas, sendo 59 esferográficas (27 azuis e 23 pretas) e 19 gel (10 azuis e 9 pretas). Os autores observaram que usando Espectroscopia no Infravermelho dentro de um mesmo grupo de canetas foram observados espectros similares e entre os grupos foram observadas diferenças significativas. Foi verificado também que enquanto usando Espectroscopia no Infravermelho algumas amostras apresentaram espectros muito similares usando Raman as mesmas amostras apresentaram perfis significativamente diferentes. E, desta forma, as técnicas apresentam resultados complementares.

Hammond,<sup>72</sup> aplicou um método de processamento de imagem digital (lab color, disponível no Adobe Photoshop) para a diferenciação de tintas de canetas esferográficas. Foram utilizadas 44 canetas esferográficas de cor preta. De forma a comparar os resultados obtidos usando o lab color, as mesmas canetas foram analisadas usando a parte espectroscópica do VSC4C (neste caso, foi utilizada a região do infravermelho). Foi possível observar que os resultados obtidos com o lab color são comparáveis àqueles obtidos usando VSC-4C, e que o uso de lab color pode fornecer informações complementares aos resultados obtidos por VSC-4C.

Causin e colaboradores,<sup>73</sup> aplicaram o poder discriminante individual e conjunto de três técnicas (Espectroscopia UV-Vis, TLC e Espectroscopia no Infravermelho ) para a discriminar tintas de canetas esferográficas. Foram utilizadas 33 canetas esferográficas (21 canetas pretas e 12 canetas azuis). Através dos resultados, os autores destacaram que a Espectroscopia no Infravermelho é uma boa opção como técnica complementar tanto a TLC como a Espectroscopia UV-Vis, uma vez além das informações obtidas sobre os corantes das tintas, também é possível obter informações sobre componentes não colorantes, tais como, resinas e solventes.

Bell e colaboradores<sup>14</sup> compararam Espectroscopia Raman, SERS, VSC<sup>®</sup> e TLC, a fim de estabelecer o poder de discriminação que cada técnica fornece para um conjunto de amostras teste. Foram utilizadas 15 canetas esferográficas pretas e 11 canetas esferográficas azuis. Os autores demonstraram que Raman obteve maior poder discriminante quando comparado com VSC. Tanto Raman como SERS constituíram uma técnica confirmatória para VSC sem a necessidade de TLC. TLC mostrou-se uma técnica muito efetiva para amostras solúveis, no entanto, esta técnica requer a destruição de parte das amostras. Para as canetas pretas foram obtidos resultados similares, e até melhores aos das canetas azuis. Por fim, os autores

concluíram que Espectroscopia Raman e VSC embora utilizem diferentes princípios, utilizam as mesmas diferenças entre as tintas para discriminá-las.

Reed e colaboradores<sup>11</sup> investigaram as potencialidades da técnica de Imagem Hiperespectral (HSI, do inglês: *Hyperspectral Imaging*) para a diferenciação de tintas de caneta gel de diferentes cores diretamente depositadas sobre papel. Foram utilizadas 42 canetas (15 azuis, 13 vermelhas, 14 pretas). Foram obtidos espectros tanto da tinta como do branco do papel em uma região próxima à tinta. A discriminação por HSI contou com a opinião do perito, contudo, HSI forneceu maior objetividade para a interpretação dos resultados. Como resultados, HSI forneceu uma completa discriminação de todas as tintas vermelhas e azuis, já para as canetas de cor preta a discriminação foi menos eficiente.

### 2.3.3 Análise de Tintas associada à Espectrometria de Massas

A utilização de espectrometria de massas permite a identificação e/ou caracterização dos componentes da tinta (corantes, veículo, resinas e aditivos), assim como do substrato (por exemplo, papel). Na maioria das técnicas empregadas em massas, as análises são rápidas e requerem mínima ou nenhuma preparação de amostra, ocasionando alterações praticamente imperceptíveis ao olho humano. Na Tabela 2.2 são apresentados os trabalhos mais citados encontrados sobre a análise de documentos utilizando espectrometria de massas.

**Tabela 2.2** Relação dos principais trabalhos publicados sobre análise de tintas na Ciência Forense usando Espectrometria de Massas

Ano	Autor(es)	Técnica	Ref.
2002	Ng, Lafontaine e Brazeou	ESI-MS	[74]
2003	Dunn, Siegel e Allison	LD-MS	[75]
2006	He, Karpuzov e Xu	ToF-SIMS	[28]
2006	Jones, Cody e McClelland	DART	[76]
2006	Weyermann e colaboradores	LDI-MS	[31]
2007	Dunn e Allison	LD-MS e MALDI-MS	[77]
2007	Weyermann e colaboradores	LDI-MS/HPTLC	[78]
2008	Ifa e colaboradores	DESI-MS	[79]
2008	Papson e colaboradores	LD-MS	[80]
2009	Coumbaros e colaboradores	ToF-SIMS	[81]
2009	Williams, Moody e Arreneaux	ESI-MS	[82]
2010	Lalli e colaboradores	EASI-MS	[29]
2011	Weyermann, Bucher e Majcherezyk	LDI-MS	[30]
2012	Weyermann e McClelland	LDI-MS	[83]
2013	Jones e colaboradores	DART	[84]



Ng, Lafontaine e Brazeau,<sup>74</sup> identificaram e caracterizaram tintas de canetas esferográficas de diferentes cores usando Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (ESI-MS, do inglês: *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*). Foram utilizadas 44 canetas esferográficas, sendo 23 canetas pretas e 10 canetas vermelhas. ESI-MS permitiu a comparação de perfis espectrais entre diferentes tintas de canetas esferográficas de forma rápida e minimamente destrutiva, no entanto, não foi possível afirmar que dois lançamentos de tintas se originaram da mesma caneta.

Dunn, Siegel e Allison<sup>75</sup> identificaram e caracterizaram alterações na composição de tinta de caneta submetida a processos de envelhecimento artificial usando Espectrometria de massa por Ionização e Dessorção a Laser (LDI-MS, do inglês: *Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry*). As amostras utilizadas consistiam de documento guardados no Departamento de Química da Universidade de Michigan. Também foram utilizadas tintas de canetas esferográficas de cor azul submetidas a diferentes condições de iluminação. Usando LDI-MS foi possível observar o aparecimento de produtos de degradação do corante metil violeta, principalmente após 24h de exposição a radiação. Por fim, os autores concluíram que a tinta no interior do cartucho sofre envelhecimento de forma bem mais lenta que a tinta próxima à ponta da caneta, sendo esta a área que sofreu maior contato com o oxigênio.

He, Karpuzov e Xu<sup>28</sup> aplicaram Espectrometria de Massas por Emissão de íons secundários (ToF-SIMS, do inglês: *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) na análise de várias camadas de tintas de canetas de várias cores sobrepostas. Padrões simulando cruzamentos de traços foram elaborados, com a sobreposição de varias camadas de tintas de diferentes tipos, uma vez que a comparação dos espectros de massas permitiu determinar características dos diferentes tipos de canetas utilizados nos cruzamentos, possibilitando a diferenciação das tintas.

Jones, Cody e McClelland<sup>76</sup> reportaram um estudo preliminar sobre um método usando Espectrometria de Massas por Análise Direta em Tempo Real (DART-MS, do inglês: *Direct Analysis in real Time Mass Spectrometry*) para a diferenciação e identificação de tintas de canetas esferográficas e não-esferográficas. Foram utilizadas 44 canetas (13 canetas esferográficas pretas, 10 esferográficas azuis, 10 canetas fluidas pretas e 10 canetas pretas gel). Os íons produzidos pelas tintas rollerball e gel foram geralmente menos intensos que os das esferográficas. Os autores salientaram que, importante cuidado deve ser tomado com relação ao posicionamento das amostras para análise, pois, o espectro de massas obtido usando DART depende da posição da amostra e, com isso, podem ocorrer algumas variações de um espectro para o outro, obtidos para uma mesma amostra.

Weyermann e colaboradores,<sup>31</sup> caracterizaram o processo de degradação de dois corantes (metil e etil violeta) tipicamente encontrados em tintas de canetas esferográficas e rollerball utilizando Espectrometria de massa por Ionização e Dessorção a Laser (LDI-MS, do inglês: *Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry*) e Espectrometria de Massas por Ionização/dessorção por laser (MALDI-MS, do inglês: *Matrix-Assisted Laser Desorption/ionization Mass Spectrometry*). Foram analisadas amostras de tinta fresca submetidas ao envelhecimento artificial e natural. Soluções dos corantes puros também foram submetidas ao processo de envelhecimento. O uso de LDI e MALDI possibilitou observar os produtos de degradação formados na tinta envelhecida, tanto no processo de envelhecimento artificial como natural.

Dunn e Allison<sup>77</sup> também testaram LDI-MS e MALDI-MS para a análise de corantes em tintas de canetas. Foram utilizadas dois tipos de canetas, uma esferográfica de cor preta e outra rollerball de cor azul. Várias matrizes com e sem aditivos foram investigadas. LDI-MS permitiu a correta identificação somente dos corantes presentes nas canetas esferográficas. Usando MALDI, embora papel não seja o substrato ideal para um experimento usando MALDI-MS, uma vez que a técnica requer a incorporação de analito dentro de cristais, o crescimento de cristais sobre o papel, para detectar corantes, tem sido uma inovação, que permitiu que vários corantes poliônicos fossem detectados usando MALDI-MS.

Weyermann e colaboradores<sup>78</sup> verificaram se LDI-MS pode ser utilizado para suplementar Cromatografia de Camada Fina de Alta Performance (HPTLC, do inglês: *High Performance Thin Chromatography Layer*) na análise de diferenciação de tintas de canetas esferográficas azuis. Foram utilizadas 31 canetas esferográficas azuis. E, em relação a HPTLC, LDI-MS mostrou-se mais vantajoso, uma vez que não é necessário preparo de amostra sendo a análise realizada diretamente sobre papel. O uso de LDI-MS permitiu a diferenciação da maioria das tintas estudadas.

Ifa e colaboradores<sup>79</sup> aplicaram Espectrometria de Massas por Ionização por Dessorção de Spray de Elétrons (DESI-MS, do inglês: *Desorption-electrospray ionization Mass Spectrometry*) na análise de tintas de canetas. Foram observados os corantes Basic Violet 3, Basic Blue 3, Solvent Blue 26 e Solvent Blue 2, além de terem sido detectados outros constituintes das tintas como arilguanidina, dipropilenoglicol, fenoxietoxietanol e polietileno glicol. DESI permitiu a identificação e caracterização de tintas de canetas esferográficas.

Papson e colaboradores<sup>80</sup> caracterizaram tintas de canetas esferográficas com pigmentos utilizando Espectrometria de massa por Dessorção a Laser (LD-MS, do inglês: *Laser*

*Desorption Mass Spectrometry*). Foram analisadas 8 canetas de uma mesma marca (Uni modelo 207) em diferentes cores (azul, azul claro, verde, laranja, vermelho, rosa, púrpura e preto). LD-MS mostrou ser uma ferramenta capaz de diferenciar pigmentos em tintas de esferográficas. Vários pigmentos foram identificados nas diferentes cores de canetas testadas. Polietileno glicol também foi identificado. Os autores sugeriram que a intensidade dos íons do polietileno decrescem com o tempo, e que este tipo de informação talvez possa ser utilizada para identificar a idade do documento.

Coumbaros e colaboradores,<sup>81</sup> aplicaram Espectrometria de Massas por Emissão de íons secundários (ToF-SIMS, do inglês: *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) para identificar e diferenciar tintas de canetas esferográficas. Foram estudadas 13 canetas esferográficas, todas de cor azul. ToF-MS permitiu a análise de tintas diretamente sobre papel. Foi observado também que diferentes modelos de uma mesma marca podem conter perfil espectral idêntico, contudo, em alguns casos o perfil foi similar, mas, as intensidades dos sinais são diferentes. Neste trabalho os autores concluíram que a técnica pode ser aplicada tanto na análise *in situ* da tinta sobre papel ou em placas de TLC já adquiridas.

Williams e colaboradores<sup>82</sup> aplicaram Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (ESI-MS, do inglês: *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*) para a identificação de veículos e corantes em tinta fresca de diferentes tipos de caneta. Foram utilizados 18 tintas de canetas pretas (6 esferográficas, 6 gel, 6 rollerball). A influência do papel sobre as respostas foi verificada testando-se 11 tipos diferentes de papéis como branco de análise. Uma etapa de preparo de amostra foi realizada para extração da tinta do papel. ESI-MS permitiu a identificação de corantes e de algumas resinas presente na tinta fresca, ocasionando mínimos danos, não perceptíveis ao olho humano. Usando ESI-MS foi possível observar a presença de produtos de degradação nas tintas, demonstrando que ESI-MS também pode ser utilizado não somente na análise de tinta fresca, mas também em documentos envelhecidos.

Lalli e colaboradores<sup>29</sup> utilizaram EASI-MS para a identificação de tintas de canetas esferográficas lançadas diretamente sobre papel. Foram analisadas canetas esferográficas azuis e vermelhas. Seis corantes comumente usados em canetas esferográficas foram detectados, Basic Violet 3, Basic Blue 26, Basic Blue 7, Nickel phtalocyanine e 1,3-dimethylguanidine nas canetas de cor azul e o Basic Red 1 para a caneta vermelha. Outro estudo envolvendo e caracterização de amostras envelhecidas naturalmente e submetidas ao processo de envelhecimento artificial, monitorando-se o corante Basic Violet 3 foi realizado. Utilizando EASI-MS foi possível visualizar os produtos de degradação formados. Uma curva de degradação para estimar a idade de documentos envelhecidos (tanto de forma natural como

artificial) foram analisados, tendo-se realizado uma correção entre o tempo de exposição a radiação que a tinta sofreu com um documento envelhecido de forma natural.

Weyerman, Bucher e Majcherczyk<sup>30</sup> utilizaram LDI-MS para diferenciar tintas de canetas gel de cor azul. Os picos selecionados foram comparados usando duas abordagens estatísticas: coeficiente de correlação de Pearson e Distância Euclidiana. As tintas foram comparadas aos pares, e duas tintas foram consideradas discriminadas quando os valores de Pearson obtidos para sua comparação foram menores que 0,149. A abordagem estatística permitiu a diferenciação da maioria das canetas estudadas assim como conferiu maior objetividade aos resultados. As informações obtidas em ambos os modos forneceram resultados complementares.

Weyermann e colaboradores<sup>83</sup> investigaram a utilização de LDI-MS para a discriminação de tintas de caneta gel. Foram utilizadas 30 canetas gel de cor preta. Os espectros de canetas de mesma marca foram comparados usando o coeficiente de correlação de Pearson, para verificar a similaridade entre os diferentes espectros foi medida. Por esta abordagem foi possível distinguir corretamente as tintas estudadas. Os resultados também foram comparados com os dados obtidos em um experimento anterior utilizando VSC e MSP. Quando o resultado do poder discriminante obtido para LDI-MS foi comparado às outras técnicas, LDI-MS apresentou o melhor poder discriminante.

Jones e McClelland<sup>84</sup> aplicaram DART-MS para a identificação e discriminação de tintas de canetas de diferentes tipos (esferográficas, gel e rollerball). Foram utilizadas 166 canetas, sendo 71 canetas de cor azul (28 esferográficas, 19 gel e 24 fluidas) e 95 de cor preta (48 esferográficas, 21 gel e 26 fluidas). Outros dois estudos também foram realizados. No primeiro, a interferência do 'branco' do papel sobre os espectros foi verificada testando-se 16 tipos diferentes de papéis; no segundo estudou-se os efeitos do envelhecimento natural sobre as tintas fresca. O uso de DART permitiu identificar corretamente todos os tipos de canetas testados, tanto tinta fresca como a tinta envelhecida de forma natural. A interferência do papel mostrou-se mais significativas para as canetas rollerball do que para as esferográficas.

#### 2.3.4 Análise de Tintas associada à Quimiometria

A utilização de análise multivariada permite a extração do máximo de informação dos dados utilizando poucas variáveis, conferindo ainda maior objetividade aos resultados de análise.

A análise multivariada quando associada a técnicas não-destrutiva, tem se mostrado uma valiosa ferramenta quando utilizada para a análise de tintas de canetas, embora seja pequeno o número de trabalhos publicados com este tipo de abordagem. A seguir, são apresentados os trabalhos mais citados encontrados sobre a análise de documentos utilizando análise multivariada.

Thanasoulis e colaboradores<sup>38</sup> estudaram o uso de espectroscopia UV-Vis e análise de agrupamento, Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês: *Principal Components Analysis*) e Análise Discriminante para analisar tintas de canetas esferográficas de cor azul. Foram adquiridas 50 canetas, sendo 10 canetas do mesmo lote para cada marca comercialmente disponível. As amostras foram extraídas de dentro do reservatório de tinta e dissolvidas em solução etanólica para posterior análise. A abordagem permitiu a correta classificação de 100% das amostras quando diferenciadas por marcas, fornecendo mais objetividade nos resultados.

Kher e colaboradores<sup>37</sup> testaram Espectroscopia no infravermelho associada a análise quimiométrica (análises por PCA e análise discriminante linear (LDA, do inglês, *Linear Discriminant Analysis*)) para a análise de tintas de canetas esferográficas de cor azul. Foram adquiridas 48 canetas, de oito marcas (seis canetas por marca). Dois tipos de abordagem quimiométrica foram utilizados: na primeira, PCA foi utilizada para reduzir os dados e definir as componentes principais, já na segunda, a análise quimiométrica foi realizada com uma seleção de algumas regiões do espectro. Usando tanto PCA como LDA, mais de 60% dos pares de canetas possíveis foram corretamente classificados, demonstrando que as técnicas podem ser complementares entre si.

Adam, Sherratt e Zholobenko<sup>36</sup> aplicaram PCA e espectroscopia UV-Vis para discriminar tintas de 25 canetas esferográficas de cor preta disponíveis no Reino Unido. As tintas foram analisadas de duas formas, análise direta da tinta ou tinta solubilizadas em etanol. A combinação de espectroscopia UV-Vis e PCA mostrou boa repetibilidade com pequena dispersão nos valores obtidos através dos *loadings*, possibilitando a discriminação da maioria das canetas estudadas. Tais resultados também foram observados tanto para as amostras com e sem preparo de amostra.

Adam<sup>35</sup> investigou o uso de Luminescência combinada a PCA, para a discriminação de tintas de canetas esferográficas de cor preta. Foram testadas 10 canetas com espectros de luminescência indistinguíveis usando diferentes filtros de luz (usando VSC-4C de Foster e Freeman, UK). Usando PCA foi possível discriminar a maioria das canetas estudadas, sendo que apenas uma caneta mostrou-se significativamente diferente das outras.

Senior e colaboradores<sup>34</sup> aplicaram PCA aos resultados obtidos por UV-Vis, IR, e HPTLC, para a análise de tintas de canetas esferográficas com tinta azul. Dez canetas esferográficas foram adquiridas no comércio local do Egito. Dois tipos de abordagens das tintas foram utilizadas: (a) análise de amostras da tinta retirada do cartucho da caneta dissolvidas em solvente, e (b) análise da tinta extraída a partir de um traço de tinta depositado sobre papel. Todos os espectros de UV e IR foram digitalizados e em seguida analisados utilizando PCA. Os cromatogramas obtidos por HPTLC foram digitalizados e posteriormente analisados por PCA. A utilização de PCA, permitiu uma correta classificação (mais de 99% de acertos) em todos os casos. Em comparação das técnicas utilizadas, os espectros UV forneceram melhores resultados em relação aos espectros obtidos por infravermelho ou aos sinais digitalizados a partir dos cromatogramas.

Silva e colaboradores<sup>33</sup> desenvolveram uma metodologia, não-destrutiva, usando IR associado a LDA, e algoritmos para seleção de variáveis (SPA Algoritmo de Projeções Sucessivas, do inglês, *Successive Projections Algorithm*), GA (Algoritmo Genético, do inglês, *Genetic Algorithm*) e SW (*Stepwise*), adequada para a correta classificação de diferentes tipos (gel, rollerball e esferográfica) e marcas de canetas com tinta azul. Foram adquiridas comercialmente 100 canetas esferográficas azuis de 3 tipos: esferográfica (5 marcas), roller ball (2 marcas) e gel (3 marcas). Três diferentes tipos de papel também foram testados: duas marcas de papel tipo sulfite e uma marca de papel A4 reciclado. Padrões das tintas de cada caneta foram elaborados desenhando-se sobre o papel 1 áreas circulares com 1 cm de diâmetro. Cada área foi pintada cinco vezes com a mesma caneta. Os modelos de classificação foram construídos utilizando apenas os registros feitos com papel 1. Neste trabalho os autores demonstraram que entre papéis do mesmo tipo não foram observadas diferenças significativas usando IR. Quanto à classificação das tintas por tipos e por marcas, na maioria dos casos foram as amostras foram classificadas corretamente usando os três tipos de algoritmos de seleção de variáveis. Em geral, os modelos LDA-SPA e LDA-GG mostraram melhor desempenho que os modelos LDA-SW.

## ***3 Fundamentação Teórica***

---

### 3.1 Quimiometria

A Quimiometria é uma área da química na qual são desenvolvidas e utilizadas técnicas, operações e ferramentas matemáticas, estatísticas, e lógica, aplicados a dados químicos.<sup>85,86</sup>

Como área da química, a Quimiometria foi introduzida no final dos anos 60 e expandiu-se durante a década de 70, motivados pelo aumento no volume de dados fornecidos pelos novos instrumentos de análise assim como pela disponibilidade de computadores com maior poder de processamento. O surgimento da Quimiometria veio do pensamento de que os métodos estatísticos não eram mais suficientes para descrever e modelar todas as informações químicas úteis geradas. Desde sua proposição, a Quimiometria vem se expandindo e disponibilizando novas ferramentas utilizando métodos derivados de Matemática, Estatística, Engenharias e Ciência da Computação, tais como: delineamento experimental, classificação multivariada e calibração multivariada, redes neurais, algoritmos genéticos, dentre outros.<sup>87</sup>

Na década de 80, a Quimiometria ainda encontrava-se em uma fase de estabelecimento em alguns dos principais centros de pesquisa no mundo. A partir da década de 90 ocorreu um aumento significativo das aplicações envolvendo Quimiometria, levando a uma criação crescente de grupos de pesquisas destinados a este assunto, assim como se iniciou um processo de substituição de alguns métodos tradicionais de análise univariada por métodos multivariados.<sup>88</sup>

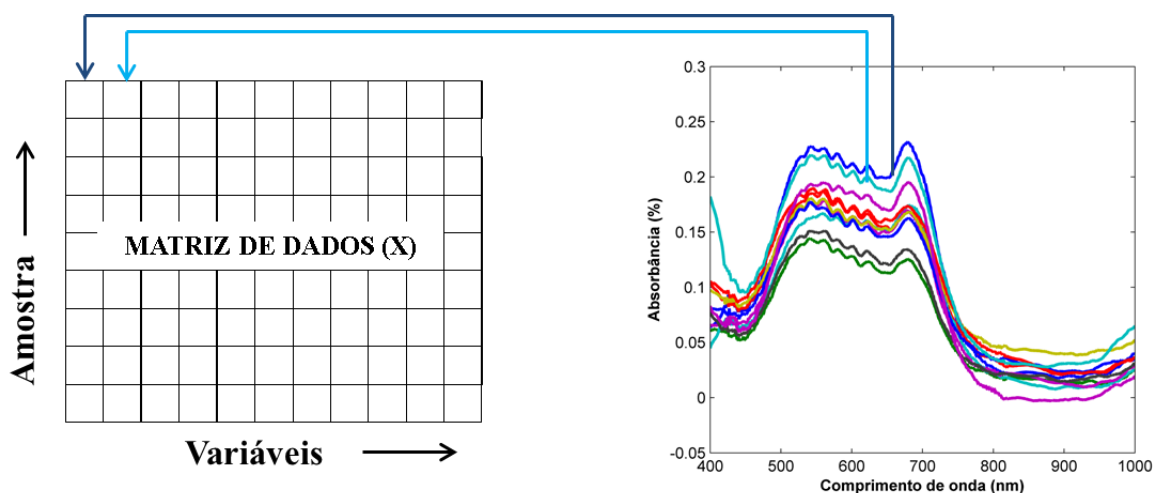
A grande consolidação da Quimiometria dentro da Química deve-se, principalmente, por seu valioso auxílio na extração de informação dos dados através da análise de um grande número de variáveis em um curto espaço de tempo, seja identificando as informações mais relevantes daquelas que adicionam pouco à interpretação dos resultados; seja reduzindo o número de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de modelos para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas; ou resumindo grandes quantidades de dados<sup>89-92</sup>

A Quimiometria vem sendo considerada uma verdadeira área multidisciplinar, expandindo-se em várias áreas da ciência.<sup>90</sup> Na Química Analítica, técnicas de análise multivariada frequentemente exploradas são: processamento de sinais<sup>93</sup>, reconhecimento de padrões e classificação de amostras<sup>94</sup>, seleção de variáveis e amostras<sup>95</sup>, calibração multivariada<sup>96-100</sup>, planejamento e otimização de experimentos<sup>101-103</sup>, transferência de calibração<sup>104-106</sup>, resolução de sinais<sup>107-109</sup>, dentre outros.



### 3.1.1 Organização dos Dados

Para que a análise quimiométrica possa ser aplicada, é necessário, em geral, que os dados do sistema analisado sejam organizados em matrizes através de vetores em linha ou coluna. Estas matrizes de dados são organizadas em pares de forma que cada matriz com as variáveis independente possua uma matriz ou vetor de variáveis dependente correspondente, formando um conjunto de dados. Neste conjunto, as amostras são distribuídas nas linhas e as variáveis são colocadas nas colunas, conforme ilustrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** Organização dos dados de um espectro em uma matriz **X**.

### 3.1.2 Pré-processamento dos Dados

A etapa de pré-processamento pode ser definida como uma etapa inicial em que se procura adequar e/ou remover fontes de variações indesejáveis que as amostras possam apresentar. Não existe uma regra fixa para a escolha do tipo de pré-processamento a ser utilizado tanto nas variáveis como nas amostras. Assim, como pré-processamentos mais empregados destacam-se:

a. Centralização dos dados na média

A centralização dos dados na média, descrito pela Equação 1 consiste na subtração do valor médio de uma coluna (equação 2) do valor de cada elemento dessa coluna. Este tipo de

pré-processamento é o mais usado na análise multivariada e pode ser empregado quando todas as variáveis foram medidas em uma mesma unidade ou em unidades diferentes.<sup>88,110</sup>

$$x_{ij(\text{cm})} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{Eq.1}$$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{Eq.2}$$

Em que:

$x_{ij(\text{cm})}$  = valor centrado na média para a variável j na amostra i;

$x_{ij}$  = valor da variável j na amostra i; e,

$\bar{x}_j$  = média dos valores das amostras na coluna j.

#### b. Auto-escalamento

O auto-escalamento realiza a centralização dos dados na média e em seguida efetua a divisão pelo desvio padrão, conforme descrito pela Equação 3. Assim, as variáveis terão média zero e desvio padrão igual a 1.<sup>88,110</sup>

$$x_{ij(\text{as})} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)}{s_j} \quad \text{Eq.3}$$

Onde:

$x_{ij(\text{as})}$  = valor auto-escalado da variável j na amostra i;

$\bar{x}_j$  = média dos valores das amostras na coluna j; e,

$s_j$  = desvio padrão dos valores da variável j.

#### c. Derivação

A derivação consiste no cálculo da derivada do espectro. Essa correção minimiza os efeitos de deslocamento presentes na linha de base, permitindo uma melhor visualização de picos existentes, podendo-se utilizar tanto a primeira como a segunda derivada. Geralmente com a utilização da primeira derivada consegue-se remover deslocamentos constantes, já com a

segunda derivada elimina-se a variação linear da linha de base.<sup>111</sup> Porém, como a utilização da derivação altera a relação sinal/ruído podendo gerar um espectro com significativas mudanças. É prática usual antes da derivação aplicar-se aos dados alguma técnica de suavização (do inglês, *smoothing*). Existem vários algoritmos com esta finalidade, porém o algoritmo de Savitzky-Golay é o mais utilizado. Este algoritmo fundamenta-se em um ajuste polinomial móvel aos pontos de uma janela pelo método dos mínimos quadrados.<sup>88,11</sup>

#### d. Correção do Efeito do Espalhamento Multiplicativo (MSC)

A correção do efeito do espalhamento multiplicativo (MSC do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*) foi originalmente desenvolvida para realizar a correção de variações do espalhamento de luz em espectros de reflectância difusa no infravermelho próximo. Para cada amostra, o espalhamento é estimado em relação ao de uma amostra de referência, realizando desta forma a correção da linha de base dos espectros. A partir de um espectro de referência (em geral o espectro médio do conjunto de calibração) cada espectro é primeiramente modelado como na Equação 4 e depois corrigido de acordo com a Equação 5.<sup>88</sup>

$$x_i = a_i + b_i x_{ref} + e_i \quad \text{Eq. 4}$$

$$x_c = \frac{(x_i - a_i)}{b_i} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

$x_i$  = espectro da  $i$ -ésima amostra;

$x_{ref}$  = espectro da amostra de referência;

$a_i$  = intercepto estimado por regressão linear de  $x_i$  versus  $x_{ref}$ ;

$b_i$  = inclinação estimada por regressão linear de  $x_i$  versus  $x_{ref}$ ; e,

$e_i$  = vetor de resíduos.

$x_c$  = espectro corrigido;

## e. Transformação Padrão Normal de Variação (SNV)

A transformação padrão normal de variação (SNV do inglês, *Standard Normal Variate*), de maneira análoga à MSC, é utilizada para a correção de espectros que apresentem problemas de linha base devido, principalmente, ao espalhamento de luz. No entanto, apesar da similaridade em relação à MSC, SNV não necessita de um espectro médio para fazer a correção dos espectros.<sup>113</sup> A correção é realizada pela normalização de cada espectro para o seu próprio desvio padrão  $p$ , conforme demonstrado através das Equações 6 e 7:

$$\mathbf{X} = \sum_{j=1}^n \frac{X_j}{n} \quad \text{Eq.6}$$

$$X_{i(\text{SNV})} = \frac{(x_i - \bar{x}_e)^2}{\sqrt{\frac{\sum_j^n (x_j - \bar{x}_e)^2}{n-1}}} \quad \text{Eq.7}$$

Em que:

- $\mathbf{X}$  = matriz com  $n$  espectros;
- $X_i$  = media do vetor contendo o espectro;
- $n$  = número de pontos no espectro;
- $\bar{x}_e$  = média do vetor contendo o espectro; e,
- $x_{i(\text{SNV})}$  = espectro corrigido.

## f. Correção Ortogonal de Sinal (OSC)

A correção ortogonal de sinal (OSC, do inglês, *Orthogonal Signal Correction*) também é utilizada para remover variações sistemáticas e, desta forma, realçar a informação relevante. Neste caso, o sinal passa por um filtro, que é uma função matemática, para suas características melhoradas. Este filtro remove a variação sistemática em  $X$  que não está correlacionada com  $Y$ .<sup>113</sup>

Primeiramente, faz-se a projeção dos dados de  $y$  em  $X$  (Eq. 8).

$$\hat{y} = \mathbf{X}\mathbf{X}^+y \quad \text{Eq.8}$$

Onde:

$X$  = matriz de dados independentes;

$X^+$  = matriz pseudo inversa de  $X$ ;

$y$  = vetor das variáveis dependentes;  $e$ ,

$\hat{y}$  = vetor projeção de  $y$ .

Em seguida a matriz  $X$  é projetada em  $\hat{y}$  da mesma maneira como realizado para  $X^+$  conforme apresentado a seguir na Equação 9.

$$\hat{X} = \hat{y}y^+X \quad \text{Eq. 9}$$

Após a ortogonalização, a porção de  $X$  que é ortogonal a  $y$  é retirada, conforme a Equação 10.

$$X_{OSC} = X - \hat{X} \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo:

$\hat{X}$  = matriz projeção de  $X$ ; e,

$X_{OSC}$  = dados filtrados após a remoção dos componentes ortogonais a  $y$ .

### 3.1.3 Modelos de Classificação

Os modelos de classificação podem ser divididos em: supervisionados e não supervisionados.<sup>88</sup> Os métodos supervisionados são aqueles em que um conjunto de treinamento é utilizado para estabelecer um modelo para realizar classificações futuras. Como exemplos de métodos supervisionados comumente utilizados podem ser citados: Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe (SIMCA, do inglês: *Soft Independent Modeling of Class Analogy*),<sup>88,115</sup> Método do K-ésimo vizinho mais próximo (KNN, do inglês: *K-Nearest Neighbor*),<sup>86</sup> Análise Discriminante Linear (LDA, do inglês: *Linear Discriminant Analysis*)<sup>86</sup> e Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA, do inglês: *Partial Least Squares for Discriminant Analysis*).<sup>116</sup> Já os métodos não supervisionados são utilizados quando não são conhecidas informações sobre o número de categorias esperado para um grupo. São utilizados quando um conjunto de treinamento não está disponível. Exemplos destes

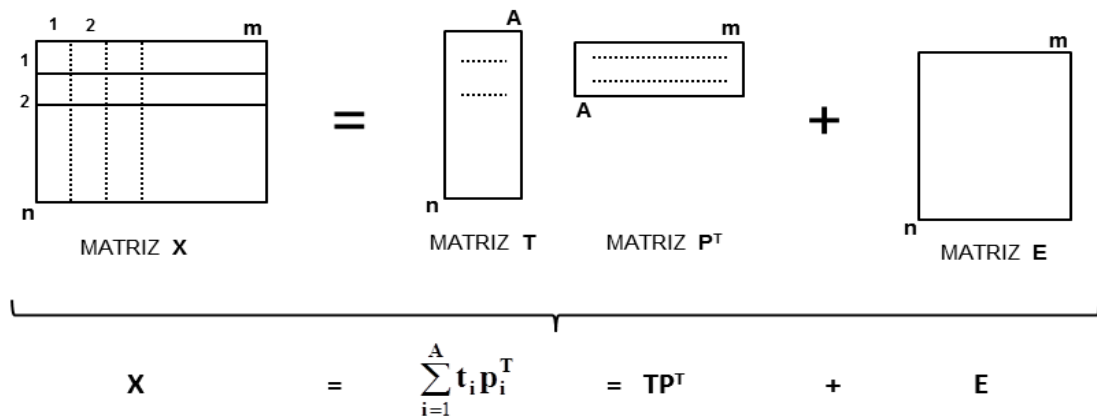
métodos são: Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA, do inglês: *Hierarchical Cluster Analysis*)<sup>88</sup> e a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês: *Principal Component Analysis*).<sup>88,117</sup>

A seguir será apresentada uma breve descrição dos princípios da PCA, PLS-DA e MCR-ALS, os quais foram aplicados na análise dos dados obtidos nessa tese.

### 3.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais consiste na decomposição matemática da matriz de dados com o objetivo principal de reduzir o número de variáveis originais, gerando uma nova representação destas variáveis através de componentes principais (PC, do inglês: *Principal Component*). As PCs que reúnem a maioria da variabilidade dos dados, permitindo desta forma descrever a informação relevante com consideravelmente menos variáveis do que as originalmente presentes.<sup>88,118</sup> As PCs são sempre ortogonais umas as outras, e as sucessivas PCs descrevem quantidades decrescentes da variância explicada dos dados. As amostras possuem coordenadas relativas aos novos eixos PCs, sendo denominadas escores (do inglês, *scores*). A contribuição que cada variável original exerce sobre uma determinada PC é denominada peso (do inglês, *loading*) que, matematicamente, pode ser definida como sendo o cosseno do ângulo entre o eixo da variável original e o eixo da PC. Se um determinado número de PCs não conseguir descrever toda a variância dos dados, então essa parte não descrita será representada em uma matriz de resíduos.<sup>88</sup>

Matematicamente, uma PCA reside numa decomposição em vetores próprios da matriz de covariância ou correlação dos dados originais.<sup>119</sup> Na Figura 3.2 é apresentada uma exemplificação da decomposição de uma matriz de dados  $\mathbf{X}$  por PCA.



**Figura 3.2** Representação esquemática da decomposição de dados da matriz  $X$  nas matrizes de escores ( $T$ ), de pesos ( $P$ ) e de resíduos ( $E$ ). Adaptado da referência [118].

Onde:

$X$  = matriz de dados original constituída por  $n$  linhas e  $m$  colunas;

$T$  = matriz dos escores de  $X$  com  $n$  linhas;

$A$  = colunas (número de PC);

$P^T$  = matriz transposta dos pesos de  $X$  com  $A$  linhas e  $m$  colunas; e,

$E$  = matriz de resíduos de  $X$  com  $n$  linhas e  $m$  colunas, sendo estes tanto menores quanto maior o número de componentes principais usados no modelo, traduzindo uma descrição mais completa da variância dos dados.<sup>118</sup>

Em grande parte dos casos a maior parte da variância é retida nos primeiros componentes principais, e os dados após a PCA podem ser representados num gráfico de escores e pesos com duas ou três dimensões, descrevendo a maioria da informação presente nos dados, facilitando desta forma sua interpretação.

### 3.3 Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA)

O PLS-DA é uma variação do PLS, definido como sendo um algoritmo de regressão que também pode ser utilizado para análise discriminante. O PLS-DA é um método supervisionado utilizado para classificar uma amostra desconhecida como pertencente ou não a uma classe.<sup>15,16,116</sup>

### 3.3.1 Regressão por PLS

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais foi proposta por H. Wold na década de 60, tendo por objetivo obter uma melhor relação linear entre os dados, de forma que os resíduos sejam minimizados, garantindo um modelo robusto, uma vez que as variáveis empregadas no processo de regressão são diretamente relacionadas à variabilidade da propriedade de interesse.<sup>119,121</sup>

Assim como ocorre na PCA, no PLS<sup>1</sup> um novo eixo de coordenadas é criado. A matriz  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$  são decompostos em PC, de acordo com as Equações 11 e 12, respectivamente.

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^A \mathbf{t}_i \mathbf{p}_i^T + \mathbf{E} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\mathbf{y} = \sum_{i=1}^A u_i \mathbf{q}_i^T + \mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{q}^T + \mathbf{F} \quad \text{Eq. 12}$$

Em que:

$\mathbf{X}$  = matriz de dados original,  $\mathbf{y}$  é um vetor;

$\mathbf{T}$  = matriz dos escores;

$\mathbf{P}^T$  = matriz transposta dos pesos de  $\mathbf{X}$ ;

$\mathbf{E}$  e  $\mathbf{F}$  = são os resíduos;

$\mathbf{t}_i$  e  $\mathbf{u}_i$  = são os escores para a  $i$ -ésima variável latente;

$\mathbf{p}_i$  = pesos para a  $i$ -ésima variável latente;

$\mathbf{q}^T$  = vetor transposto dos pesos de  $\mathbf{y}$ ;

$\mathbf{p}$  = vetor de resíduos de  $\mathbf{y}$ ; e,

$A$  = número de variáveis latentes utilizados no modelo.<sup>119,120</sup>

Adicionalmente à decomposição da matriz  $\mathbf{X}$  e do vetor  $\mathbf{y}$ , é calculada uma matriz de pesos  $\mathbf{R}$  com a mesma dimensão de  $\mathbf{P}$ , de forma que, quando multiplicada pela matriz de dados  $\mathbf{X}$ , obtém-se a matriz de escores  $\mathbf{T}$ , de acordo com a Equação 13.

$$\mathbf{T} = \mathbf{X} \mathbf{R} \quad \text{Eq. 13}$$

E, na Equação 14 é descrita a equação para a estimativa da propriedade de interesse para uma nova amostra  $\mathbf{x}_i$ .

<sup>1</sup> Nesta tese de doutorado foram construídos apenas modelos a partir de uma propriedade de interesse, ou seja, usando modelos PLS1. De forma a simplificar a notação utilizada a sigla PLS deve ser entendida como modelos construídos com apenas uma propriedade de interesse.



$$\hat{\mathbf{y}}_i = \mathbf{t}_i \mathbf{q} = \mathbf{x}_i \mathbf{R} (\mathbf{P}_i^T \mathbf{R})^{-1} \quad \text{Eq.14}$$

Assim, o vetor com os coeficientes de regressão  $\mathbf{b}$  pode ser estimado através da equação 15, e desta forma, representar o modelo de regressão através da equação 16, onde  $\hat{\mathbf{y}}_i$  é o vetor da propriedade de interesse estimado pelo PLS.

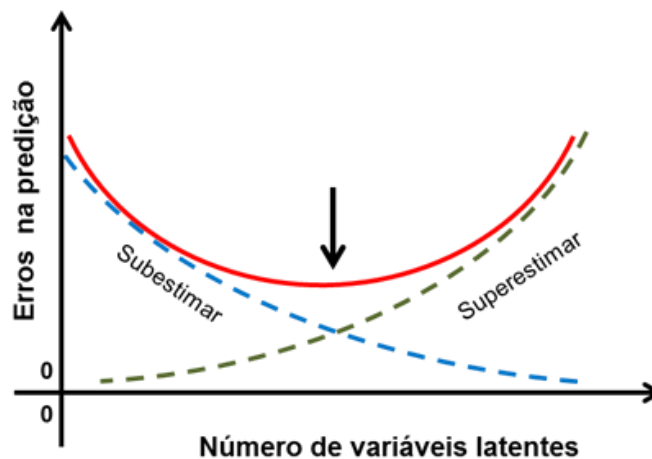
$$\mathbf{b} = \mathbf{R} (\mathbf{P}_i^T \mathbf{R})^{-1} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\hat{\mathbf{y}}_i = \mathbf{x}_i \mathbf{b} \quad \text{Eq. 16}$$

### 3.3.2 Determinação do Número de Variáveis Latentes

Os valores a serem estimados para as propriedades de interesse dependem do número de variáveis latentes (VL) utilizado no modelo PLS. Assim, uma escolha incorreta pode ocasionar erros, uma vez que muitos fatores podem introduzir ruído à calibração, enquanto que a escolha de poucas VL podem não ser suficientes para modelar adequadamente a propriedade de interesse.<sup>122</sup>

Na Figura 3.3 é ilustrado um gráfico hipotético para escolha do número adequado de variáveis latentes.



**Figura 3.3** Ilustração de um gráfico de variáveis latentes, enfatizando a escolha do ponto “ótimo”. Adaptado de [122].

O erro de previsão plotado na ordenada da Figura 3.3 consiste na raiz quadrada dos erros médios quadrados de validação cruzada (RMSECV, do inglês: *Root Mean Square Error*

of *Cross Validation*), estimando o grau de concordância entre valor de referência e o valor estimado, onde  $n$  corresponde ao número de amostras de calibração (equação 17).<sup>118,119</sup>

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_{CV,i} - y_{ref,i})^2}{n}} \quad \text{Eq. 17}$$

Sendo:

$y_{ref,i}$  = valor de referência da propriedade de interesse para a amostra do conjunto de calibração;

$\hat{y}_{CV,i}$  = valor estimado para a amostra  $i$  por validação cruzada (do inglês, *Cross Validation*); e,

$n$  = número de amostras do conjunto de calibração.

A validação cruzada empregada no cálculo de RMSECV consiste em um processo no qual a habilidade de predição do modelo é avaliado a partir das amostras de calibração em um sistema de rodízio, de forma que elas não participam da construção do modelo. Dois tipos de validação cruzada podem ser utilizados: deixe uma de fora (do inglês, *leave one out*) ou blocos contínuos. Na validação cruzada do tipo deixe uma de fora, uma amostra é deixada de fora no processo de construção do modelo e em seguida a propriedade de interesse desta amostra é estimada pelo modelo construído. Já na validação cruzada feita em blocos, determinados grupos de amostras são deixados de fora na construção do modelo e em seguida previstos por este modelo. Nos dois casos, o processo se repete até que todas as amostras tenham sido deixadas de fora e suas propriedades de interesse estimadas pelo modelo construído. O número otimizado de VL para o modelo é estabelecido como aquele que apresenta o menor valor de RMSECV ou o número de VL a partir do qual não são observadas mudanças significativas no valor de RMSECV. Um valor baixo de RMSECV indica um bom modelo.<sup>118</sup>

### 3.3.3 Erros Médios de Calibração e Previsão

Além do RMSECV, os parâmetros RMSEC e RMSEP são utilizados para a avaliação do modelo. Para as amostras de calibração calcula-se a raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC, do inglês: *Root Mean Square Error*), conforme a equação 18.<sup>118</sup>

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{ref,i})^2}{n - VL - 1}} \quad \text{Eq. 18}$$

Sendo:

$y_{ref,i}$  = valor de referência da propriedade de interesse em consideração para o conjunto de calibração;

$\hat{y}_i$  = valor estimado pelo modelo; e,

$n$  = número de amostras do conjunto de calibração.

O RMSEC é um parâmetro útil para verificar o sobreajuste do modelo e a presença de amostras anômalas. É importante observar que o número de graus de liberdade do RMSEC é igual a  $n-VL$  para modelos construídos sem centrar os dados na média e  $n-VL-1$  para modelos centrados.

Para as amostras de previsão calcula-se a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, do inglês: *Root Mean Square Error of Prediction*), conforme a equação 19.<sup>118</sup>

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{ref,i})^2}{n_{val}}} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde:

$n_{val}$  = número de amostras do conjunto de validação.

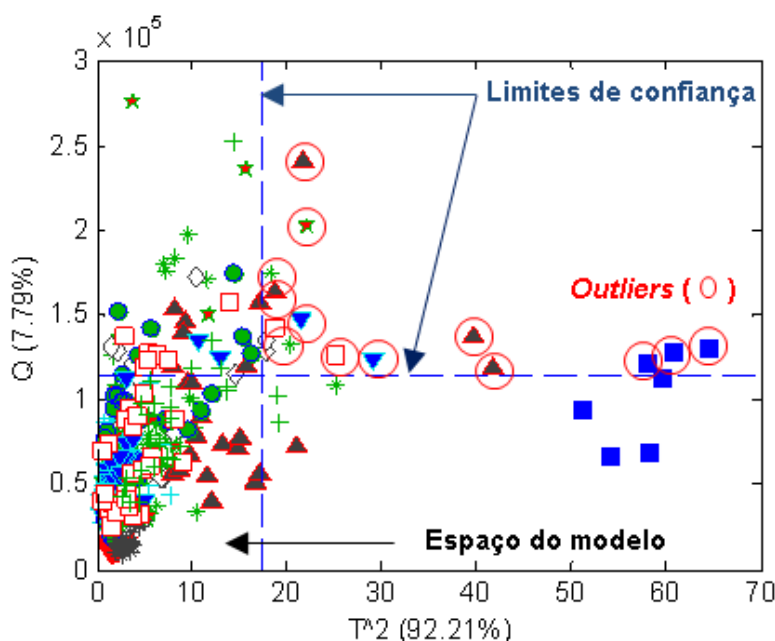
### 3.3.4 Identificação e Eliminação de Amostras Anômalas

No desenvolvimento e validação de um método é comum o aparecimento de amostras que apresentam comportamento muito distinto da maioria das amostras. Essas amostras podem apresentar algum tipo de erro instrumental ou amostras que pertençam a uma população diferente daquela que está sendo construída a calibração ou podem ainda ter sido fruto de um erro de preparo. Assim, essas amostras são consideradas amostras anômalas (do inglês, *outliers*) e devem ser retiradas do conjunto utilizado na construção do modelo.<sup>123</sup> A identificação dessas amostras pode ser realizada utilizando ferramentas de diagnóstico, por

exemplo, análise da influência (do inglês, *leverage*), dos resíduos de modelagem e dos erros de predição, quando a propriedade de interesse for conhecida, descritos brevemente a seguir:

- *Leverage* - medida que indica o grau de influência de uma amostra em relação ao conjunto da calibração. Baixo valor de *leverage* significa que a amostra influencia pouco na construção do modelo de calibração, enquanto que um alto valor de *leverage* significa que a amostra tem alta influência no modelo. Geralmente o *leverage* das amostras é avaliado pelo parâmetro estatístico de *Hotelling* ( $T^2$ ).<sup>124</sup>
- Resíduos de modelagem – são obtidos pela comparação dos dados instrumentais originais e sua estimativa pelo modelo. Esse resíduo é expresso pelo parâmetro estatístico  $Q$ .<sup>124</sup>

Através de um gráfico de  $Q$  vs  $T^2$  é possível identificar e retirar as amostras anômalas. Amostras além das linhas de confiança de ambos  $T^2$  e  $Q$ , plotadas de acordo com o nível de confiança determinado pelo analista (95 ou 99%), são considerados *outliers*. Na Figura 3.4 é apresentado um gráfico de  $Q$  vs  $T^2$  (com nível de confiança de 99%).

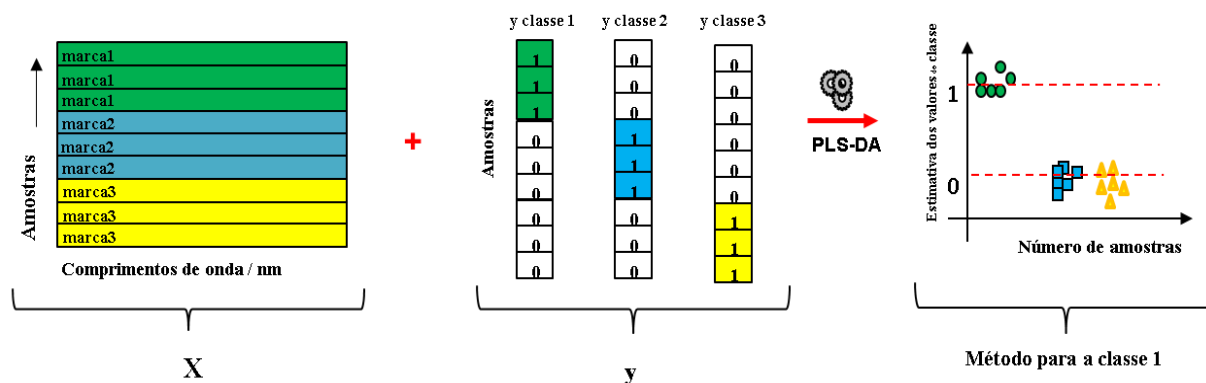


**Figura 3.4** Exemplo de um gráfico de  $Q$  vs  $T^2$ , com nível de confiança de 99%. Amostras circulas representam *outliers* que apresentam valores elevados tanto de  $T^2$  quanto de  $Q$ .

Por fim, após a verificação de todos os parâmetros acima listados e uma vez otimizado e validado, o modelo estará pronto para ser utilizado para estimar a propriedade de interesse em amostras desconhecidas.

## 3.3.5 Análise Discriminante com PLS-DA

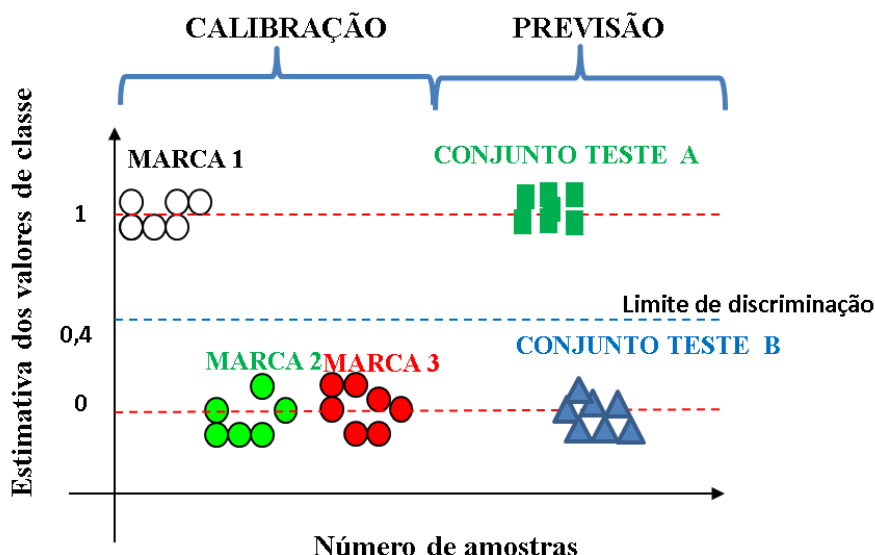
No modelo PLS-DA o bloco  $y$  indica a classe a qual uma amostra pertence. Neste caso, existe a variável dependente ( $y$ ) que pode assumir os valores 0 ou 1, assim, cada modelo corresponde à discriminação de uma classe em relação às outras.<sup>116,125</sup> Na Figura 3.5 é apresentado um esquema de uma análise utilizando PLS-DA.



**Figura 3.5** Representação esquemática de uma análise de dados utilizando PLS-DA.

Já para a classificação de uma amostra desconhecida é verificado se esta pertence ou não à classe em análise. Se a amostra em questão referir-se à classe em análise a amostra desconhecida assumirá valor de  $y$  igual a 1, caso contrário assumirá valor zero, ou seja, poderá ser qualquer uma das outras classes. No entanto, na prática, os valores estimados pelos modelos são aproximações de 0 ou 1, necessitando-se calcular um novo valor limite entre os valores estimados.<sup>125</sup>

Na Figura 3.6 é apresentado um exemplo da utilização do modelo PLS-DA para a classificação de um conjunto de amostras desconhecidas (A, B).



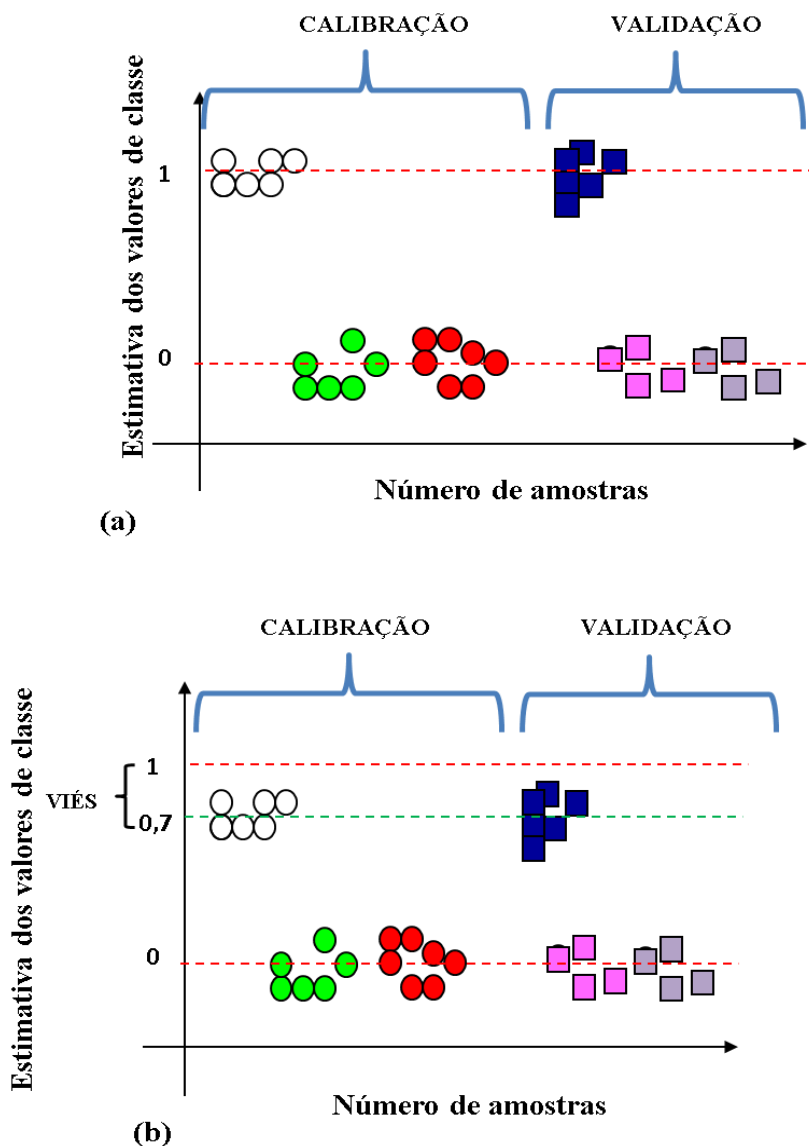
**Figura 3.6.** Exemplo de um gráfico utilizando um modelo PLS-DA para classificar um conjunto de amostras desconhecidas.

Como exemplificado na Figura 3.6, o conjunto de teste A se classificaria como marca 1, uma vez que o valor estimado referente a esta classe é igual a aproximadamente 1, enquanto que o conjunto de teste B não seria classificada na marca 1, podendo estas amostras pertencer às marcas 2 ou 3.

### 3.3.6 Erros Sistemáticos e Identificação de Amostras Anômalas em PLS-DA

Os valores estimados pelo modelo PLS-DA deveriam ser idealmente 0 ou 1. Contudo, em alguns casos estes valores podem apresentar erros sistemáticos ou viés.<sup>124</sup> O viés pode ser definido com um erro sistemático entre a estimativa de uma variável estatística e o valor real da grandeza.<sup>124</sup> A introdução de um viés no cálculo estatístico pode estar ligada tanto a erros na amostra ou quanto ao próprio método de avaliação. Assim, a correção desses erros sistemáticos é necessária para possibilitar a identificação de amostras anômalas e cálculos mais exatos dos erros médios quadráticos e foi realizada por meio da estimativa do viés médio nas amostras de calibração, através do qual serão considerados os erros sistemáticos ocorridos em cada classe.

Nas Figuras 3.7a e 3.7b são apresentados dois gráficos demonstrando esta situação.



**Figura 3.7.** Estimativa dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das classes. (a) Modelo PLS-DA ideal. (b) Modelo PLS-DA com a presença de um viés.

Uma rotina foi desenvolvida para a identificação e exclusão de amostras anômalas presentes nos conjuntos de calibração e validação baseando-se nos critérios: de resíduos nas estimativas dos valores de classe, na estatística  $Q$  e  $T^2$ .<sup>124</sup> A mesma rotina também realiza o cálculo do viés das classes 1 e 0 (equações 20 e 21, respectivamente) e dos erros quadráticos com o viés corrigido (equação 22). Neste caso, quando a amostra  $i$  for da classe 0 o termo viés da equação 25 será igual a  $\text{vies}_{\text{class}0}$ , caso contrário, a amostra for da classe 1, é utilizado  $\text{vies}_{\text{class}1}$ .

$$\text{vies}_{\text{class0}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (\hat{y}_{0,i} - y_{\text{cal},i})}{n_0} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\text{vies}_{\text{class1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (\hat{y}_{1,i} - y_{\text{cal},i})}{n_1} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\text{RMSEC}_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{\text{ref}} - \text{vies})^2}{n - \text{VL} - 2}} \quad \text{Eq. 22}$$

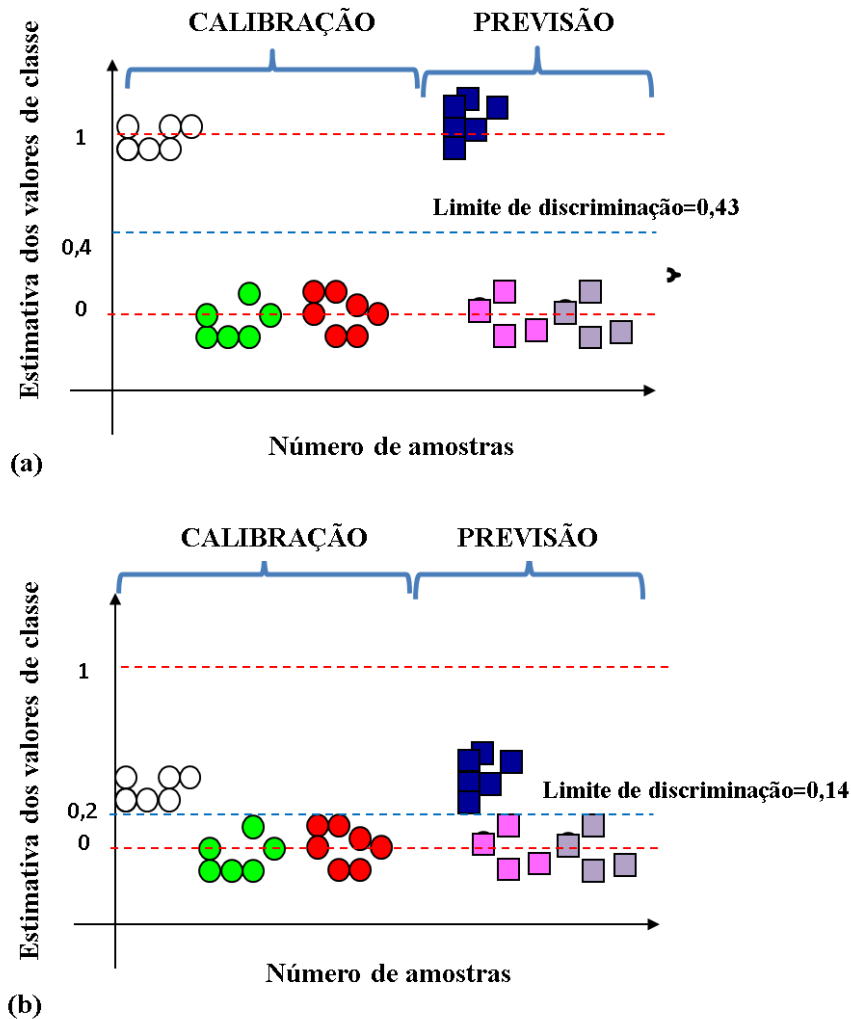
Onde, RMSECc representa a raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração após correção.

No Apêndice 3, são apresentadas as rotinas desenvolvidas e utilizadas nesta tese.

### 3.3.7 Limites de Discriminação e Curvas de Probabilidade

Para se decidir a que classe pertence determinada amostra realiza-se o cálculo de um valor limite entre os valores estimados, onde valores acima deste limite indicam que a amostra pertence à classe discriminada e valores abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence a essa classe (Figura 3.8).<sup>125</sup> Na Figura 3.8a é apresentada uma situação onde existe uma separação clara entre as amostras da classe em relação às amostras da classe 0. Já na Figura 3.8b é apresentada uma situação inversa em que se observa um elevado erro sistemático.



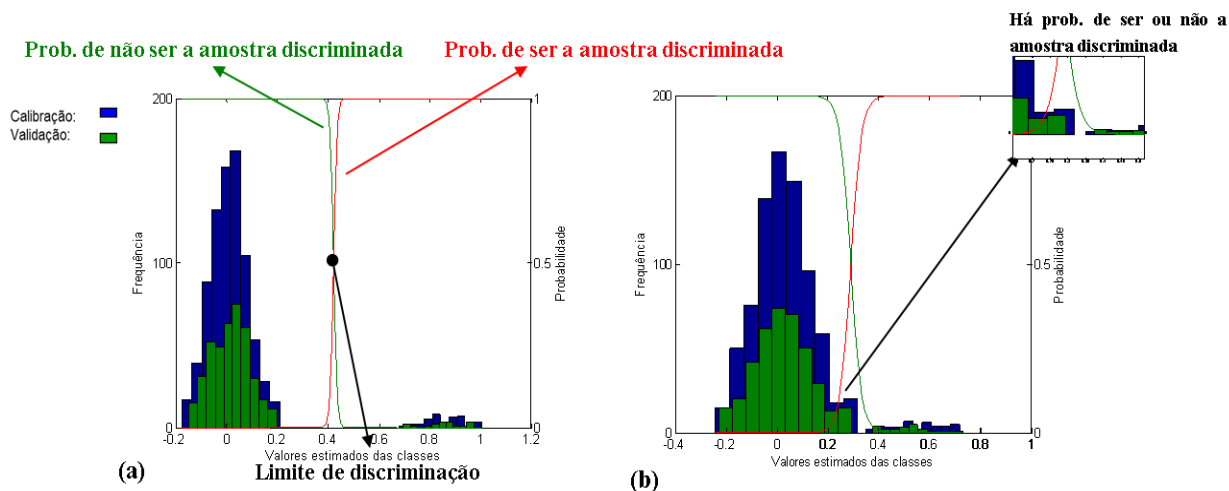


**Figura 3.8.** Estimativa dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das classes. Gráfico com o limite de discriminação demarcado. (a) Separação clara. (b) Baixo limite de discriminação.

Outra forma de se determinar a classe de uma amostra consiste na utilização de curvas de probabilidade. Curvas de probabilidade são curvas que mostram qual a probabilidade de uma amostra ser de uma classe ou de outra. Neste caso, são utilizados gráficos de frequência como ferramentas auxiliares para discriminação entre amostras. Para isto, histogramas e probabilidades associadas com os valores estimados das classes são construídos usando o conjunto de calibração aplicando-se uma abordagem Bayesiana.<sup>124,125</sup>

Na Figura 3.9 são apresentados dois exemplos de histogramas e probabilidades. Na Figura 3.9a pode ser observado que as barras dos histogramas das amostras da classe 0 e 1, encontram-se na região onde a probabilidade das amostras pertencerem à sua respectiva classe é 1. Neste caso, a probabilidade de erro pelo método é muito baixa. Já na Figura 3.9b, há probabilidade de ocorrer uma classificação incorreta, ou seja, existe uma zona de incerteza.

Neste caso, as análises das linhas de probabilidades evidenciam que o modelo de discriminação desta classe poderia classificar de forma errada algumas amostras.



**Figura 3.9.** Histograma da estimativa dos valores de classe para a discriminação de duas marcas de caneta esferográfica. (a) Exemplo de amostra que não existe zona de incerteza. (b) Ilustração onde se observa um elevado erro sistemático.

### 3.4 Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS)

Os métodos de Resolução Multivariada de Curvas (MCR do inglês, *Multivariate Curve Resolution*) referem-se a métodos de processamento de sinais analíticos, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor Romà Tauler.<sup>106,138</sup> Este método baseia-se na decomposição bilinear de dados realizada pelo Algoritmo de Mínimos Quadrados Alternados (do inglês: *Alternating Least Squares, ALS*).<sup>106,107</sup>

Matematicamente, uma matriz de dados é decomposta de forma a obter uma matriz de intensidade relativa ( $\mathbf{C}$ ) e uma matriz de espectros puros ( $\mathbf{S}^T$ ), expresso de acordo com a Equação 23.

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eq. 23}$$

Onde:

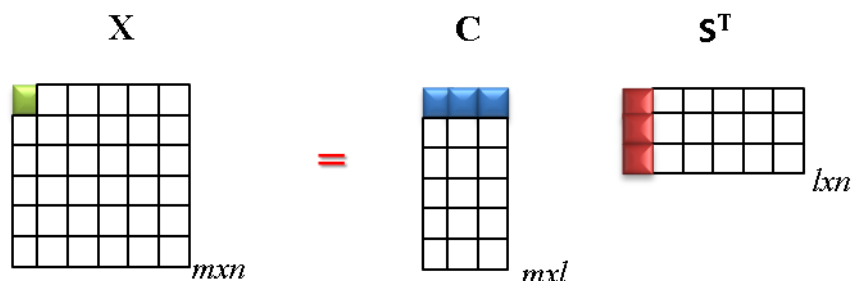
$\mathbf{X}$  = matriz de dados;

$\mathbf{C}$  = estimativas dos perfis relacionados com a intensidade relativa;

$\mathbf{S}$  = espectros das espécies químicas puras que estão presentes na mistura; e,

$\mathbf{E}$  = matriz de resíduos.

Na Figura 3.10 pode ser observada visualmente a decomposição da matriz, onde para cada elemento da matriz  $\mathbf{X}$  existe um produto correspondente entre um vetor linha da matriz  $\mathbf{C}$  (que contém a intensidade de cada espécie da amostra) e um vetor coluna  $\mathbf{S}^T$ .



**Figura 3.10** Representação esquemática do modelo de Resolução de Curvas Multivariadas para uma matriz  $\mathbf{X}$ .

O MCR-ALS utiliza uma resolução iterativa da equação 23, realizada por ALS. Assim, para a aplicação do MCR-ALS é necessária uma estimativa do número de espécies presentes na amostra e uma estimativa inicial dos perfis de intensidade relativa ou espectral para cada constituinte.

A estimativa do número de componentes é realizada com base no conhecimento do sistema em estudo ou a partir dos resultados da decomposição em valores singulares (SVD, do inglês: *Singular Value Decomposition*) da matriz de dados. Na estimativa por SVD, o número de espécies é aproximado para o número de valores singulares acima do valor singular correspondente ao nível do ruído instrumental dos dados. Outra forma também utilizada para obter as estimativas iniciais dos perfis que serão utilizados na inicialização do algoritmo é feita por meio de medidas instrumentais com padrões. Também nestes casos, métodos como a aproximação da variável pura - PURE,<sup>106,126-128</sup> podem ajudar a conseguir encontrar as estimativas de espectros. O PURE seleciona as colunas com as variáveis mais puras de acordo com o número de fatores que se acredita existirem na amostra, e tem como base o método SIMPLISMA (do inglês, *SIMPLe-to-use InteractiveS Mixture Analysis*), que seleciona a variável mais pura por meio da determinação do ângulo máximo entre as variáveis pelo cálculo do ângulo máximo gradual (SMAC, do inglês: *Stepwise Maximum Angle Calculations*).<sup>128,137</sup>

Assim, de acordo com as estimativas iniciais a serem utilizadas (perfis de intensidade relativa ou espectrais) o algoritmo de ALS divide os parâmetros em diversos conjuntos a serem estimados. E, este processo ocorre de forma iterativa até que a mudança do ajuste entre duas

iterações consecutivas seja menor que um valor crítico ou um número limite de iterações seja atingido. Em cada processo iterativo (ciclo) as matrizes  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{S}^T$  são calculadas, em duas etapas usando mínimos quadrados. Nas equações 24 e 25 são apresentadas duas soluções por quadrados mínimos geralmente utilizadas.

$$\mathbf{C} = \mathbf{D} \mathbf{S} (\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} \quad \text{Eq. 24}$$

$$\mathbf{S}^T = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \mathbf{D} \quad \text{Eq. 25}$$

Para a otimização pelo algoritmo ALS, várias restrições podem ser aplicadas para modelar a forma dos perfis  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{S}$ , de forma a auxiliar a obter soluções com melhor sentido físico. Comumente, as restrições mais utilizadas são: não-negatividade, seletividade e unimodalidade, na decomposição de apenas uma matriz; e, trilinearidade e posto local, quando várias amostras estão presentes.<sup>129</sup>

Na restrição de não-negatividade, só são permitidos valores positivos, ou seja, somente valores positivos têm significado físico. Por exemplo, se um dado perfil apresenta elementos com valores negativos, tais valores são forçados a serem iguais a zero ou são forçados a serem maiores que zero. Na restrição de unimodalidade os perfis tem apenas um único máximo.

A restrição de posto local é utilizada quando é sabido previamente se determinado componente está presente ou não em uma ou mais amostras, e esta informação é passada ao modelo. No caso da ausência do componente o perfil de intensidade relativa deste componente é igual a zero. Já para a trilinearidade os perfis espectrais e de intensidade relativa são forçados a não variarem entre as diferentes amostras decompostas conjuntamente.

Uma importante consideração sobre o MCR que, no contexto desta tese cabe ressaltar é que o MCR-ALS procura espectros puros e não espectros de substâncias puras, ou seja, tudo o que estiver homogêneo na análise das tintas (mistura de corantes, solventes, resinas) irá gerar somente um espectro e será identificado pelo MCR-ALS como sendo somente um composto, ainda que esse espectro seja resultante da mistura de 2 ou mais espectros de substâncias puras.

*4 Análise e Discriminação de tintas de canetas usando  
Espectroscopia no Visível (VSC) e PLS-DA*

---

## 4.1 Introdução

Dentro da ciência forense, uma das áreas que apresenta uma grande importância na atualidade é a detecção de fraudes em documentos. Nesse contexto, a análise de tintas utilizadas na escrita de documentos consiste de um dos campos de pesquisa forense de grande interesse. Agências governamentais em todos os níveis e advogados no setor privado usam a análise de tintas para estabelecer a natureza autêntica ou fraudulenta de documentos<sup>41</sup>.

Geralmente as análises em documentoscopia envolvem o exame de lançamentos efetuados em um documento, com o objetivo de diferenciar o instrumento escritor utilizado, modificações de um texto escrito ou adições de forma ilegal. A integridade da prova colhida é fundamental na análise pericial de documentos, tornando a realização de ensaios destrutivos em qualquer tipo de vestígio pouco atrativo e na maioria das vezes estes somente devem ocorrer se não houver alternativas não destrutivas capazes de solucionar o caso. Atualmente existe uma grande variedade de tintas disponíveis no mercado, com composição química muito similar, fazendo com que a discriminação de tintas de canetas seja um problema de difícil resolução.<sup>26,45</sup> E, em muitos casos, a utilização de abordagens exclusivamente não-destrutivas não consegue fornecer resultados satisfatórios. Entretanto, nos últimos anos a utilização de ferramentas quimiométricas combinadas a alguns métodos não-destrutivos<sup>33,34</sup> vem demonstrando grande potencial também para a área forense.

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento e aplicação de um método rápido e não destrutivo para a discriminação de tintas de canetas de diferentes cores (azul, preta e vermelha), tipos e marcas, em traços de escrita cursiva usando espectros de reflectância na região do visível adquiridos através do equipamento Comparador Espectral de Vídeo (VSC@6000) e Análise Discriminante por PLS-DA.

## 4.2 Materiais e Método

A parte experimental desta tese foi desenvolvida no Laboratório de Documentoscopia localizado no Serviço de Perícias Documentoscópicas do Instituto Nacional de Criminalística do Departamento de Polícia Federal (SEPDOC/INC/DPF).

### 4.2.1 Materiais

Nesta tese, as amostras correspondem a lançamentos de tintas de canetas obtidos de duas formas: padrões elaborados com canetas adquiridas no comércio local de Brasília e lançamentos constantes em casos reais de aplicação forense.

Para a elaboração dos padrões, foram testadas 95 marcas de canetas de cores e tipos diferentes. Ao todo, foram testadas 25 marcas de canetas de cor azul, 55 marcas de canetas de cor preta e 10 marcas de cor vermelha. Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 são listadas as marcas de canetas utilizadas neste trabalho, bem como a quantidade de espectros adquiridos.

**Tabela 4.1** Relação das marcas de canetas de cor azul utilizadas nesta tese.

Tipo da caneta	Marca e Modelo	Quant. espectros adquiridos	Código
Esferográfica	Bic, Crystal (1.0 mm)	60	b-1
	Cis, Quick (1.0 mm)	60	b-2
	Compactor, Economic (1.0 mm)	60	b-3
	Faber Castell, Medium (1.0 mm)	60	b-4
	Paper Mate, Kilometrica plus (1.0 mm)	60	b-5
	Pentel, RSVP RT, BK 93 (1.0 mm)	60	b-6
	Pilot, BP-S (0.7 mm)	60	b-7
	Sheaffer, Sentinel (1.0 mm)	60	b-8
	Stabilo, Exam Grade (1.0 mm)	60	b-9
	Tilibra, Super BP (1.0 mm)	60	b-10
	Uni, Lacknock (1.0 mm)	60	b-11
	Zoot, Princess (1.0 mm)	60	b-12
Gel	Bic, Velocity gel (0.7 mm)	60	g-1
	Tilibra, Slide gel (0.5 mm)	60	g-2
	Uniball, Signogelstick (0.7 mm)	60	g-3
Hidrográfica	Compactor, Microline (0.4 mm)	60	ft-1
	Faber-Castell, Grip Finepen (0.4 mm)	60	ft-2
	Paper Mate, Flair UF (0.4 mm)	60	ft-3
	Tris, Softmaxfineliner (0.4 mm)	60	ft-4
Rollerball	Bic, 537 R Triumph (0.7 mm)	60	r-1
	Pilot, V Ball Grip (0.7 mm)	60	r-2
	Schneider, Extra Document (0.6 mm)	60	r-3
	Uni-ball, Fine Deluxe (0.7 mm)	60	r-4
Apagável	Paper Mate, Apagável (1.0 mm)	60	e-1
Tinteiro	Zoot, Dakota	60	f-1

**Tabela 4.2** Relação das marcas de canetas de cor preta utilizadas nesta tese.

Tipo de Caneta	Marca e Modelo	Quant. espectros adquiridos	Código
Esferográfica	Acrilex, Mega Top (0.7mm)	80	bb-1
	Bic Cristal (1.0 mm)	80	bb-2
	Cis RT-Grip (1.0 mm)	80	bb-3
	Compactor Top 1000 (1.0 mm)	80	bb-4
	Faber Castell, Medium (1.0 mm)	80	bb-5
	Molin, Classic (1.0mm)	80	bb-6
	Parker, Quink refill (1.0mm)	80	bb-7
	Paper Mate Kilometrica Plus(1.0mm)	80	bb-8
	Pentel RSVP BK 93 (1.0 mm)	80	bb-9
	Pilot BP-S Fine (0.7 mm)	80	bb-10
	Staedtler, Triplus ball (1.0mm)	80	bb-11
	Sheaffer, Classic (1.0mm)	80	bb-12
	Tilibra, Super BP (1.0mm)	80	bb-13
	Uni-ball Lacknock (1.0 mm)	80	bb-14
	Zoot, Princess (1.0 mm)	80	bb-15
Gel	Faber Castell, 064 (0.7mm)	60	gb-1
	Molin, Classic (0.7mm)	60	gb-2
	Pentel, Energel (0.7mm)	60	gb-3
	Tilibra, Jet R Gel (0.5mm)	60	gb-4
	Uni ball, Signo (0.7mm)	60	gb-5
	Cis, Gelyx (0.5mm)	60	gb-6
	Pelikan, Jelling Gel(0.7mm)	60	gb-7
	Gelstick,GA312800(0.7mm)	60	gb-8
	Monami,JP503 (0.5mm)	60	gb-9
Hidrográfica	Cis, Ultrafine2 (0.5mm)	60	ftb-1
	Faber Castell	60	ftb-2
	Paper Mate, Flair UF (0.4mm)	60	ftb-3
	Staedtler, Triplus Fineliner (0.4mm)	60	ftb-4
	Stabilo	60	ftb-5
Roller	Bic, 537R (0.7mm)	60	rb-1
	Pilot,Vball RT (0.7mm)	60	rb-2
	Parker, Quink refill (1.0mm)	60	rb-3
	Sheaffer, Classic refill (1.0mm)	60	rb-4
	Staedtler, Triplus (1.0 mm)	60	rb-5
	Uni-ball, Deluxe Fine (0.4mm)	60	rb-6
Apagável	Paper Mate, Apagável 1.0 M (1.0mm)	60	eb-1
Tinteiro	Zoot, Dakota, tipo pena	60	fb-1

**Tabela 4.3** Relação das marcas de canetas de cor vermelha utilizadas nesta tese.

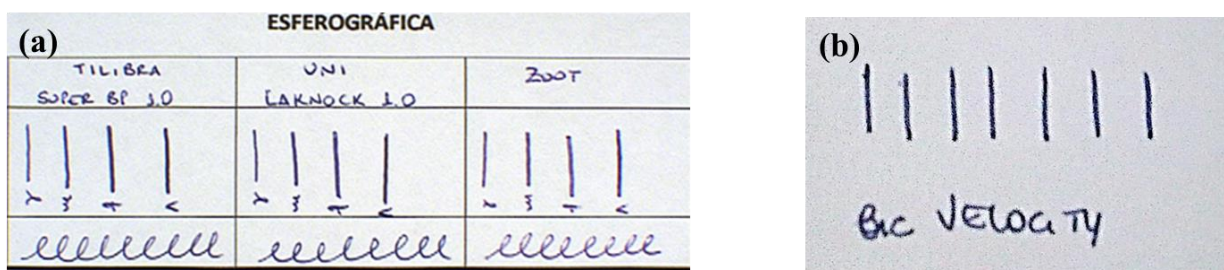
Tipo de Caneta	Marca	Quant. espectros adquiridos	Cód.
Esferográfica	Bic, Cristal (1.0 mm)	60	bv-1
	Cis, Pro (1.0 mm)	60	bv-2
	Compactor, Economic (1.0 mm)	60	bv-3
	Faber-Castell, Trilux 032 (1.0 mm)	60	bv-4
	Mapped, duas cores (1.0 mm)	60	bv-5
	Molin, Classic (1.0 mm)	60	bv-6
	Ita, Star (0.7 mm)	60	bv-7
	Pentel, BK 93 R.S.V.P.RT (1.0 mm)	60	bv-8
	Pilot, BP-S (0.7 mm)	60	bv-9
	Tris, easyline (1.0 mm)	60	bv-10



Cabe destacar que, no caso das canetas pretas não foram adquiridos 80 espectros para todos os tipos de canetas em função de limitações do equipamento.

#### 4.2.2 Elaboração dos Padrões das Tintas

Padrões de tinta foram elaborados a partir das canetas adquiridas. Com cada caneta, amostras padrão foram produzidas em folha de papel branco, do tipo A4, gramatura de 75g/m<sup>2</sup>. Dois tipos de padrões foram elaborados. Nas Figuras 4.1a e 4.1b são mostrados exemplos de padrões de tintas de canetas utilizados neste trabalho.



**Figura 4.1** Imagem de padrões de tinta utilizados nesta tese. (a) Padrões utilizados no teste de escolha do tipo de traço, onde: l-traço leve; m-traço médio; f-traço forte; v-traço com 3 camadas de tinta. (b) Exemplo de padrão utilizado na aquisição dos espectros para a elaboração do banco de espectros de tintas.

Na Figura 4.1a é mostrado o padrão utilizado para a seleção do tipo de traço a ser utilizado na elaboração dos padrões. Neste caso, cinco tipos de traços foram desenhados: traço leve, traço médio, traço forte, traço com várias camadas de tinta. Também foi verificado se existiam diferenças entre traços retos e traço simulando escrita cursiva. Na Figura 4.1b é apresentado um exemplo de padrão usado para a aquisição dos espectros a serem utilizados nos testes quimiométricos.

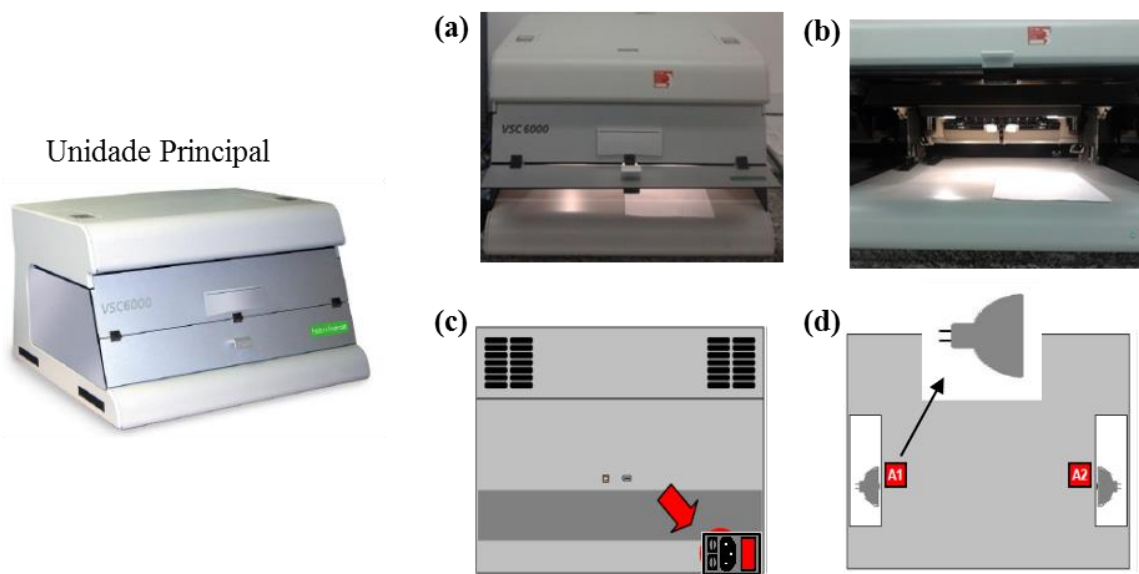
Os padrões das tintas de canetas azuis foram construídos usando papel branco da marca Report Suzano. Já os padrões das tintas de canetas pretas e vermelhas foram construídos usando papel branco da marca Chamex.

Após a elaboração dos padrões respeitou-se um tempo de 24 horas antes de guardá-los, de forma a esperar a secagem das tintas sobre o papel. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e guardadas dentro de um armário sem presença de iluminação, a fim de evitar aceleração no processo de degradação dos componentes das tintas.

4.2.3 Equipamento: VSC 6000<sup>®</sup>

O Comparador Espectral de Vídeo (VSC<sup>®</sup>, do inglês, *Video Spectral Comparison*) é um equipamento fabricado pela empresa Foster e Freeman utilizado para o exame de documentos. Tem a finalidade de ampliar a resposta espectral do campo de visão na zona infravermelha -IV- por meio de uma câmara de vídeo digital, bem como manipulação de contrastes visuais utilizando a seleção de fontes de iluminação (fontes luminosas, geometria de iluminação) e filtros espectrais (filtros ópticos e filtros de câmara), para revelar evidências de alterações, sejam adicionais ou borrões e marcação de marcas de segurança em documentos; medições e comparações para detectar pequenas diferenças entre documentos; e espectrometria e colorimetria para a análise de tintas e de outros pigmentos.

Na Figura 4.2 é apresentada uma visão geral do VSC<sup>®</sup> 6000.



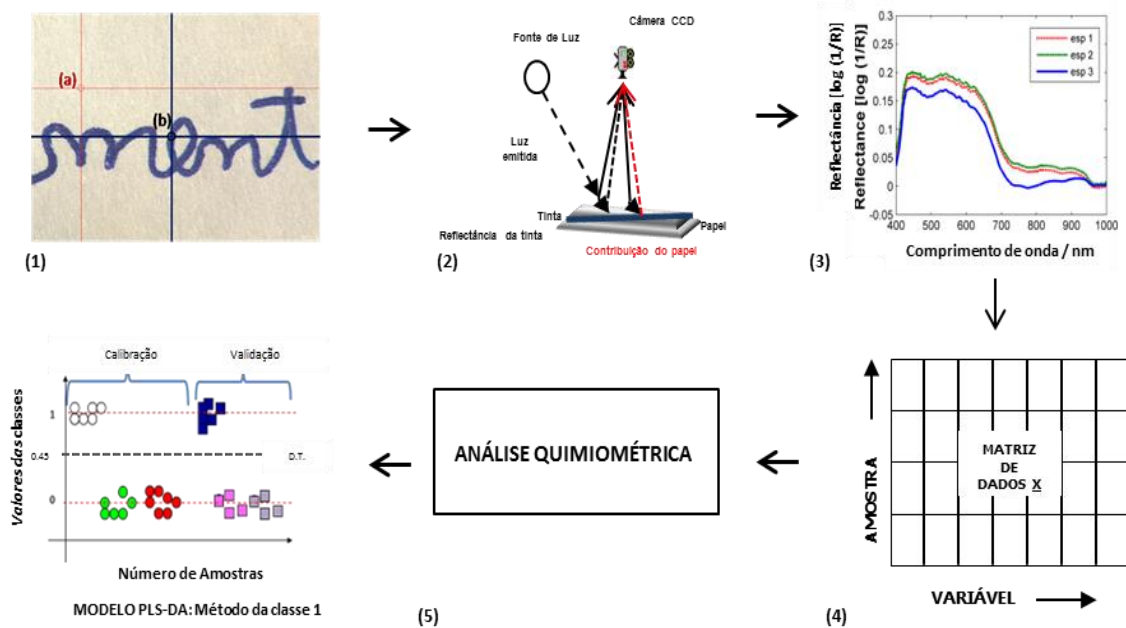
**Figura 4.2** Visão geral do equipamento VSC<sup>®</sup> 6000. (a) Visão frontal do equipamento, com o painel de acesso frontal aberto. (b) Base para colocar documento. (c) Visão traseira esquematizada do equipamento, evidenciando o interruptor de ligar e desligar o equipamento. (d) Visão superior esquematizada do equipamento, evidenciando as lâmpadas para aquisição de espectros de reflectância (A1) e espectros de fluorescência (A2).

4.2.4 Aquisição de Espectros no VSC<sup>®</sup>6000

O VSC<sup>®</sup>6000 possui uma função espectrométrica automatizada que utiliza a câmara e seu filtro de passo de banda para registrar o espectro de luz proveniente da região de interesse no documento. A análise espectral pode ser realizada no espectro visível e infravermelho próximo, na região de 400 – 1000 nm, com intervalos de 1 nm.

Nesta tese, espectros de reflectância foram adquiridos usando o equipamento VSC<sup>®</sup>6000, da marca Foster e Freeman, localizado no Laboratório de Documentoscopia do Instituto Nacional de Criminalística (INC) de Brasília.

Na Figura 4.3 é apresentado um esquema de análise geral ilustrando todas as etapas para a realização da análise das tintas utilizando o VSC<sup>®</sup>6000 e PLS-DA utilizada nesta tese. O mesmo procedimento foi adotado para a análise de todas as cores de canetas testadas.



**Figura 4.3** Esquema de análise geral ilustrando todas as etapas para a realização da análise das tintas utilizando o VSC 6000<sup>®</sup> e PLS-DA utilizada nesta tese. (1) Exemplo de padrão de análise utilizado: (a) branco de análise, (b) zona de interesse contendo tinta de caneta; (2) Princípio físico considerado para a aquisição dos espectros de reflectância. (3) Espectros de Reflectância adquiridos a partir de diferentes tipos de tintas de canetas azuis. (4) Matriz de dados construída com os dados exportados em formato .txt. (5) Análise quimiométrica utilizando PLS-DA.

Em geral, a rotina adotada para a aquisição dos espectros no VSC<sup>®</sup> foi a seguinte:

- (1) Seleção do tipo de espectro.
- (2) Posicionamento do padrão de análise na base para documento.
- (3) Ajuste das condições de análise no software do equipamento.
- (4) Focalização das regiões de interesse:
  - a. Branco – zona livre de tinta – próprio papel. Antes da aquisição de cada espectro realizou-se a medida de um branco como referência para gerar um sinal de comparação para a câmara durante o registro dos espectros, com uma margem de compensação para as características espectrais não uniformes da câmara e da iluminação.
  - b. Zona de interesse – região contendo tinta de caneta.
- (5) Aquisição dos espectros ao longo dos traços de tinta, em posições não repetidas.
  - a. A mira é posicionada sobre a amostra de forma que o centro da mira fique completamente preenchido pela tinta.
  - b. Ampliação da imagem – o zoom foi ajustado de forma que fosse possível visualizar o traço de uma caneta de ponta fina (por exemplo, ponta 0.4mm).
- (6) Conversão dos espectros adquiridos para formato de texto: \*.txt
- (7) Armazenamento dos padrões já analisados dentro de sacos plásticos para controle das condições ambientais da amostra e posterior análise avaliando o envelhecimento natural da tinta.

### 4.3 Análises dos Dados

Os dados para calibração multivariada correspondem a espectros de reflectância adquiridos no VSC<sup>®</sup> 6000. Todos os espectros foram salvos em formato de texto e manipulados utilizando o software MATLAB Versão 7.12 (R2011a). A análise dos dados foi realizado utilizando PLS-DA contido no pacote quimiométrico do *PLS Toolbox* versão 6.5<sup>128</sup> e rotinas desenvolvidas em nosso laboratório.

#### 4.3.1 Modelagem e Discriminação por PLS-DA

Modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos usando os dados espectrais obtidos no VSC® 6000. Na construção dos modelos de calibração multivariada foi utilizado o método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) para análise discriminante (DA).

As amostras foram divididas aleatoriamente em dois grupos, um grupo de calibração e um grupo de validação com o primeiro contendo 2/3 das amostras e o restante 1/3 constituindo o grupo de validação.

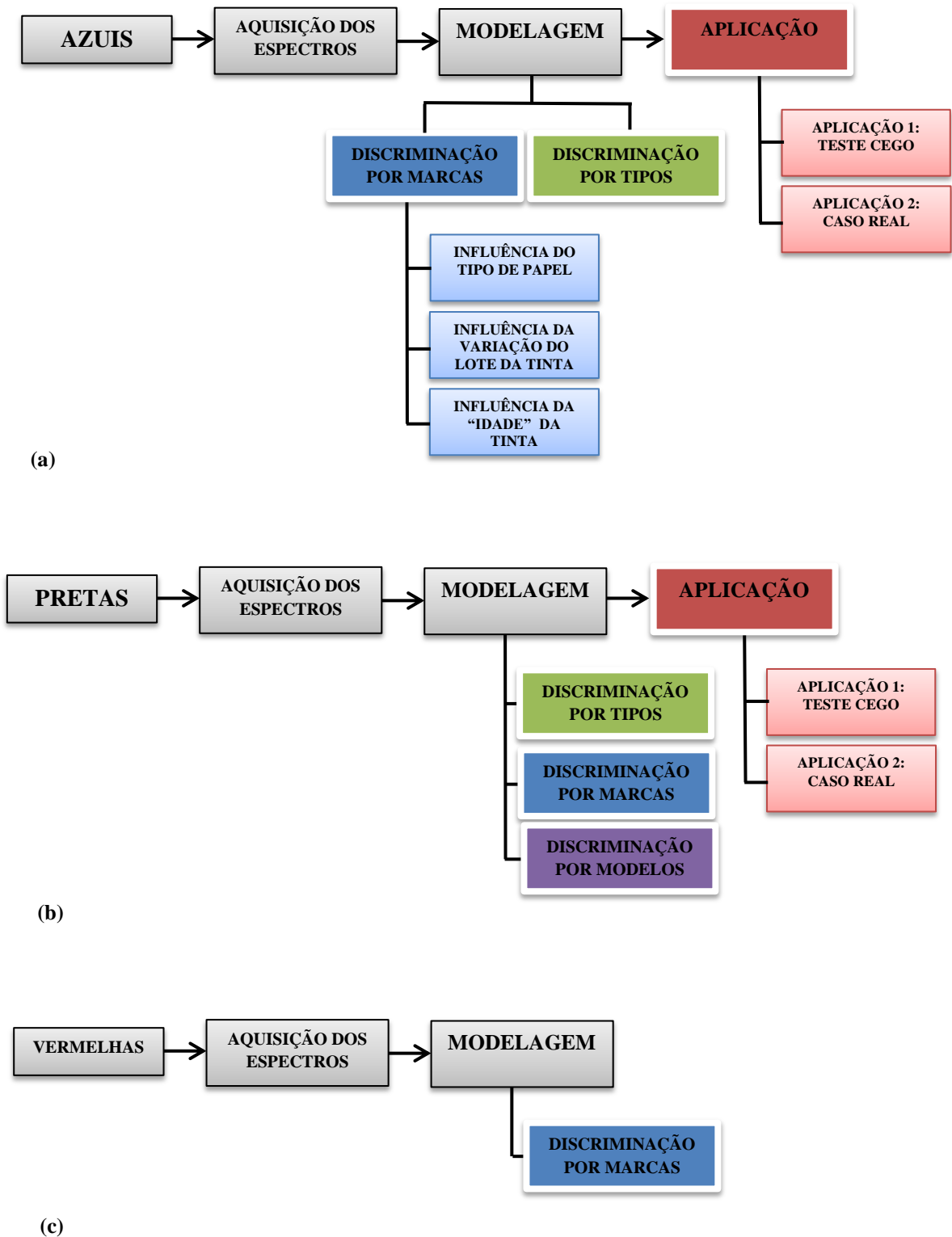
A partir da determinação do conjunto de calibração, vários modelos foram desenvolvidos e em cada um foram testados diferentes pré-processamentos, tais como: Derivação, Correção Ortogonal de Sinal (OSC), Correção Multiplicativa de Sinal (MSC), Transformação Padrão Normal de Variação (SNV). O melhor método de pré-processamento e o número de variáveis latentes usado nos modelos PLS-DA foram escolhidos com base no menor valor de RMSECV. Em todos os casos, os espectros foram centrados na média.

Após a otimização dos modelos de calibração estes foram testados para as amostras do conjunto de validação. Para todas as cores de tintas estudadas, os modelos de calibração PLS-DA foram construídos de modo semelhante. Nas Figura 4.4a, b e c são apresentados fluxogramas com os testes realizados para cada cor de caneta.

#### 4.3.2 Construção e Validação dos Modelos PLS-DA para Discriminação das Tintas por Tipos e Marcas

A partir do conjunto de canetas de origem conhecida, dois tipos de modelos PLS-DA foram construídos. Inicialmente, as amostras foram discriminadas em relação ao seu tipo. Para tanto, foram utilizadas canetas do tipo apagável, esferográficas, gel, hidrográficas, rollerball e tinteiro.

O segundo tipo de modelo PLS-DA construído discriminam as canetas com relação às suas respectivas marcas dentro de um mesmo tipo. Foram escolhidas as canetas mais vendidas comercialmente no Brasil e, portanto, comumente utilizadas na assinatura de documentos frequentemente questionados.



**Figura 4.4.** Esquema dos testes realizados para (a) canetas de cor azul, (b) canetas de cor preta e (c) canetas de cor vermelha.

### 4.3.3 Modelos PLS-DA para Discriminação das Tintas entre Modelos de uma Mesma Marca

Neste estudo, foi avaliado se utilizando espectros de reflectância e PLS-DA, seria possível discriminar tintas de canetas entre diferentes modelos de uma mesma marca. Para esta avaliação, foram utilizadas somente canetas de cor preta. Foram testadas as quatro marcas mais vendidas na cidade de Brasília. Assim, foram adquiridas canetas das marcas: Bic (08 modelos), Cis (06 modelos), Pilot (04 modelos) e Uni-ball (04 modelos); e padrões foram elaborados com as tintas e espectros de reflectância foram adquiridos, realizando-se os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.2 e 4.2.4. Na Tabela 4.4 são apresentadas as marcas e seus respectivos modelos utilizados neste estudo.

**Tabela 4.4** Relação das canetas da mesma marca e modelos diferentes testados, todas da mesma cor.

marca	Modelo	Quant. Espectros adquiridos	Código
Bic	Bic Cristal ponta média (ponta 1.0 mm)	60	bb-2.1
	Bic Cristal fina (ponta 0.8 mm)	60	bb-2.2
	Bic Cristal soft (ponta 1.2 mm)	60	bb-2.3
	Bic Cristal Bold (ponta 1.6 mm)	60	bb-2.4
	Bic Atlantis (ponta 1.2 mm)	60	bb-2.5
	Bic Diamante (ponta 1.2 mm)	60	bb-2.6
	Bic Eco solutions (ponta 1.0 mm)	60	bb-2.7
	Bic Cristal pocket (ponta 1.0mm)	60	bb-2.8
Cis	Cis RT-Grip (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.1
	Cis Silver stick (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.2
	Cis Speed (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.3
	Cis Prime (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.4
	Cis NeoTip (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.5
	Cis Tekball (ponta 1.0 mm)	60	bb-3.6
Pilot	Pilot BP-S Fine (ponta 0.7 mm)	60	bb-10.1
	Pilot Super Grip (ponta 0.7 mm)	60	bb-10.2
	Pilot BPS Grip (ponta 0.7 mm)	60	bb-10.3
	Pilot BPS Grip (ponta 1.6 mm)	60	bb-10.4
Uni	Uni-ball Lacknock (ponta 1.0 mm)	60	bb-14.1
	Uni-ball Clifter (ponta 0.7 mm)	60	bb-14.2
	Uni-ball Click-BP (ponta 0.7 mm)	60	bb-14.3
	Uni-ball Lakubo (ponta 1.4 mm)	60	bb-14.4

### 4.3.4 Análise das Tintas por Espectrometria de Massas

De forma a ajudar a melhor compreender os resultados obtidos, o perfil químico dos corantes presentes nas tintas foram obtidos usando espectrometria de massas. Para tanto, foi utilizado um equipamento LC/MSD/TOF (Agilent Technologies). Todas as amostras de tintas foram solubilizadas em uma mistura de metanol com 1% de ácido fórmico. A calibração do instrumento foi realizada com a tinta de uma caneta esferográfica azul da Marca Bic modelo

Cristal ponta 1.0 mm, conforme o trabalho realizado por Lali et al.<sup>29</sup> Os sinais de calibração foram adquiridos no modo positivo para os íons 327 e 358. Na Tabela 4.4 são apresentadas as marcas e seus respectivos modelos utilizados neste estudo.

#### 4.3.5 Rotina para Detecção e Exclusão de Outliers

Após a construção dos modelos PLS-DA, estes foram otimizados realizando-se testes para a identificação de *outliers* até o segundo modelo de calibração e os *outliers* da validação foram avaliados com base no terceiro modelo de calibração, tido como o modelo final. Os valores para o *leverage* limite obtidos para cada modelo foram calculados com base na norma E1655-00 da ASTM<sup>124</sup>, para o critério de parada dos testes de identificação de *outliers*.

#### 4.3.6 Efeito da Variação dos Lotes das Canetas sobre os Modelos PLS-DA

Neste estudo o objetivo foi avaliar se os espectros de reflectância obtidos com o VSC<sup>®</sup> 6000 são sensíveis para identificar possíveis variações existentes entre diferentes lotes de tintas de canetas de uma mesma marca. Outro objetivo também desejado com este tipo de análise foi investigar se, quando da existência de variações entre os diferentes lotes, estas são suficientes para influenciar o poder discriminante dos modelos de calibração construídos.

Para este teste, três marcas de canetas, de dois tipos diferentes (duas marcas de canetas esferográficas e uma marca de caneta tipo gel), foram selecionadas. Para cada marca, foram adquiridas nove canetas de diferentes lotes, todas adquiridas no comércio local de Brasília, totalizando vinte e sete canetas. Em seguida, com cada caneta, padrões de tintas foram elaborados seguindo-se a mesma metodologia adotada no item 4.2.2. A partir dos padrões, para cada caneta, foram adquiridos 20 espectros de reflectância, totalizando 540 medidas.

#### 4.3.7 Efeito do Tipo de Papel sobre os Modelos PLS-DA Desenvolvidos

Cinco diferentes tipos de papel foram utilizados a fim de verificar a influência da gramatura e do tipo de papel sobre os modelos PLS-DA construídos.

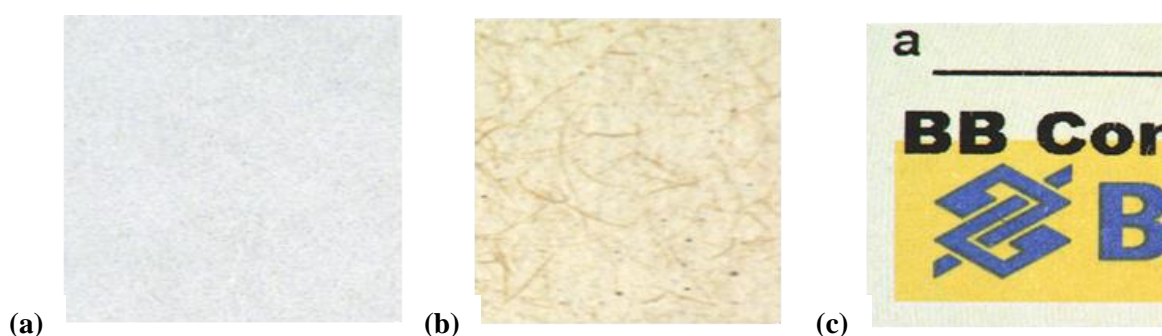
Na Tabela 4.5 são listados os papéis testados. Em cada papel foram produzidos padrões utilizando uma caneta de cada tipo estudado. Para cada tipo de caneta foram adquiridos 20 espectros de reflectância, totalizando 120 espectros por papel.



**Tabela 4.5** Relação das marcas de papéis testados nesta tese.

Tipo	Marca	Código
Papel branco	Report Suzano, gramatura: 75 g/m <sup>2</sup>	p1
	Xerox, gramatura:75 g/m <sup>2</sup>	p2
	Chamex Office, gramatura: 75 g/m <sup>2</sup>	p3
Papéis com diferentes gramaturas	Filipaper, gramatura: 120g/ m <sup>2</sup>	p4
	Filipaper, gramatura: 180g/ m <sup>2</sup>	p5
Papel Reciclado	Chamex ECO, gramatura: 75 g/m <sup>2</sup>	p6
Papel colorido	Chamex, gramatura: 75 g/m <sup>2</sup> , cor verde	p7
Folha de cheque	Banco do Brasil	p8

Nas Figuras 4.5 a, b e c, são apresentadas imagens adquiridas no VSC<sup>®</sup> 6000 de três tipos de papéis utilizados nos experimentos.



**Figura 4.5** Imagens adquiridas usando o VSC<sup>®</sup> 6000 de três diferentes tipos de papéis estudados. (a) Papel branco, gramatura 75 g/m<sup>2</sup>, marca Report Suzano. (b) Papel reciclado, gramatura 75 g/m<sup>2</sup>, marca Chamex. (c) Papel de folha de cheque, do Banco do Brasil.

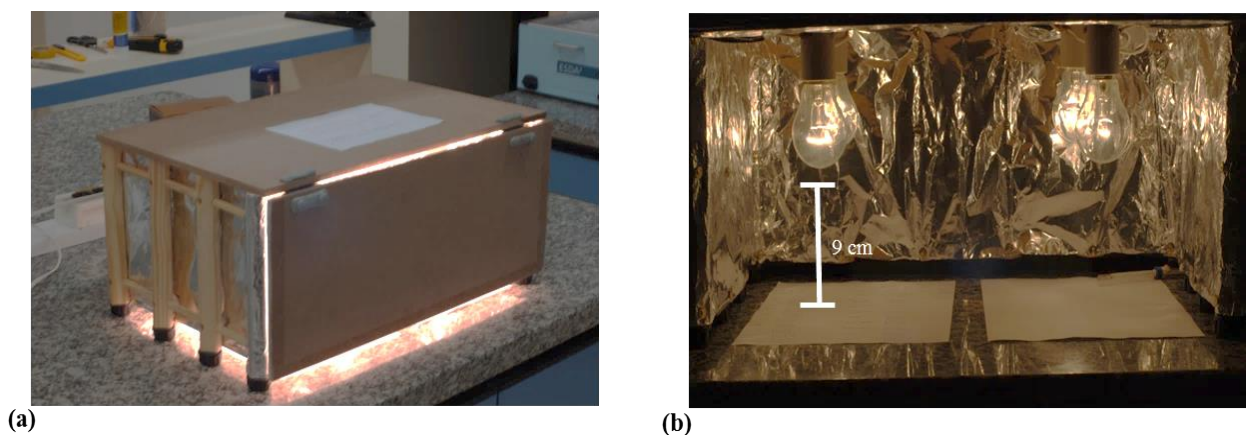
#### 4.3.8 Efeito do Tempo de Envelhecimento da Tinta sobre os Modelos PLS-DA

Para verificar o efeito do envelhecimento da tinta sobre os modelos PLS-DA desenvolvidos, dois estudos, utilizando somente tintas de canetas de cor azul, foram realizados.

No primeiro estudo, a influência do envelhecimento natural da tinta sobre o poder discriminante dos modelos construídos com tinta fresca foi investigada. Para a realização deste estudo, padrões de tinta de cinco diferentes tipos diferentes foram elaborados conforme descrito no item 4.2.2 e utilizados. Neste caso, foram utilizadas as canetas e-1 (apagável), b-12 (esferográfica), g-3 (gel), ft-4 (hidrográfica), r-3(rollerball) e f-1 (tinteiro). Em seguida, os padrões foram acondicionados em sacos plásticos e guardados sob condições controladas de

umidade e temperatura pelo período de um ano. Decorrido este período, para cada caneta teste, 20 espectros de reflectância foram adquiridos e os dados foram aplicados nos modelos PLS-DA desenvolvidos.

Já no segundo estudo, foi investigada a influência do efeito do envelhecimento artificial das tintas sobre o modelo PLS-DA construído para a caneta esferográfica b-1. Neste estudo, os padrões elaborados com a tinta da caneta foram submetidos à iluminação artificial por lâmpadas incandescentes com potência de 60W, mantidas a 9 cm de distância da fonte luminosa. Na Figura 4.6 é apresentada uma imagem da caixa montada para a realização do teste de envelhecimento acelerado.



**Figura 4.6** Caixa utilizada para os testes de envelhecimento acelerado das tintas. (a) Visão externa da caixa. (b) Visão interna da caixa.

As temperaturas, interna ( $52^{\circ}\text{C}$ ) e externa ( $18^{\circ}\text{C}$ ), do ambiente foram controladas e mantidas constantes durante todo o experimento.

Para cada caneta teste, 20 espectros de reflectância foram adquiridos e os dados foram aplicados no modelo PLS-DA desenvolvido. No teste de envelhecimento artificial, as amostras também foram analisadas por espectrometria de massas de forma a observar os produtos de degradação formados.

Na Tabela 4.6 são apresentados os intervalos de tempo testados.

**Tabela 4.6** Intervalo de tempo testado no experimento de envelhecimento artificial da caneta esferográfica b-1.

Ponto	Intervalo de Tempo	Tempo de exposição(horas)
p1	30 minutos	0:30
p2		1:00
p3		1:30
p4		2:00
p5		2:30
p6	1 hora	3:30
p7		4:30
p8		5:30
p9		6:30
p10	2 horas	8:30
p11		10:30
p12		12:30
p13		14:30
p14	4 horas	18:30
p15		22:30
p16		26:30 (~ 1 dia)
p17		30:30
p18	8 horas	38:30
p19		46:30 (~ 2 dias)
p20		54:30
p21		62:30
p22	12 horas	74:30 (~ 3 dias)
p23		86:30
p24		98:30 (~ 4 dias)
p25		110:30
p26	24 horas	134:30 (~ 5 dias)
p27		158:30 (~ 6 dias)
p28		162:30 (~ 7 dias)

#### 4.3.9 Aplicação: Teste Cego

Neste estudo, foi investigado se os modelos PLS-DA construídos são livres de tendências do analista. Desta forma, o experimento foi conduzido por um coordenador que não manteve contato com o analista durante a realização do experimento. Coube ao analista somente analisar as tintas de acordo com o procedimento estabelecido nesta tese.

Inicialmente, quatro voluntários foram escolhidos aleatoriamente para participar do teste cego para as canetas com tinta de cor azul. Após o teste cego com as canetas com tinta de cor azul procedeu-se ao teste com as canetas com tinta de cor preta, e, neste caso, participaram seis voluntários. Em ambos os casos, cada voluntário teve à sua disposição um conjunto de canetas de cor azul e de cor preta, as mesmas utilizadas na elaboração dos padrões usados na construção dos modelos de calibração. Para o teste cego das canetas azuis, cada usuário

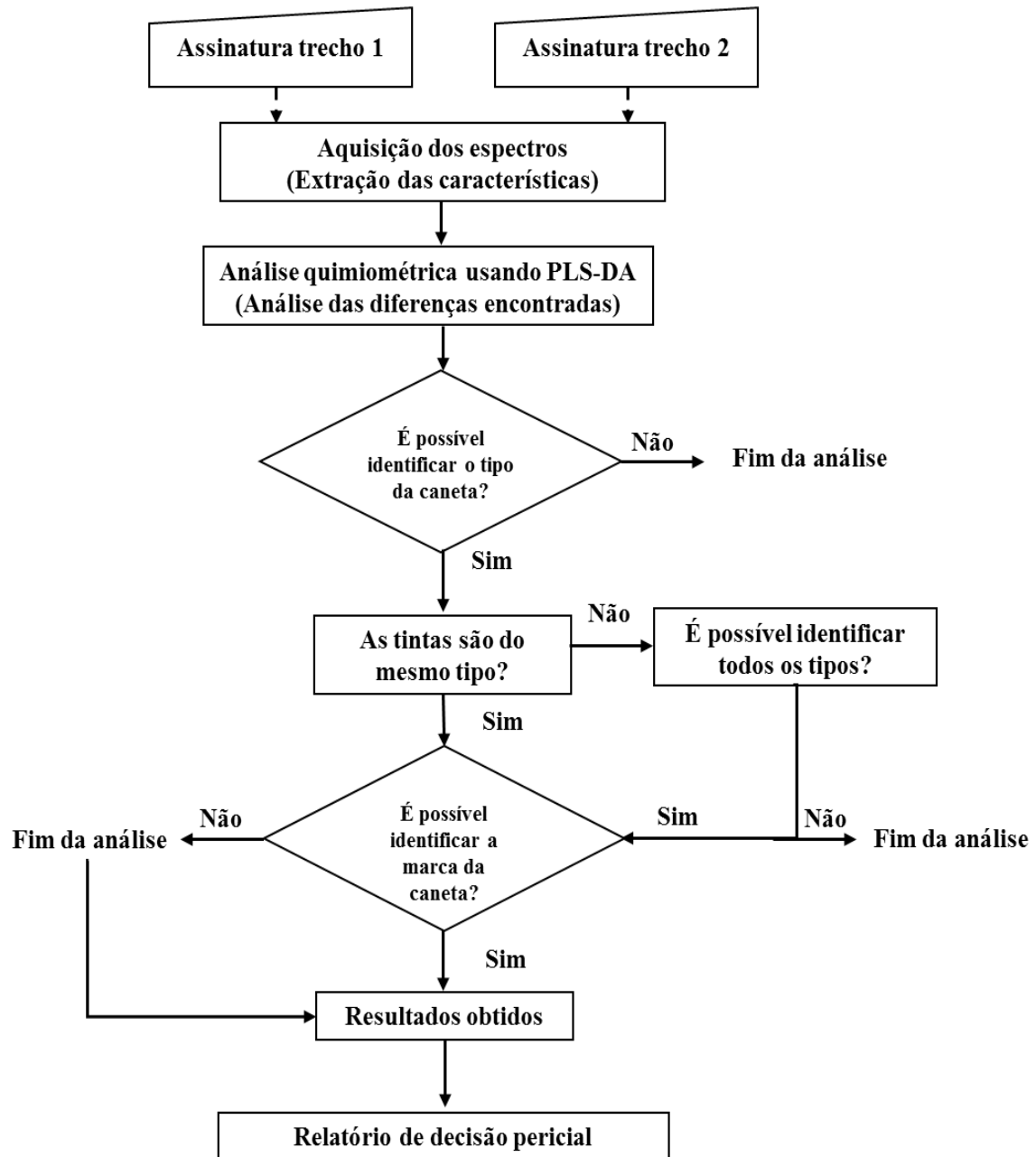
deveria escolher 4 canetas, já no teste para as canetas de cor preta somente 2 canetas deveriam ser escolhidas.

Após a escolha das canetas, cada voluntário recebeu duas folhas de papel em branco. Na primeira deveria ser registrado o nome do voluntário, as canetas escolhidas e a sequência de utilização das canetas. Já na segunda folha, que não poderia ser identificada, o voluntário deveria escrever a palavra **DOCUMENT** com cada uma das canetas escolhidas. Não foi solicitado ao voluntário nenhum tipo específico de letra. Somente a folha não identificada foi analisada.

#### 4.3.10 Aplicação: Caso Real

Os modelos PLS-DA construídos após otimização foram aplicados a casos reais que estavam sob análise no Laboratório de Documentoscopia do INC/DPF. Foram analisados documentos com lançamentos em tintas de cor azul (caso 1) e cor preta (caso 2). Ambos os documentos consistiam em contratos elaborados sobre papel branco, gramatura 75 g/m<sup>2</sup>.

Para ambos os casos, a metodologia de teste adotada consistiu na comparação das tintas utilizadas em trechos de uma mesma página e entre trechos em diferentes páginas. Em cada trecho foram adquiridos vinte espectros de reflectância. Após a aquisição dos espectros, os dados foram agrupados em uma matriz e, posteriormente, foram realizados testes quanto ao tipo e marca provável. Na Figura 4.7 é apresentado o esquema de análise adotado.



**Figura 4.7** Fluxograma de etapas seguidas para a aplicação da abordagem adotada neste trabalho a casos reais.

## 4.4 Resultados e Discussão para os testes com tintas de canetas de cor azul

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para os testes utilizando tinta de canetas azuis. Para estas tintas, foram estudadas as tintas de seis tipos diferentes de canetas: apagável, tinteiro, esferográficas, gel, hidrográficas e rollerball. Ao todo, foram estudadas 25 marcas de canetas comercialmente vendidas em Brasília-DF. Para as tintas de canetas azuis, foram realizados testes para discriminar as canetas por tipos e marcas. Também foram realizados testes para verificar a robustez dos modelos elaborados. Para isso dois testes foram realizados: variabilidade entre diferentes lotes de uma mesma marca de caneta; e variabilidade entre diferentes tipos e cores de papel usado como substrato. Ainda verificando a robustez dos modelos um estudo de caso avaliando o tempo de envelhecimento das tintas (por envelhecimentos natural e artificial) também foi realizado. Por fim, os modelos também foram aplicados em um teste cego e em um caso real.

### 4.4.1 Espectros de Reflectância

Primeiramente, foram estabelecidas as melhores condições de análise no VSC<sup>®</sup> 6000 escolhendo os parâmetros para aquisição dos espectros de reflectância. Neste estudo inicial, a escolha de cada parâmetro a ser otimizado foi realizada com base em trabalhos anteriores realizados pelos peritos do INC. Na escolha dos parâmetros, também foram levados em consideração critérios como: tipo de traço para a elaboração de padrão, rapidez na análise, mínimo (ou nenhum) preparo de amostra, qualidade do espectro, facilidade de delimitação da zona de interesse para análise, padronização do branco de análise etc.

Com relação ao tipo de traço, comumente, na análise de documentos, os peritos se deparam com diferentes tipos de pressão na escrita proveniente de diferentes punhos escreventes, de forma que podem ocorrer traços do tipo: leve, médio, forte, e traço com várias camadas de tinta. O objetivo deste teste inicial foi verificar qual o tipo de traço melhor representaria a maioria dos casos. Assim, com cada caneta do conjunto de tinta de cor azul, foram elaborados diferentes padrões. Após a elaboração dos padrões foram adquiridos espectros ao longo de cada traço e utilizando PCA foi verificada se haviam diferenças entre os diferentes lotes.

Para nenhum tipo de caneta testada, não foram observadas diferenças significativas entre os traços leve, médio e forte. No caso do traço com mais de uma camada, para a

construção dos modelos deste tipo de traço foi desconsiderado, uma vez que não representa a realidade dos tipos de escrita encontrados nos casos reais. Outra comparação realizada foi com relação à forma de elaborar o padrão. Neste caso, foi verificado se existiam diferenças entre traço simulando escrita cursiva (escrita de “1”) e traços retos. Também neste caso, usando a análise visual e PCA não foram observadas diferenças entre os traços.

Assim, após a otimização de todos os parâmetros, os espectros de reflectância foram adquiridos seguindo o mesmo protocolo de análise para todas as cores de canetas estudadas. Na Tabela 4.7 são listadas as condições otimizadas dos parâmetros de análise.

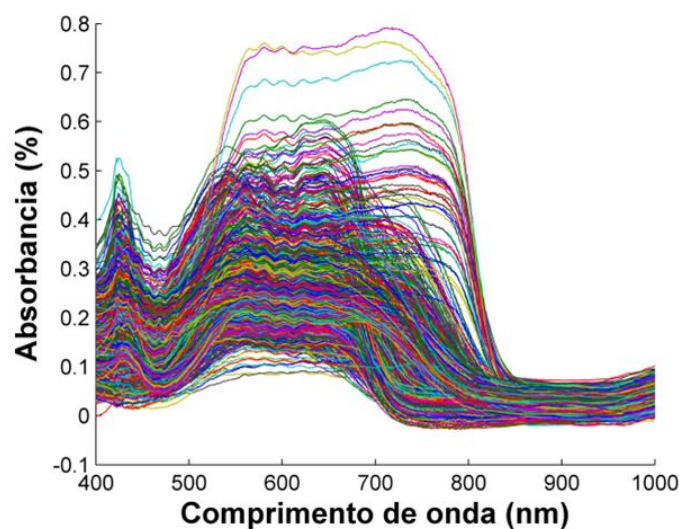
**Tabela 4.7** Condições de análise otimizadas para aquisição de espectros de reflectância.

Parâmetro	Condição otimizada
Branco de análise	Zona do próprio documento (papel) sem tinta
Tipo de traço	Escrita cursiva, traço médio
Diferença de punho escrevente	Não considerado
Zoom (aumento da região de interesse)	11,8 vezes
Velocidade de integração*	300ms
Diafragma*	60 %

\*Estabelecidas pelo software do equipamento.

Foram obtidos os espectros de reflectância dos padrões elaborados com cada uma das 25 marcas de canetas em estudo. Todos os espectros das tintas foram adquiridos diretamente sobre o papel. Não foi realizado nenhum preparo de amostra.

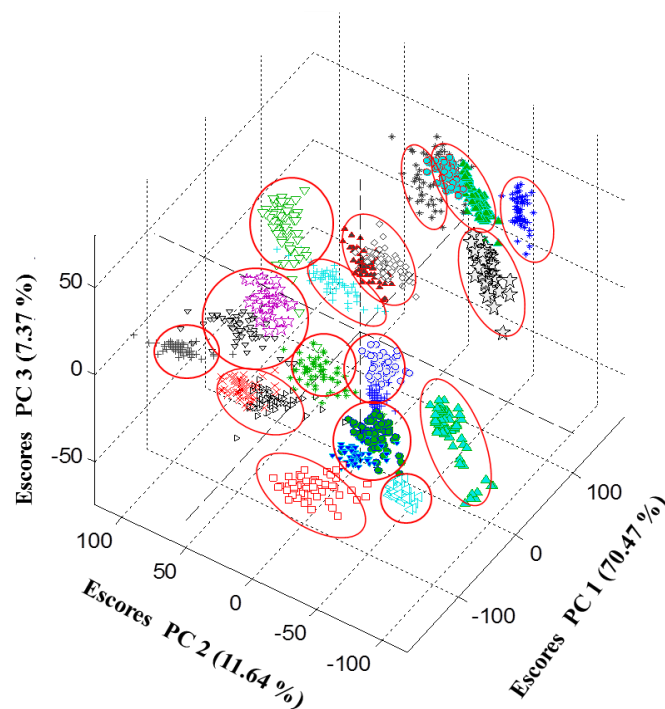
Na Figura 4.8 são apresentados todos os espectros do conjunto de calibração expressos como  $\log(1/R)$ .



**Figura 4.8** Espectros de reflectância do conjunto de calibração convertidos  $\log(1/R)$ , sem pré-processamento.

A análise visual de todos os espectros não permite discriminar as tintas de canetas por tipos ou por marcas. Mas, é possível observar que existem tintas que apresentam um perfil espectroscópico similar. Nota-se também um acentuado desvio de linha base entre os espectros, decorrente de espalhamentos multiplicativos e aditivos, ocasionadas provavelmente pelas condições do equipamento utilizado. É importante ressaltar que, nenhum tipo de manutenção foi realizada no equipamento nos últimos três anos que antecederam as medidas realizadas para esta tese.

A priori, foi realizada uma análise exploratória dos espectros por PCA para verificar se a utilização dos espectros de refletância obtidos utilizando o VSC<sup>®</sup> 6000 forneceria condições para proceder à separação das amostras por tipos de caneta analisados. O modelo PCA foi construído com todos os espectros das 25 marcas de canetas adquiridas após correção por SNV e centragem na média. Na Figura 4.9 é apresentado um gráfico de escores das três primeiras componentes principais.



**Figura 4.9** Gráfico dos escores PC1xPC2xPC3 usando os espectros de refletância das 25 marcas de canetas de cor azul estudadas.

As três primeiras componentes principais (PCs) foram selecionadas, e explicam 89,5% da variância total das amostras. Foram observados pelo menos 14 grupos distintos bem distribuídos. Desta forma, a análise exploratória demonstrou que os espectros obtidos usando o

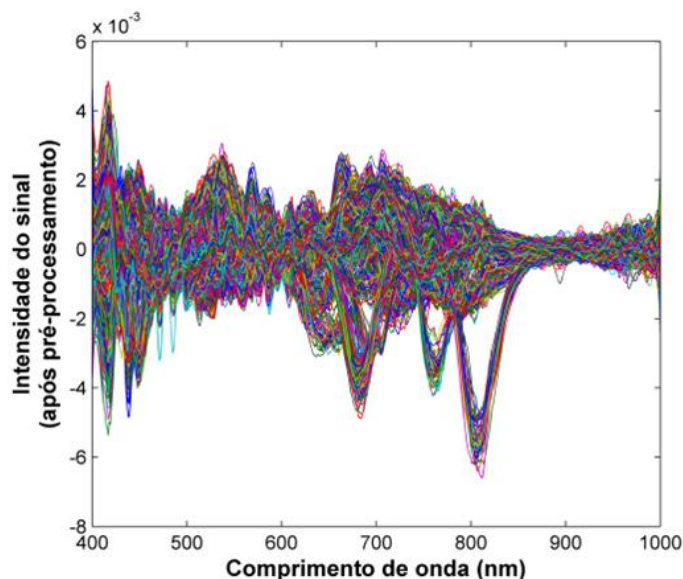


VSC<sup>®</sup> 6000 apresentam informações suficientes para a discriminação de tintas de canetas, por tipos e também por marcas utilizando métodos quimiométricos de classificação.

Em seguida, de forma a se obter melhores resultados, e também como forma de correção dos desvios de linha base observada, foram testados vários tipos de pré-processamentos dos dados. Para tanto, foram utilizados os seguintes pré-processamentos: Derivação, Correção Ortogonal de Sinal (OSC), Correção Multiplicativa de Sinal (MSC) e Transformação Padrão Normal de Variação (SNV). Em todos os testes os dados foram centrados na média.

Para a escolha do pré-processamento, um conjunto reduzido de canetas foi selecionado e, tendo sido utilizada uma caneta de cada tipo, escolhidas com base no critério de maior comercialização e, conseqüentemente, maior probabilidade de ter sido utilizada na assinatura de documentos. As canetas selecionadas foram as seguintes: caneta e-1 (apagável), caneta b-1 (esferográfica), caneta g-3 (gel), caneta ft-1 (hidrográfica), caneta r-1 (rollerball) e caneta f-1 (tinteiro).

Na escolha do melhor pré-processamento foram observados os seguintes critérios: menores valores de RMSECV; menor diferença entre os valores de RMSECV e RMSEC (Tabela 4.8); análise dos gráficos das estimativas dos valores das classes, observando-se principalmente o viés e a clara separação entre as classes 0 e 1. Além destes critérios, em todos os casos, foi realizada uma análise visual prévia dos espectros pré-processados para verificar qual permitiu melhor correção dos espalhamentos. Na Figura 4.10, são apresentados os espectros do conjunto de calibração após o pré-processamento selecionado. O problema do deslocamento da linha base foi resolvido usando 1<sup>a</sup> derivada, contudo, os melhores resultados foram obtidos usando em conjunto SNV, 1<sup>a</sup> derivada e centrar os dados na média.



**Figura 4.10** Espectros de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , pós-processamentos das canetas de cor azul: SNV, 1ª derivada e dados centrados na média.

Em seguida, após a análise visual dos espectros após pré-processamento, de forma a avaliar o desempenho de cada pré-processamento testado, para cada tipo de caneta, foram construídos modelos PLS-DA. Na construção dos modelos de calibração, o número de variáveis latentes (VLs) foi determinado através dos resultados de RMSECV para as amostras de calibração, obtido por validação cruzada do tipo *leave-one-out*. Na Tabela 4.8, é apresentado o desempenho dos modelos de cada tipo de caneta comparando-se os valores de RMSEC e RMSECV.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.8 observa-se que em todos os testes os valores de RMSEC e RMSECV apresentaram uma pequena diferença, não tendo ocorrido sobreajuste dos modelos em nenhum caso, mesmo quando os dados foram somente centrados na média.

Através da Tabela 4.8, observa-se também que, em todos os testes foram obtidos modelos com baixos erros médios tanto na calibração como na validação, sendo que quando os dados foram só centrados na média foram observados os maiores erros. Contudo, embora os resultados dos valores de RMSEC e RMSEP tanto na utilização de MSC e 1ª derivada como na utilização de SNV e 1ª derivada tenham sido muito próximos, a análise gráfica utilizando SNV e 1ª derivada revelou os melhores distribuições nos valores de classe, tendo sido este último conjunto de pré-processamento escolhido para a construção de todos modelos.

**Tabela 4.8.** Valores de RMSEC, RMSEV e RMSEP para os testes com diferentes tipos de pré-processamento.

Canetas teste	Dados centrados na média			Testes usando diferentes pré-processamentos					
				MSC+MC			MSC+1 <sup>o</sup> DV+MC		
	RMSECV	RMSEC	RMSEP	RMSECV	RMSEC	RMSEP	RMSECV	RMSEC	RMSEP
Apagável	0.183	0.182	0.182	0.154	0.151	0.142	0.114	0.114	0.125
Esf.	0.185	0.183	0.185	0.133	0.130	0.128	0.085	0.085	0.091
Gel	0.177	0.118	0.111	0.131	0.129	0.137	0.063	0.063	0.066
Hid.	0.126	0.124	0.130	0.128	0.126	0.124	0.091	0.091	0.100
Rollerball	0.113	0.085	0.087	0.093	0.091	0.095	0.067	0.067	0.071
Tinteiro	0.140	0.141	0.141	0.148	0.145	0.146	0.123	0.123	0.135

Canetas teste	Testes usando diferentes pré-processamentos								
	SNV+MC			SNV+1 <sup>o</sup> DV+MC			OSC+1 <sup>o</sup> DV+MC		
	RMSECV	RMSEC	RMSEP	RMSECV	RMSEC	RMSEP	RMSECV	RMSEC	RMSEP
Apagável	0.147	0.149	0.150	0.112	0.112	0.130	0.161	0.153	0.160
Esf.	0.125	0.132	0.132	0.083	0.083	0.090	0.126	0.120	0.133
Gel	0.129	0.133	0.131	0.063	0.063	0.066	0.112	0.107	0.100
Hid.	0.125	0.126	0.131	0.096	0.096	0.110	0.081	0.076	0.100
Rollerball	0.096	0.102	0.100	0.066	0.066	0.072	0.051	0.049	0.075
Tinteiro	0.142	0.145	0.144	0.120	0.120	0.132	0.108	0.103	0.111

\*Em todos os testes os dados foram centrados na média também.

#### 4.4.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA

Utilizando espectros de reflectância e PLS-DA, dois tipos de discriminação foram realizados para as canetas de cor azul: discriminação por tipos e discriminação por marcas.

##### 4.4.2.1 Discriminação das Tintas das Canetas por Tipos

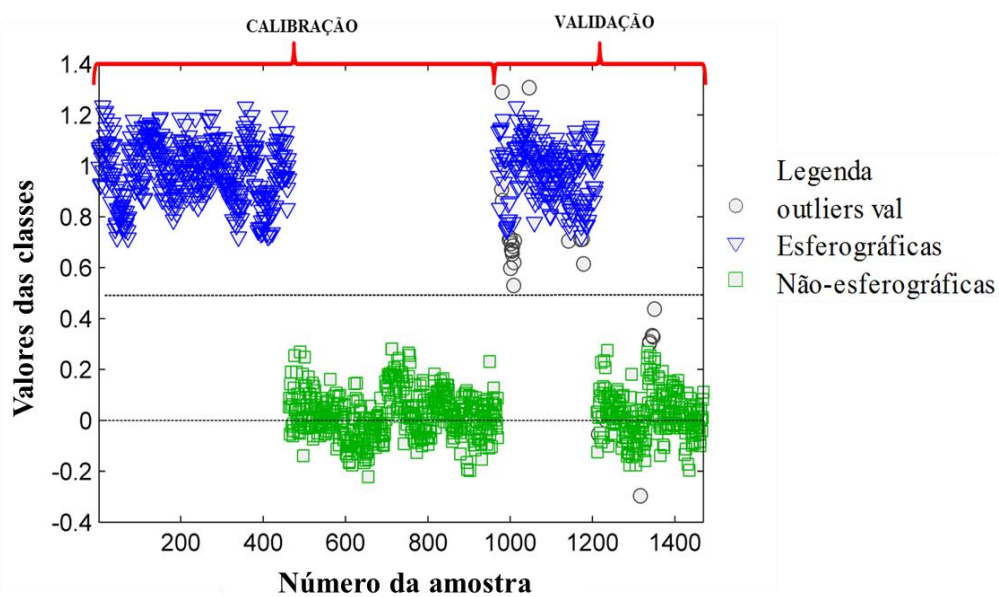
Para a discriminação das tintas das canetas de cor azul por tipos, dois modelos PLS-DA foram construídos, um para discriminar as canetas do tipo esferográficas e outro para discriminar as não-esferográficas. Esta abordagem de incluir todas as canetas não-esferográficas foi adotada, a priori, em função do pequeno número de canetas não-esferográficas disponível para a construção dos modelos PLS-DA.

No conjunto de calibração foram utilizados 998 espectros, sendo que destes 480 espectros eram de canetas esferográficas e 518 espectros de canetas não-esferográficas. Para o conjunto de validação foram utilizados 499 espectros, dos quais 240 de esferográficas e 259 remanescentes dos outros tipos.

Todos os modelos foram construídos utilizando o espectro inteiro, uma vez que a seleção de variáveis no IPL não forneceu melhoras em relação ao espectro inteiro.

A Figura 4.11 apresenta a distribuição dos valores das classes estimadas para discriminação das tintas entre esferográficas e não-esferográficas, para ambos os conjuntos de calibração e validação.

Graficamente, pode-se observar que, para ambos os tipos de canetas ocorre uma separação clara entre os valores das classes estimados para as canetas esferográficas ( $y=1$ ) e para todos os outros tipos de canetas ( $y=0$ ). Observa-se também que, todas as amostras, tanto esferográficas como não-esferográficas, foram classificadas corretamente (100% acerto).



**Figura 4.11** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por tipos.

Ainda analisando a Figura 4.11 pode ser observado que, mesmo que nenhum outlier fosse excluído na etapa de validação nenhuma amostra seria classificada de forma errada.

A Tabela 4.9 mostra os resultados para os testes de identificação de outliers nos conjuntos de calibração e validação assim como também são apresentados os valores de RMSEC e RMSEP obtidos nos modelos para discriminação das esferográficas e das não-esferográficas.

**Tabela 4.9** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por tipos.

Tipos de canetas	RMSEC	RMSEC <sub>viés</sub> <sup>1</sup>	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sub>viés</sub> <sup>3</sup>	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
esf	0,1111	0,1010	28	0.1232	0.1002	30	0.0221	0.4433	0.00
Não-esf	0.1249	0.1241	43	0.1636	0.1338	40	0.0320	0.5348	0.60

<sup>1</sup>RMSEC<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com viés corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com viés corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Viés – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

Através da Tabela 4.9 observa-se que foram obtidos modelos com baixos valores de RMSEC e RMSEP, para ambos os casos. Também é importante destacar que nenhum erro sistemático foi observado para estes modelos PLS-DA, uma vez que os valores de viés foram baixos. Além disso, a proximidade dos valores de RMSEC e RMSEP confirma a ausência de sobreajuste. Desta forma, os resultados demonstram que a abordagem conjunta de espectros de reflectância convertidos ( $\log(1/R)$ ) obtidos com o VSC<sup>®</sup> 6000 e PLS-DA contém informações diferenciadas que permitem a discriminação das canetas de cor azul entre esferográficas e não-esferográficas.

#### 4.4.2.2 Discriminação das Canetas por Marcas

A partir dos resultados obtidos para a análise das canetas em função de seus tipos, novos modelos PLS-DA foram construídos, separadamente, entre dois tipos de canetas estudados, esferográficas e não-esferográficas. Desta forma, foram construídos 12 modelos para as canetas esferográfica, e 13 modelos para as canetas não-esferográficas. Os limites de discriminação e as probabilidades de uma amostra pertencer a uma classe específica foram calculados baseados em uma aproximação Bayesiana.<sup>126</sup>

As Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente, apresentam os valores de RMSEC e RMSEP para os modelos PLS-DA do conjunto de canetas esferográficas e não-esferográficas, respectivamente. Na Tabela 4.10 observa-se que, para as canetas esferográficas os valores de RMSEP observados variaram de 0.0708 a 0.1524.

**Tabela 4.10** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – esferográficas.

Tipos de canetas	RMSEC	RMSEC <sub>viés</sub> <sup>1</sup>	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sub>viés</sub> <sup>3</sup>	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
b-1	0.0780	0.0682	22	0.0879	0.0708	19	0.0659	0.3990	0.00
b-2	0.1497	0.1193	17	0.1698	0.1247	17	0.2334	0.3904	0.42
b-3	0.1788	0.1276	25	0.2522	0.1423	25	0.2577	0.3687	2.92
b-4	0.1429	0.1219	9	0.1672	0.1323	12	0.2264	0.3843	1.25
b-5	0.1479	0.1121	20	0.1718	0.1196	21	0.1922	0.4030	1.25
b-6	0.1297	0.1087	24	0.1587	0.1203	22	0.1885	0.3965	1.67
b-7	0.0933	0.0851	16	0.1101	0.0885	17	0.0936	0.4985	0.00
b-8	0.1495	0.1226	14	0.2107	0.1382	28	0.2353	0.4198	2.08
b-9	0.1770	0.1372	13	0.2064	0.1524	19	0.3367	0.3718	3.33
b-10	0.0961	0.0857	13	0.1127	0.0966	18	0.0986	0.4488	0.00
b-11	0.0644	0.0424	12	0.0508	0.0441	17	0.0235	0.4341	0.00
b-12	0.0832	0.0691	21	0.0902	0.0748	20	0.064	0.4315	0.00

<sup>1</sup>RMSEC<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com viés corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com viés corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Viés – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação. <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

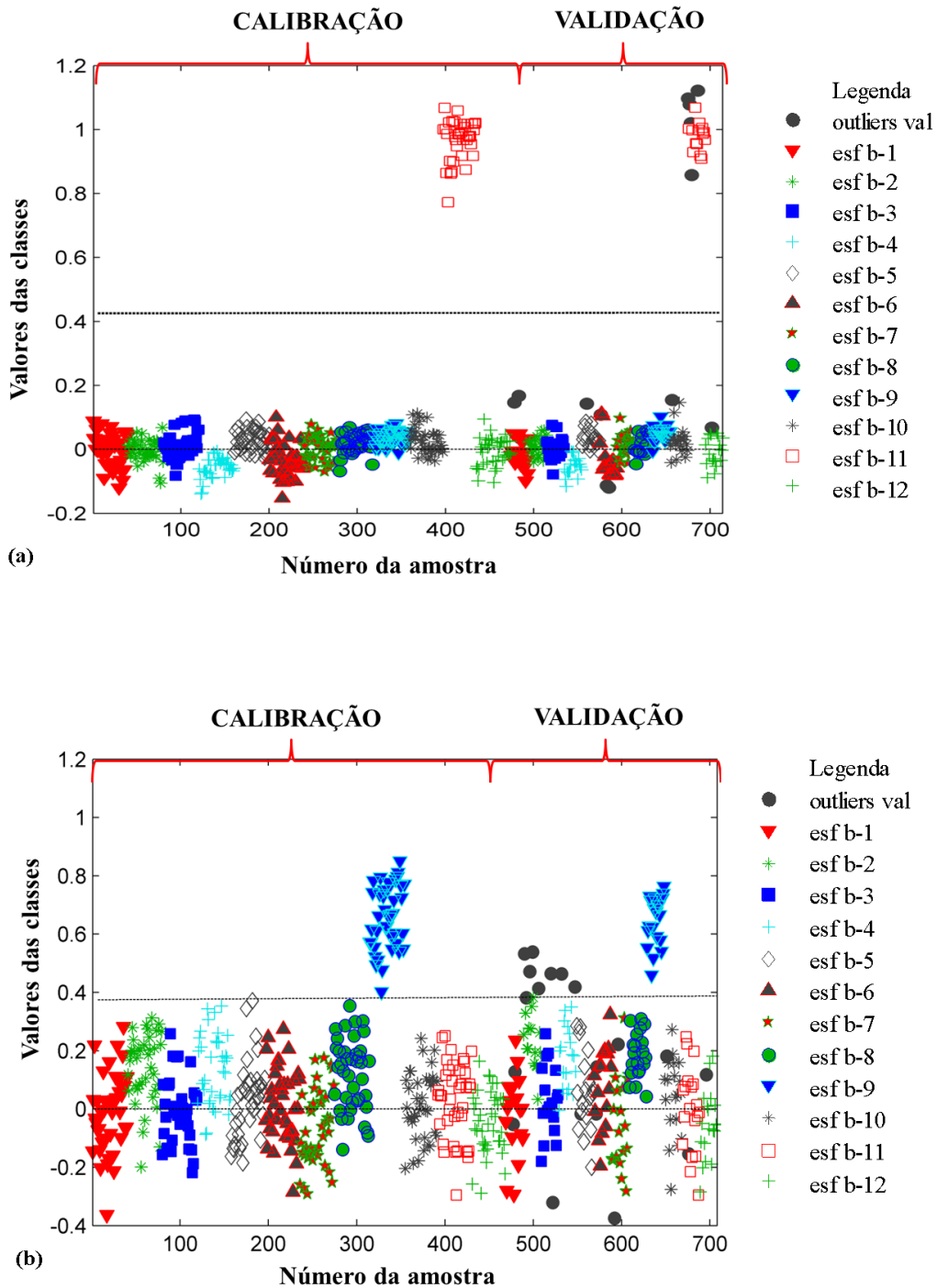
Verifica-se também que, para a maioria das marcas de canetas esferográficas, após a correção do erro sistemático (Viés) foram obtidos modelos PLS-DA com baixos erros médios de previsão. Para as canetas b-3, b-4, b-8 e b-9 foram observados maior erro de previsão. Também nestes casos houve um erro sistemático maior na classe predita (classe 1).

Desta forma, embora para quatro marcas de canetas (canetas b-3, b-4, b-8 e b-9) houve um maior erro de previsão e um maior erro sistemático na classe predita, pode-se afirmar que todos os modelos PLS-DA para as canetas esferográficas foram corretamente otimizados e são considerados adequados para a discriminação das tintas de canetas esferográficas por marcas. No Anexo A, são apresentados todos os gráficos PLS-DA obtidos para a discriminação das canetas esferográficas por marcas.

Na Tabela 4.10 também pode ser observado que os maiores erros de discriminação no conjunto de validação antes da exclusão de outliers foram obtidos para três das quatro canetas que apresentaram maior erro de previsão. No entanto, os erros obtidos (2,98%; 2,03% e 3,33%, respectivamente para as canetas b-3, b-8 e b-9) referem a um valor muito baixo, indicando que mesmo nestes casos o método apresentou boa acurácia.

Nas Figuras 4.12a e 4.12b são apresentados gráficos com a distribuição dos valores das classes estimados dos conjuntos de calibração e validação para as marcas de canetas que apresentaram o menor e o maior valor de RMSEP. Neste caso, também é possível observar dois

exemplos de classes que tiveram baixo ou nenhum erro sistemático na classe predita (Figura 4.12a), assim como, é possível observar uma classe que apresentou um erro sistemático bastante pronunciado (Figura 4.12b).



**Figura 4.12** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (b-11). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (b-9).

Em relação às canetas não-esferográficas, a análise da Tabela 4.11 indica que, foram obtidos resultados similares aos encontrados para as canetas esferográficas, observando-se também neste caso baixos erros médios de previsão para todos os tipos de canetas não-esferográficas testados. Para as canetas do tipo apagável e tinteiro foram observados um maior erro sistemático na classe predita, contudo, também nestes casos as canetas foram classificadas corretamente.

**Tabela 4.11** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – não-esferográficas.

Tipos de canetas	RMSEC	RMSEC <sub>viés</sub> <sup>1</sup>	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sub>viés</sub> <sup>3</sup>	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
g-1	0.0607	0.0407	22	0.0525	0.0426	16	0.0221	0.4760	0.00
g-2	0.0785	0.0681	19	0.0841	0.0639	17	0.062	0.4080	0.00
g-3	0.0667	0.0598	20	0.0790	0.0636	14	0.0469	0.4329	0.00
ft-1	0.0488	0.0453	20	0.0588	0.0477	15	0.0294	0.4645	0.00
ft-2	0.0902	0.0768	19	0.1006	0.0798	16	0.0806	0.5811	0.00
ft-3	0.1198	0.0960	26	0.1384	0.0948	22	0.1322	0.4414	1.16
ft-4	0.0746	0.0649	21	0.0766	0.0623	12	0.0558	0.3736	0.00
r-1	0.0590	0.0532	20	0.0670	0.0579	13	0.0359	0.5496	0.00
r-2	0.0782	0.0687	25	0.0902	0.0699	15	0.0623	0.3727	0.00
r-3	0.0518	0.0479	15	0.0553	0.0485	9	0.031	0.5111	0.00
r-4	0.1240	0.1043	19	0.1444	0.1043	19	0.1653	0.4128	0.77
e-1	0.1087	0.0735	21	0.0958	0.0741	17	0.0727	0.4837	0.00
f-1	0.1072	0.0916	22	0.1388	0.0930	16	0.1968	0.3794	0.39

<sup>1</sup>RMSEC<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com viés corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>viés</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com viés corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Viés – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

Nas Figuras 4.13 e 4.16 são apresentados exemplos de gráficos com a distribuição dos valores das classes estimados dos conjuntos de calibração e validação obtidos para algumas canetas não-esferográficas estudados (canetas apagável, tinteiro, gel, hidrográfica e rollerball, respectivamente).

Com relação às canetas não-esferográficas estudadas, de um modo geral, as canetas apagável (Figura 4.13a) e tinteiro (Figura 4.13b) foram as que apresentaram maiores erros sistemáticos em y, no entanto, este fato não impediu a separação clara da classe predita de todas as outras.



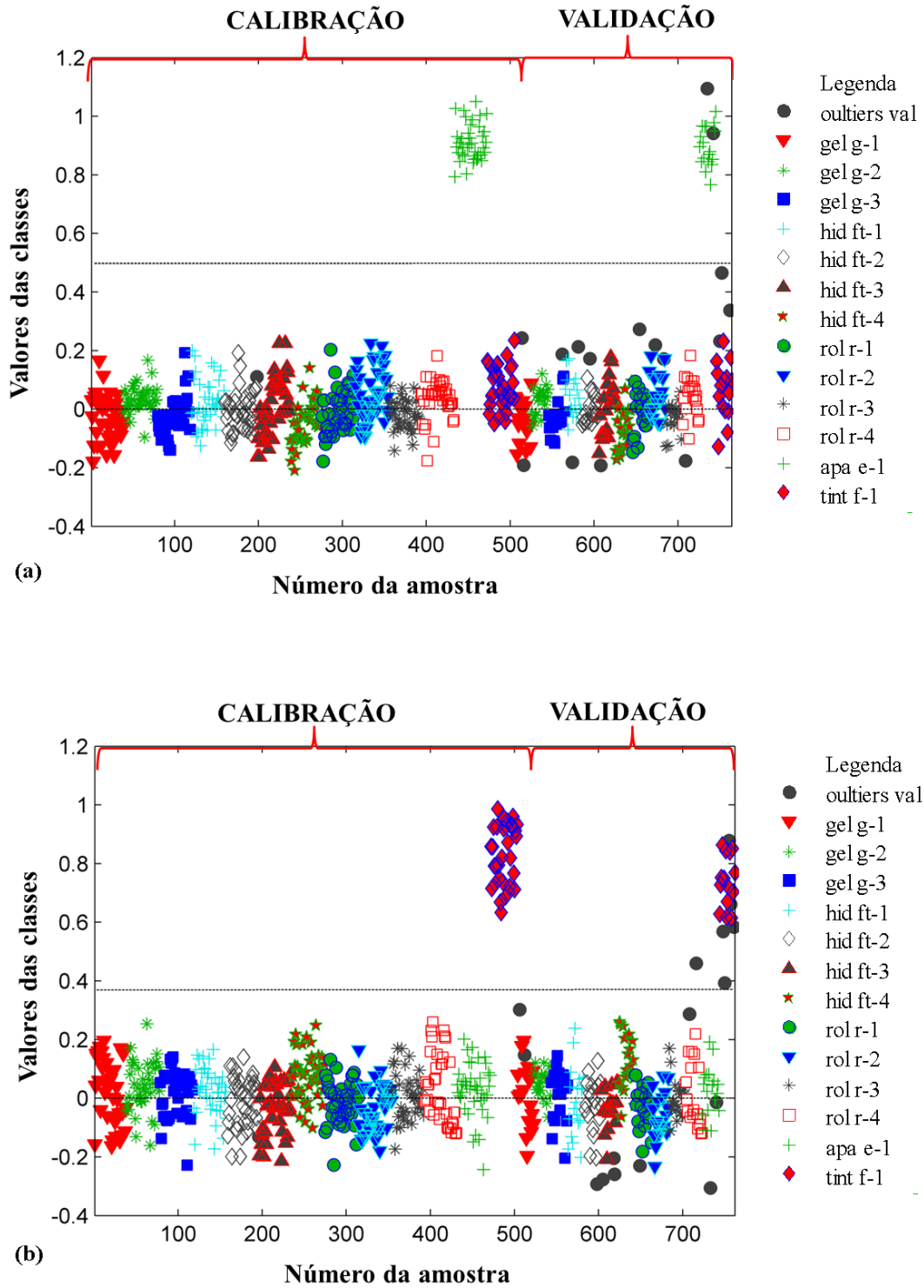
Para as canetas do tipo gel, no caso da caneta g-3 (Figura 4.14b), pôde ser observado que além de apresentar um erro sistemático em y maior, 4 (quatro) amostras da classe r-4 do conjunto de validação, se não fossem excluídas como outliers, seriam confundidas com esta classe. Observa-se também que neste caso também as amostras da classe r-4 apresentaram um erro mais elevado em relação às outras classes.

O mesmo fato ocorreu no caso inverso, ou seja, quando a classe predita era a caneta r-4 (Figura 4.16b). Esta classe também apresentou um erro sistemático em y maior, e, também neste caso, duas amostras da classe g-3 seriam confundidas com a classe r-4 se não fossem excluídas na etapa de validação como outliers.

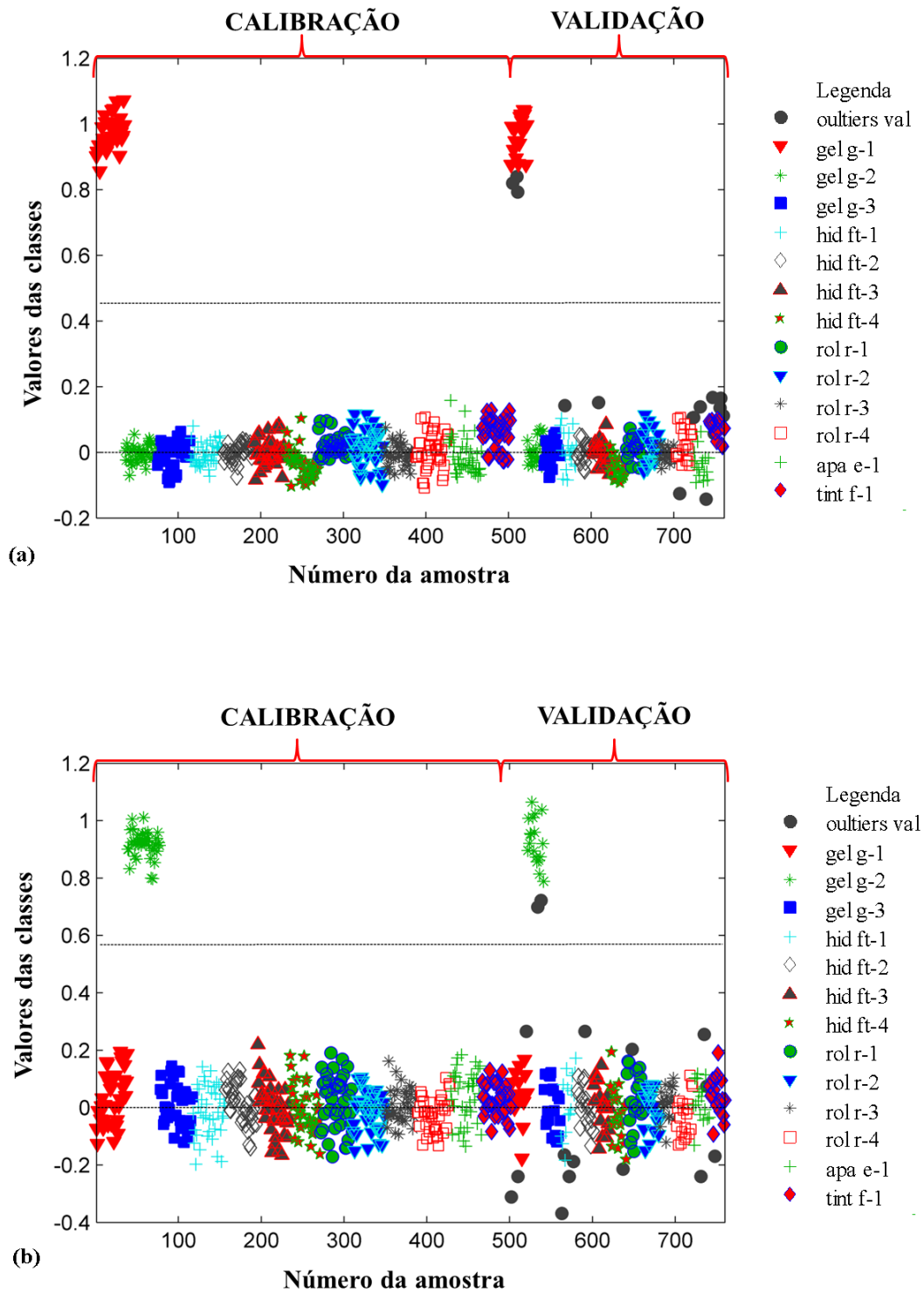
Já para as canetas do tipo hidrográficas, nenhum tipo de erro foi observado tendo-se obtida uma separação clara para as quatro marcas de canetas estudadas.

No Anexo A são apresentados todos os gráficos gerados para este teste não mostrados nesta seção.

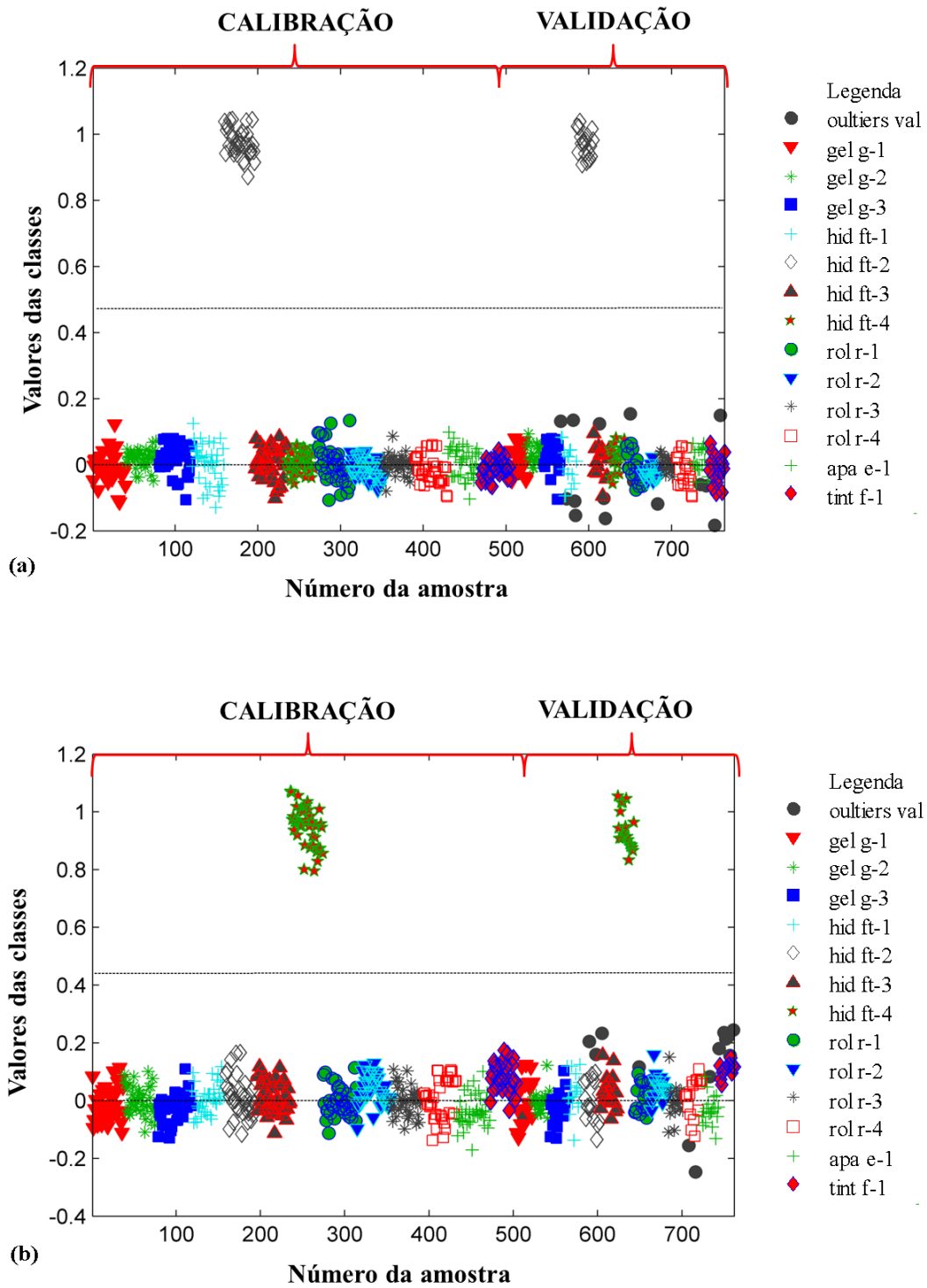
Por fim, observa-se também que a utilização de limites de discriminação entre as classes possibilitaram visualizar a eficiência da utilização dos modelos PLS-DA para a discriminação de tintas de canetas analisadas pelo VSC<sup>®</sup> 6000.



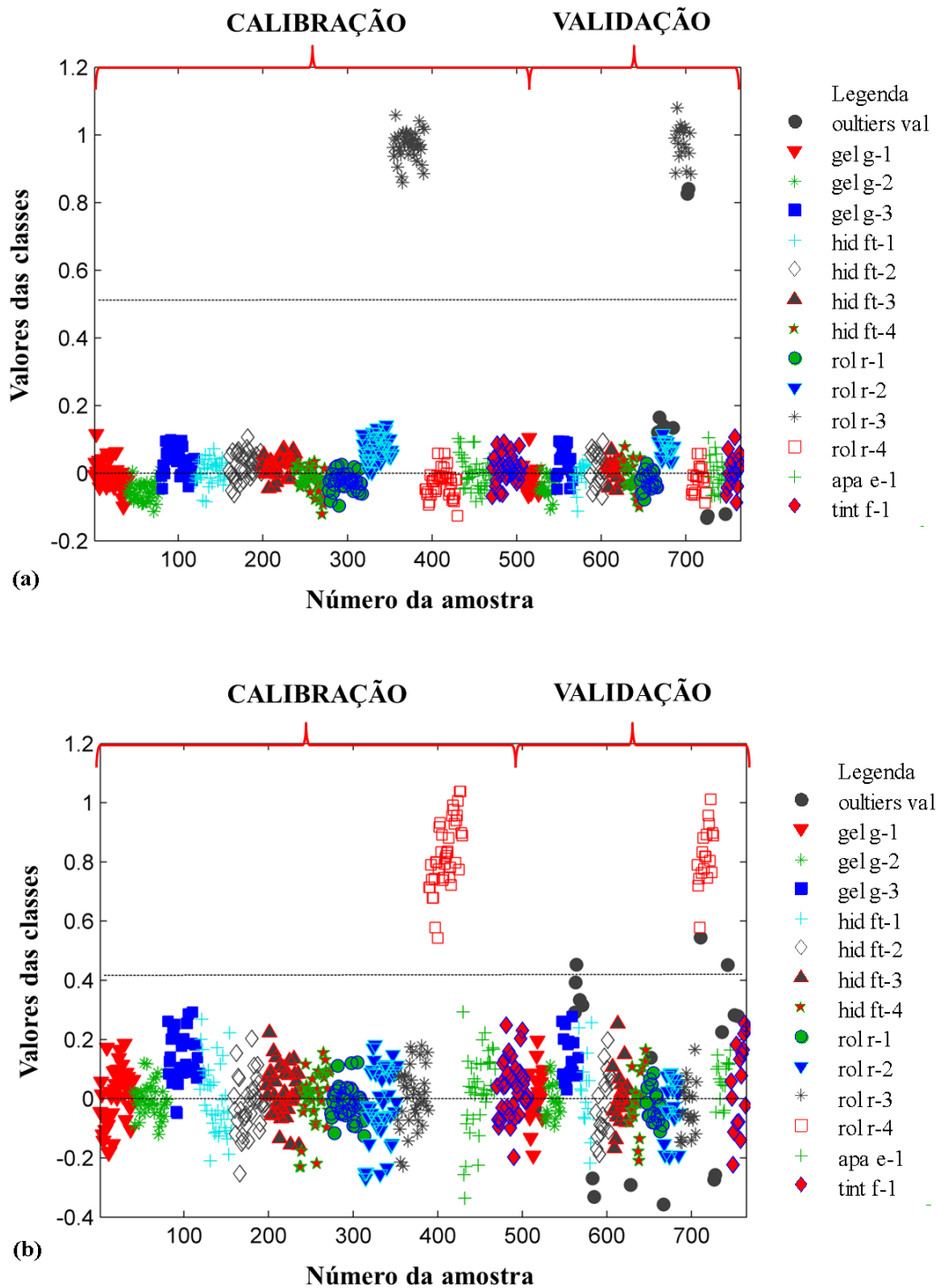
**Figura 4.13** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta apagável (e-1). (b) Caneta tinteiro (f-1).



**Figura 4.14** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Gel com menor RMSEP (g-1). (b) Caneta Gel com maior RMSEP (g-3).



**Figura 4.15** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas - não-esferográficas. (a) Caneta Hidrográfica com menor RMSEP (ft-2). (b) Caneta Hidrográfica com maior RMSEP (ft-4).



**Figura 4.16** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas - não-esferográficas. (a) Caneta Rollerball com menor RMSEP ( $r=3$ ). (b) Caneta Rollerball com maior RMSEP ( $r=4$ ).

## 4.4.2.3 Efeito da Variação dos Lotes das Canetas sobre os Modelos PLS-DA Desenvolvidos

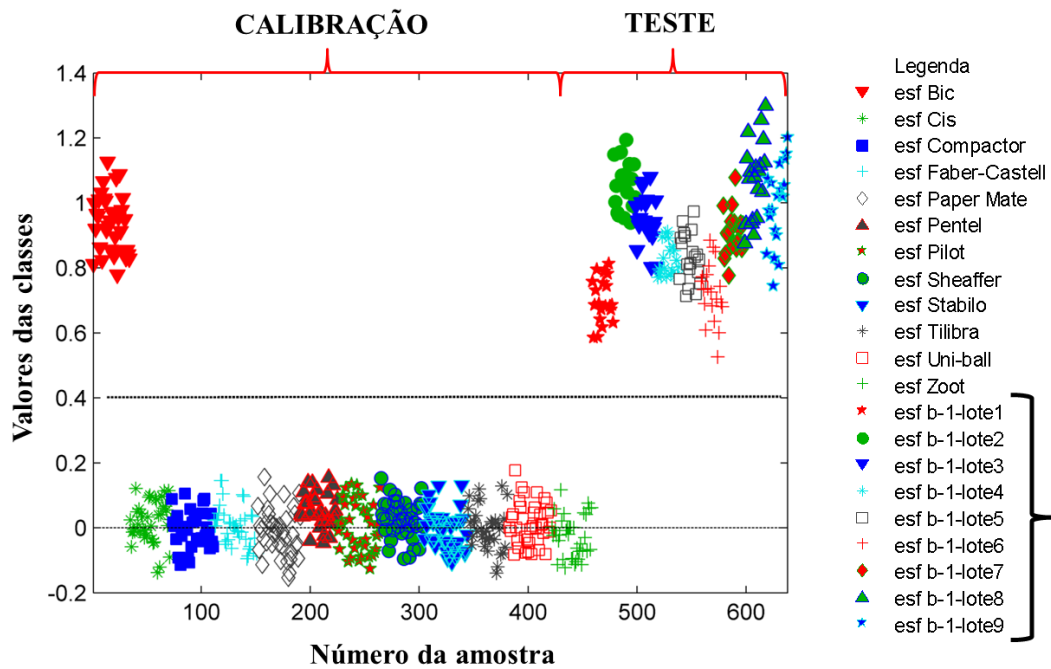
Como forma de verificar se as possíveis variações, ou diferenças, observadas entre diferentes lotes de canetas de uma mesma marca são significativas para influenciar a discriminação das tintas de canetas por marcas, foi realizado um teste utilizando 3 (três) marcas diferentes de canetas, tendo-se adquirido 9 (nove) canetas de lotes diferentes por marca testada. A Tabela 4.12 apresenta a média dos valores das classes estimadas e o desvio padrão para cada lote das 3 marcas estudadas.

**Tabela 4.12** Média e desvio padrão da média (entre parêntesis) do valor estimados das classes para cada lote das três canetas estudadas.

Lote	Marca		
	caneta b-1	Caneta b-2	Caneta g-1
1	0.70 ( $\pm 0.07$ ) <sup>a</sup>	0.43( $\pm 0.11$ ) <sup>a</sup>	0.98( $\pm 0.04$ ) <sup>a</sup>
2	1.07( $\pm 0.07$ ) <sup>b</sup>	0.51( $\pm 0.06$ ) <sup>a</sup>	0.97( $\pm 0.04$ ) <sup>a</sup>
3	0.98( $\pm 0.06$ ) <sup>b</sup>	0.52( $\pm 0.07$ ) <sup>a</sup>	0.98( $\pm 0.05$ ) <sup>a</sup>
4	0.82( $\pm 0.05$ ) <sup>b</sup>	0.56( $\pm 0.07$ ) <sup>a</sup>	1.05( $\pm 0.05$ ) <sup>b</sup>
5	0.85( $\pm 0.06$ ) <sup>b</sup>	0.58( $\pm 0.12$ ) <sup>a</sup>	1.04( $\pm 0.04$ ) <sup>b</sup>
6	0.75( $\pm 0.07$ ) <sup>a</sup>	0.55( $\pm 0.11$ ) <sup>a</sup>	1.06( $\pm 0.04$ ) <sup>b</sup>
7	0.91( $\pm 0.07$ ) <sup>b</sup>	0.46( $\pm 0.10$ ) <sup>a</sup>	1.08( $\pm 0.05$ ) <sup>b</sup>
8	1.05( $\pm 0.07$ ) <sup>b</sup>	0.50( $\pm 0.08$ ) <sup>a</sup>	0.75( $\pm 0.06$ ) <sup>c</sup>
9	1.04( $\pm 0.07$ ) <sup>b</sup>	0.58( $\pm 0.07$ ) <sup>a</sup>	1.04( $\pm 0.03$ ) <sup>b</sup>

Médias na mesma coluna seguida por diferentes letras sobrescritas apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey com 95% de confiança.

O estudo da variabilidade das tintas mostra a existência de diferenças significativas nos valores estimados dos diferentes lotes para as marcas b-1 e g-1. O teste Tukey, com 95% de confiança, indicou que para a marca g-1 três diferentes grupos podem ser observados (lotes 1-3, 4-7 e 9, lote 8). Para a marca b-2 nenhuma diferença significativa foi observada. Em todos os casos o erro estimado observado para os valores das classes foi compatível com aquele obtido nos conjuntos de calibração e validação. No entanto, deve-se salientar que, a respeito das diferenças observadas entre diferentes lotes da mesma marca, estes desvios não afetam significativamente os resultados de forma a causar erros de discriminação para os tipos e marcas de canetas estudadas. Na Figura 4.17, pode ser visualizado graficamente um dos resultados obtidos para o teste de influência do lote. Na Figura são apresentados os resultados para as canetas esferográficas b-1.



**Figura 4.17** Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação das classes usando 9 canetas de lotes diferentes a caneta esferográfica b-1.

#### 4.4.2.4 Efeito do tipo de papel sobre os modelos PLS-DA desenvolvidos

Inicialmente, todos os padrões foram elaborados usando apenas papel branco, que é a forma mais comum na elaboração de documentos. Assim, a partir dos bons resultados obtidos, novos testes foram realizados substituindo o papel utilizado na elaboração dos padrões. A utilização de diferentes papéis foi baseada em dois questionamentos:

- 1- A compensação do branco da análise é suficiente para evitar interferências de diferentes tipos e marcas de papéis?
- 2- Em termos de falsificação de um documento, caso ocorra a introdução de uma nova folha no documento em substituição a uma folha original, seria possível os modelos identificarem se os lançamentos partiram de um mesmo instrumento escrevente?

Desta forma, como forma de verificar a influência do “branco” da análise sobre os modelos PLS-DA desenvolvidos, foi realizado um teste utilizando 7 (sete) papéis de cores e tipos diferentes (ver Tabela 4.5).

A Tabela 4.13 apresenta a média dos valores das classes estimadas e o desvio padrão das médias para as três marcas e os sete tipos de papéis estudados. De acordo com o teste Tukey para comparação das médias obtidas no conjunto de dados da calibração em relação aos valores estimados para cada tipo de papel de cada marca, com 95% de confiança, foram

observadas ao menos 2 diferenças significativas entre os tipos de papéis analisados e o papel usado no desenvolvimento do modelo. Para a caneta esferográfica b-12, nenhuma diferença significativa nos resultados foi observada quando diferentes marcas de papel com a mesma gramatura foram usados (papéis 2 e 3), assim como nenhuma diferença significativa foi observada com papel colorido (papel 7). Contudo, quando os papéis 6 e 8 (reciclado e folha de cheque, respectivamente) ou 4 e 5 (gramaturas 120 e 180 g/m<sup>2</sup>, respectivamente) foram usados, diferenças significativas nos valores das classes estimados foram observadas. Por outro lado, para a caneta gel g-3, diferenças significativas foram observadas somente quando os papéis 3 e 4 foram usados.

Já com relação à caneta do tipo rollerball (r-3) os papéis 6, 7 e 8 apresentaram diferenças significativas, mostrando que os papéis colorido, reciclado e a folha de cheque são importantes fatores para esta caneta. Aqui também deve ser destacado, que quando diferenças significativas ocorreram, estas não afetaram significativamente o modelo de forma a possibilitar erros de discriminação. Portanto, a influência de diferentes papéis sobre as análises das tintas mostraram que o método proposto foi robusto em relação aos erros de discriminação para todas as canetas e todos os tipos de papéis estudados.

**Tabela 4.13** Média e desvio padrão médio (entre parêntesis) dos valores estimados para as classes das marcas avaliadas com os diferentes tipos de papéis.

Tipo de papel	Caneta		
	b-12	g-3	r-3
Papel 2	0.89(±0.04) <sup>a</sup>	0.64(±0.07) <sup>a</sup>	0.98(±0.02) <sup>a</sup>
Papel 3	0.96(± 0.09) <sup>a</sup>	0.87(±0.10) <sup>b</sup>	0.95(± 0.04) <sup>a</sup>
Papel 4	1.08(±0.05) <sup>b</sup>	1.32(±0.10) <sup>c</sup>	0.95(±0.04) <sup>a</sup>
Papel 5	1.16(± 0.06) <sup>b</sup>	0.73(±0.06) <sup>a</sup>	1.00(±0.02) <sup>a</sup>
Papel 6	1.09(± 0.07) <sup>b</sup>	0.62(±0.07) <sup>a</sup>	1.11(±0.03) <sup>b</sup>
Papel 7	0.91(± 0.07) <sup>a</sup>	0.67(±0.08) <sup>a</sup>	1.22(±0.02) <sup>c</sup>
Papel 8	1.09(±0.08) <sup>b</sup>	0.53(± 0.10) <sup>a</sup>	1.11(±0.03) <sup>b</sup>

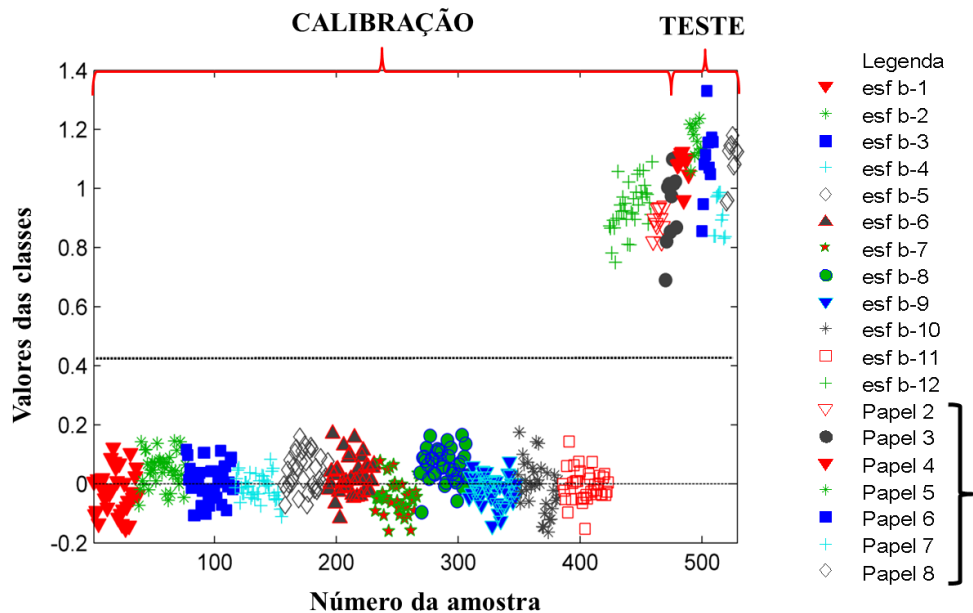
Médias na mesma coluna seguida por diferentes letras sobrescritas apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey com 95% de confiança.

Na Figura 4.18 é apresentado um exemplo de gráfico com a distribuição dos valores estimados das classes para os conjuntos de calibração para discriminação das tintas de canetas esferográficas para a marca b-12 e o conjunto de espectros obtidos nas análises utilizando os diferentes tipos de papéis.

Desta forma, os resultados revelaram que o branco da análise obtido com cada tipo de papel pode compensar a maioria das diferenças físicas e químicas entre os tipos de papel



avaliado e o papel usado no modelo PLS-DA desenvolvido. Tais resultados demonstram também que, mesmo nos casos onde ocorra a introdução de uma folha no documento em substituição a uma original, seria possível os modelos identificarem se os lançamentos são compatíveis ou não a um mesma tinta.



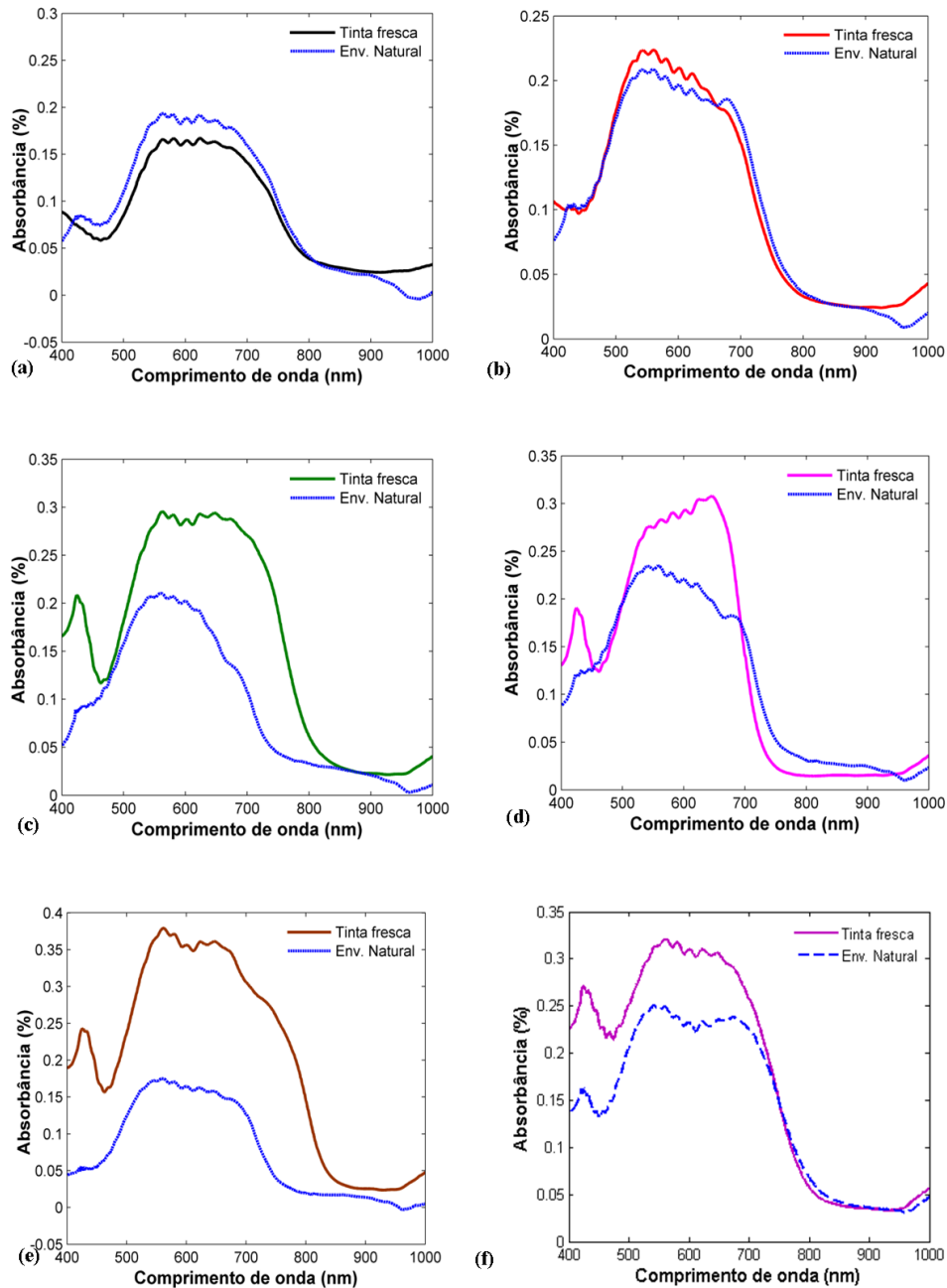
**Figura 4.18** Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação de tintas de canetas esferográficas para a marca b-12 e conjunto teste composto por diferentes tipos de papéis.

#### 4.4.2.5 Efeito do Tempo de Envelhecimento da Tinta sobre os Modelos PLS-DA

O estudo do envelhecimento das tintas foi realizado com o objetivo de verificar o comportamento da habilidade preditiva dos modelos elaborados com tinta fresca frente a possíveis alterações nas tintas, ocorridas pela ação natural do tempo ou em função de um envelhecimento intencional das tintas decorrente da exposição contínua e prolongada a uma fonte de iluminação externa, como por exemplo, uma lâmpada. Neste estudo, duas abordagens foram utilizadas. A primeira abordagem verificou o envelhecimento natural das tintas, onde as amostras de tinta fresca utilizadas na construção dos modelos PLS-DA foram armazenadas sob condições controladas (de temperatura e umidade) e após um ano de sua elaboração, espectros de reflectância foram adquiridos e aplicados nos modelos PLS-DA construídos e otimizados. Neste estudo foi utilizado um conjunto reduzido de canetas, 15 marcas ao todo compreendendo

7 marcas de canetas esferográficas e 8 marcas de canetas não-esferográficas. Para cada marca de caneta foram adquiridos 60 espectros de reflectância.

Na Figura 4.19 são apresentadas sobreposições de espectros médios de reflectância, obtidos para todos os tipos de canetas estudados, a partir dos padrões elaborados com tintas fresca e o mesmo padrão após 1 ano de elaboração.



**Figura 4.19.** Espectros médios de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , sem pré-processamento, sobrepostos, tinta fresca e após 1 ano de elaboração. (a) Apagável. (b) Esferográficas. (c) Gel. (d) Hidrográfica. (e) Rollerball. (f) Tinteiro.

Visualmente, a análise dos espectros médios, sem pré-processamento, demonstra que para todos os casos foram observadas alterações. No caso das canetas do tipo esferográficas,

foram observadas alterações mais sutis, como pode ser observado na Figura 4.19b. A principal alteração observada no comportamento do perfil espectroscópico deste tipo de tinta foi na região de 680 nm-710 nm onde pôde ser observada a diminuição de uma banda que pode ser decorrente da perda e/ou degradação de algum componente da composição química da tinta. Uma vez que, ao longo do tempo, processos oxidativos podem levar à reação de desmetilação do corante principal da tinta e originar a formação de produtos secundários.<sup>129-134</sup> Ainda com relação a alterações mais sutis, pode-se explicar tal comportamento em função do controle das condições ambientais de armazenamento dos padrões, onde foram mantidas sob controle a luminosidade e a temperatura ambiente. Na caneta do tipo apagável, também foram observadas alterações mais sutis. Cabe ressaltar que não existem dados disponíveis na literatura sobre o envelhecimento de canetas do tipo apagável.

Já para as canetas não-esferográficas, o envelhecimento, promoveu alterações mais significativas no perfil espectral de cada tipo de caneta. Nas Figuras 4.19c-f são apresentadas a sobreposição de espectros para as canetas do tipo gel, hidrográfica, rollerball e tinteiro, respectivamente. Nestes casos, foram observadas alterações mais significativas na faixa de 550 nm-690 nm. Como por exemplo, o desdobramento de bandas. Tais resultados indicam que no caso das canetas não-esferográficas um maior tempo de contato entre a tinta e o papel assim como a volatilização de alguns solventes presentes na constituição destas tintas são fatores importantes na análise de tintas, demonstrando que no processo de envelhecimento destas tintas existe uma forte dependência entre tinta e papel. No entanto, seriam necessários mais estudos para explicar a complexidade desta relação tinta-papel.

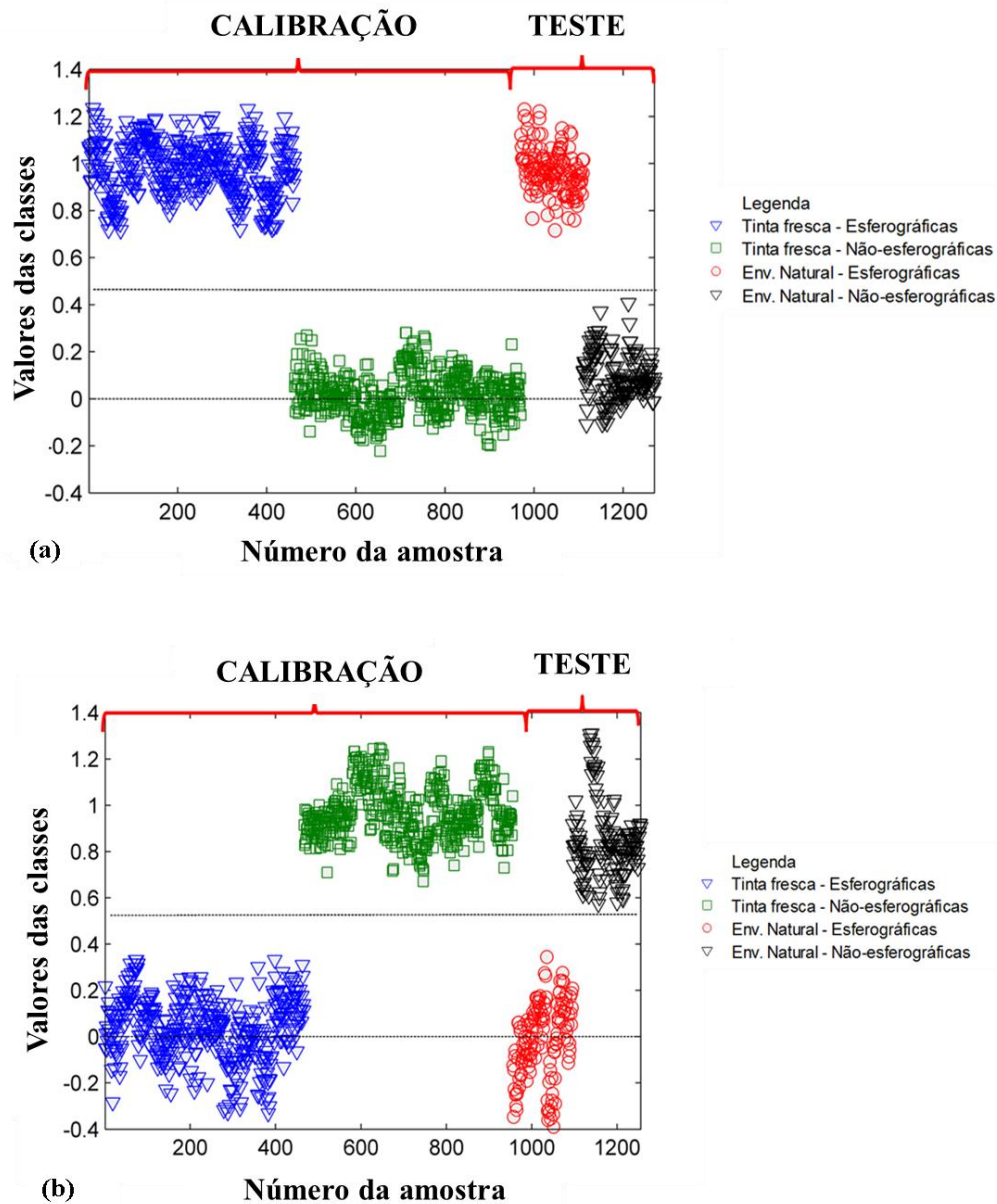
#### 4.4.2.5.1 Discriminação das Tintas Envelhecidas Naturalmente por Tipos

Após a análise visual dos espectros, uma matriz com todos os espectros foi criada e aplicada nos modelos PLS-DA construídos com tinta fresca. Primeiramente, investigou-se a discriminação das tintas por tipos.

Nas Figuras 4.20a e 4.20b, são apresentados gráficos com a distribuição dos valores das classes estimados do conjunto de calibração construído a partir dos padrões elaborados com tinta fresca e o conjunto teste das tintas envelhecidas naturalmente.

Graficamente, observa-se que tanto para as tintas do tipo esferográficas como para as tintas do tipo não-esferográficas, o envelhecimento natural das tintas não influenciou a correta discriminação das tintas por tipo, pois obteve-se 100% de acerto. Cabe destacar também que, no caso das canetas não-esferográficas, um erro sistemático maior foi observado, no entanto,

tais alterações não foram suficientes para impedir a correta discriminação das tintas por tipos em todos os casos.



**Figura 4.20.** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente ao modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por tipos. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, só esferográficas. (b) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográficas.

#### 4.4.2.5.2 Discriminação das Tintas Envelhecidas Naturalmente por Marcas

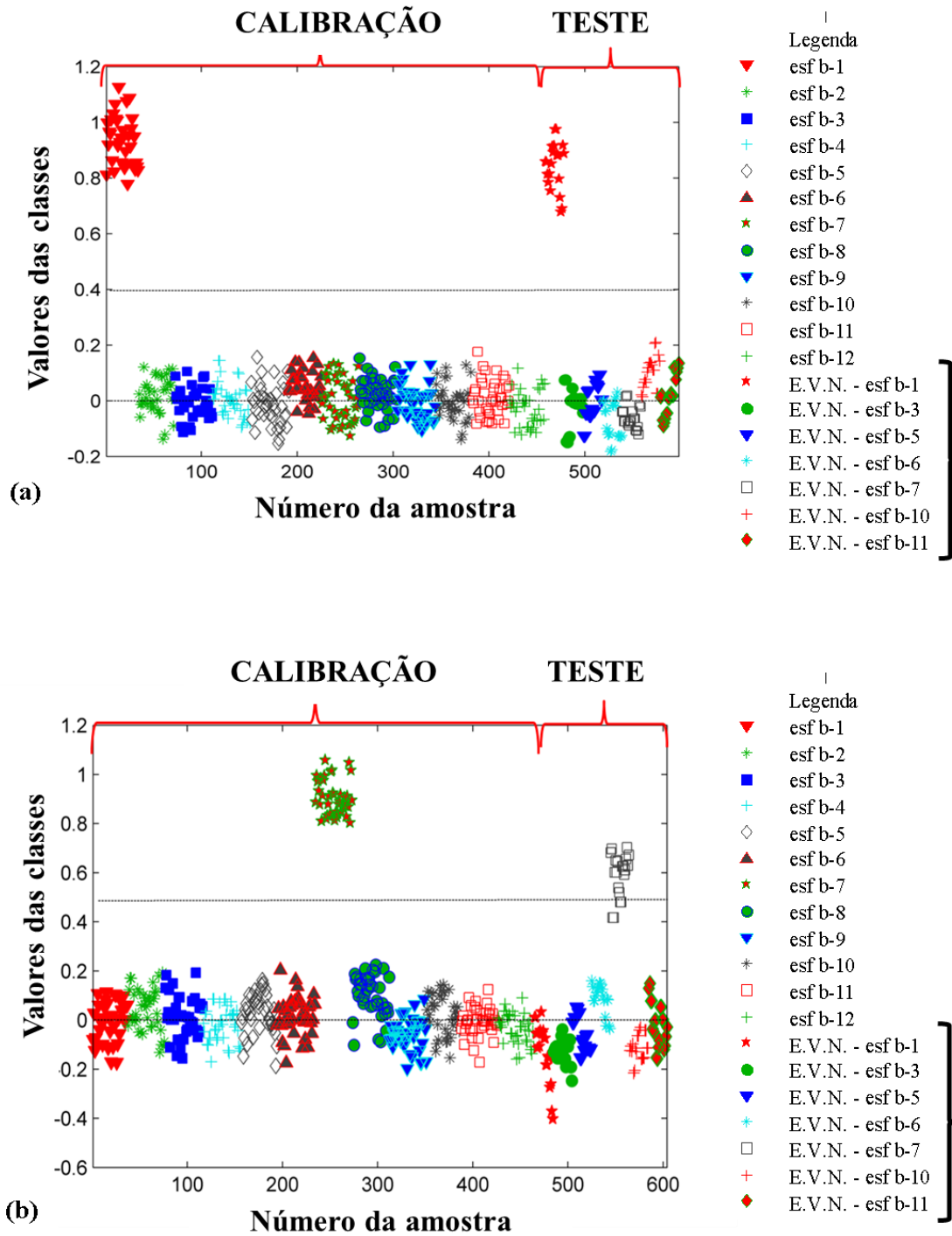
Em seguida à discriminação das tintas por tipos, procedeu-se à discriminação por marcas.

Nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente, são apresentados gráficos com a distribuição dos valores das classes estimados do conjunto de calibração para as canetas esferográficas e não-esferográficas construídas a partir dos padrões elaborados com tinta fresca e o conjunto teste das tintas esferográficas envelhecidas naturalmente.

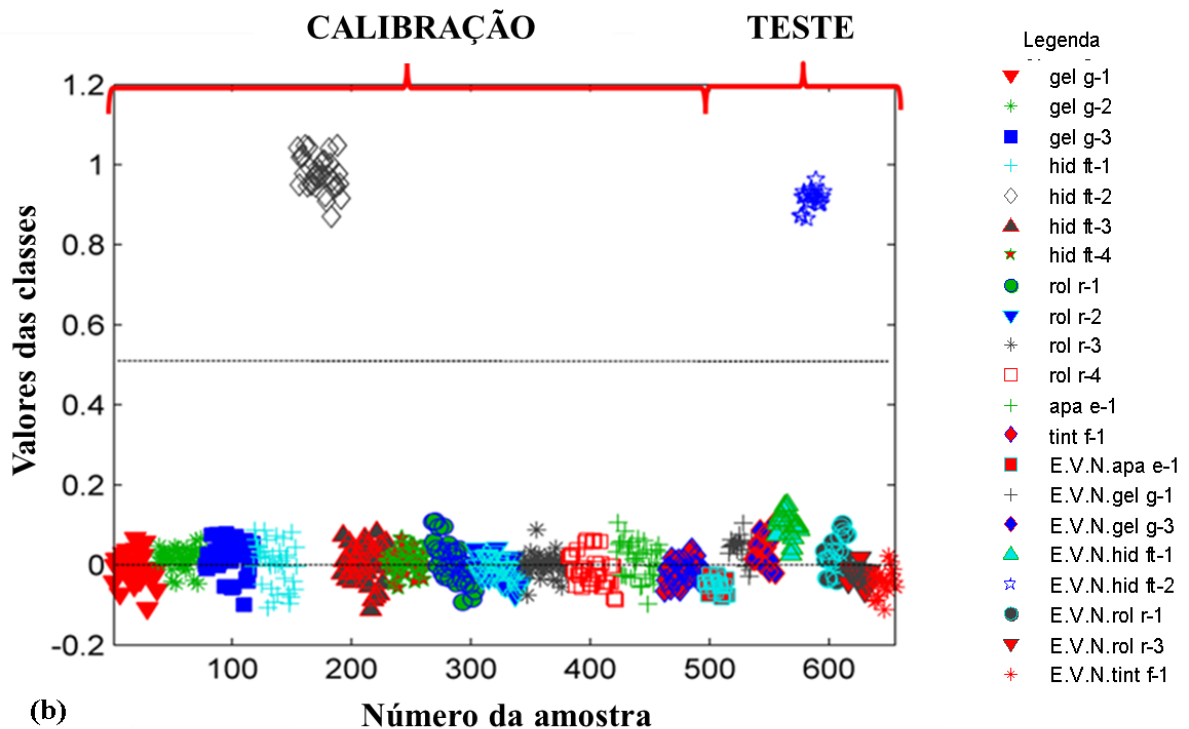
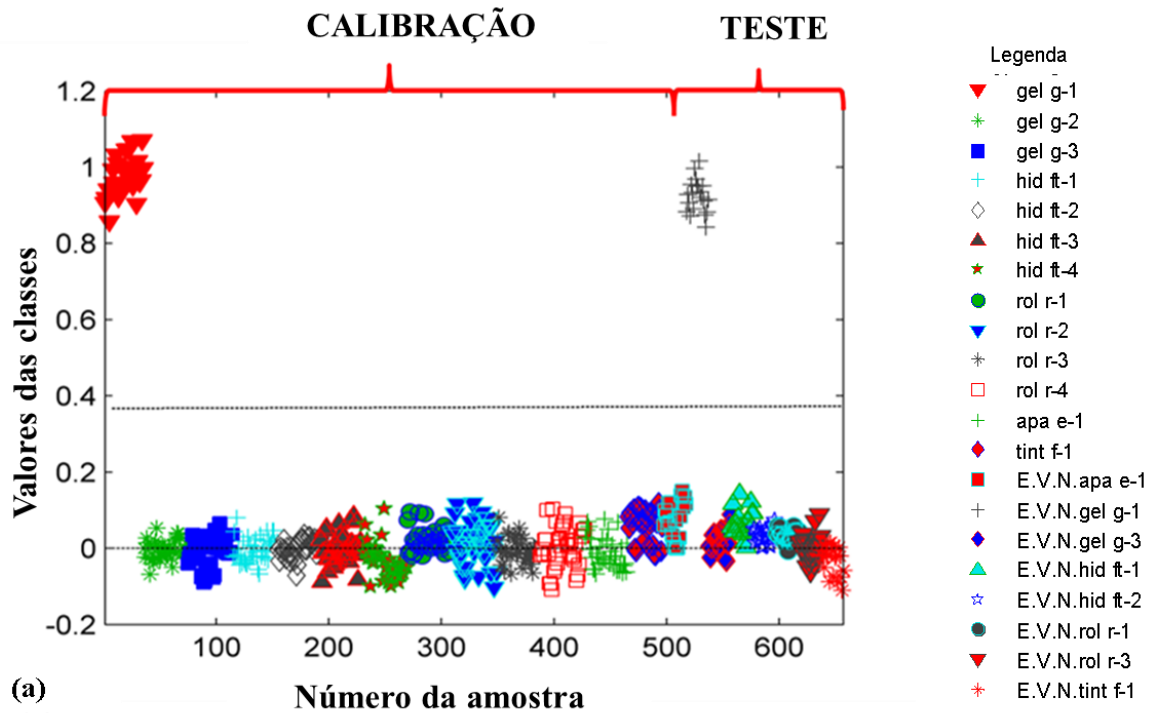
Na Figura 4.21a pode ser observado que embora a classe tenha apresentado um viés em  $y$  predito, este não influenciou a correta classificação da caneta b-1 (esf Bic), evidenciando que para esta caneta o envelhecimento natural da tinta sob as condições de armazenamento adotadas nenhuma alteração significativa aconteceu de forma a impedir a correta classificação da tinta. Entretanto, para as outras canetas testadas, como por exemplo para a caneta b-7 (Esf Pilot), como pode ser observado na Figura 4.21b, o tempo de envelhecimento da tinta pode influenciar a composição e, desta forma, introduzir um viés na amostra, levando algumas amostras a serem confundidas com outras classes. Para esta classe, 3 amostras seriam classificadas de forma errada.

Contudo, é importante ressaltar que no momento da análise das amostras deste experimento foram observadas variações instrumentais no equipamento. O equipamento utilizado neste trabalho não sofre correta manutenção e, desta forma, muito em função do fluxo de uso do equipamento, são observadas variações instrumentais. Na realização da parte experimental deste trabalho, foram estabelecidos alguns controles e rotinas de uso do equipamento, de forma a garantir a confiabilidade dos dados obtidos, bem como, reduzir o número de variações instrumentais possíveis.

Procedimentos como, estabelecimento de um tempo de aquecimento das lâmpadas, utilização do branco como sendo uma zona em branco do próprio papel, troca regular das lâmpadas do espectrômetro, manutenção das condições ambientais de temperatura e umidade relativa, controle da frequência de uso e dos operadores do equipamento, foram rotineiramente utilizados. No entanto, a adoção de tais medidas, não impediu que, neste experimento, as variações instrumentais observadas fossem suficientes para influenciar na correta classificação das amostras. Neste caso, a utilização de transferência de calibração seria uma provável solução de contorno para tais problemas. Contudo, este procedimento não foi adotado neste experimento.



**Figura 4.21** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, esferográfica – caneta b-1 (esf Bic). (b) Conjunto teste envelhecimento natural, esferográfica – caneta b-7 (esf Pilot).



**Figura 4.22** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente ao modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográfica – tipo gel - caneta g-1 (gel Bic). (b) Conjunto teste envelhecimento natural, não-esferográfica – tipo hidrográfica – caneta ft-2 (hid Faber-Castell).

Após a aplicação dos dados obtidos nos modelos construídos com tinta fresca um questionamento surgiu: qual seria o comportamento dos modelos elaborados com os espectros obtidos a partir dos padrões após um ano de sua elaboração, mesmo considerando as variações instrumentais observadas?

Para responder a este questionamento, modelos PLS-DA foram elaborados com os espectros adquiridos dos padrões envelhecidos naturalmente. Neste caso, foi utilizado o mesmo conjunto reduzido de canetas, tendo sido construídos modelos para discriminação das tintas por tipo e por marcas.

Comparando-se os valores de RMSEC e RMSEP obtidos nos modelos construídos com tinta fresca e os modelos construídos com os padrões elaborados há 1 ano, em ambos os casos, nenhuma alteração significativa, utilizando o Teste Tukey, com confiança de 95%, foi observada. No geral, foram obtidos valores de RMSEC e RMSEP baixos, variando de 0,0303 a 0,0597 e 0,0354 a 0,0728, respectivamente.

De modo geral, a partir dos resultados obtidos foi possível concluir que após um ano dos lançamentos os padrões não sofreram alterações suficientes para alterar significativamente a correta classificação das tintas. Estes resultados são importantes, pois, demonstram que os modelos PLS-DA construídos com tinta fresca podem ser utilizados na análise de lançamentos ultra recentes e recentes. Entretanto, na maioria dos casos reais encontrados a forma de armazenamento não é controlada ou, em muitos casos, o documento pode ter sido intencionalmente submetido à iluminação externa de forma a acelerar o envelhecimento do documento. Deste fato surgem dois importantes questionamentos:

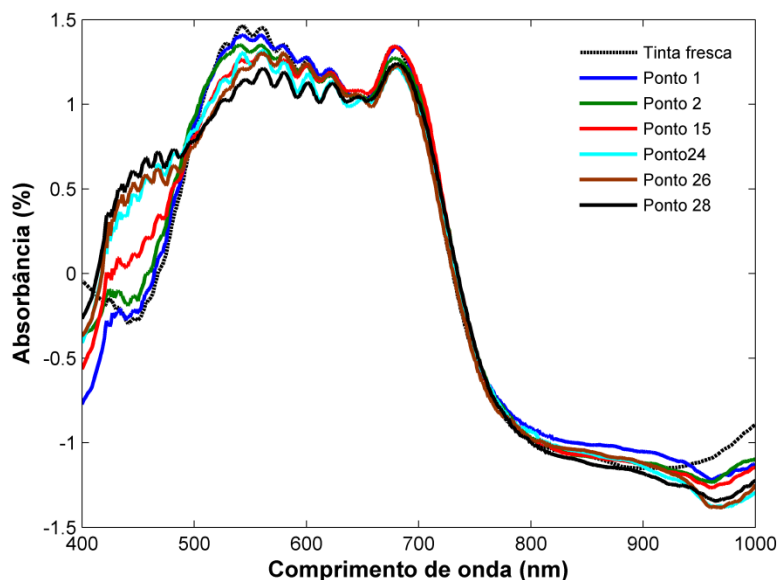
1-Espectros de reflectância adquiridos usando o VSC<sup>®</sup>6000 e PLS-DA são sensíveis para indicar alterações provenientes dos produtos de degradação das tintas submetidas ao envelhecimento artificial?

2-A habilidade preditiva dos modelos PLS-DA construídos para a discriminação das tintas por tipos e por marcas é afetada quando as tintas de canetas foram envelhecidas artificialmente?

Assim, outro teste analisando a influência do tempo de envelhecimento da tinta, só que dessa vez usando o processo de envelhecimento acelerado<sup>133</sup> foi realizado. Neste teste, padrões de tinta foram submetidos à iluminação constante e analisados a diferentes tempos de exposição. Para cada ponto de exposição de luz testado foram adquiridos 20 espectros de reflectância e realizada uma análise usando espectrometria de massas.



Na Figura 4.23 são apresentadas sobreposições dos espectros médios de reflectância de diferentes pontos analisados. Já na Figura 4.24 são apresentados os espectros de massas obtidos para os mesmos pontos mostrados na figura anterior.



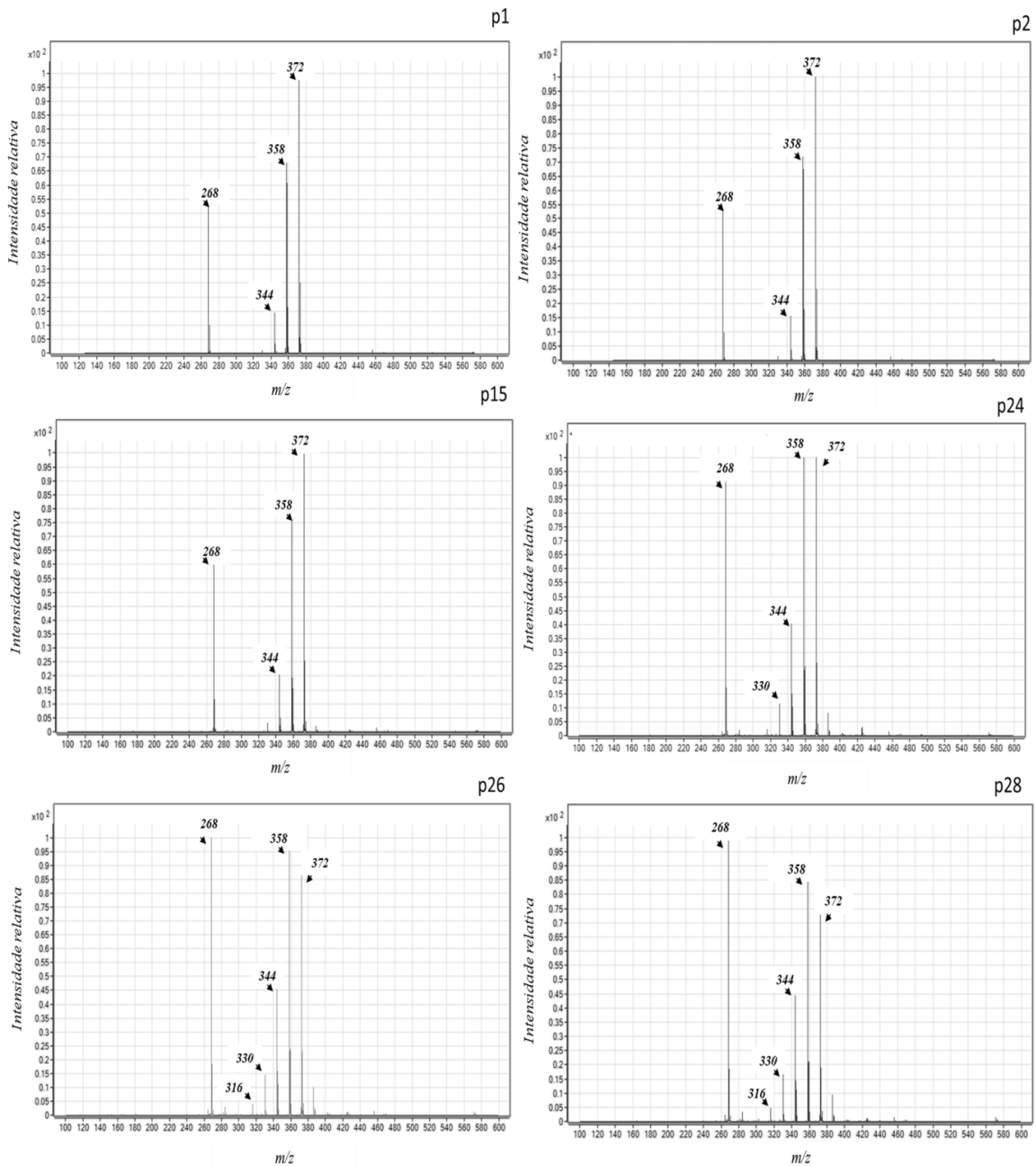
**Figura 4.23** Espectros médios de reflectância convertidos  $\log(1/R)$ , com pré-processamento SNV, sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz.

Na Figura 4.23 são apresentadas sobreposições de espectros de absorbância [ $\log(1/R)$ ] obtidos para algumas tintas do teste de envelhecimento artificial. Os pontos escolhidos para este gráfico são aqueles que têm alguma relação com a reação de degradação do corante principal. Já na Figura 4.24 são apresentados os perfis químicos destas mesmas tintas obtidos por espectrometria de massas.

Analisando a Figura 4.23, os espectros obtidos confirmam alguns resultados esperados, demonstrando que com poucas horas de exposição à radiação a tinta não sofre alterações significativas no perfil espectral, principalmente na região do corante principal (entre 550 a 650 nm). Entretanto, após mais de 20 horas de exposição à radiação externa (ponto 15) é possível observar alterações no espectro, principalmente na região entre 550 a 650 nm, evidenciando a reação de degradação do corante principal. Tais resultados são confirmados analisando os perfis químicos obtidos por espectrometria de massas (Figura 4.24).

A presença do corante principal, quando analisadas por espectrometria de massas<sup>29</sup>, é caracterizada por um pico muito intenso ( $m/z$  372), representando a molécula do corante não degradada ( $C^+Me_6$ ). Também na tinta fresca é possível observar um pico pequeno em  $m/z$  358 ( $CMe_3H^+$ ). No processo de envelhecimento (aqui representado pelo p 26 na Figura 4.26) picos

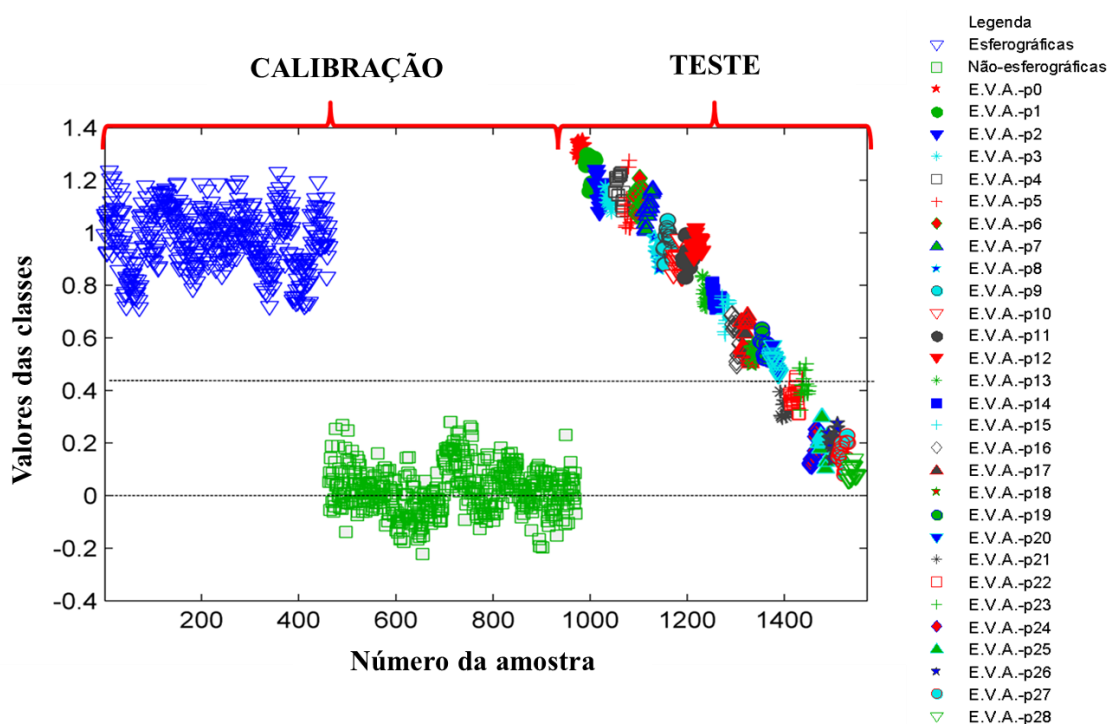
menores aparecem no espectro ( $m/z$  344, 330, 316), que corresponde aos produtos de degradação, acompanhados pela diminuição na intensidade relativa do pico base ( $m/z$  372).



**Figura 4.24** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz.

Observa-se também que, após mais de cem horas (p28) de exposição à radiação a reação desacelera e o mesmo perfil químico é observado a diferentes períodos de tempo, indicando que a reação de degradação continua se desenvolvendo ao longo do tempo mais de maneira mais lenta.

Após a análise visual, os espectros foram aplicados nos modelos PLS-DA para a discriminação das tintas por tipos e por marcas. Primeiramente, procedeu-se à discriminação por tipos. Na Figura 4.25 é apresentado um gráfico com a estimativa dos valores das classes para a discriminação das tintas por tipos. Com relação a este teste, pode-se observar que as amostras submetidas até aproximadamente 40 horas de exposição à radiação, apesar das alterações sofridas continuam se comportando como canetas do tipo esferográfica. E, desta forma, o modelo PLS-DA acertaria a predição. A partir de 40 horas de exposição, as amostras sofrem alterações significativas na composição química da tinta, tendo sido tais alterações suficientes para impedir a correta classificação destas amostras.

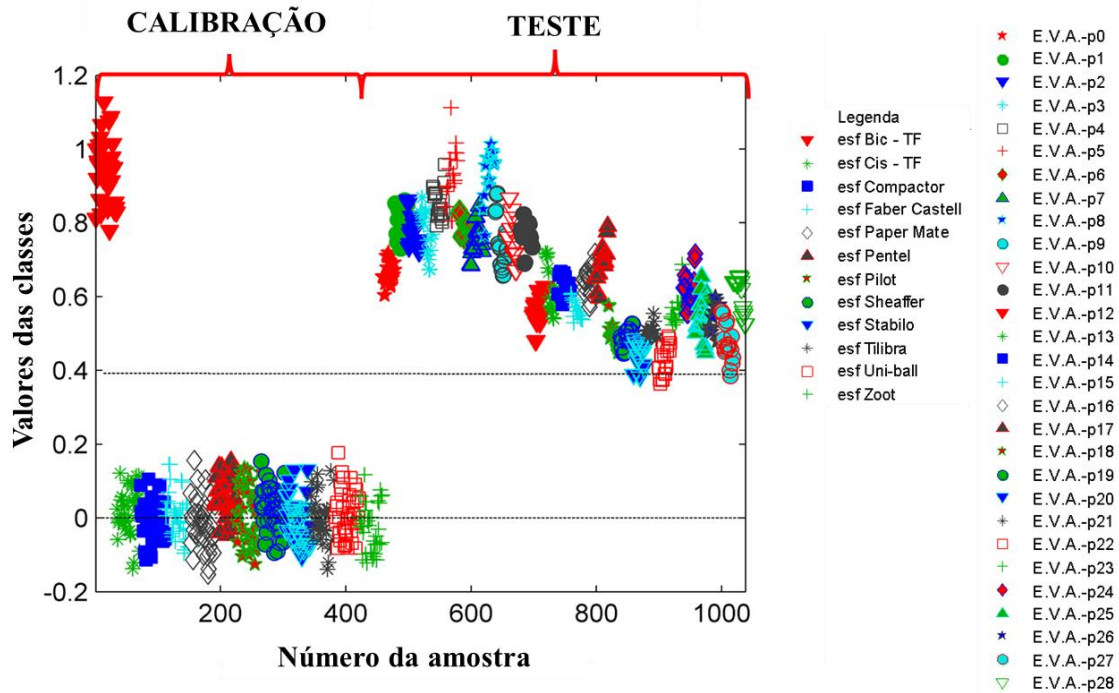


**Figura 4.25** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por tipos. E.V.A. – envelhecimento artificial.

Este tipo de resultado é importante, pois, delimita à aplicação dos modelos PLS-DA. Desta forma, a análise dos resultados permite-nos inferir que os modelos PLS-DA para a discriminação das tintas por tipos são aplicáveis, com confiabilidade a amostras envelhecidas por um período aproximado de 15 a 20 anos após seu lançamento sobre papel. Este período de tempo foi estimado com base no trabalho realizado por Lalli et al<sup>29</sup> e, levando-se em consideração o experimento de envelhecimento artificial realizado.

Após a análise das tintas por tipos procedeu-se à discriminação por marcas. Na Figura 4.26 é apresentado um gráfico com a estimativa dos valores das classes para a caneta b-1 (esf

Bic) para a discriminação das tintas por marcas. Para este caso, é possível observar que, mesmo com as alterações sofridas pelas tintas em função do processo de degradação, a maioria das tintas seria classificada de forma correta. Somente em três casos (canetas pontos 20,22 e 27) teriam algumas amostras que seriam classificadas de forma errada.



**Figura 4.26** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas.

Aplicando os espectros do teste de envelhecimento artificial aos outros modelos de canetas esferográficas, pode-se observar que para as canetas b-4, b-8 e b-9 algumas amostras seriam confundidas. Contudo, novos experimentos fazem-se necessários para um maior conhecimento destas amostras, uma vez que em todos os casos, as amostras apresentaram comportamento similar a outliers, conforme pode ser observado nos gráficos de Q vs  $T^2$  constantes no Anexo A.

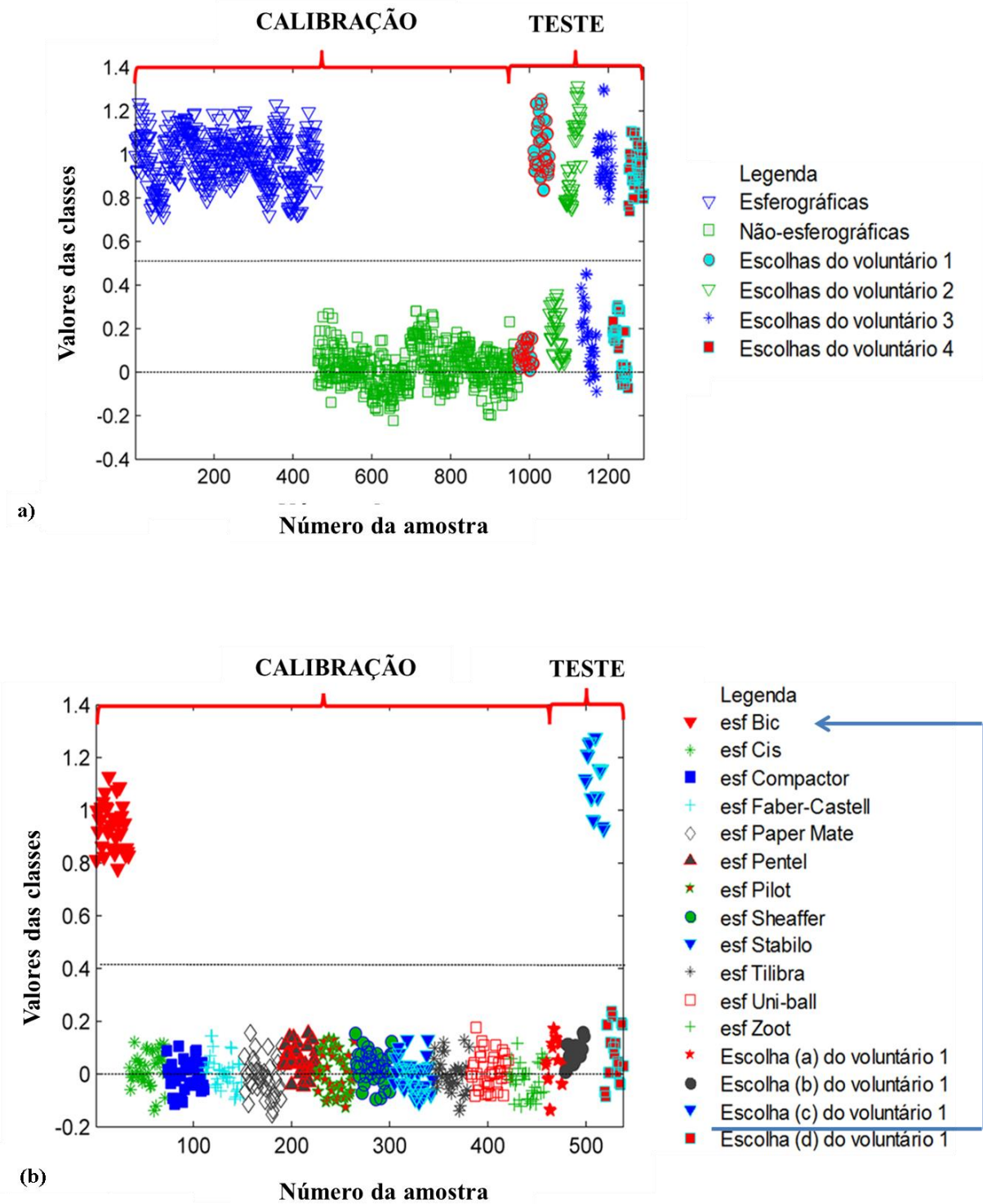
#### 4.4.3 Aplicação: Teste Cego

Após a otimização e validação dos modelos PLS-DA um teste cego foi realizado para verificar se os modelos estão livres de tendências do analista. Para tanto, padrões de tinta foram elaborados com base nas escolhas de 4 peritos voluntários. Neste teste, os peritos tiveram a sua disposição todas as canetas de cor azul utilizadas na construção dos modelos de calibração.

Para cada trecho escrito pelo voluntário, foram adquiridos 20 espectros, totalizando 100 espectros por pessoa. Todos os dados foram agrupados em uma matriz e esta foi aplicada nos modelos PLS-DA desenvolvidos de forma a identificar as escolhas realizadas por cada voluntário. A Figura 4.27 mostra exemplos de gráficos de dispersão dos valores das classes estimados obtidos para o teste cego. Na Figura 4.27a são apresentados os resultados para a discriminação das amostras quanto ao tipo. Neste caso, é possível observar os tipos escolhidos por cada voluntário. Por exemplo, todos os voluntários escolheram pelo menos 1 (uma) caneta esferográfica para o teste. Já na Figura 4.27b é apresentada a confirmação da escolha do voluntário 1 quanto à marca de caneta utilizada no teste. Neste caso, o gráfico demonstrou que uma das escolhas do voluntário 1 para a realização do teste foi a caneta b-1.

Analisando a Figura 4.27a, é possível observar também as vantagens e simplicidade do método proposto, uma vez que, os voluntários tiveram a sua disposição canetas de tipos diferentes. Se não tivesse esta etapa de *screening* o analista teria que testar todas as amostras em todos os modelos. No entanto, utilizando a discriminação por tipos o tempo de análise fica reduzido.

Assim, após a identificação do tipo de cada lançamento, as amostras foram analisadas em todos os modelos PLS-DA individuais das canetas esferográficas e não-esferográficas. Para cada voluntário foi realizado o mesmo procedimento de análise.



**Figura 4.27** Resultados teste cego. (a) Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego, discriminação das tintas por tipos. (b) Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego, discriminação das tintas por marcas.

**Tabela 4.14** Resultados da identificação das escolhas dos voluntários no teste cego.

Voluntário	Texto	Tipo	Resultado teste cego (tipos)	Marca	Resultado teste cego (marcas)	D.T.	LSD
1	(a)	Gel	(✓)	g-3	(✓)	0.433	0.028
	(b)	Rollerball	(✓)	r-3	(✓)	0.511	0.226
	(c)	Esferográfica	(✓)	b-1	(✓)	0.399	0.528
	(d)	Esferográfica	(✓)	b-10	(✓)	0.449	0.167
2	(a)	Gel	(✓)	g-1	(✓)	0.476	0.224
	(b)	Rollerball	(✓)	r-1	(✓)	0.550	0.302
	(c)	Esferográfica	(✓)	b-6	(✓)	0.396	0.134
	(d)	Esferográfica	(✓)	b-1	(✓)	0.399	0.416
3	(a)	Gel	(✓)	g-1	(✓)	0.476	0.235
	(b)	Rollerball	(✓)	r-1	(✓)	0.550	0.229
	(c)	Esferográfica	(✓)	b-5	(✓)	0.403	0.123
	(d)	Esferográfica	(✓)	b-7	(✓)	0.420	0.124
4	(a)	Gel	(✓)	g-1	(✓)	0.476	0.232
	(b)	Rollerball	(✓)	r-4	(✓)	0.413	0.169
	(c)	Esferográfica	(✓)	b-6	(✓)	0.396	0.360
	(d)	Esferográfica	(✓)	b-3	(✓)	0.369	0.250

LSD: Menor Distância de Separação (do inglês, Lower Separation Distance) para os valores estimados das classes e o limite de discriminação.

DT: Limite de discriminação (do inglês, discrimination threshold)

(✓) Identificação correta do tipo ou marca de caneta escolhida.

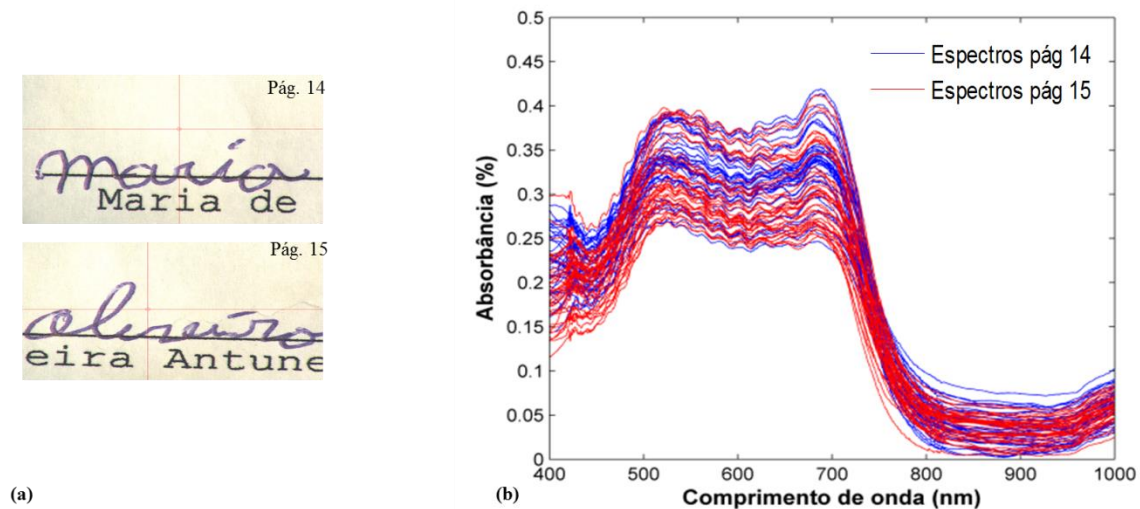
(X) Identificação errada do tipo ou marca de caneta escolhida.

Através dos resultados obtidos para o teste cego (ver Tabela 4.14) observa-se que, a discriminação das tintas por tipos e de todas as esferográficas por marcas foi correta para todos os casos (acerto 100%). Assim, a realização deste teste contribuiu para verificar que os modelos são livres de tendências do analista.

#### 4.4.4 Aplicação: Caso Real

Após a validação dos modelos PLS-DA, estes foram aplicados para a análise de um caso real para determinar se as tintas presentes em dois lançamentos em um contrato, com idade aproximada de dois anos, foram escritas usando o mesmo instrumento escrevente.

A Figura 4.28a apresenta imagens descaracterizadas de duas páginas do documento questionado. A Figura 4.28b mostra os espectros de absorvância, sem correção, obtidos usando o VSC<sup>®</sup> 6000. Analisando os espectros, pode ser observada uma grande similaridade entre os espectros das páginas analisadas, assim como um marcante desvio na linha de base.

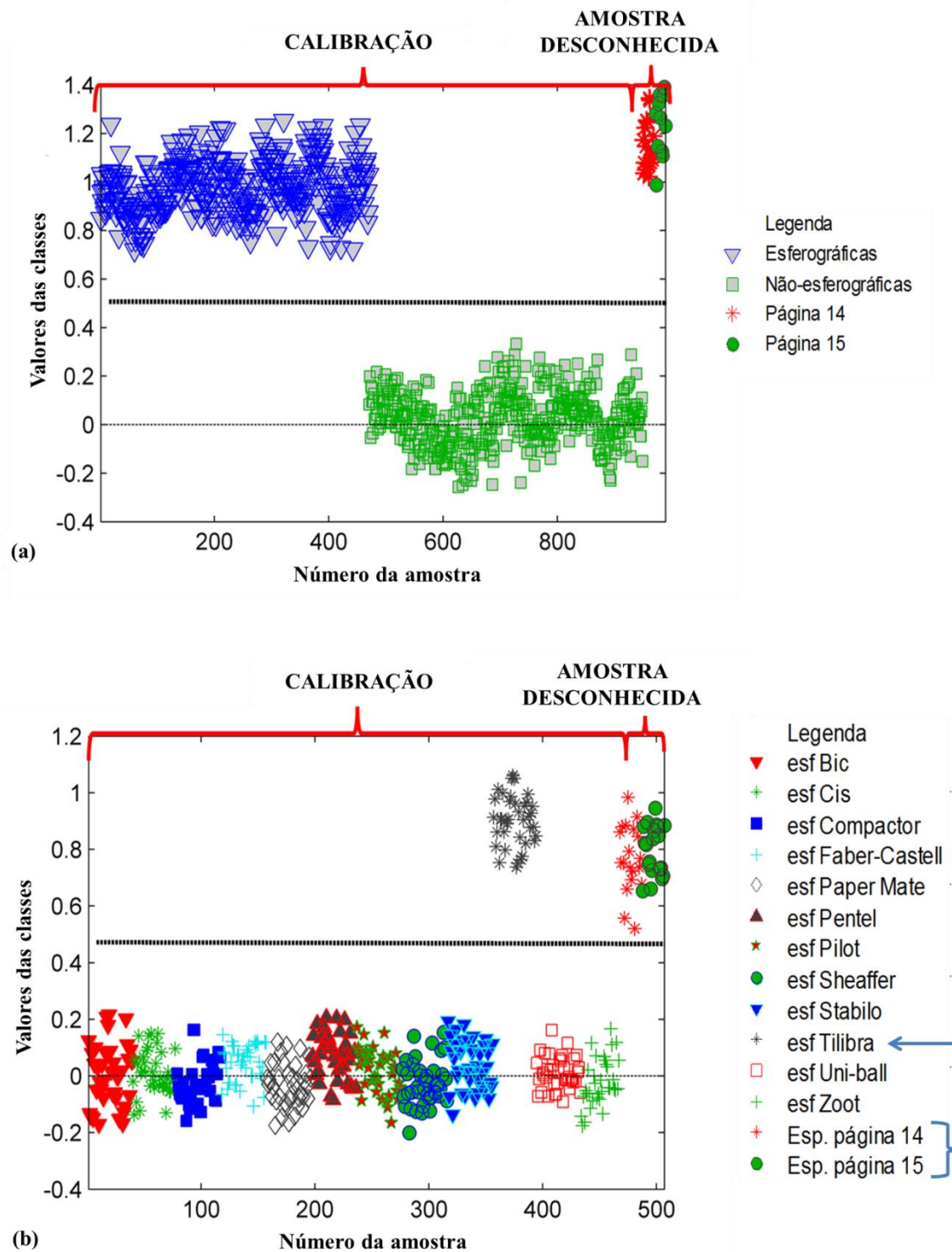


**Figura 4.28** Aplicação do método em um caso real. (a) Imagens descaracterizadas. (b) Espectros de refletância convertidos  $\log(1/R)$ .

Após a análise visual, os espectros foram aplicados nos modelos para a discriminação das tintas por tipos e por marcas, respectivamente. As Figuras 4.29a e 4.29b mostram os gráficos de dispersão dos valores das classes estimados para a discriminação das tintas por tipo e por marcas, respectivamente. Os resultados apresentados na Figura 4.29a revelaram que as tintas usadas em ambas às páginas são compatíveis com a tinta de uma caneta esferográfica. Após a identificação do tipo de caneta, as amostras foram analisadas em todos os modelos PLS-DA desenvolvidos para a discriminação de tintas de canetas esferográficas. A Figura 4.29b apresenta os resultados obtidos quando as amostras das duas páginas do documento questionado foram analisados com o modelo PLS-DA desenvolvido para a discriminação da caneta b-10 em relação às outras marcas de canetas esferográficas. Pode ser observado que ambos os lançamentos são similares e compatíveis com uma caneta da marca Tilibra, que corresponde a caneta b-10.

Por fim, os resultados obtidos sugerem que os dois trechos analisados são compatíveis entre si, tendo sido escrito com canetas do mesmo tipo e marca. No entanto, utilizando a abordagem adotada neste trabalho não é possível afirmar que os lançamentos foram escritos utilizando o mesmo instrumento escrevente, pois não há como provar que a mesma caneta da marca Tilibra foi utilizada em ambas as páginas.





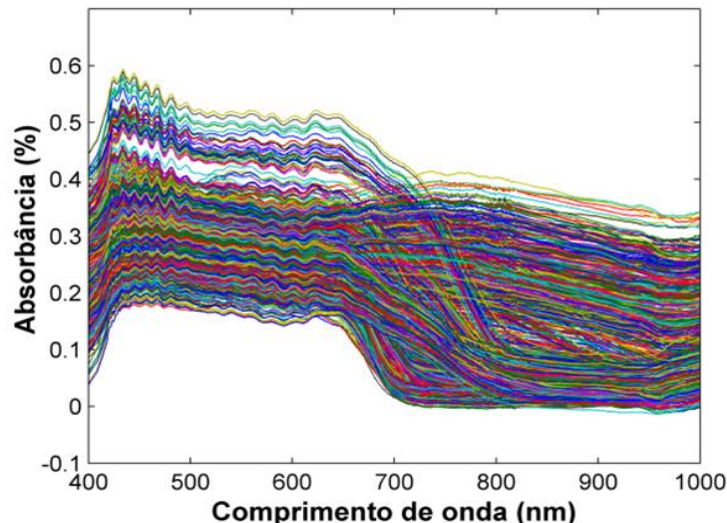
**Figura 4.29** Aplicação do método em um caso real. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.

## 4.5. Resultados e Discussão para os testes com tintas de canetas de cor preta

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para os modelos de discriminação de tinta de canetas pretas. Para estas tintas, foram estudados seis tipos diferentes de canetas: apagável, tinteiro, esferográficas, gel, hidrográficas e rollerball. Ao todo, foram estudadas 55 marcas de canetas comercialmente vendidas em Brasília-DF. Para as canetas pretas, foram realizados testes para discriminar as canetas por tipos, marcas e modelos dentro de uma mesma marca. Os modelos também foram aplicados em um teste cego e em um caso real.

### 4.5.1 Espectros de Reflectância

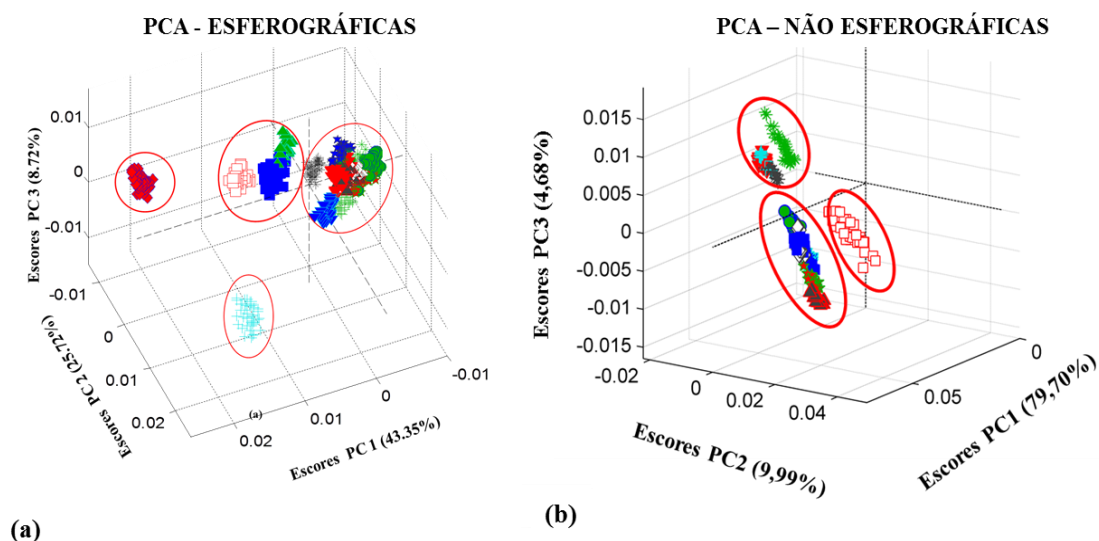
Na Figura 4.30 são apresentados os espectros das tintas de canetas de cor preta de todas as classes estudadas. Pode ser observada a presença de diferentes perfis espectrais, mas quando analisados visualmente, de forma conjunta, não é possível a discriminação das tintas por tipo ou marca. Nesta figura pode-se observar também que os espectros obtidos das tintas das canetas apresentam grande variação sistemática da linha base.



**Figura 4.30** Espectros de refletância do conjunto de calibração convertidos  $\log(1/R)$ , sem pré-processamento.

Assim como realizado para as tintas de canetas de cor azul, inicialmente procedeu-se à análise exploratória com os espectros. Para a análise exploratória com as tintas de canetas de cor preta, dois modelos PCA foram construídos um para as canetas do tipo esferográfica e outra para todas as canetas não-esferográficas adquiridas após correção com o mesmo pré-processamento usado para as canetas azuis. Na Figura 4.31a, é apresentado um gráfico de

escores contendo as três primeiras componentes principais para as canetas esferográficas. Na Figura 4.31b é apresentado o gráfico de escores das três primeiras componentes principais para as canetas não esferográficas do tipo rollerball e hidrográficas.

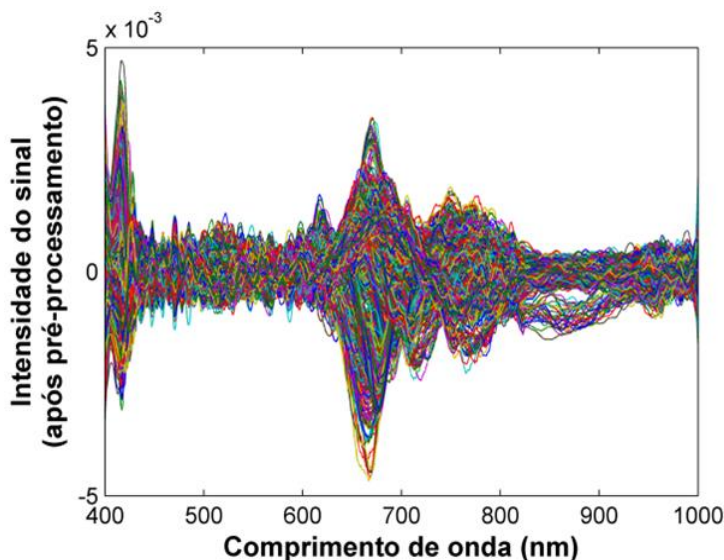


**Figura 4.31** Gráfico dos escores PC1xPC2xPC3 obtido das tintas de canetas de cor preta estudadas. (a) canetas esferográficas. (b) canetas não-esferográficas.

Para as canetas esferográficas as três primeiras componentes explicaram 77,79% da variância total das amostras, tendo-se observado que das quinze marcas estudadas, apenas 4 grupos distintos bem distribuídos foram visualizados. Já para as canetas não-esferográficas, as três primeiras componentes explicaram 94,37%, e das 11 marcas estudadas apenas 3 grupos distintos foram observados. No entanto, tais resultados podem ser melhor interpretados utilizando outros tipos de ferramentas quimiométricas, assim como a utilização de outros tipos de pré-processamentos.

Da mesma forma como testado para as canetas de cor azul, para a correção deste efeito, vários tipos de pré-processamento foram testados, sendo os melhores resultados obtidos usando a combinação de Correção Ortogonal de Sinal (OSC), 1ª derivada do espectro (Savitzky-Golay, usando um polinômio de segunda ordem e uma janela de 11 pontos). Em todos os testes os dados foram centrados na média.

A Figura 4.32 apresenta os espectros após a aplicação do melhor conjunto de pré-processamento.



**Figura 4.32** Espectros de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , pós-processamentos das canetas de cor preta: OSC, 1ª derivada e dados centrados na média.

#### 4.5.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA

Nas análises das tintas de canetas de cor preta três tipos de modelos PLS-DA foram construídos, sendo um para discriminar as tintas por tipos, outro para discriminar as tintas por marcas e um terceiro para discriminar as tintas por modelos dentro de uma mesma marca.

##### 4.5.2.1 Discriminação das tintas das canetas por tipos

No estudo com as tintas de canetas pretas também foram testados seis tipos diferentes de tinta: apagável, tinteiro, esferográficas, gel, hidrográficas e rollerball. Ao contrário da abordagem empregada para as tintas de cor azul, seis modelos PLS-DA para a discriminação das tintas foram construídos, um para cada tipo. Para a construção dos modelos PLS-DA, as amostras foram divididas em dois conjuntos: calibração e validação. Para o conjunto de amostras de calibração foram usadas: 40 espectros para a caneta do tipo apagável, 40 espectros para a caneta do tipo tinteiro, 800 espectros para as canetas do tipo esferográfica, 360 espectros para as canetas do tipo gel, 200 espectros para as canetas do tipo hidrográfica e 240 espectros para as canetas do tipo rollerball. E, no conjunto de validação foram usadas: 20 espectros para a caneta do tipo apagável, 20 espectros para a caneta do tipo tinteiro, 400 espectros para as canetas do tipo esferográfica, 180 espectros para as canetas do tipo gel, 100 espectros para as canetas do tipo hidrográfica e 120 espectros para as canetas do tipo rollerball. Em todos os casos foi utilizado o espectro inteiro. Foram realizados testes com intervalos do espectro, no entanto, os melhores resultados foram obtidos usando o espectro inteiro.

Após cada rodada de otimização dos modelos, foi utilizada uma rotina para identificação e exclusão de outliers, a mesma utilizada para os testes com as canetas de cor azul. A Tabela 4.15 apresenta os resultados dos testes para identificar outliers nos conjuntos de calibração e validação. Nesta Tabela também são apresentados os valores de RMSEC e RMSEP para a discriminação das tintas por tipos.

**Tabela 4.15** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por tipos.

Tipos de canetas	RMSEC	RMSEC <sup>1</sup> viés	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sup>3</sup> viés	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
Apagável	0.0671	0.0576	23	0.0790	0.0608	33	0.1706	0.3837	0.00
Esferográfica	0.1283	0.1142	32	0.1498	0.1193	33	0.0293	0.4368	0.24
Gel	0.1083	0.0977	26	0.1336	0.1070	38	0.0484	0.4339	0.24
Hidrográfica	0.1559	0.1246	52	0.1671	0.1372	38	0.1613	0.3863	0.83
Rollerball	0.1491	0.1186	31	0.1754	0.1299	53	0.1180	0.4250	1.43
Tinteiro	0.0910	0.0662	51	0.1060	0.0903	57	0.3101	0.2874	0.36

<sup>1</sup>RMSEC<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com bias corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com bias corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Bias – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

Com relação aos erros de predição, os resultados obtidos demonstram que foram obtidos baixos erros. Além disso, nenhum sobreajuste foi observado, uma vez que os valores de RMSEC não apresentaram nenhuma diferença significativa em relação aos valores de RMSEP.

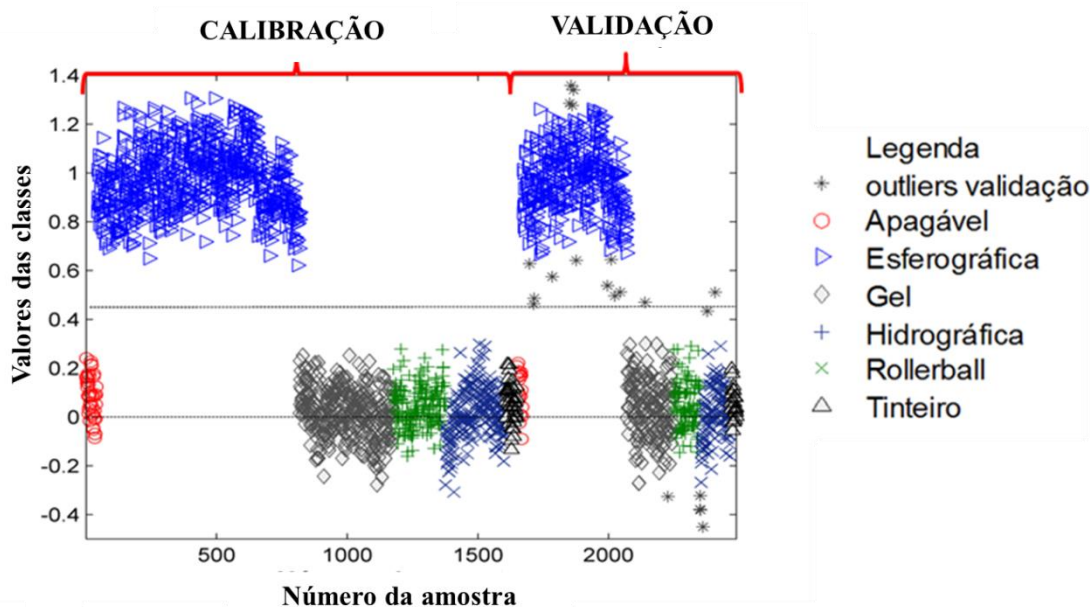
Na Tabela 4.15 também são apresentados os valores de viés calculados. Os valores de RMSEP, após a correção de viés variaram entre 0.0293 e 0.1706. Ainda com relação à correção de viés, a comparação dos valores de RMSEC e os valores de RMSEP antes e após a correção de viés demonstram que, em alguns casos, um pronunciado viés ocorreu, como por exemplo, para a caneta do tipo tinteiro, onde foi observado um viés de 0.3101.

Na Tabela 4.15 também pode ser observado que o maior erro de discriminação no conjunto de validação, antes da exclusão de outliers foi de 1.43%, demonstrando que o método possui boa acurácia. Este resultado também pode ser visualizado graficamente na Figura 4.33, onde os outliers do conjunto de validação foram plotados no gráfico.

Cabe ressaltar também que, o número de outliers apresentado na Tabela 4.15 refere-se a todas as amostras excluídas durante o processo de otimização. Assim, pode ser observado através da Tabela 4.15 que o número total de outliers excluídos em cada classe, tanto na calibração como na validação, foi relativamente baixo e, portanto, aceitável.

A Figura 4.33 mostra a distribuição dos valores das classes estimadas para os conjuntos de calibração e validação das canetas do tipo esferográfica. Pode ser observada através do

gráfico que todas as amostras apresentaram uma separação clara de acordo com suas características. Resultados similares também foram obtidos para os outros tipos de canetas. Conforme também pode ser observado nos gráficos do Anexo A. Também pode ser observado que, se os outliers não forem excluídos, o erro de discriminação será muito pequeno.



**Figura 4.33** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas esferográficas de cor preta em relação aos outros tipos.

Desta forma, é possível concluir que, os espectros obtidos com o VSC<sup>®</sup> 6000, assim como ocorreu com as canetas de tinta azul, contêm informação química que permite a correta discriminação com relação ao tipo de tinta de caneta quando analisado com PLS-DA.

#### 4.5.2.2 Discriminação das Tintas de Canetas por Marcas

Neste teste para a discriminação das tintas de canetas por marcas foram construídos 37 modelos PLS-DA, sendo 15 modelos para discriminar canetas do tipo esferográficas, 9 modelos para as canetas do tipo gel, 5 modelos para as canetas do tipo hidrográfica e 6 modelos para as canetas do tipo rollerball.

A Tabela 4.16 apresenta os valores para RMSEC e RMSEP obtidos após a otimização dos modelos PLS-DA para a discriminação das canetas esferográficas por marcas.

**Tabela 4.16** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – esferográficas

Tipos de canetas	RMSEC	RMSEC <sup>1</sup> viés	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sup>3</sup> viés	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
b-1	0.1453	0.1340	14	0.1416	0.1097	18	0.1580	0.3930	1.00
b-2	0.1489	0.1376	9	0.1377	0.1046	15	0.1447	0.4219	0.50
b-3	0.1381	0.1287	6	0.1290	0.1031	8	0.1347	0.4587	0.00
b-4	0.0900	0.0874	4	0.0865	0.0716	15	0.0555	0.3830	0.00
b-5	0.1483	0.1377	5	0.1339	0.1116	15	0.1347	0.4617	0.25
b-6	0.1645	0.1490	3	0.1590	0.1194	14	0.1809	0.4522	0.75
b-7	0.1708	0.1563	1	0.1349	0.1190	7	0.1514	0.4506	0.00
b-8	0.1435	0.1342	5	0.1439	0.1065	23	0.1261	0.4249	1.25
b-9	0.1697	0.1504	11	0.1428	0.1202	14	0.1761	0.4145	0.50
b-10	0.1306	0.1224	10	0.1212	0.0953	11	0.1231	0.4568	0.75
b-11	0.1182	0.1139	2	0.1016	0.0861	11	0.0690	0.4336	0.25
b-12	0.1158	0.1048	35	0.1264	0.0979	26	0.2056	0.3856	0.00
b-13	0.0964	0.0939	6	0.0926	0.0737	11	0.0558	0.4666	0.25
b-14	0.0974	0.0946	10	0.0932	0.0738	13	0.0679	0.4666	0.25
b-15	0.1269	0.1180	8	0.1249	0.1011	12	0.1372	0.4593	0.25

<sup>1</sup>RMSEC<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com bias corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com bias corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Bias – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

Como pode ser observado na Tabela 4.16, os modelos apresentaram baixos erros de predição que possibilitaram a correta classificação de todas as quinze marcas de canetas estudadas. Os valores de RMSEP variaram de 0.0716 a 0.1194.

Com relação ao número total de outliers e o viés nos resultados, foram observados valores relativamente baixos, de forma que não houve influência na correta discriminação das classes. Para as canetas do tipo esferográfica, mesmo sem a exclusão dos outliers no conjunto de validação, o maior erro calculado foi de 1.25%, indicando que mesmo sem a exclusão dos outliers da validação o erro de discriminação será muito pequeno.

Já na Tabela 4.17 são apresentados os valores para RMSEC e RMSEP obtidos após a otimização dos modelos PLS-DA para a discriminação das canetas não-esferográficas por marcas.

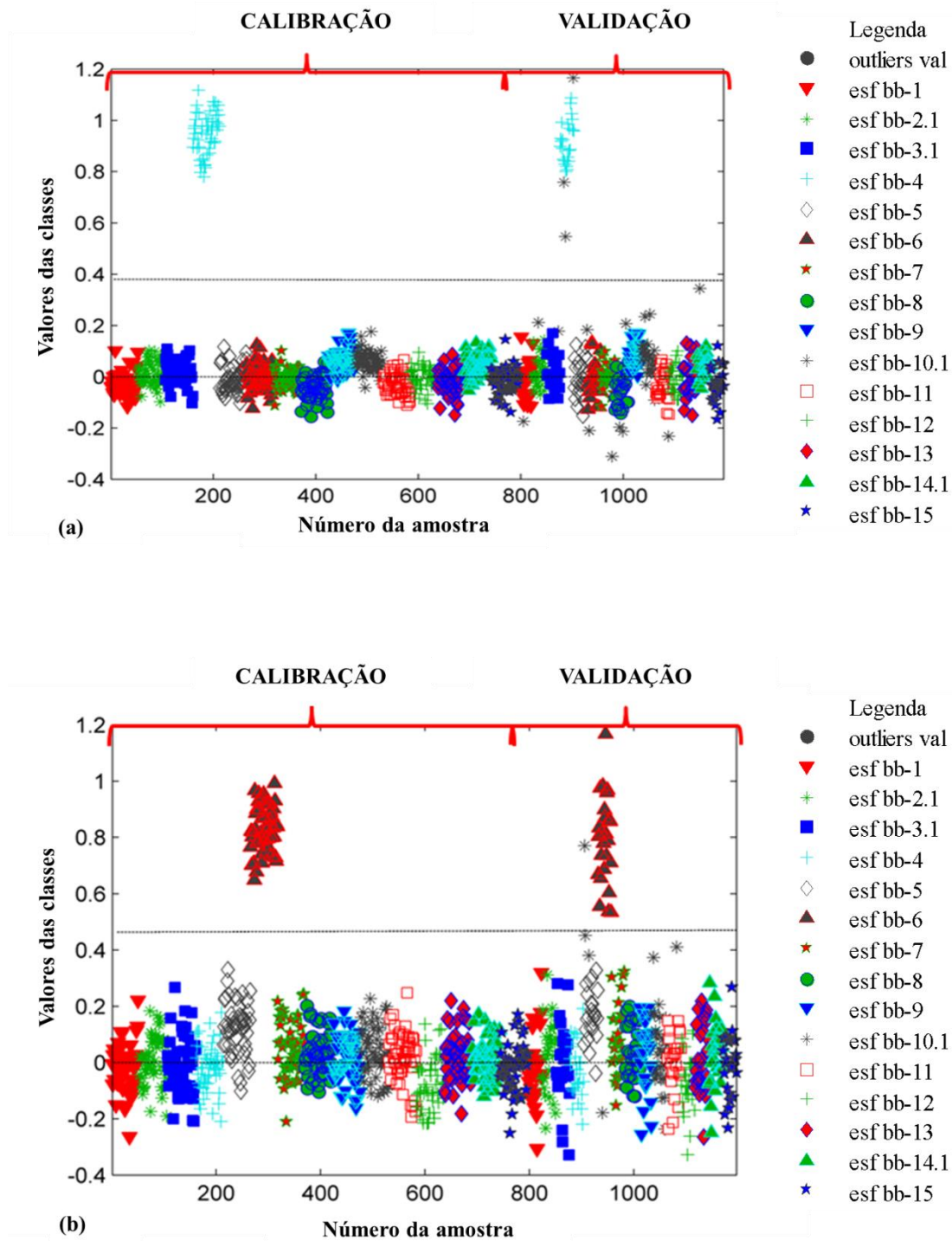
**Tabela 4.17** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – não-esferográficas

Canetas	RMSEC	RMSEC <sup>1</sup> viés	Out CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sup>3</sup> viés	Out VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa <sup>7</sup> (%)
g-1	0.0454	0.0454	3	0.0460	0.0364	5	0,0031	0.3996	0.00
g-2	0.1595	0.1550	2	0.1518	0.1174	5	0,0559	0.5177	0.56
g-3	0.1183	0.1175	3	0.1814	0.1128	18	0,0128	0.4977	0.56
g-4	0.0415	0.0414	0	0.0418	0.0345	4	0,0022	0.3599	0.00
g-5	0.1479	0.1449	0	0.1471	0.1179	9	0,0360	0.5220	0.56
g-6	0.1460	0.1428	3	0.1372	0.1047	12	0,0453	0.5483	0.56
g-7	0.1251	0.1234	2	0.1237	0.0995	7	0,0282	0.5500	0.56
g-8	0.0691	0.0668	18	0.0904	0.0580	7	0,0652	0.3640	0.00
g-9	0.1401	0.1380	2	0.1636	0.1102	15	0,0276	0.4618	1.11
ft-1	0.0711	0.0702	2	0.0673	0.0548	6	0,0237	0.4638	0.00
ft-2	0.0662	0.0652	1	0.0589	0.0518	6	0,0255	0.5751	0.00
ft-3	0.0817	0.0803	3	0.0742	0.0669	8	0,0326	0.5301	0.00
ft-4	0.0866	0.0849	0	0.0700	0.0642	3	0,0342	0.5432	0.00
ft-5	0.1125	0.1089	4	0.0974	0.0879	5	0,0622	0.5289	0.00
r-1	0.0592	0.0589	0	0.0438	0.0407	2	0,0083	0.5895	0.00
r-2	0.1250	0.1228	0	0.0896	0.0816	3	0,0323	0.4691	0.00
r-3	0.0729	0.0710	21	0.0763	0.0629	3	0,0520	0.4420	0.00
r-4	0.1054	0.1024	1	0.0924	0.0775	5	0,0549	0.4161	0.45
r-5	0.0494	0.0492	3	0.0416	0.0353	7	0,0078	0.3943	0.00
r-6	0.0634	0.0492	2	0.0547	0.0457	4	0,0154	0.3943	0.00

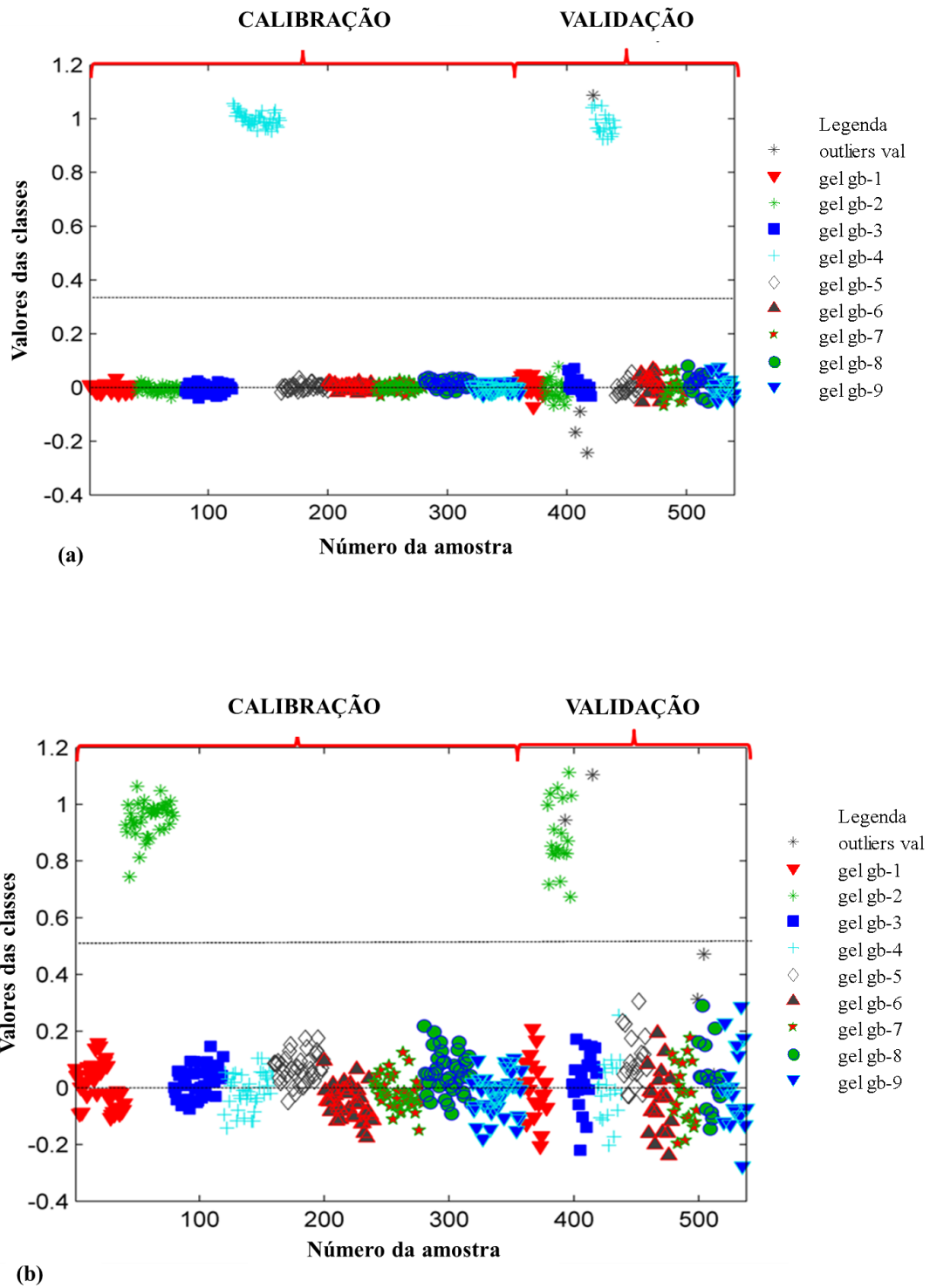
<sup>1</sup>RMSEC<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com bias corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com bias corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Bias – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

Nas Figuras 4.34 a 4.36, são apresentados exemplos de resultados gráficos obtidos para a discriminação de algumas marcas dentro dos tipos de canetas esferográficas, gel e rollerball, respectivamente. No Anexo A são apresentados todos os gráficos gerados para os modelos PLS-DA obtidos usando as tintas de canetas pretas.

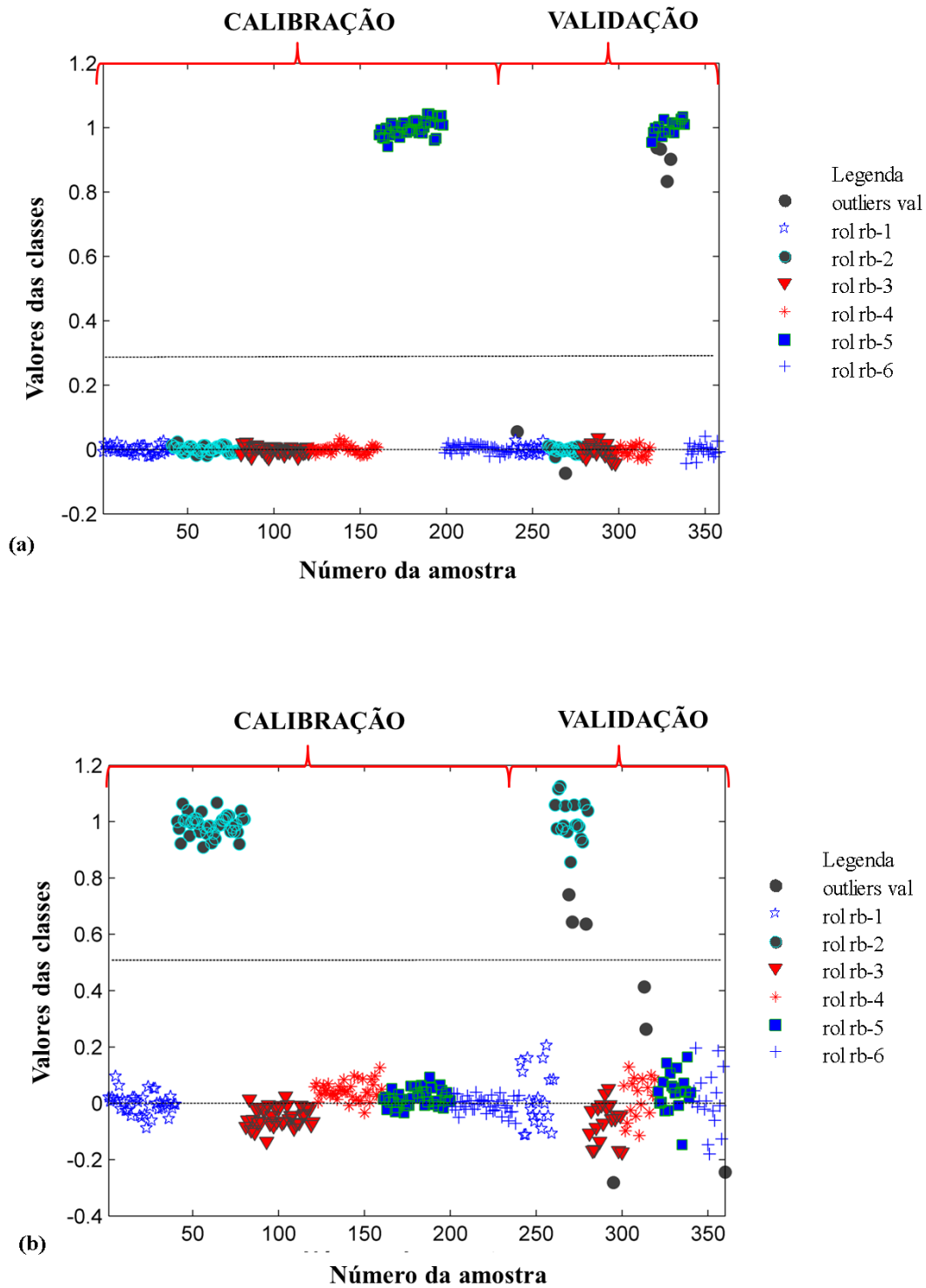




**Figura 4.34** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (bb-4). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (bb-6).



**Figura 4.35** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Gel com menor RMSEP (gb-4). (b) Caneta Gel com maior RMSEP (gb-2).



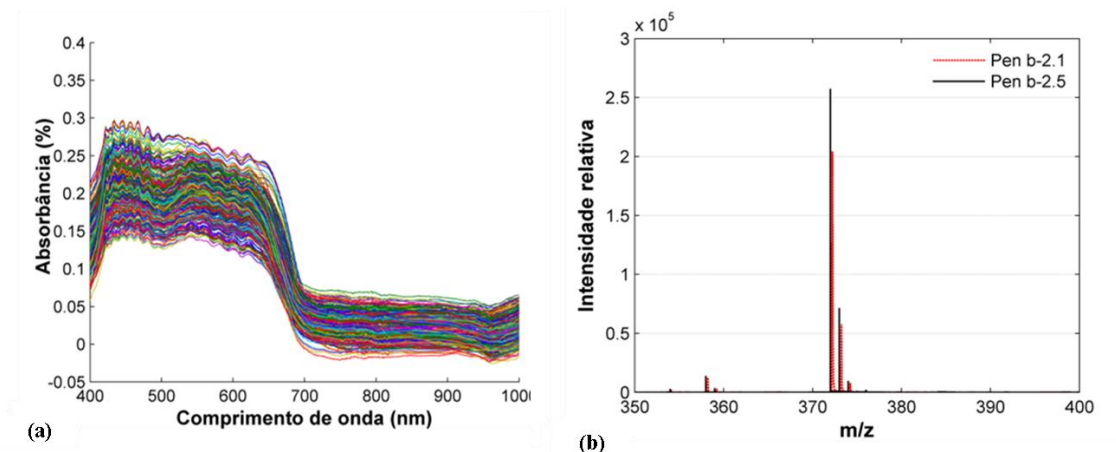
**Figura 4.36** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – não-esferográficas. (a) Caneta Rollerball com menor RMSEP (rb-5). (b) Caneta Rollerball com maior RMSEP (rb-2).

Por fim, cabe ressaltar que mesmo nos casos onde um viés mais pronunciado foi observado, a análise dos gráficos demonstra que houve uma separação clara em todas as situações e, os erros sistemáticos observados não foram suficientes para impedir a correta discriminação das canetas esferográficas e não-esferográficas.

#### 4.5.2.3 Discriminação das canetas entre modelos diferentes de uma mesma marca

Para a discriminação das tintas por modelos diferentes dentro de uma mesma marca, 22 modelos de 4 marcas diferentes foram utilizados. Na Figura 4.37a são apresentados os espectros de reflectância obtidos para o conjunto de canetas de marcas e modelos estudados. A análise visual dos espectros demonstrou que, também neste caso, as amostras apresentam um perfil espectroscópico muito similar, não sendo possível discriminar as tintas das canetas por marcas e modelos.

A Figura 4.37b mostra a sobreposição do espectro de massas para duas canetas Bic analisadas. É possível observar que há somente uma pequena diferença na intensidade relativa do sinal para os corantes presentes nas tintas de canetas de modelos diferentes de uma mesma marca estudada. Resultados similares foram observados para outras marcas e modelos estudados.



**Figura 4.37** Discriminação de tintas de canetas entre modelos diferentes de uma mesma marca. (a) Espectros de reflectância – conjunto de validação. (b) Espectros de massas.

A Tabela 4.18 apresenta os valores para RMSEC e RMSEP obtidos após a otimização dos modelos PLS-DA para a discriminação das canetas por modelos. A análise da Tabela mostra que os modelos apresentaram baixos erros de predição que possibilitaram a correta classificação de todas as 22 marcas de canetas testadas. Os valores de RMSEP variaram de 0,0527 a 0,0831.

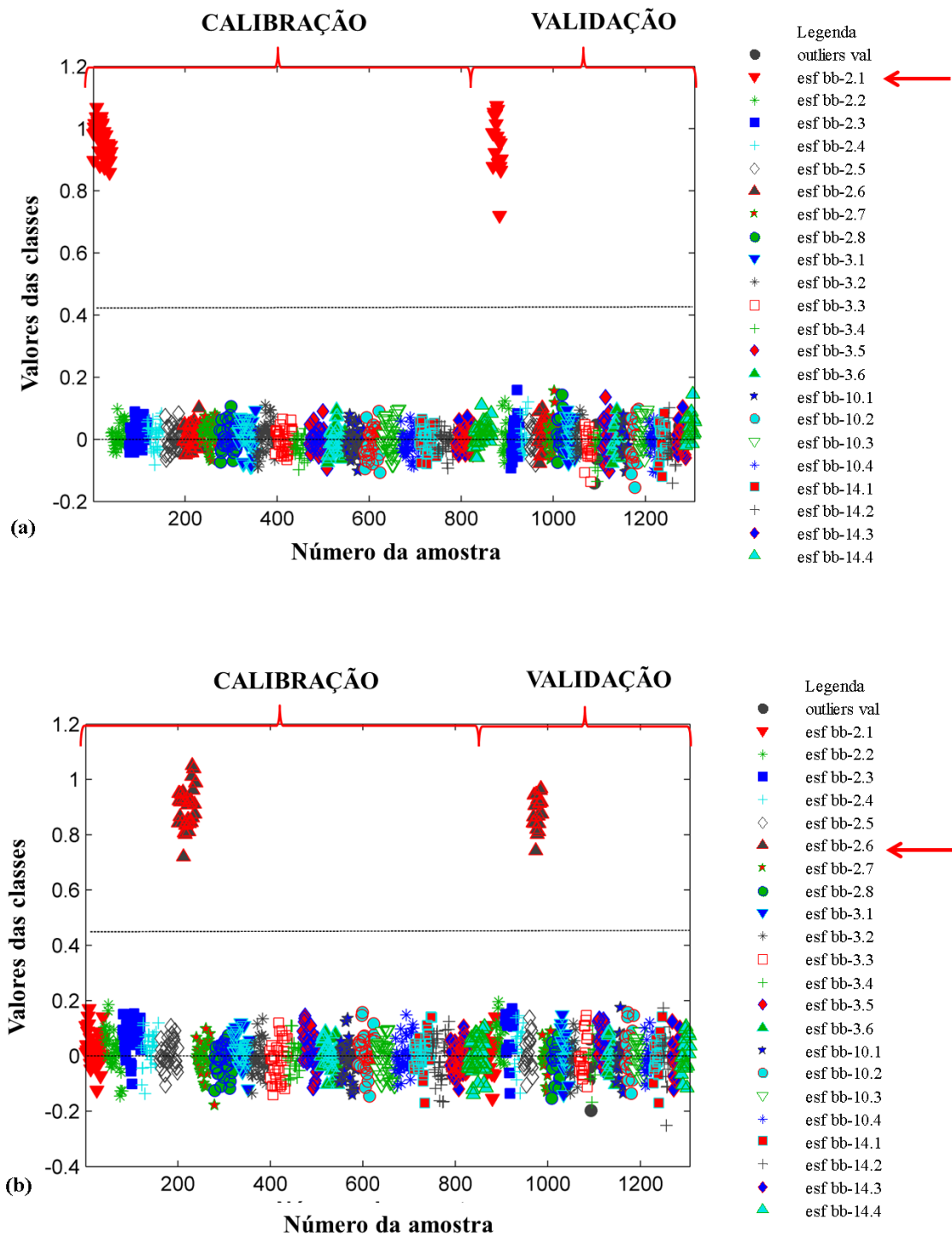
**Tabela 4.18** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas e modelos

Canetas	RMSEC	RMSEC <sub>bias</sub> <sup>1</sup>	OUT CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sub>bias</sub> <sup>3</sup>	OUT VAL <sup>4</sup>	Viés <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa
bb-2.1	0.0435	0.0405	17	0.0565	0.0552	4	0.039	0.4219	0.00
bb-2.2	0.0385	0.0440	26	0.0639	0.0627	6	0.044	0.4088	0.00
bb-2.3	0.0628	0.0580	33	0.0752	0.0711	7	0.079	0.4658	0.00
bb-2.4	0.0406	0.0375	19	0.0563	0.0556	5	0.031	0.4829	0.00
bb-2.5	0.0467	0.0439	22	0.0642	0.0636	0	0.043	0.4920	0.00
bb-2.6	0.0653	0.0621	23	0.0868	0.0808	6	0.096	0.4385	0.23
bb-2.7	0.0578	0.0678	15	0.0723	0.0617	15	0.072	0.4215	0.00
bb-2.8	0.0599	0.0479	22	0.0622	0.0452	16	0.038	0.4110	0.00
bb-3.1	0.0464	0.0433	15	0.0596	0.0572	1	0.042	0.4652	0.00
bb-3.2	0.0453	0.0422	17	0.0632	0.0616	1	0.040	0.5080	0.00
bb-3.3	0.0463	0.0534	4	0.0559	0.0514	8	0.046	0.5197	0.00
bb-3.4	0.0522	0.0343	41	0.1040	0.0466	15	0.066	0.3241	0.00
bb-3.5	0.0460	0.0420	15	0.0594	0.0585	2	0.040	0.4667	0.00
bb-3.6	0.0575	0.0582	15	0.0801	0.0746	1	0.087	0.4487	0.23
bb-10.1	0.0602	0.0556	12	0.0674	0.0651	1	0.072	0.4769	0.00
bb-10.2	0.0571	0.0536	17	0.0738	0.0722	0	0.066	0.4749	0.00
bb-10.3	0.0368	0.0503	24	0.0682	0.0638	1	0.068	0.4946	0.00
bb-10.4	0.0512	0.0445	27	0.0777	0.0742	4	0.048	0.5032	0.45
bb-14.1	0.0463	0.0518	23	0.0767	0.0732	1	0.063	0.4849	0.23
bb-14.2	0.0605	0.0493	25	0.0852	0.0823	1	0.058	0.4795	0.24
bb-14.3	0.0585	0.0516	27	0.0872	0.0831	3	0.064	0.4788	0.68
bb-14.4	0.0725	0.0395	18	0.0534	0.0527	2	0.040	0.4263	0.00

<sup>1</sup>RMSEC<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com bias corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com bias corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Bias – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação.

As Figuras 4.38a e 4.38b apresentam os resultados dos gráficos PLS-DA para os conjuntos de calibração e validação para os modelos de discriminação das canetas Bic cristal (bb-2.1) e Atlantis (bb-2.5). A análise dos gráficos revela uma boa separação destes modelos em relação as outras avaliadas, demonstrando que o método proposto é capaz de discriminar tintas de canetas de diferentes modelos dentro de uma mesma marca. Resultados semelhantes

foram observados para todos os modelos de canetas das outras quatro marcas testadas, conforme apresentado no Anexo A.



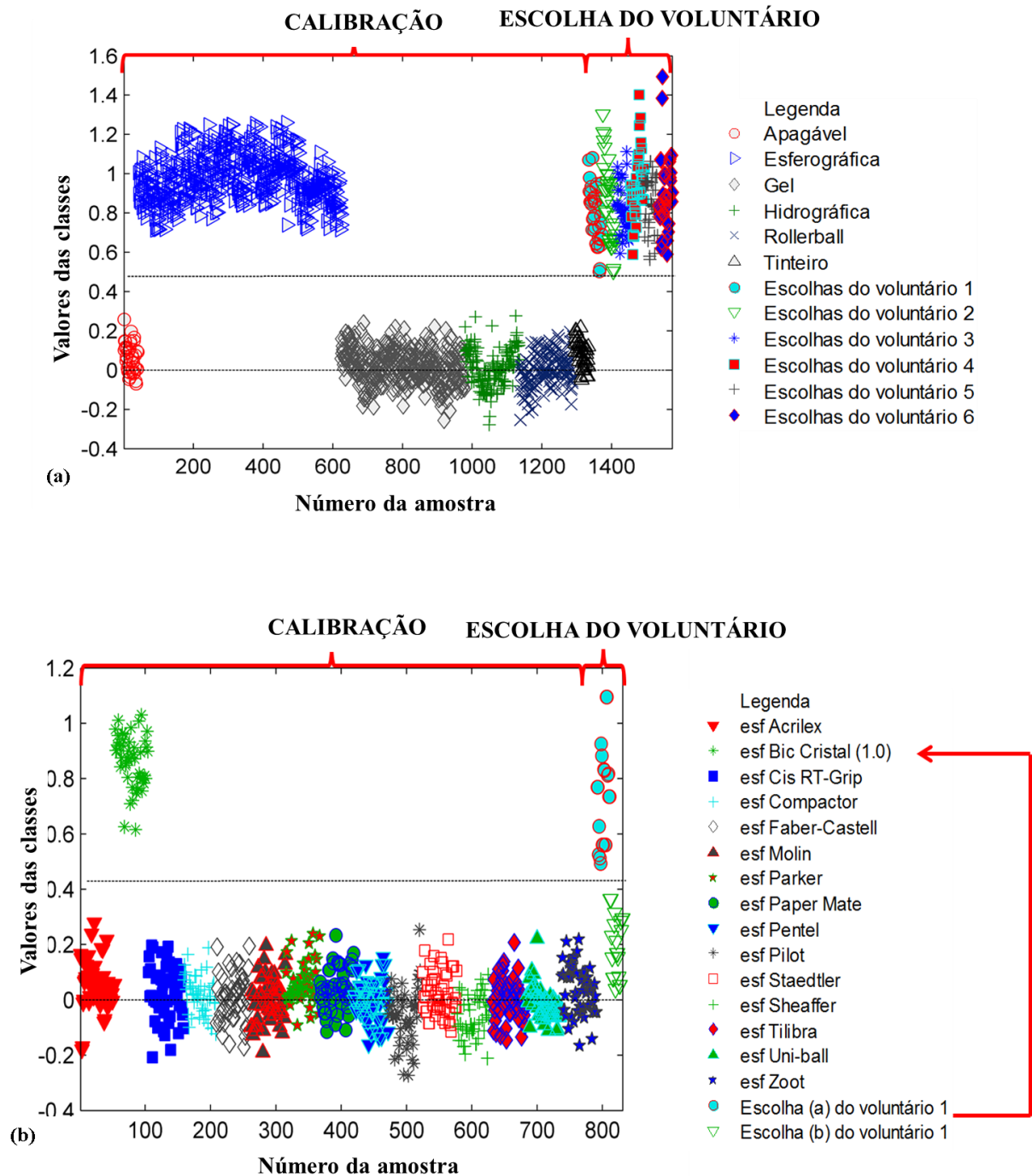
**Figura 4.38** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas e modelos (a) Caneta Esferográfica bb-2.1 (Bic Cristal ponta 1.0mm). (b) Caneta Esferográfica bb-2.5 (Bic Atlantis).

### 4.5.3 Aplicação: Teste Cego

Os modelos PLS-DA otimizados e validados para todas as canetas foram usados para analisar um conjunto de amostras em um teste cego, como descrito na seção 4.3.9.

Na Figura 4.39, é apresentado o procedimento utilizado para a discriminação por tipos e por marcas. Primeiramente, o conjunto teste foi aplicado nos seis modelos PLS-DA para a discriminação das canetas por tipo. Na Figura 4.39a mostra que todas as canetas usadas pertenciam a canetas do tipo esferográfica. Em seguida, as amostras do conjunto teste foram aplicadas nos quinze modelos PLS-DA das canetas esferográficas. A Figura 4.39b mostra os resultados obtidos para um dos 12 casos avaliados, indicando que a caneta escolhida pelo voluntário é a caneta b-2.1. De forma geral, foi possível classificar corretamente todas as escolhas dos voluntários.

Este teste cego demonstrou que os modelos foram validados eficientemente e são livres de tendências do analista, são robustos com relação à escrita de diferentes indivíduos e disponível para ser aplicado a amostras desconhecidas, tais como aquelas encontradas rotineiramente em casos forenses.

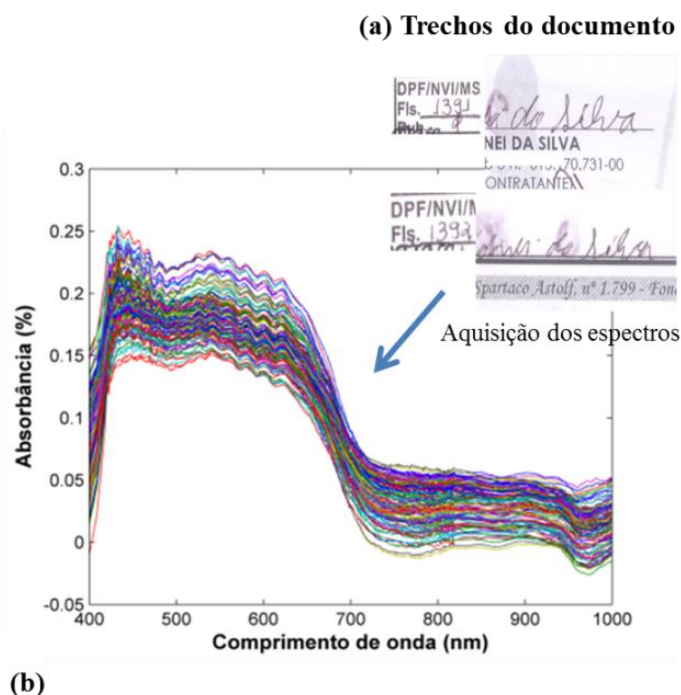


**Figura 4.39** Resultados do teste cego: Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste cego. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.



## 4.5.4 Aplicação: Caso Real

A Figura 4.40, mostra os resultados obtidos pela aplicação do método proposto para a análise de quatro páginas (páginas 1390, 1391, 1392 e 1393) de um documento que teve suas assinaturas questionadas quanto à autenticidade. A Figura 4.40a apresenta pedaços descaracterizados de trechos analisados em duas páginas do documento questionado. Na Figura 4.40b são apresentados os espectros de absorbância adquiridos com o VSC® 6000 em todas as páginas analisadas antes da aplicação de pré-processamento. É possível observar um perfil espectroscópico muito similar, o que indica a existência de similaridades na composição química de corantes dos instrumentos escreventes utilizados para a assinatura dos documentos. No entanto, somente a análise visual do espectro não permite a um perito criminal obter informação ou conclusão com relação à similaridade das tintas nos itens sob questionamento.



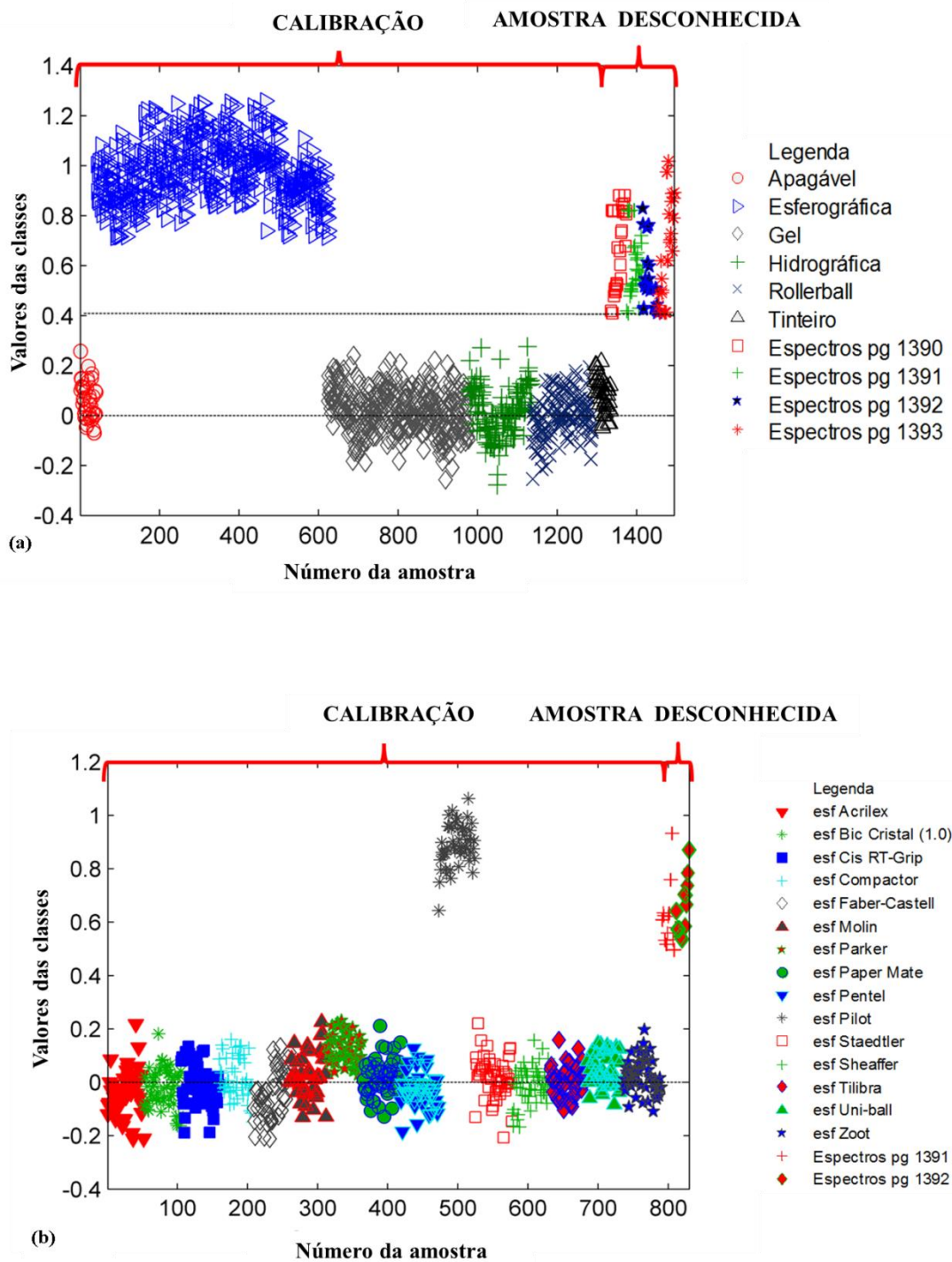
**Figura 4.40** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para a segunda aplicação da metodologia. (a) Imagens descaracterizadas. (b) Espectros de reflectância convertidos  $\log(1/R)$ .

Após a aquisição dos espectros, os dados foram agrupados em uma matriz e aplicados na metodologia proposta. Primeiramente, as tintas foram discriminadas quanto ao tipo de caneta utilizado nos lançamentos.

Na Figura 4.41a pode ser observada a dispersão dos valores estimados das classes dos dados pela análise PLS-DA por tipos de canetas. Pode ser observado que as tintas usadas nas

páginas questionadas do documento são compatíveis com uma caneta esferográfica. Após a discriminação das amostras por tipos procedeu-se à discriminação por marcas. A identificação da marca da caneta foi realizada analisando os espectros de todas as páginas em cada um dos modelos individuais previamente construídos. As páginas foram comparadas aos pares, de forma a verificar a existência de similaridade entre as mesmas.

A Figura 4.41b apresenta os resultados obtidos para as páginas 1391 e 1392. Pode ser observado que ambos os lançamentos são similares de acordo com os modelos PLS-DA para a discriminação das canetas esferográficas bb-10 (marca Pilot e modelo BP-S fine). De forma geral, foram observados resultados similares na análise de comparação de todas as páginas. Estes resultados indicaram ao perito criminal, que a tinta analisada em todas as páginas do documento questionado pode ter sido escrita com o mesmo tipo e marca de instrumento escrevente.



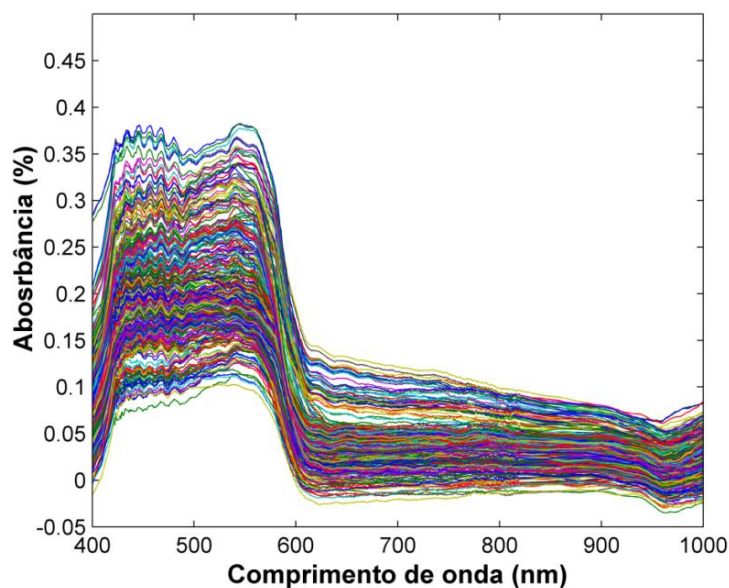
**Figura 4.41** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para a segunda aplicação da metodologia. (a) Discriminação das tintas por tipos. (b) Discriminação das tintas por marcas.

## 4.6. Resultados e Discussão para os testes com as tintas de canetas de cor vermelha

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para a análise de tinta de canetas vermelha. Para estas tintas, só foram estudadas as tintas de canetas esferográficas. Foram estudadas 10 marcas de canetas comercialmente vendidas em Brasília-DF. Para cada caneta, foram adquiridos 60 espectros de reflectância e, para a análise quimiométrica todos os espectros foram reunidos em uma matriz de dados. Dez modelos PLS-DA foram construídos para discriminar as tintas por marcas.

### 4.6.1 Espectros de Reflectância

Na Figura 4.42 são apresentados todos os espectros do conjunto de calibração expressos como  $\log(1/R)$ .



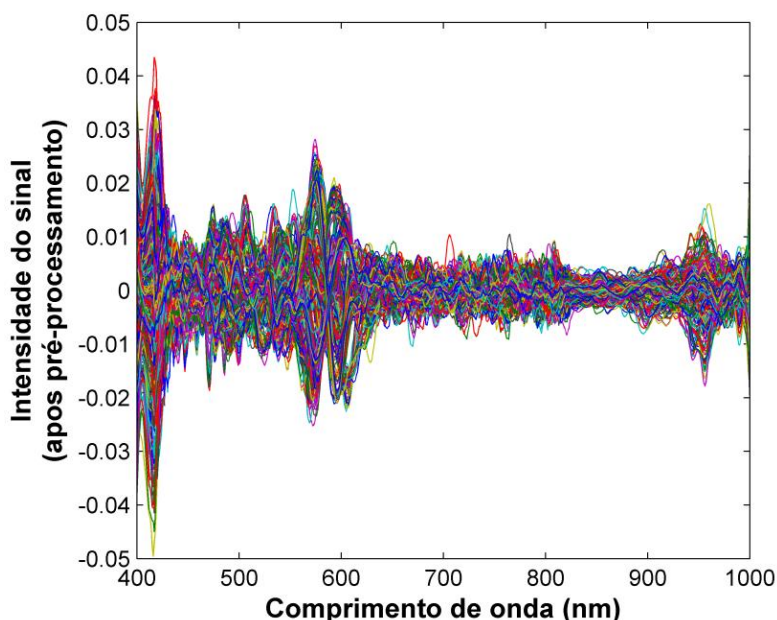
**Figura 4.42** Espectros de reflectância do conjunto de calibração convertidos  $\log(1/R)$ , sem pré-processamento.

A análise do gráfico demonstra que, assim como ocorreu com as canetas azuis e pretas, os espectros de reflectância na faixa de 400 a 1000 nm obtidos a partir das tintas de canetas vermelhas também apresentaram perfil espectroscópico muito similar entre os espectros, não sendo possível através da análise visual discriminar as tintas por marcas. Também neste caso, pode ser observado um acentuado desvio de linha base entre os espectros.

Como forma de correção dos desvios de linha base observados, foram testados vários tipos de pré-processamentos dos dados. Para tanto, três tipos de conjuntos de pré-processamento foram utilizados: Derivação, Correção Multiplicativa de Sinal (MSC), Transformação Padrão Normal de Variação (SNV).

Na Figura 4.43, são apresentados os espectros do conjunto de calibração após o pré-processamento selecionado. O deslocamento da linha base foi resolvido usando 1ª derivada, contudo, os melhores resultados foram obtidos usando em conjunto SNV e 1ª derivada. Em todos os testes os dados foram centrados na média.

Em seguida, após a escolha do melhor conjunto de pré-processamento, para cada marca de caneta foram construídos modelos PLS-DA.



**Figura 4.43** Espectros de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , pós-processamentos das canetas de cor vermelha.

#### 4.6.2 Modelagem e Discriminação por PLS-DA

Ao todo, foram construídos 10 (dez) modelos PLS-DA, um para cada marca estudada. Como só foram testadas canetas de um mesmo tipo as tintas só foram discriminadas por marcas. Todos os modelos foram construídos usando o espectro inteiro.

A Tabela 4.19 apresenta os valores de RMSEC e RMSEP para os modelos PLS-DA construídos para as tintas de canetas vermelhas. Após correção do viés, foram observados baixos valores de RMSEP, que variaram de 0.00532 a 0,1180.

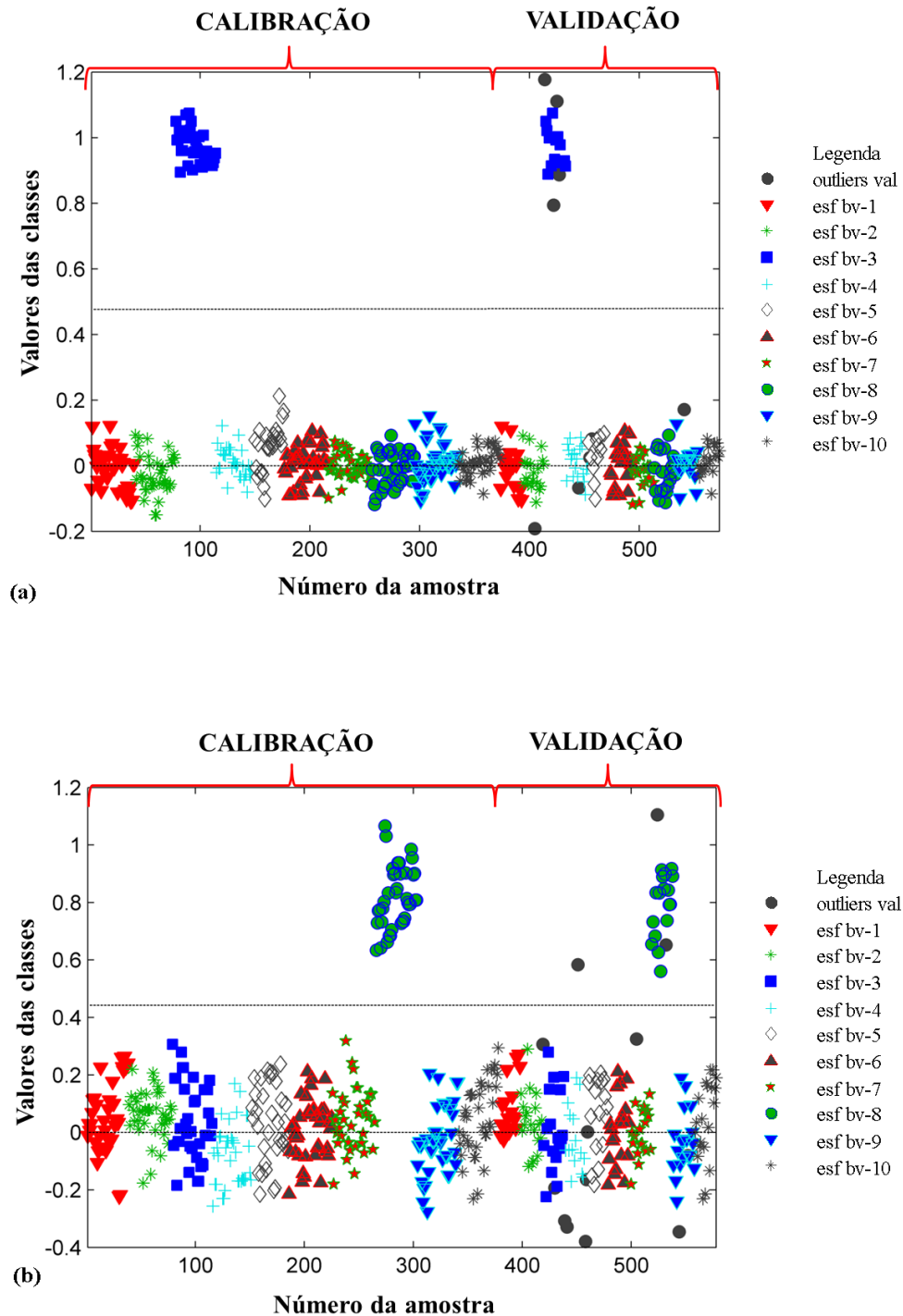
**Tabela 4.19** Comparação do desempenho dos modelos para discriminação das canetas por marcas – esferográficas.

Can.	RMSEC	RMSEC <sub>1</sub> bias	OUT CAL <sup>2</sup>	RMSEP	RMSEP <sub>3</sub> bias	OUT VAL <sup>4</sup>	Bias <sup>5</sup>	D.T. <sup>6</sup>	Taxa
b-1	0.1169	0.0941	24	0.1285	0.0899	23	0.0904	0.5063	0.00
b-2	0.1403	0.1126	22	0.1641	0.1125	21	0.1630	0.4314	2.00
b-3	0.0674	0.0554	27	0.0771	0.0532	18	0.0313	0.4605	0.00
b-4	0.0665	0.05571	23	0.0676	0.0554	13	0.0329	0.4972	0.00
b-5	0.1256	0.1050	17	0.1460	0.1058	18	0.1312	0.3948	0.50
b-6	0.0717	0.0631	21	0.0755	0.0614	17	0.0432	0.4934	0.00
b-7	0.1368	0.1082	21	0.1693	0.1025	27	0.1299	0.4615	0.50
b-8	0.1525	0.1220	22	0.1698	0.1180	20	0.1814	0.4443	0.50
b-9	0.0935	0.0779	24	0.0963	0.0768	17	0.0648	0.4596	0.00
b-10	0.1306	0.1007	22	0.1383	0.0928	14	0.1489	0.3026	1.00

<sup>1</sup>RMSEC<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de calibração com bias corrigido; <sup>2</sup>Outliers conjunto de calibração; <sup>3</sup>RMSEP<sub>bias</sub>- Raiz quadrada do erro médio de previsão com bias corrigido; <sup>4</sup>Outliers conjunto de validação; <sup>5</sup>Bias – Erro sistemático; <sup>6</sup>D.T. – Limite de Discriminação; <sup>7</sup>Taxa -Erros de classificação na validação.

A Figura 4.43 apresenta a discriminação dos valores das classes estimados para a discriminação das tintas de canetas de cor vermelha. Na Figura 4.44a, são apresentados os resultados para a caneta da marca com menor RMSEP e na Figura 4.44b os resultados para a caneta da marca com maior RMSEP.

De forma geral, as amostras foram todas classificadas corretamente. Somente em três casos, incluindo o da Figura 4.44b, foi observada a presença de um viés mais pronunciado, mas este fato não impediu a correta discriminação das classes, sendo a maior taxa de erro na validação igual a 2%.



**Figura 4.43** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica com menor RMSEP (bv-3). (b) Caneta esferográfica com maior RMSEP (bv-8).

## 4.7. Conclusões do capítulo

Um método para a análise e discriminação de tintas de canetas foi desenvolvido utilizando espectros de reflectância obtidos usando o equipamento VSC<sup>®</sup> 6000 (Foster e Freeman) combinada com a utilização de Análise Discriminante com Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA).

Inicialmente, padrões de tinta foram elaborados a partir das canetas adquiridas. Foram testadas 95 marcas de canetas de diferentes cores (azul, preta, vermelha) e tipos (apagável, esferográfica, gel, rollerball, hidrográfica e tinteiro). Todas as canetas utilizadas foram adquiridas no comércio local de Brasília-DF.

Modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos usando os dados espectrais obtidos no VSC<sup>®</sup> 6000. Três tipos de modelos foram construídos, sendo um para a discriminação das tintas por tipos, por marcas e por modelos. Os limites de discriminação e as probabilidades de uma amostra pertencer a uma classe específica foram calculados usando uma aproximação Bayesiana. De um modo geral, foram obtidos modelos com baixos erros e, em nenhum caso, foram observados erros de classificação entre as classes.

Os modelos foram testados também quanto a possíveis influências em função do tipo de papel utilizado e variação entre diferentes lotes de uma mesma marca de caneta. Sobre os testes de influência dos lotes e dos diferentes tipos de papéis, embora existam variações nenhuma foi significativa para causar erros de classificação.

Também foi verificada a influência de dois tipos de envelhecimento da tinta (envelhecimento natural e envelhecimento artificial). Após a otimização e validação dos modelos duas aplicações foram testadas, sendo elas: teste cego e casos reais de investigação pericial. O teste cego demonstrou que os modelos foram validados eficientemente e são livres de tendências do analista, são robustos com relação à escrita de diferentes indivíduos e disponível para ser aplicado a amostras desconhecidas, tais como aquelas encontradas rotineiramente em casos forenses. Já a aplicação no caso real, o método apresentou resultados plenamente concordantes com aqueles encontrados pelos peritos responsáveis pelo caso.



**5 Diferenciação de tintas de canetas usando Espectroscopia no Visível (VSC) e MCR-ALS**

## 5.1 Introdução

Por definição um documento questionado é qualquer documento escrito cuja autoria ou autenticidade seja duvidável.<sup>1</sup> Os casos mais comuns são aqueles envolvendo contratos, apólices de seguros, documentos de identidade, carteiras de trabalho, atestados médicos e notas de suicídio.

Quando os documentos são analisados com fins forenses, a discriminação ou identificação de tintas é um aspecto muito importante.<sup>26</sup> Comumente, os peritos são questionados quanto à possibilidade de identificar se os lançamentos manuscritos presentes em dois documentos partiram de um mesmo tipo de caneta. A resposta a este tipo de questionamento, muitas vezes, pode ser obtida com o auxílio de lupas ou diferentes tipos de iluminação. Contudo, a verificação entre a similaridade de tintas, ou seja, a diferenciação entre marcas de canetas de um mesmo tipo consiste em procedimento analítico mais complexo.

O procedimento padrão para a análise forense de tintas envolve análises destrutivas e não destrutivas. Frequentemente, os métodos não destrutivos sozinhos não são suficientes para elucidar todos os questionamentos apresentados no processo. Mais recentemente, a utilização de métodos óticos associados a ferramentas de análise multivariada tem demonstrado bons resultados.<sup>15,16,33</sup> No entanto, na maioria dos métodos óticos faz-se necessária a criação de um banco de espectros de forma a comparar a amostra teste (tinta desconhecida) com uma tinta conhecida constante no banco. E, esse tipo de procedimento muitas vezes é dificultado devido às inúmeras etapas para a criação do banco, tais como, seleção e aquisição de amplo número de canetas, tempo de análise para aquisição dos espectros, variações experimentais provenientes de oscilações no equipamento, dentre outras.

Neste trabalho, propõe-se a utilização de MCR para verificar se duas tintas presentes em um texto são compatíveis entre si ou não, baseando-se na análise de um conjunto de medidas que pode ser obtida rapidamente em cada lançamento, dispensando a necessidade de um banco de dados. As amostras são comparadas aos pares, ou seja, um trecho em relação a outro trecho, ou uma página A em relação a uma página B. Desta forma, ficam reduzidos também os problemas de variações do equipamento, uma vez que a aquisição dos espectros das partes questionadas é realizada de forma rápida e sob as mesmas condições experimentais. Entretanto, três situações são esperadas. Na primeira situação considera-se que as duas tintas analisadas são compatíveis entre si (mesmo tipo e marca). Já na segunda situação, considera-se que as duas tintas não são compatíveis. Neste caso, serão consideradas tintas do mesmo tipo, mas de marcas diferentes. Para este caso, duas possibilidades podem ocorrer. Na primeira possibilidade os

constituintes das tintas são similares, mas, estão presentes em proporções diferentes. Já na segunda possibilidade existem constituintes diferentes nas tintas.

Assim, neste capítulo é apresentado o desenvolvimento e aplicação de outro método não destrutivo e rápido usando Espectroscopia no Visível e Resolução de Curvas Multivariadas por Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS) para a discriminação de tintas de canetas azuis e pretas, em traços de escrita cursiva.

## **5.2 Materiais e Método**

Os dados analisados neste capítulo são os mesmos utilizados para a Análise Discriminante por PLS-DA. A seguir, são apresentados os conjuntos de dados selecionados para o desenvolvimento e validação do método proposto.

### **5.2.1 Materiais**

Para a realização dos testes com MCR-ALS um conjunto de dados foi selecionado. Na Tabela 5.1 são listadas as canetas utilizadas neste capítulo, tanto para as canetas de cor azul como para as canetas de cor preta. Os padrões utilizados neste capítulo foram os mesmos descritos na seção 4.2.2.

Cabe ressaltar que, tais canetas foram escolhidas em função de sua maior disponibilidade comercial no comércio de Brasília-DF.

### **5.2.2. Aquisição dos Espectros**

Os espectros utilizados neste capítulo foram os mesmos descritos na seção 4.2.4.

**Tabela 5.1** Relação de marcas de canetas utilizadas nos testes com MCR-ALS.

Tipo da caneta	Marca e Modelo	Código
Esferográficas de cor azul	Bic, Crystal (1.0 mm)	b-1
	Cis, Quick (1.0 mm)	b-2
	Compactor, Economic (1.0 mm)	b-3
	Pilot, BP-S (0.7 mm)	b-7
	Uni, Lacknock (1.0 mm)	b-11
Esferográficas de cor preta	Bic Cristal (1.0 mm)	bb-2
	Cis RT-Grip (1.0 mm)	bb-3
	Compactor Top 1000 (1.0 mm)	bb-4
	Pilot BP-S Fine (0.7 mm)	bb-10
	Uni-ball Lacknock (1.0 mm)	bb-14
Gel de cor azul	Bic, Velocity gel (0.7 mm)	g-1
	Tilibra, Slide gel (0.5 mm)	g-2
	Uniball, Signogelstick (0.7 mm)	g-3
Gel de cor preta	Faber Castell, 064 (0.7mm)	gb-1
	Tilibra, Jet R Gel (0.5mm)	gb-4
	Uni ball, Signo (0.7mm)	gb-5
Rollerball de cor azul	Bic, 537 R Triumph (0.7 mm)	r-1
	Pilot, V Ball Grip (0.7 mm)	r-2
	Schneider, Extra Document (0.6 mm)	r-3
	Uni-ball, Fine Deluxe (0.7 mm)	r-4
Rollerball de cor preta	Bic, 537R (0.7mm)	rb-1
	Pilot, Vball RT (0.7mm)	rb-2
	Staedtler, Triplus (1.0 mm)	rb-5
	Uni-ball, Deluxe Fine (0.4mm)	rb-6
Apagável de cor preta	Paper Mate, Apagável 1.0 M (1.0mm)	eb-1
Tinteiro de cor preta	Zoot, Dakota, tipo pena	fb-1

### 5.3 Análises dos Dados

A análise dos dados utilizando o software MATLAB Versão 7.12 (R2011a) e o programa MCR-ALS disponibilizado pelo Professor Doutor Romà Tauler Ferré através de sua página na internet.<sup>135</sup>

A seguir são descritas as etapas do procedimento analítico adotado.

#### Etapa 1: Aquisição dos espectros

- Para cada caneta avaliada, ou trecho de texto de um documento analisado, foram adquiridos 20 espectros de reflectância.

#### Etapa 2: Análise dos Componentes principais

- Inicialmente os dados foram pré-processados.
- PCA foi realizada para a exclusão de *outliers*.

- Amostras com resíduos Q e influência, medida pelo parâmetro  $T^2$  de *Hotelling* que excederam os limites de 99% foram excluídas.

### **Etapa 3: Organização dos dados em um matriz**

- Os dados das duas canetas estudadas foram organizados em uma única matriz. Sendo que, os espectros de 1 a 20 referem-se à caneta 1 ou trecho de texto analisado na página 1 e os espectros de 21:40 referem-se aos espectros da caneta 2 ou trecho de texto analisado na página 2.

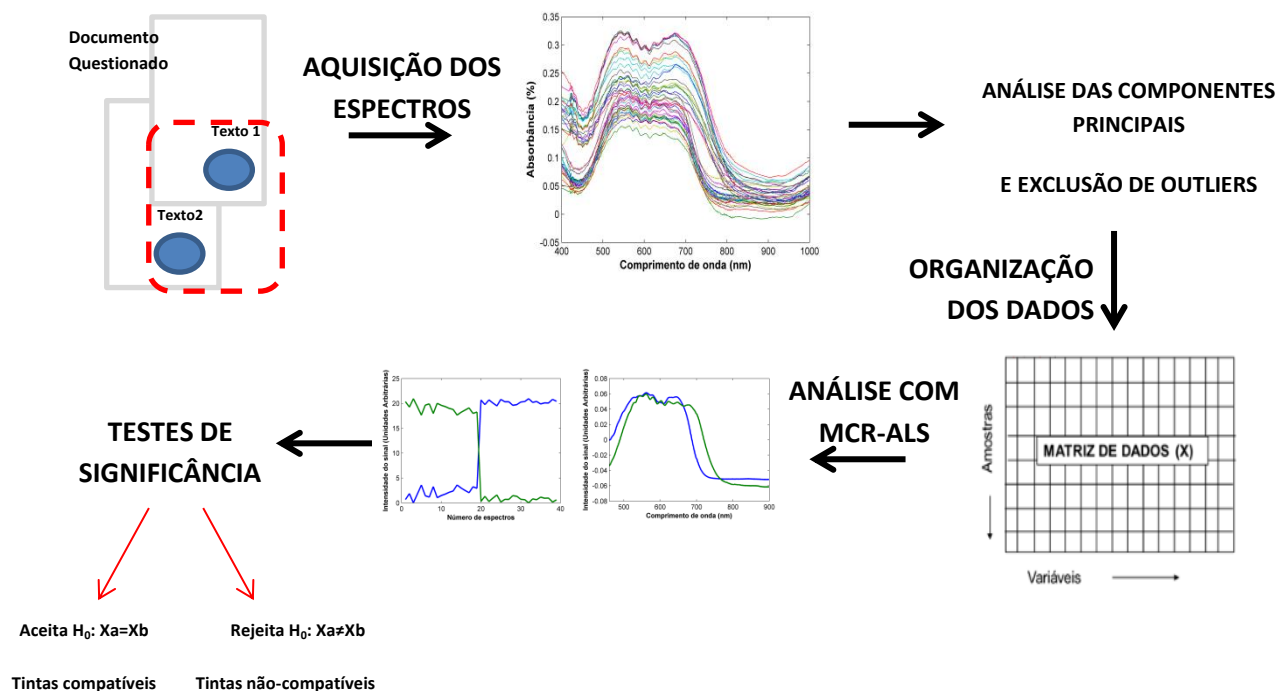
### **Etapa 4: Análises com MCR-ALS**

- Definição do número de componentes. Que foi definido como sendo igual a 2, tendo em vista que o método tem intenção de determinar se no texto em comparação uma ou duas canetas foram utilizadas.
- Estimativa inicial com base na rotina PURE.
- Escolha das restrições e realização da deconvolução baseada no ALS.

### **Etapa 5: Testes de significância**

- Com base nos perfis de intensidade relativa estimados foram utilizados dois testes de significância: teste paramétrico *t-Student* e o teste não-paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney, com 95% de confiança.
  - Para a realização dos testes foram calculadas as médias das intensidades relativas do componente 1 recuperados pelo MCR para os espectros de 1 a 20 e 21 a 40, sendo essas médias comparadas por meio dos testes de significância citados. O mesmo teste foi repetido com as intensidades relativas do componente 2.

Na Figura 5.1 é apresentado um esquema do procedimento de análise utilizado.



**Figura 5.1** Esquema de análise adotado nos testes com MCR-ALS.

### 5.3.1 Modelagem por MCR-ALS

Utilizando espectros de reflectância e MCR-ALS, três tipos de análise foram realizados: avaliação da similaridade por tipos, avaliação da similaridade por marcas e avaliação da similaridade por modelos. Cabe ressaltar que, para as canetas de cor azul, as tintas foram analisadas somente por tipos e por marcas.

#### 5.3.1.1 Análise das Tintas por Tipos

Para a avaliação das tintas das canetas por tipos, três testes foram realizados, verificando-se as compatibilidades entre as canetas esferográficas e gel, esferográficas e rollerball, e gel e rollerball.

Os testes foram realizados comparando-se as canetas aos pares. Na Tabela 5.2 são apresentadas as combinações testadas para a avaliação da compatibilidade das canetas por tipos.

**Tabela 5.2** Combinações testadas para a avaliação da compatibilidade das tintas quanto ao tipo.

Combinação	Testes				
Esferográfica vs Gel	b-1 e g-1	b-2 e g-1	b-3 e g-1	b-4 e g-1	b-5 e g-1
	b-1 e g-2	b-2 e g-2	b-3 e g-2	b-4 e g-2	b-5 e g-2
	b-1 e g-3	b-2 e g-3	b-3 e g-3	b-4 e g-3	b-5 e g-3
Esferográfica vs Rollerball	b-1 e r-1	b-2 e r-1	b-3 e r-1	b-4 e r-1	b-5 e r-1
	b-1 e r-2	b-2 e r-2	b-3 e r-2	b-4 e r-2	b-5 e r-2
	b-1 e r-3	b-2 e r-3	b-3 e r-3	b-4 e r-3	b-5 e r-3
	b-1 e r-4	b-2 e r-4	b-3 e r-4	b-4 e r-4	b-5 e r-4
Gel vs Roller	g-1 e r-1	g-2 e r-1	g-3 e r-1	--	--
	g-1 e r-2	g-2 e r-2	g-3 e r-2	--	--
	g-1 e r-3	g-2 e r-3	g-3 e r-3	--	--
	g-1 e r-4	g-2 e r-4	g-3 e r-4	--	--

### 5.3.1.2 Análise das Tintas por Marcas

Para a avaliação das tintas das canetas por marcas, três testes foram realizados, verificando-se as compatibilidades entre diferentes marcas de canetas: esferográficas, gel e rollerball. Para as canetas esferográficas foram realizados quinze testes, para as canetas gel foram realizados seis, e para as canetas rollerball foram realizados dez testes, conforme apresentado na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** Combinações testadas para a avaliação da compatibilidade das tintas quanto à marca.

Combinação	Testes				
Esferográfica vs Esferográfica	b-1 e b-1	--	--	--	--
	b-1 e b-2	b-2 e b-2	--	--	--
	b-1 e b-3	b-2 e b-3	b-3 e b-3	--	--
	b-1 e b-4	b-2 e b-4	b-3 e b-4	b-4 e b-4	--
	b-1 e b-5	b-2 e b-5	b-3 e b-5	b-4 e b-5	b-5 e b-5
Gel vs Gel	g-1 e g-1	--	--	--	--
	g-1 e g-2	g-2 e g-2	--	--	--
	g-1 e g-3	g-2 e g-3	g-3 e g-3	--	--
Rollerball vs Rollerball	r-1 e r-1	--	--	--	--
	r-1 e r-2	r-2 e r-2	--	--	--
	r-1 e r-3	r-2 e r-3	r-3 e r-3	--	--
	r-1 e r-4	r-2 e r-4	r-3 e r-4	r-4 e r-4	--

### 5.3.1.3 Análise das Tintas por Modelos

Para a avaliação das tintas das canetas por modelos, um teste foi realizado, verificando-se as compatibilidades entre oito modelos diferentes de canetas esferográficas de uma mesma marca.

#### 5.3.1.4 Influência do Tempo de Envelhecimento da Tinta no Documento

A influência do efeito do envelhecimento artificial da tinta também foi estudada utilizando MCR-ALS. Os dados para tinta fresca foram comparados com os dados obtidos para cada ponto do intervalo de exposição à luz (ver Tabela 4.6). Foram utilizados os mesmos espectros adquiridos usando os padrões elaborados para o teste de envelhecimento artificial descrito no item 4.3.8.

#### 5.3.2 Aplicação: Teste Cego

Após a análise utilizando padrões de canetas azuis, um teste cego foi realizado para verificar se o uso de MCR está livre de tendências do analista. Neste teste, quatro peritos voluntários tiveram a sua disposição todas as canetas de cor azul utilizadas na construção dos modelos de calibração e foram orientados a realizar 4 escolhas. Foram utilizados os mesmos espectros descritos no item 4.3.9.

#### 5.3.3 Aplicação: Caso Real

Após a otimização da metodologia desenvolvida, dois casos reais que estavam sob análise no Laboratório de Documentoscopia do Instituto Nacional de Criminalística do Departamento de Polícia Federal do Brasil foram analisados. Foram analisados documentos com lançamentos em tintas de cor azul (caso A) e cor preta (caso B). Todos os documentos analisados consistiam em contratos elaborados sobre papel branco, gramatura 75 g/m<sup>2</sup>. Foram utilizados os mesmos dados descritos no item 4.3.10.



## 5.4. Resultados e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados obtidos utilizando Espectroscopia no Visível e MCR-ALS para as canetas de cor azul e de cor preta.

### 5.4.1 Resultados e Discussão para as Tintas de Canetas de Cor Azul

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para os testes utilizando tintas de canetas de cor azul. Para tanto, foram estudadas as tintas dos três tipos mais comumente encontrados em casos forenses: esferográficas, gel e rollerball. Ao todo, foram estudadas 12 marcas de canetas comercialmente vendidas em Brasília-DF. Para estas canetas foram realizados testes para diferenciar as canetas por tipos e marcas. Os modelos também foram aplicados em um teste cego e em um caso real.

Primeiramente, procedeu-se à otimização dos parâmetros para a análise dos dados usando MCR. Para cada caneta, foram adquiridos vinte espectros de reflectância. As análises foram realizadas comparando-se as canetas aos pares. Para cada par, os dados foram organizados em uma matriz única, sendo de 1:20 os dados da caneta 1 e de 21:40 os dados da caneta 2.

Inicialmente, foram testados alguns intervalos espectrais para a escolha daquele que conduziu aos melhores resultados, sem perda de informações espectrais. Assim, foram removidos do espectro seus extremos (parte inicial e parte final), utilizando-se a faixa de 450 a 900 nm. Foi observado que essas duas regiões removidas apresentaram maior variação instrumental.

Após a escolha do intervalo espectral os dados foram pré-processados, de forma a eliminar os efeitos de espalhamentos aditivos. Vários pré-processamentos foram testados sendo que usando SNV foram obtidos os melhores resultados.

Em seguida, PCA foi realizada para a exclusão de *outliers*. De um modo geral, as duas componentes principais explicaram mais de 90% da variância em todas as situações avaliadas. Como restrições foram utilizadas não negatividade da concentração e normalização dos espectros pelo comprimento.

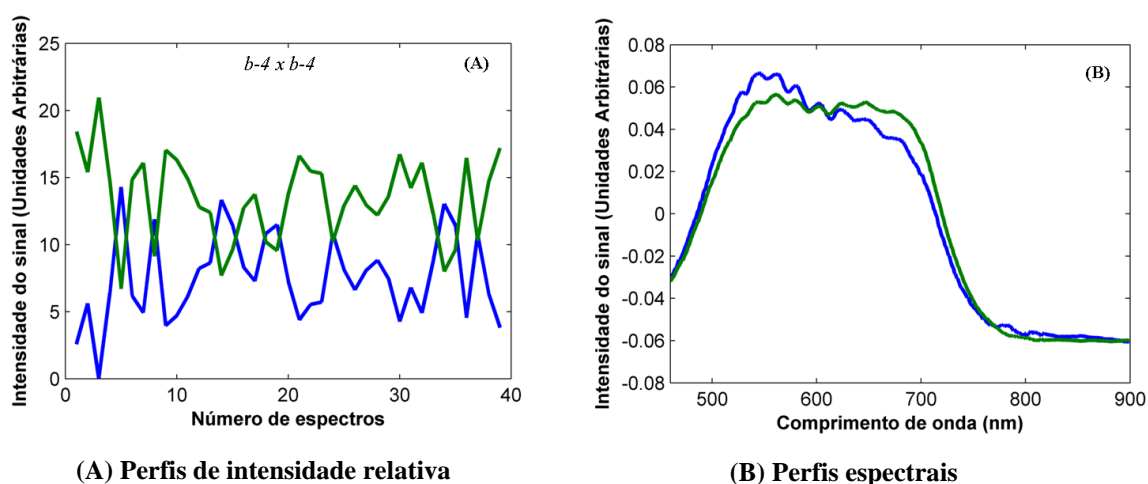
E, por fim, para corroborar com os resultados obtidos, foram realizados testes de significância para comparação de médias (teste t-Student e o teste de Wilcoxon), ambos para 95% de confiança.

### 5.4.2 Análise das Tintas por Tipos

Primeiramente verificam-se à compatibilidade das tintas por tipos, depois por marcas, e, quando possível verifica-se por modelos diferentes dentro de uma mesma marca.

Assim, para verificar se o uso combinado de Espectroscopia no Visível e MCR-ALS é capaz de verificar as diferenças existentes entre os diferentes tipos de canetas testados, foram comparados 47 pares de canetas de três tipos diferentes, sendo 15 pares, entre canetas esferográficas e gel, 20 pares, entre canetas esferográficas e rollerball, e 12 pares, entre canetas gel e rollerball.

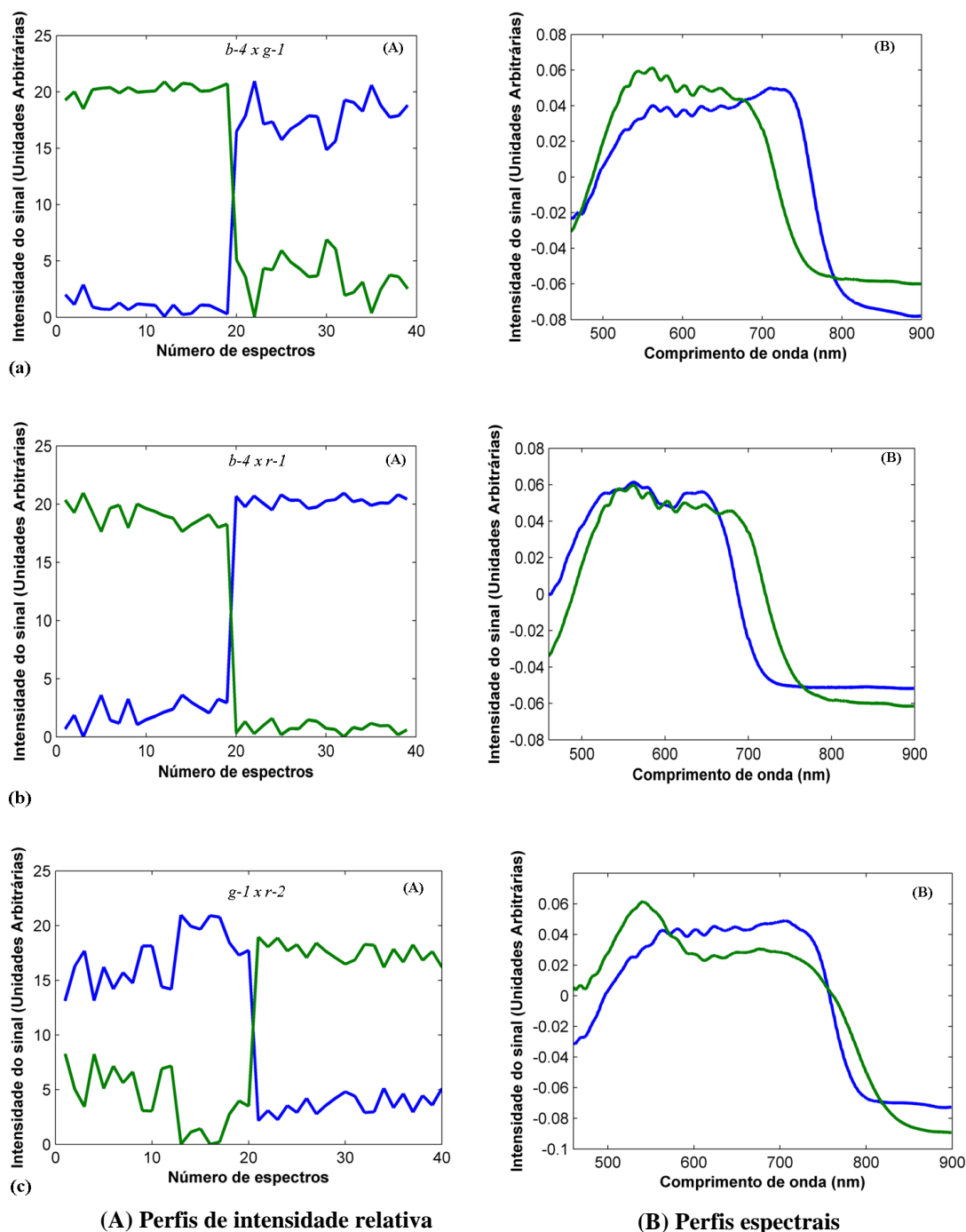
A Figura 5.2 apresenta um exemplo de canetas do mesmo tipo. Neste caso, é possível observar que as intensidades relativas mostradas no gráfico do perfil de intensidade relativa variaram aleatoriamente entre um componente e outro, demonstrando que as tintas são do mesmo tipo.



**Figura 5.2** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Na imagem, são apresentadas duas canetas esferográficas.

Na Figura 5.3 são apresentados três exemplos de gráficos das estimativas dos perfis espectrais e de intensidade relativa, obtidos para três casos entre os diferentes tipos de canetas testados. Para os testes entre canetas esferográficas e canetas gel (Figura 5.3a), a sobreposição dos espectros recuperados para as componentes 1 e 2, demonstra claramente que existem diferenças entre estes tipos de canetas. De uma forma geral, para todos os tipos de canetas

testados ocorreu uma separação clara entre os perfis de intensidade relativa e espectral quando avaliados quanto à compatibilidade de seus diferentes tipos.



**Figura 5.3** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. (a) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (b) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (c) Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball.

Para fins de confirmação também foram realizados dois testes de significância, utilizando-se os testes *t-Student* e Wilcoxon-Mann-Whitney. As hipóteses testadas foram as mesmas:  $H_0: X_a = X_b$  ( $p \geq 0,05$ ), onde as tintas são compatíveis (ou seja, tratam-se do mesmo tipo e/ou marca de tinta);  $H_1: X_a \neq X_b$  ( $p < 0,05$ ), onde as tintas não são compatíveis (ou seja, as tintas não são do mesmo tipo e/ou marca). Sendo  $X_a$  a média dos espectros para a caneta 1 e  $X_b$  a média dos espectros para a caneta 2. Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados de todos os testes de significância pelo teste *t-Student* realizados.

**Tabelas 5.4** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para as diferentes canetas testadas

Esferográfica vs Gel								
Tipos	Gel1		Gel2		Gel3			
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)		
Esf1	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)		
Esf2	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)		
Esf3	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)		
Esf4	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)		
Esf5	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)		
Esferográfica vs Rollerball								
Tipos	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Esf1	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf2	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf3	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf4	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf5	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel vs Rollerball								
Tipos	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Gel1	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel2	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel3	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

Pelos resultados, todas as amostras foram classificadas corretamente (100% acerto) com relação aos seus tipos. Utilizando o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney foram observadas as mesmas conclusões.

#### 5.4.3 Análise das Tintas por Marcas

Outro tipo de questionamento encontrado pelos peritos consiste em verificar se dois trechos de um documento foram escritos com tintas similares. Este tipo de questionamento geralmente não é simples de ser respondido sem o auxílio de métodos químicos. No caso de duas marcas de canetas distintas, dois tipos de situações podem ser esperadas. Na primeira situação, se as diferentes marcas de canetas apresentam diferenças nos constituintes da composição química, se espera que os espectros recuperados sejam diferentes, e assim, o MCR deverá apresentar uma separação clara nos perfis de concentração, sendo que cada componente representa um constituinte. Já na segunda situação as diferentes marcas de canetas apresentam composição química similar, no entanto, devido às particularidades de cada fabricante, as proporções dos constituintes são diferentes. Nesse caso, como a composição é muito similar e difere apenas nas proporções, os componentes do MCR representarão dois constituintes diferentes que tiverem os espectros mais característicos. É importante destacar que, nesse caso também se espera uma separação entre os perfis de intensidade relativa que permitem concluir que as marcas são distintas, pois, a proporção dos constituintes nas duas marcas é diferente.

Assim, da mesma forma como realizado na análise por tipos, na análise das tintas por marcas, as tintas foram comparadas aos pares. Neste caso, foram testados 31 pares de canetas, tendo sido testados 15 pares entre canetas esferográficas, 6 pares entre canetas gel e 10 pares entre canetas rollerball.

Nos testes entre diferentes marcas de canetas do mesmo tipo, três situações foram encontradas. Neste tópico, estas situações serão demonstradas através dos resultados das canetas esferográficas. (Figuras 5,3a, 5,3b e 5,3c). No Anexo B, são apresentados os gráficos gerados para todos os testes realizados.

A Figura 5.4a apresenta os gráficos das estimativas dos perfis espectrais e de intensidades relativas obtidas pelo MCR-ALS para duas canetas esferográficas da mesma marca, mas lançadas em duas folhas diferentes do mesmo papel (página A e página B). Neste caso, é possível observar que as intensidades relativas mostradas no gráfico do perfil de intensidade relativa variaram aleatoriamente entre um componente e outro, demonstrando que na verdade estão sendo realizadas estimativas de uma mesma tinta o que refletiu nos perfis de

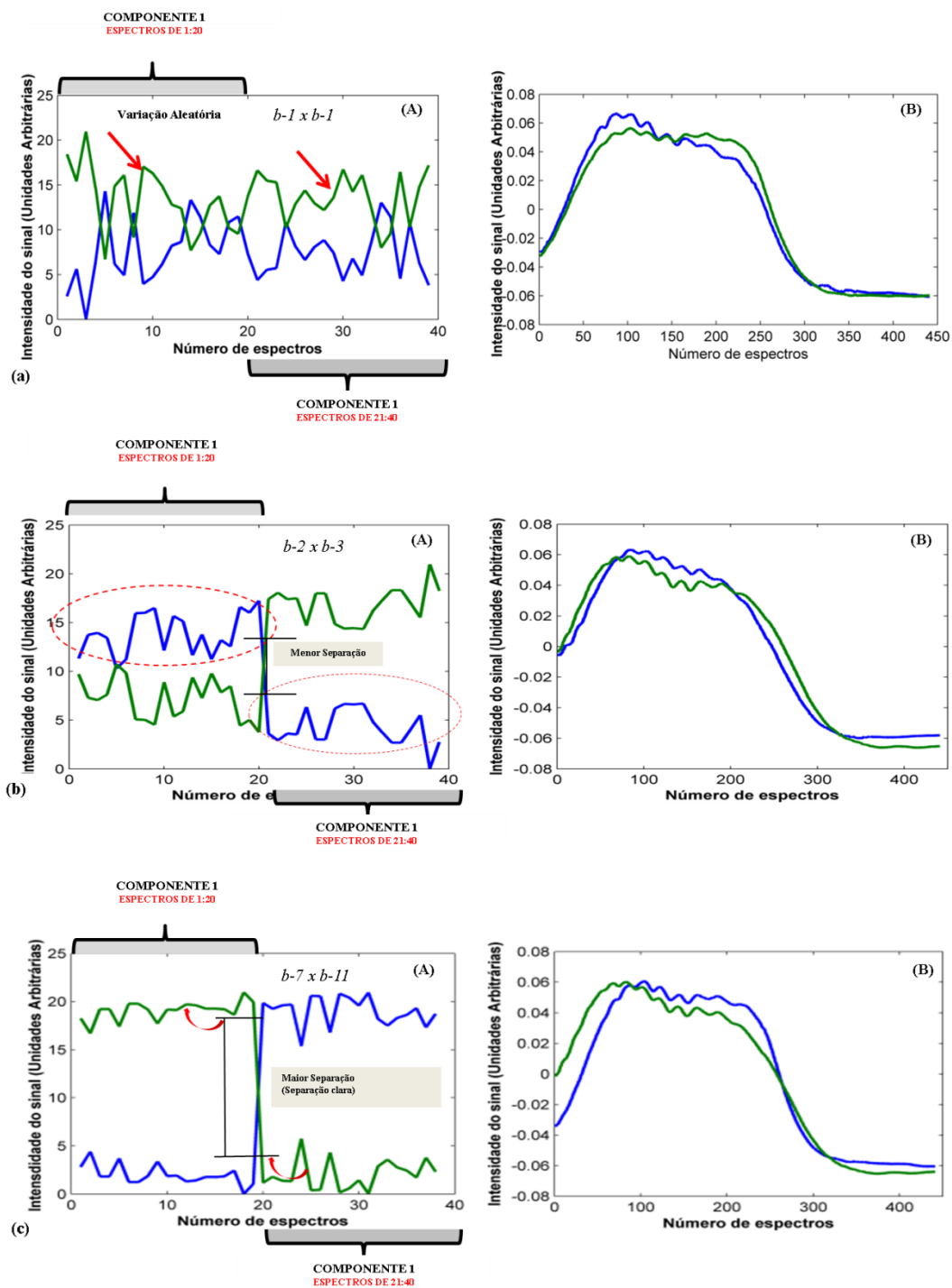
intensidade relativa, confirmando a situação testada. Estes resultados também são confirmados pela análise dos perfis espectrais, onde MCR recuperou espectros similares. Assim, pode-se concluir que MCR-ALS é capaz de reconhecer as similaridades entre tintas de canetas da mesma marca lançadas em folhas de papel diferentes.

Na Figura 5.4b são apresentados os resultados obtidos para a análise de compatibilidade das tintas das canetas Cis e Compactor. Neste caso, por se tratarem de marcas diferentes, inicialmente, espera-se que duas componentes muito diferentes sejam estimadas por MCR e, que os perfis de intensidade relativa apresentem uma separação clara. No entanto, a sobreposição dos espectros recuperados para as componentes 1 e 2 mostra que, na verdade, não existem diferenças significativas, demonstrando que provavelmente as canetas tenham composição química similar, ou seja, os fabricantes podem utilizar composição química semelhante, mas que provavelmente os constituintes encontram-se em proporções diferentes. Neste tipo de caso, a utilização de um teste de significância contribui para a confirmação dos resultados.

Este tipo de resultado onde foi observada uma separação menor entre os perfis de concentração, ocorre em mais dois casos, entre as canetas das marcas Bic (b-1) vs Faber (b-4), Compactor (b-3) vs Faber (b-4). No entanto, tais resultados não foram suficientes para impedir a correta diferenciação entre as marcas.

Já na Figura 5.4c é apresentado um exemplo de teste entre marcas diferentes que apresentam diferenças significativas na composição, e neste caso, pode ser observada uma separação clara entre as componentes, tendo o MCR recuperado dois espectros em maior diferença.

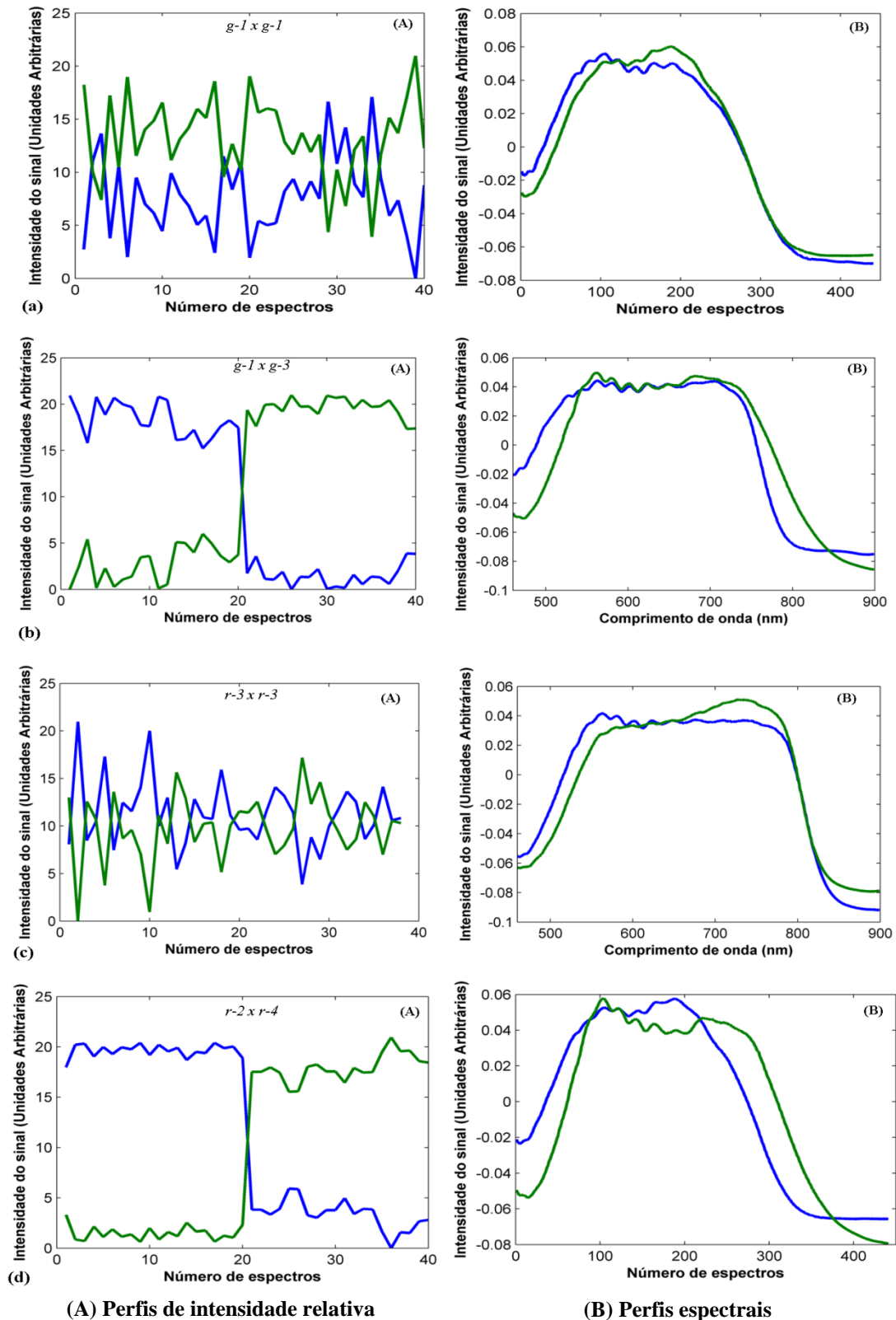
Nas Figuras 5.5 a e b, são apresentados dois exemplos de resultados obtidos para canetas não-esferográficas, canetas gel e rollerball, respectivamente. De um modo geral, em ambos os tipos, em todos os testes realizados foi observada uma separação clara entre as diferentes marcas.



(A) Perfis de intensidade relativa

(B) Perfis espectrais

**Figura 5.4** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas mesma marca: Bic vs Bic. (b) Canetas esferográficas marcas diferentes: Cis vs Compactor. (c) Canetas esferográficas marcas diferentes: Pilot vs Uniball.



**Figura 5.5** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas não-esferográficas da mesma marca: gel Tilibra vs gel Tilibra. (b) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes: gel Bic vs gel Uniball. (c) Canetas não-esferográficas da mesma marca: roller Schneider vs roller Schneider. (d) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes: roller Pilot vs roller Uniball.



Da mesma forma como realizado para a análise por tipos, também na análise por marcas foram realizados os testes de significância. Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student*.

**Tabelas 5.5** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as diferentes marcas de canetas testadas, todas de cor azul.

Esferográfica vs Esferográfica										
Marca	Esf1		Esf2		Esf3		Esf4		Esf5	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Esf1	0,56(✓)	0,56(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf2			0,36(✓)	0,35(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf3					0,16(✓)	0,16(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf4							0,76(✓)	0,75(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf5									0,22(✓)	0,23(✓)

Gel vs Gel						
Marca	Gel1		Gel2		Gel3	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Gel1	0,51(✓)	0,51(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel2			0,28(✓)	0,28(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel3					2,8e <sup>-6</sup> (✓)	2,7e <sup>-6</sup> (✓)

Rollerball vs Rollerball								
Marca	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Roller1	0,92(✓)	0,93(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller2			0,26(✓)	0,26(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller3					0,18(✓)	0,17(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller4							0,45(✓)	0,42(✓)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

Mais uma vez, os resultados dos testes de significância confirmaram os resultados esperados, tendo o MCR diferenciado corretamente todas as canetas analisadas também por marcas.

#### 5.4.4 Influência da Variabilidade entre Diferentes Lotes de Canetas

Com o objetivo de verificar se a sensibilidade do MCR com relação a diferenças existentes entre diferentes lotes de canetas de uma mesma marca de caneta esferográfica (caneta b-1) 9 (nove) canetas de diferentes lotes foram adquiridas no comércio local de Brasília. Neste teste, as canetas também foram testadas aos pares conforme apresentado na

Tabela 5.6. Na Tabela 5.6 também são apresentados os resultados encontrados nos testes de significância pelo teste *t-Student*.

**Tabelas 5.6.** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para o teste entre diferentes lotes de um mesmo tipo e marca de caneta.

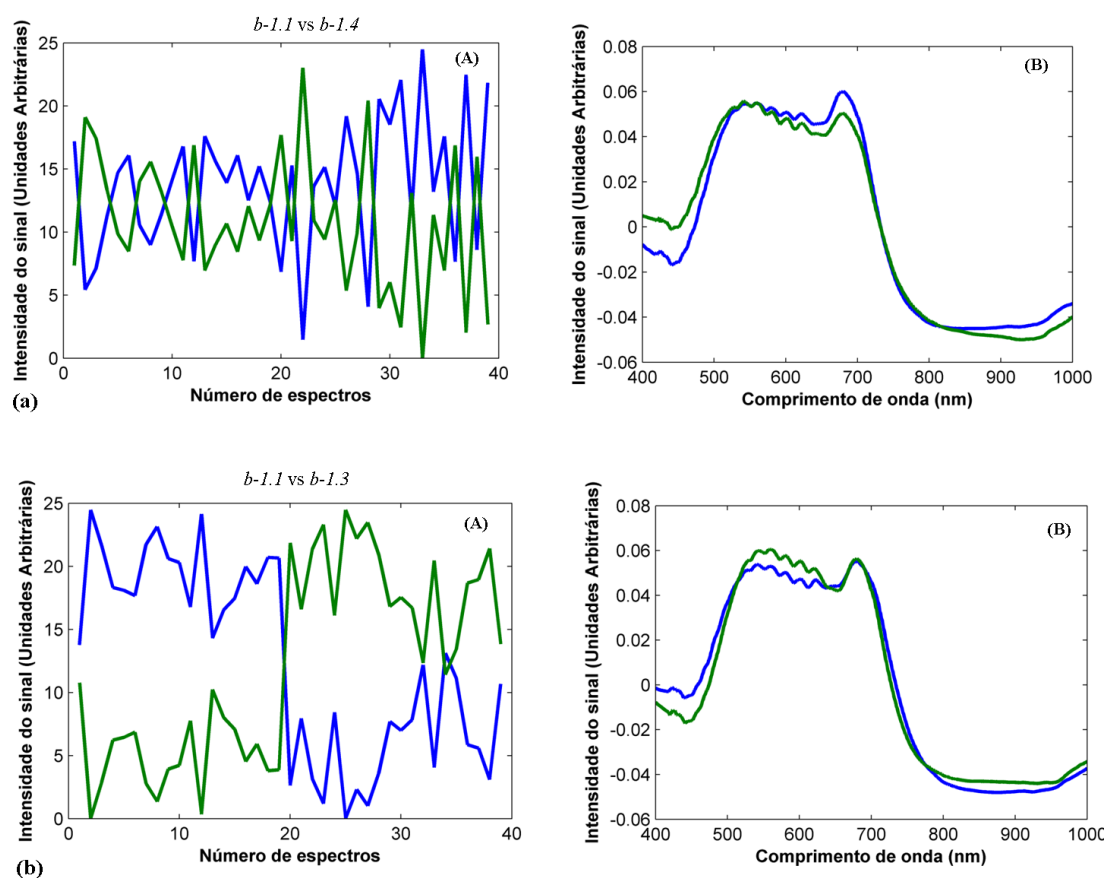
Lote	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)
Lote 1						
Lote 2	0,00 (X)	0,00 (X)				
Lote 3	0,00 (X)	0,00 (X)	0,64 (✓)	0,65 (✓)		
Lote 4	0,32 (✓)	0,32 (✓)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote 5	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote 6	0,96 (✓)	0,95 (✓)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote 7	0,00 (X)	0,00 (X)	0,43 (✓)	0,41 (✓)	0,15 (✓)	0,15 (✓)
Lote 8	0,00 (X)	0,00 (X)	0,93 (✓)	0,93 (✓)	0,66 (✓)	0,66 (✓)
Lote 9	0,00 (X)	0,00 (X)	0,97 (✓)	0,97 (✓)	0,65 (✓)	0,64 (✓)
Lote	Lote 4		Lote 5		Lote 6	
	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)
Lote 1						
Lote 2						
Lote 3						
Lote 4						
Lote 5	0,25 (✓)	0,25 (✓)				
Lote 6	0,49 (✓)	0,49 (✓)	0,02 (X)	0,02 (X)		
Lote 7	0,49 (✓)	0,49 (✓)	0,43 (✓)	0,43 (✓)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote 8	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote 9	0,00 (X)	0,00 (X)	0,02 (X)	0,02 (X)	0,00 (X)	0,00 (X)
Lote	Lote 7		Lote 8		Lote 9	
	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)
Lote 1						
Lote 2						
Lote 3						
Lote 4						
Lote 5						
Lote 6						
Lote 7						
Lote 8	0,04 (X)	0,04 (X)				
Lote 9	0,10 (✓)	0,09 (✓)	0,97 (✓)	0,97 (✓)		

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

Ao todo foram realizados 36 testes. Primeiramente, a caneta b-1.1, ou seja, caneta b-1 do lote 1, a mesma caneta utilizada nos testes anteriores para discriminação das tintas por tipos e marcas, foi correlacionada a 8 (oito) diferentes lotes. Em relação à caneta b-1, lote 1, dos 8 (oito) diferentes lotes testados, somente 2 (dois) foram considerados similares ao lote 1 (canetas

b-1.4 e b-1.6, respectivamente), conforme pode ser observado na Tabela 5.5. Correlacionando os outros lotes entre si, também foram observadas diferenças entre estes. Assim, das 36 possibilidades testadas 21 apresentaram diferenças. E, desta forma, este teste indica que MCR é capaz de identificar alterações sutis na composição de uma tinta de caneta esferográfica que podem ocorrer entre lotes de uma mesma marca e modelo.

Alguns dos resultados obtidos para a avaliação da variabilidade entre lotes, também podem ser visualizados nas Figuras 5.6a e 5.6b, onde são apresentados gráficos demonstrando a similaridade e diferença entre 3 (três) lotes testados.



**Figura 5.6** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 4. (b) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 3.

Enfim, o estudo da variabilidade mostrou que existem diferenças entre os lotes testados e, estas foram perceptíveis pelo MCR, indicando a sensibilidade do método. Estes resultados são considerados importantes, pois, reforçam a hipótese de que MCR apenas indicará que os lançamentos de tinta são similares se estes tiverem sido produzidos pelo mesmo instrumento

escrevente, sendo que diferenças a nível de tipo, marca e modelo sempre foram detectadas pelo MCR e que em 58% das avaliações entre lotes também pode-se perceber que se tratava de uma caneta diferente.

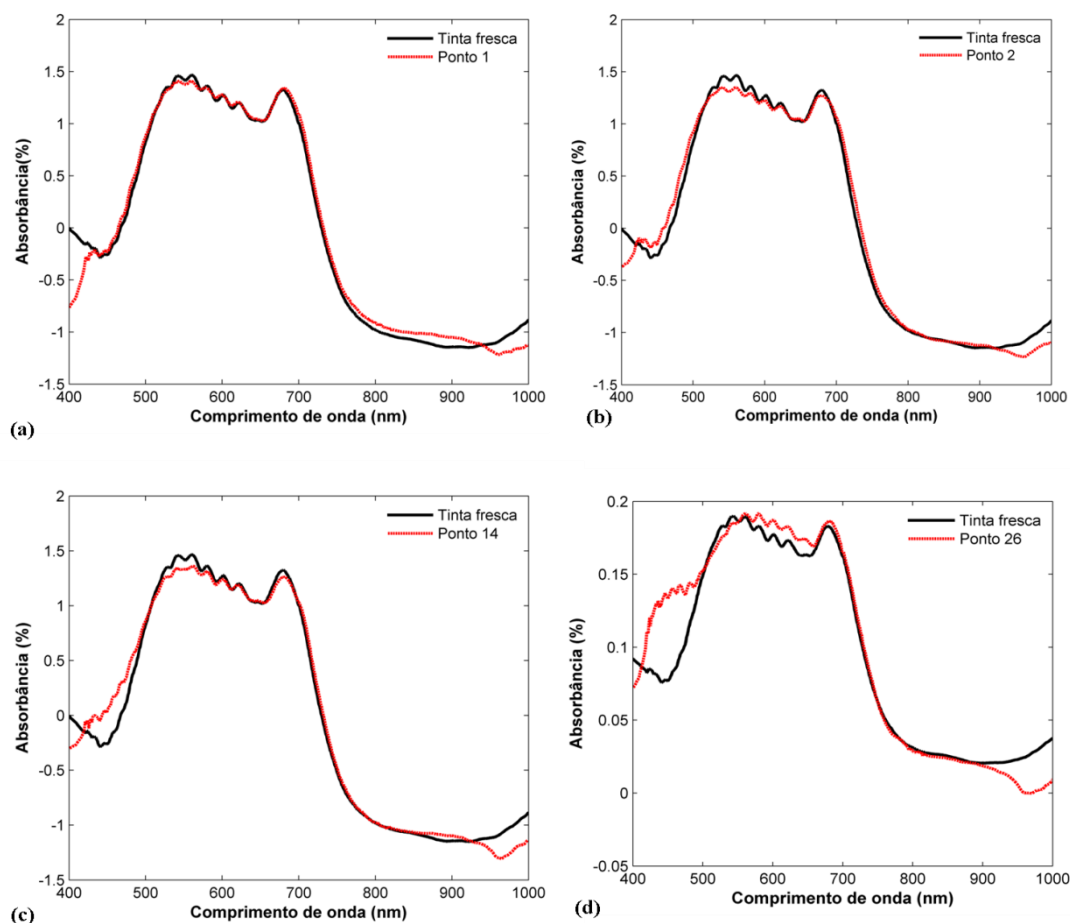
#### 5.4.5 Influência do Tempo de Envelhecimento da Tinta no Documento

Na investigação de um documento um ponto central é a análise de tintas. Neste tipo de análise é possível determinar se houve ou não alteração em um documento questionado. Comumente, questiona-se também sobre o tempo em que um lançamento de tinta foi realizado sobre um documento, por exemplo, uma assinatura, foi realizada, ou seja, a data de seu lançamento.

Nesta etapa do trabalho, o objetivo foi acelerar o envelhecimento de uma tinta de caneta esferográfica de cor azul (Caneta b-1) e monitorar se MCR é sensível às alterações sofridas na tinta ao longo do tempo. Para isso, vinte e oito amostras de padrões de tinta submetidos a diferentes intervalos de tempo de exposição a uma fonte externa de iluminação foram analisadas usando tanto Espectroscopia no Visível (VSC® 6000) combinada a MCR, como espectrometria de massas (ESI, no modo positivo).

Acerca dos resultados obtidos por Espectroscopia no Visível, de uma forma geral, pode ser observado que, o perfil espectral mantém-se inalterado durante a exposição à iluminação externa por um período de aproximadamente 18 horas (ou seja, até o ponto 14). Embora, a partir do ponto 10, algumas alterações mais significativas, principalmente na região entre 400 a 550nm possam ser observadas, havendo o aparecimento de bandas pouco intensas nessa região, podendo-se correlacionar estas bandas à presença de alguns produtos da degradação da tinta.

Na Figura 5.7 são apresentadas algumas sobreposições de espectros de absorbância [ $\log(1/R)$ ] obtidos para as amostras do teste de envelhecimento artificial. Nas Figuras 5.7a, 5.7b e 5.7c são apresentadas sobreposições de espectros obtidos para a tinta fresca e tinta submetida ao processo de envelhecimento artificial após 30 minutos (ponto 1), 1 hora (ponto 2) e 18 horas de exposição à radiação (ponto 14), respectivamente. Inicialmente, eram previstas algumas alterações na amostra, todas elas ligadas à evaporação do solvente, no entanto, não eram esperadas alterações significativas na composição da tinta em termos do corante principal. Os espectros obtidos confirmam as expectativas, demonstrando que inicialmente a tinta não sofre alterações significativas no perfil espectral, principalmente na região do corante principal (entre 550 a 650 nm).

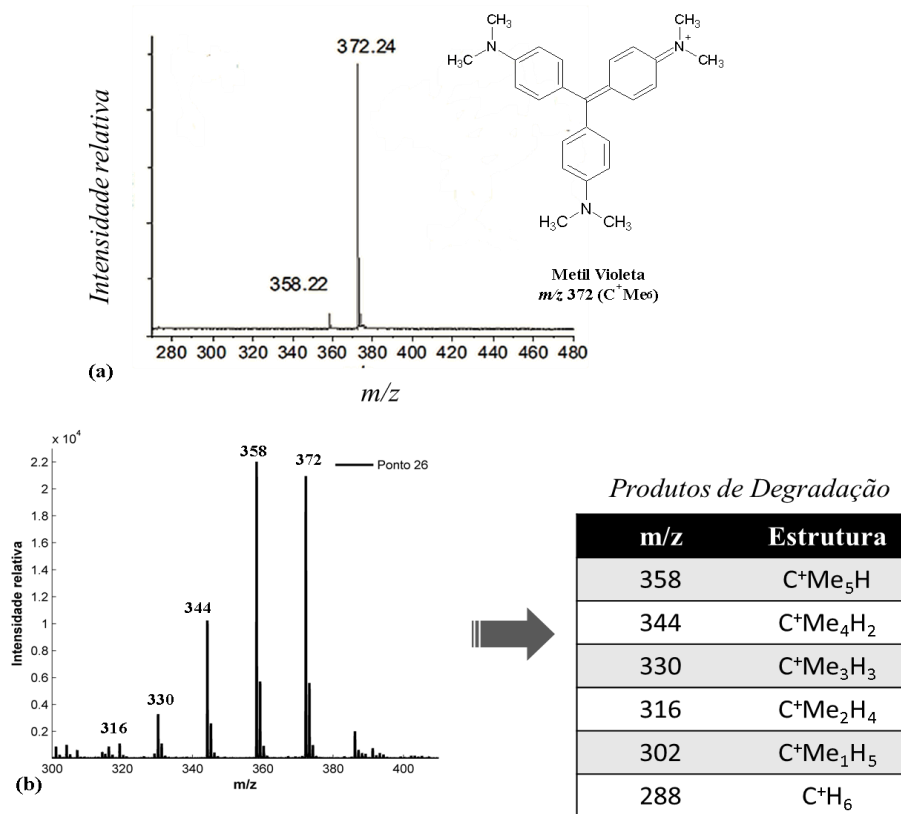


**Figura 5.7** Sobreposição de espectros de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , com pré-processamento SNV para algumas amostras do experimento de envelhecimento acelerado.

Contudo, mudanças mais significativas no perfil espectral foram observadas a partir de 24 horas de exposição à radiação. Na Figura 5.7d é apresentado um exemplo de amostra onde o processo de degradação já está avançado (tempo de exposição superior a 100h). Nesta Figura é apresentada a sobreposição de dois espectros de absorvância obtidos para a tinta fresca e a tinta submetida ao processo de envelhecimento após mais de 110 horas de radiação (aproximadamente 5 dias). Neste caso, podem ser observadas alterações mais evidentes no perfil espectral, provavelmente devido à presença dos produtos de degradação da reação de degradação do corante principal. Ressalta-se que a banda característica do corante principal, presente na região 650 nm a 750 nm sofre uma diminuição, mas, ela se mantém presente em todos os espectros de absorvância. E, desta forma, não estaria o MCR errando ao indicar que as amostras correlacionadas tratam-se de amostras de composição diferente.

Outra forma de avaliar os resultados obtidos é visualizar os espectros de massas obtidos para mesmas amostras, por ESI, no modo positivo. Na Figura 5.8 são apresentados dois

espectros de massas obtidos para a tinta recém lançada sobre papel e a tinta após exposição prolongada à radiação, respectivamente.



**Figura 5.8** Corante principal presente em tintas de canetas esferográficas – Violeta cristal e seus produtos de degradação. Adaptado de [29].

As tintas quando recém lançadas sobre papel (“frescas”), quando analisadas por espectrometria de massas<sup>29, 135, 136</sup>, são caracterizadas por um pico muito intenso ( $m/z$  372, Figura 5.8a), representando a molécula do corante não degradada ( $C^+Me_6$ ), com um pico pequeno em  $m/z$  358 ( $CMe_5H^+$ ). No processo de envelhecimento (Figura 5.8b) picos menores aparecem no espectro ( $m/z$  344, 330, 316), representando os produtos de degradação, acompanhados pela diminuição na intensidade relativa do pico base ( $m/z$  372). E, desta forma, o número e a quantidade de produtos de degradação presente na tinta são consideradas uma consequência do envelhecimento.

Nos resultados obtidos por espectrometria de massas, de uma forma geral, até o ponto 15 foram observadas variações muito discretas na intensidade do pico base ( $m/z$  372). A partir do ponto 16, as mudanças na intensidade do  $m/z$  358 são mais evidentes.

Ainda analisando os espectros de massas, a partir do ponto 26 o processo de degradação é totalmente evidente, observando-se a presença dos produtos de degradação do corante Violeta

cristal ( $m/z$  358, 344, 330 e 316). Embora, a partir do ponto 24 a intensidade do sinal do  $m/z$  358 se iguala a do pico base ( $m/z$  372) havendo também a presença de alguns produtos de degradação ( $m/z$  344 e 330). E, a partir deste ponto, observa-se uma desaceleração da reação de degradação, observando-se o seu desenvolvimento lento, sem alterações significativas nos perfis espectrais.

Com relação aos resultados obtidos usando MCR, através da análise visual dos perfis de intensidade relativa, observa-se que dos pontos iniciais até o ponto 12 (aproximadamente 13 horas de exposição à iluminação externa) as diferenças são pequenas. Contudo, o MCR mostrou-se sensível a mínimas alterações na composição da tinta. A partir do ponto 13 os perfis de intensidade relativa apresentaram uma separação maior que os casos anteriores, evidenciando as alterações ocorridas na tinta em função do processo de degradação. E, com relação aos pontos finais, os perfis de intensidade relativa apresentaram uma separação clara em todos os casos.

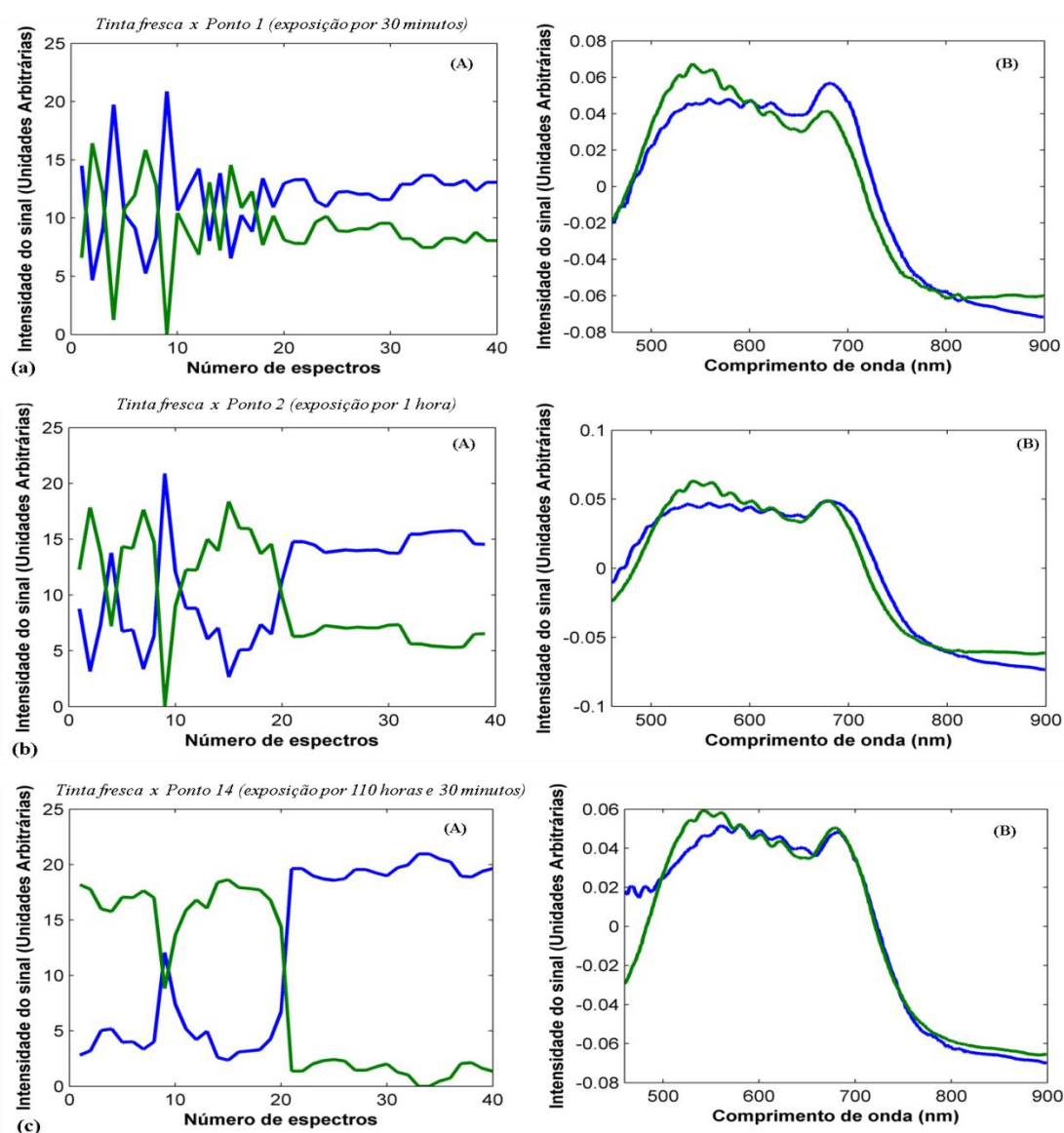
Na Figura 5.9 são apresentados exemplos de gráficos obtidos nos testes com MCR. Na Figura 5.9a, é apresentado o perfil para o primeiro ponto do teste de degradação. Neste caso, os resultados demonstram o início da reação. Pode ser observado que neste caso as intensidades relativas da primeira componente, variaram aleatoriamente, demonstrando que inicialmente estava ocorrendo estimativas de uma mesma tinta o que refletiu nos perfis de intensidade relativa. Entretanto, na segunda componente esta aleatoriedade não foi mantida evidenciando que a reação de degradação estava em curso. Neste tipo de caso, a utilização de um teste de significância contribuiu para a confirmação dos resultados.

Na Figura 5.9b são apresentados os resultados obtidos para a tinta submetida a uma hora de radiação. Neste caso, por se tratar de uma amostra que permaneceu pouco tempo sob exposição, inicialmente, esperava-se também que as duas componentes estimadas por MCR apresentassem o mesmo comportamento do ponto anterior e, que os perfis de intensidade relativa também não apresentassem uma separação clara. No entanto, a sobreposição dos espectros recuperados para as componentes 1 e 2 mostra que, na verdade, após uma hora de exposição a tinta sofreu alterações suficientes para que diferenças fossem observadas, o que permitiu uma nítida separação nas duas componentes.

Já na Figura 5.9c é apresentado um exemplo de uma amostra que ficou exposta durante muito tempo à radiação (tempo de exposição superior a 110 horas) e, neste caso, esperava-se que a composição da tinta realmente tivesse sofrido mudanças em função da presença dos produtos de degradação do corante principal. A análise dos perfis de intensidade relativa

confirmaram esta situação, tendo-se observado uma separação clara entre as componentes, tendo o MCR recuperado dois espectros em maior diferença.

Cabe salientar que, em todos os perfis de intensidade relativa foram observadas a presença de amostras com algum tipo de erro (resíduo ou leverage altos) no entanto, nenhuma delas se enquadrava nos limites estabelecidos para a exclusão de outliers, e, desta forma, em nenhuma exclusão foi realizada. Entretanto, ficou evidente que a permanência destas amostras no conjunto de dados influenciou no desvio padrão dos perfis de intensidade como exemplo pode-se citar o espectro 9 do caso apresentado na Figura 5.9c.



**Figura 5.9** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados dos testes de significância obtidos pelo teste *t-Student*.

**Tabelas 5.7** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para o teste de envelhecimento artificial.

Pontos	Tinta fresca		Pontos	Tinta fresca	
	P1(DIS.)	P2(DIS.)		P1(DIS.)	P2(DIS.)
<b>p1</b>	0,15 (✗)	0,17 (✗)	<b>p15</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p2</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p16</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p4</b>	0,02 (✓)	0,02 (✓)	<b>p17</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p5</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p18</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p6*</b>	0,86 (✗)	0,83 (✗)	<b>p19</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p7</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p20</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p8</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p21</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p9*</b>	0,05 (✗)	0,05 (✗)	<b>p22</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p10</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p23</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p11</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p24</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p12</b>	1,10e <sup>-4</sup> (✓)	1,06e <sup>-4</sup> (✓)	<b>p25</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p13</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p26</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)
<b>p14</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)	<b>p27</b>	0,00 (✓)	0,00 (✓)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada; \* - amostras com desvio experimental.

A análise dos resultados dos testes de significância demonstra que a partir de 1 hora de exposição à iluminação a composição da tinta sofre alterações suficientes para torná-la diferente da composição original (tinta fresca), de forma que tais alterações foram percebidas pelo MCR, que indicou que as amostras testadas se tratavam de tintas diferentes. Estes resultados são considerados importantes uma vez que indicam que, se uma das tintas em análise sofrer qualquer modificação (intencional, principalmente), MCR será capaz de indicar que as tintas não são similares, o que é muito relevante quando os trechos em análise são questionados quando à contemporaneidade.

Somente em dois casos (pontos 6 e 9), os resultados das amostras não foram considerados, uma vez que foram observados desvios experimentais do equipamento no momento da aquisição dos espectros.

## 5.4.6 Aplicação: Teste Cego

Após a otimização da análise utilizando padrões, um teste cego foi realizado para verificar se o uso de MCR está livre de tendências do analista. Para cada trecho escrito pelo voluntário, foram adquiridos 20 espectros.

Inicialmente as escolhas dos voluntários foram diferenciadas quanto ao tipo e, em seguida por marcas. Ao todo, foram comparados 9 pares quanto tipo e 12 pares quanto à marca. Na Tabela 5.8 são mostrados os testes realizados, também são apresentados os resultados encontrados nos testes de significância pelo teste *t-Student* para o teste cego para as avaliações por tipos e por marcas, respectivamente.

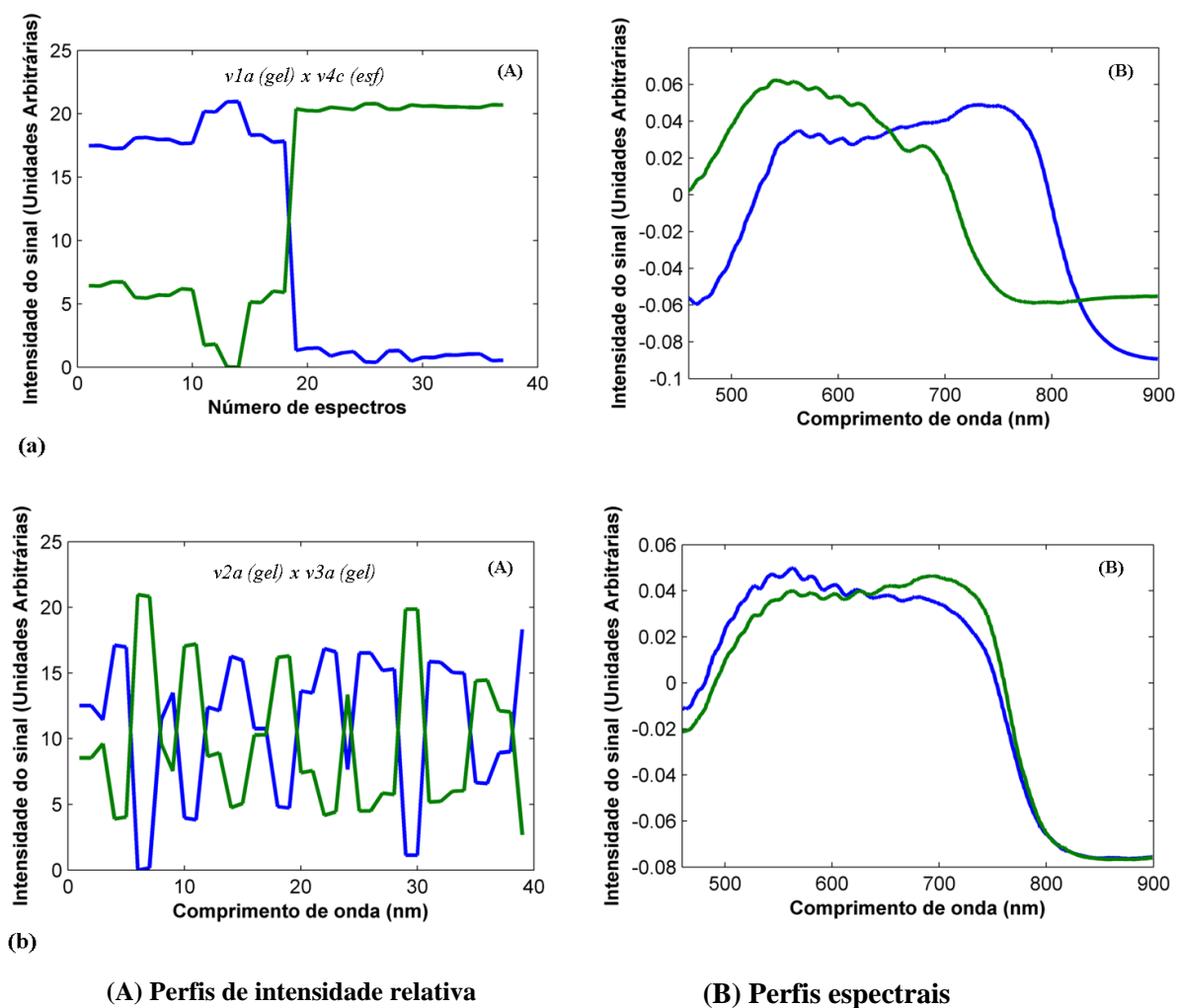
**Tabelas 5.8** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as escolhas dos voluntários do teste cego, com relação ao tipo de caneta.

DIFERENCIAÇÃO POR TIPOS			
Voluntários	Tipos	Resultado por marcas	
		p1(DIS)	p2(DIS)
v1axv2c	gel x esf	0,0 (X)	0,0 (X)
v1axv3c	gel x esf	0,0 (X)	0,0 (X)
v1axv4c	gel x esf	0,0 (X)	0,0 (X)
v1cxv2b	esf x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
v1cxv3b	esf x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
v1cxv4b	esf x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
v1axv2b	gel x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
v1axv3b	gel x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
v1axv4b	gel x roller	0,0 (X)	0,0 (X)
DIFERENCIAÇÃO POR MARCAS			
Voluntários	Marcas	Resultado por marcas	
		p1(DIS)	p2(DIS)
v1cxv2c	b1 x b6	0,0 (X)	0,0 (X)
v1cxv3c	b1 x b5	0,0 (X)	0,0 (X)
v1cxv4c	b1 x b6	0,0 (X)	0,0 (X)
v1dxv2d	b10 x b1	0,0 (X)	0,0 (X)
v1dxv3d	b10 x b7	0,0 (X)	0,0 (X)
v1dxv4d	b10 x b3	0,0 (X)	0,0 (X)
v2axv1a	g1 x g3	0,0 (X)	0,0 (X)
v2axv3a	g1 x g1	0,8 (✓)	0,8 (✓)
v2axv4a	g1 x g1	1,0 (✓)	1,0 (✓)
v3bxv1b	r1 x r3	0,0 (X)	0,0 (X)
v3bxv2b	r1 x r1	0,05 (✓)	0,05 (✓)
v3bxv4b	r1 x r4	0,0 (X)	0,0 (X)

v1- voluntário 1; v2- voluntário 2; v3- voluntário 3; v4- voluntário 4; a- primeira caneta escolhida pelo voluntário; b- segunda caneta escolhida pelo voluntário; c- terceira caneta escolhida pelo voluntário; d- quarta caneta escolhida pelo voluntário; p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

Através dos resultados obtidos para o teste cego observa-se que, a avaliação das tintas por tipos e por marcas foi correta para todos os casos (acerto 100%). Assim, a realização deste teste contribuiu para verificar que o uso de MCR é livre de tendências do analista.

Alguns dos resultados obtidos para a avaliação das tintas por tipo e por marcas, respectivamente, também podem ser visualizados nas Figuras 5.10a e 5.10b, onde são apresentados gráficos de estimativas dos valores das classes estimados dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS.



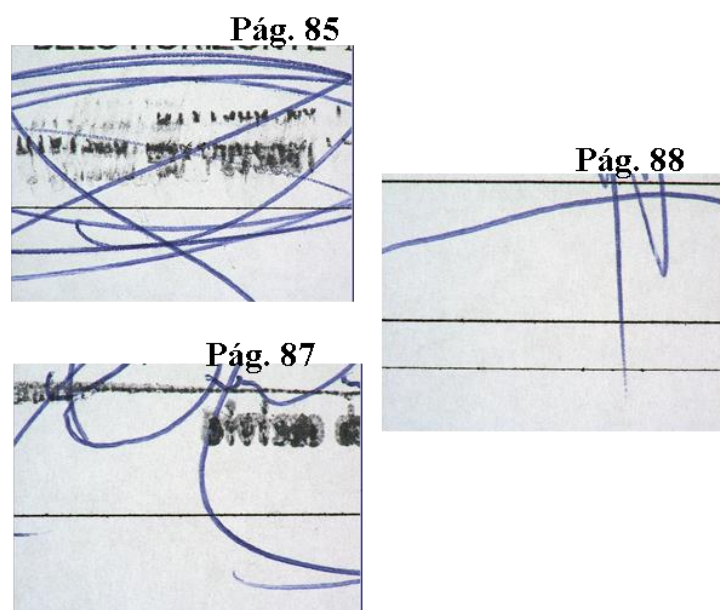
**Figura 5.10** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos usadas escolhidas no teste cego. (a) Escolhas: voluntário 1(a) em relação ao voluntário 4(c). (b) Escolhas: voluntário 1(c) em relação ao voluntário 3(b).

### 5.4.7 Aplicação: Caso Real

Após a otimização da rotina de análise de dados usando MCR e o teste cego, a abordagem foi aplicada a um caso real (aqui denominado caso A), que estava sob investigação no laboratório de documentoscopia - SEPDOC. O caso consistia de um contrato, questionado sobre a autenticidade das assinaturas presentes nos documentos. O contrato foi redigido sobre papel branco, gramatura de  $75 \text{ g/m}^2$ , apresentando dois tipos de lançamentos, tinta de impressora e tinta de caneta azul. Neste trabalho, só foram analisados os lançamentos de tinta de caneta. Em cada lançamento foram adquiridos 20 espectros, adquiridos em pontos não repetidos. Todos os espectros foram organizados em uma matriz única e analisados usando MCR-ALS.

Na Figura 5.11 são apresentados trechos descaracterizados dos textos utilizados para a aquisição dos espectros.

#### CASO A



**Figura 5.11** Imagens dos lançamentos do Caso A.

Neste caso, foram questionadas três páginas (páginas 85, 87 e 88). Uma quarta página (página 89), que não era objeto de questionamento, também foi analisada de forma a validar os resultados. As páginas foram comparadas aos pares.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 são apresentados os gráficos de estimativas dos valores estimados dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS obtidos para a avaliação

das tintas presentes nas assinaturas do caso A. Inicialmente, os lançamentos da página 85 foram comparados com as demais páginas. Os gráficos de perfil de intensidade relativa demonstraram que as intensidades dos espectros de 1 a 20 e 21 a 40 de um mesmo componente variaram aleatoriamente. Já quando comparou-se a página 85 com a página 89, diferentes perfis espectrais foram observados. Este resultado também pode ser observado através da clara separação demonstrada nos gráficos dos perfis de concentração. Assim, é possível concluir que a tinta utilizada na página 85 é compatível as tintas utilizadas nas páginas 87 e 88, mas diferente da tinta utilizada na página 89.

Comparando a página 87 com a página 88, também não foi possível diferenciar as tintas, no entanto, a página 87 também não é compatível com a tinta da página 89. E, por fim, comparando a página 88 com a página 89, mais uma vez, as tintas não são compatíveis.

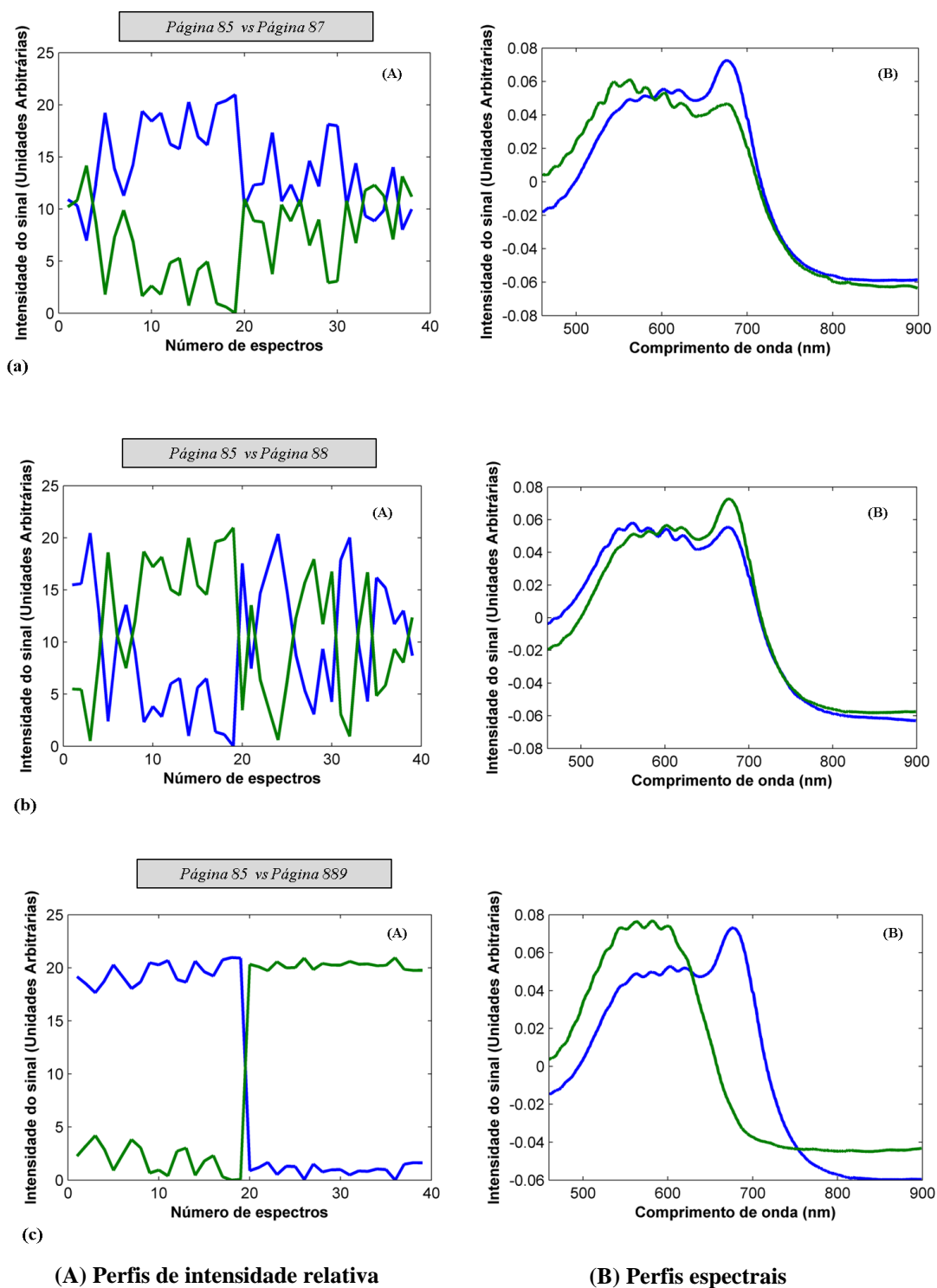
Utilizando testes de significância (Ver Tabela 9), foram observados os mesmos resultados. A análise da Tabela 5.9 confirma que os lançamentos das páginas questionadas, tratam-se de tintas similares, mas não compatíveis com os lançamentos da página 89 (página não questionada). Utilizando o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, foram obtidos as mesmas conclusões.

**Tabelas 5.9** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os lançamentos do Caso B.

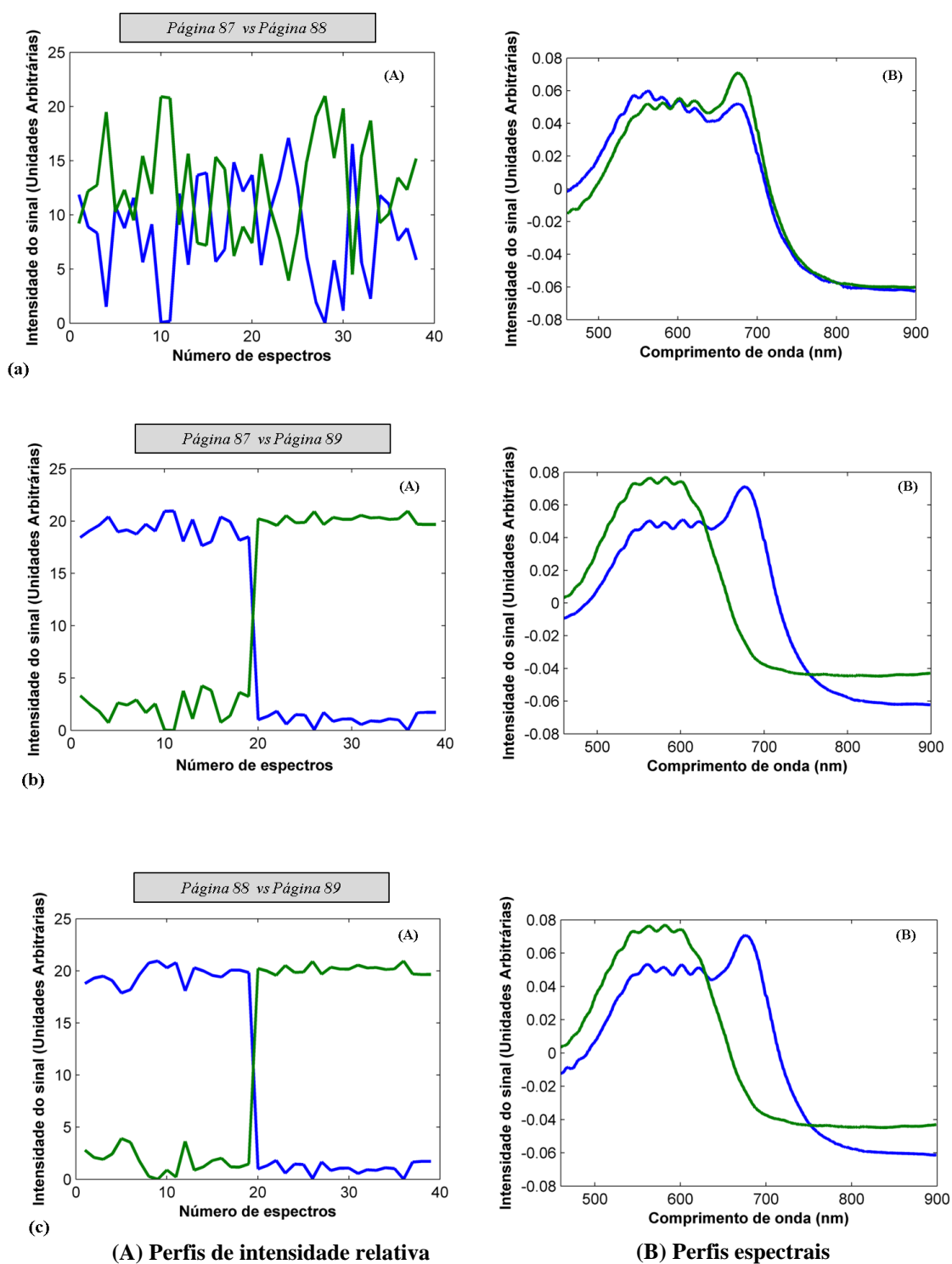
Páginas	p87		p88		p89	
	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)
p85	0,39(✓)	0,40(✓)	0,65(✓)	0,65(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
p87	--	--	0,98(✓)	0,98(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
p88	--	--	--	--	0,00(✗)	0,00(✗)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2. DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

Desta forma, é possível concluir que neste caso, os trechos questionados nas páginas analisadas foram escritos com tintas do mesmo tipo e marca.



**Figura 5.12** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de três lançamentos de tintas (assinaturas) de canetas de cor azul constantes no caso real 2. (a) Comparação entre trechos das páginas 85 e 87. (b) Comparação entre trechos das páginas 85 e 88. (c) Comparação entre trechos das páginas 85 e 89.



**Figura 5.13** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de três lançamentos de tintas (assinaturas) de canetas de cor azul constantes no caso real 2. (a) Comparação entre trechos das páginas 87 e 88. (b) Comparação entre trechos das páginas 87 e 89. (c) Comparação entre trechos das páginas 88 e 89.

## 5.5. Resultados e Discussão para as tintas de canetas de cor preta

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para os testes utilizando tintas de canetas de cor preta. Assim, foram estudadas as tintas de cinco tipos de canetas: apagável, esferográfica, gel, rollerball e tinteiro. Ao todo, foram estudadas 14 marcas de canetas comercialmente vendidas em Brasília-DF. Para estas canetas foram realizados testes para diferenciar as canetas por tipos e marcas. As tintas ainda foram discriminadas por modelos, tendo-se estudado oito diferentes modelos de uma mesma marca de caneta. Os modelos também foram aplicados a caso real.

Assim como realizado para as canetas de cor azul, inicialmente foram otimizados os parâmetros para a análise dos dados usando MCR. Para cada caneta, foram adquiridos vinte espectros de reflectância. As análises foram realizadas utilizando a mesma abordagem adotada para as canetas de cor azul, ou seja, comparando-se as canetas aos pares. Para cada par, os dados foram organizados em uma matriz única, sendo de 1 a 20 os dados da caneta 1 e de 21 a 40 os dados da caneta 2.

Alguns intervalos espectrais foram testados, mas, no caso das canetas pretas os melhores resultados foram aqueles obtidos utilizando o espectro inteiro. Em seguida, os dados foram pré-processados, de forma a eliminar os efeitos de espalhamentos aditivos provenientes de variações experimentais do equipamento. Para as canetas pretas, os melhores resultados foram obtidos usando SNV.

Em seguida, PCA foi realizada para a exclusão de *outliers*. De um modo geral, as duas componentes principais explicaram mais de 95% da variância em todas as situações avaliadas. Como restrições foram utilizadas não negatividade da concentração e normalização dos espectros pelo comprimento.

E, também neste caso, de forma a confirmar os resultados gráficos obtidos foram realizados testes de significância para comparação de médias (teste *t-Student* e o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney), ambos para 95% de confiança.

### 5.5.1 Análise das Tintas por Tipos

Inicialmente, a compatibilidade das tintas foi verificada quanto aos tipos. Para isso, 55 pares de canetas de cinco tipos diferentes foram comparados, sendo que 15 pares, entre canetas esferográficas e gel, 20 pares, entre canetas esferográficas e rollerball, 12 pares, entre canetas



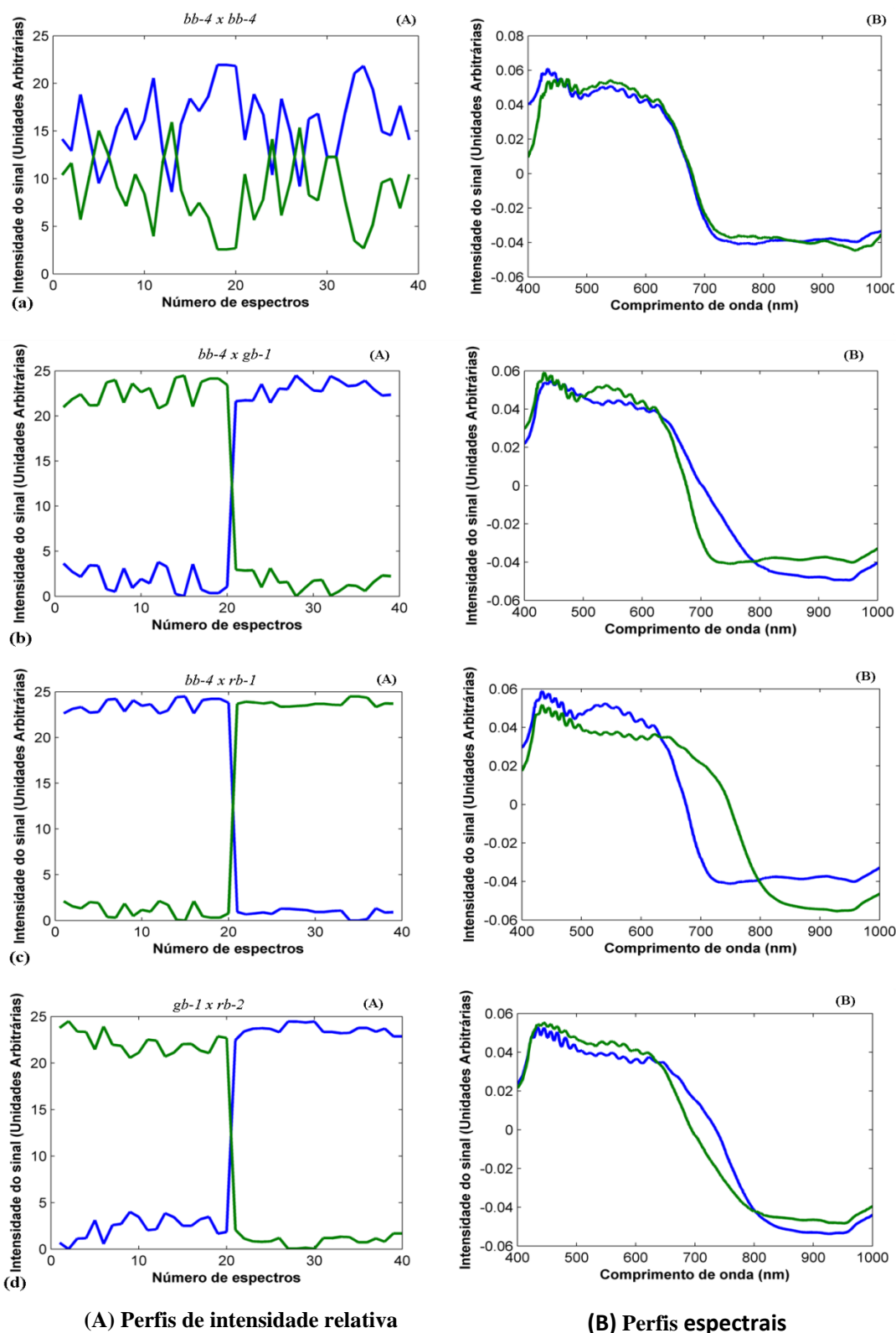
gel e rollerball, 4 pares, entre canetas apagável e esferográfica e, 4 pares, entre canetas tinteiro e rollerball.

Na Figura 5.14a são apresentados exemplos de resultados obtidos para os testes para a análise por tipos usando MCR. Na Figura 5.14a é apresentado um exemplo de canetas do mesmo tipo. Para este teste, foram avaliadas duas canetas esferográficas da mesma marca. Analisando a figura, é possível observar que as intensidades relativas mostradas no gráfico do perfil de intensidade relativa variaram aleatoriamente entre um componente e outro, demonstrando que as tintas são do mesmo tipo.

Nas outras figuras (5.14b, 5.14c e 5.14d) são apresentados exemplos de resultados obtidos para os testes entre diferentes tipos de canetas testadas (esferográfica vs gel, esferográfica vs rollerball e gel vs rollerball, respectivamente). De uma forma geral, para todos os tipos de canetas testados ocorreu uma separação clara entre os perfis de intensidade relativa quando avaliados quanto à compatibilidade de seus diferentes tipos.

Para fins de confirmação os testes de significância (testes *t-Student* e Wilcoxon-Mann-Whitney) foram utilizados. Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados de todos os testes de significância pelo teste *t-Student* realizados.

A análise da Tabela confirma que todas as amostras foram classificadas corretamente (100% acerto) com relação aos seus tipos. Utilizando o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney foram observadas as mesmas conclusões. E, desta forma, conclui-se que o método utilizando MCR também é aplicável na verificação entre a compatibilidade dos tipos de canetas de cor preta.



**Figura 5.14** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por tipos. (a) Caneta do tipo Esferográfica em relação à outra caneta do tipo Esferográfica da mesma marca. (b) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (c) Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (d) Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball.

**Tabelas 5.10** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS para as diferentes tipos de canetas testadas.

<b>Esferográfica vs Gel</b>								
Tipos	Gel1		Gel2		Gel3			
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)		
Esf1	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	
Esf2	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	
Esf3	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	
Esf4	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	
Esf5	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	

<b>Esferográfica vs Rollerball</b>								
Tipos	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Esf1	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Esf2	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Esf3	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Esf4	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Esf5	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)

<b>Gel vs Rollerball</b>								
Tipos	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Gel1	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Gel2	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)
Gel3	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)	0,00(×)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

### 5.5.2 Análise das Tintas por Marcas

O método também foi utilizado para avaliar a capacidade de MCR em discriminar tintas de canetas de diferentes marcas. No caso das canetas de cor preta, a discriminação por marcas é um pouco mais complexa do que aquela realizada para as canetas de cor azul. Também aqui, podem ocorrer as mesmas situações esperadas para as canetas de cor azul, como sejam: no caso de duas marcas de canetas distintas, podem ser esperadas canetas que apresentem diferenças nos constituintes da composição química, esperando-se que os espectros recuperados sejam diferentes, e assim, o MCR deverá apresentar uma separação clara nos perfis de concentração, sendo que cada componente representa uma constituinte. Mas, também pode ocorrer casos em

que as diferentes marcas de canetas apresentem composição química similar, variando apenas em termos das proporções dos constituintes. Mais uma vez, como a composição é muito similar, diferindo apenas nas proporções, os componentes do MCR representarão dois constituintes diferentes que tiverem os espectros mais característicos.

Desta forma, foram testados 31 pares de canetas, tendo sido testados 15 pares entre canetas esferográficas, 6 pares entre canetas gel e 10 pares entre canetas rollerball.

Nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente, são apresentados exemplos de resultados obtidos para os testes com canetas esferográficas e não esferográficas. No Anexo B, são apresentados os gráficos gerados para todos os testes realizados.

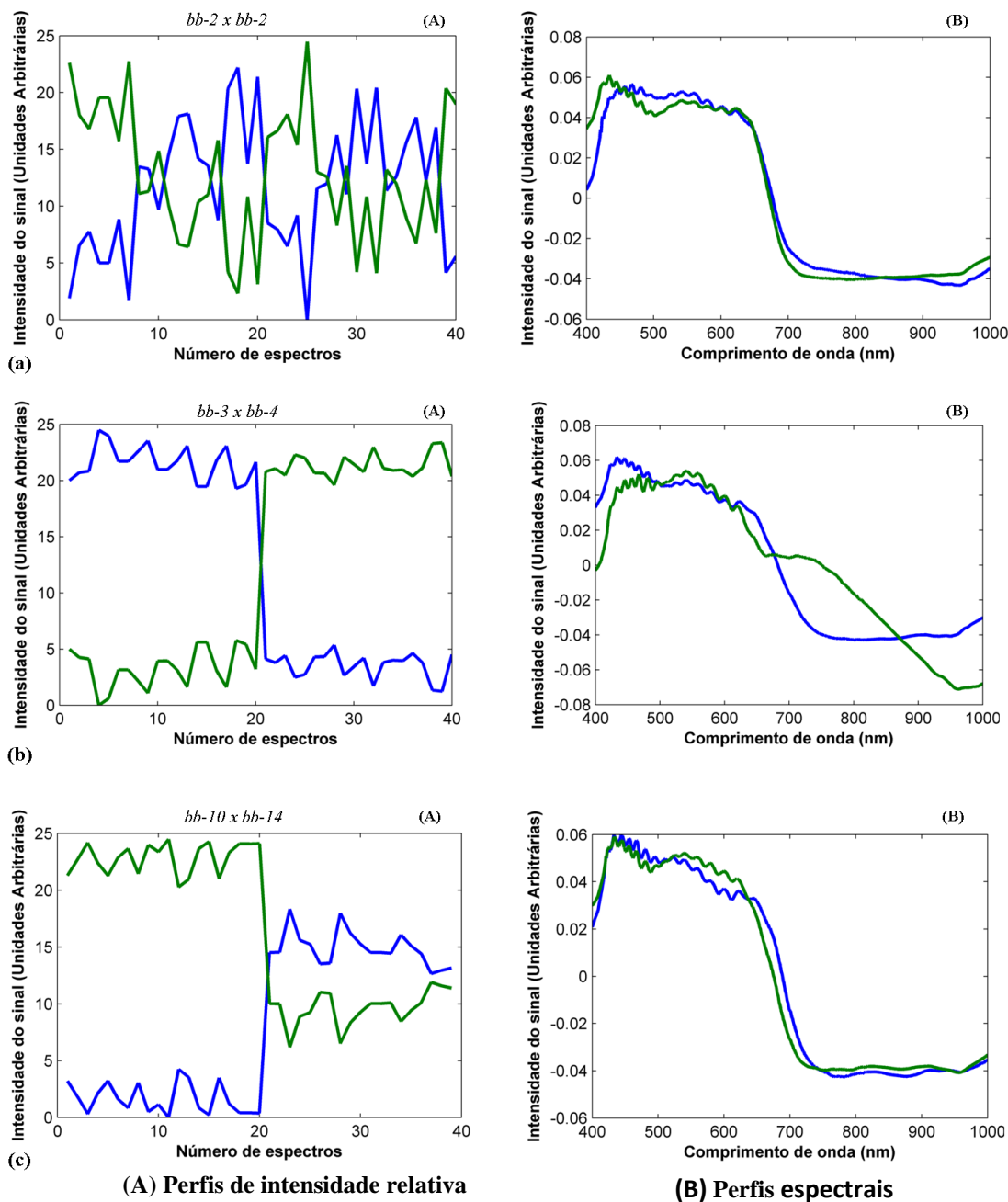
A Figura 5.15a apresenta os gráficos das estimativas dos perfis espectrais e de intensidades relativas obtidas pelo MCR-ALS para duas canetas esferográficas da mesma marca, mas lançadas em duas folhas diferentes do mesmo papel (página A e página B). A análise dos perfis demonstra que as intensidades relativas mostradas no gráfico do perfil de intensidade relativa variaram aleatoriamente entre um componente e outro, confirmando que está sendo realizada a estimativa da mesma tinta. Neste caso, estes resultados também são confirmados analisando os perfis espectrais, onde MCR recuperou espectros similares. Desta forma, também para canetas de cor preta MCR-ALS é capaz de reconhecer as similaridades entre tintas de canetas da mesma marca lançadas em folhas de papel diferentes.

Já na Figura 5.15b é apresentado um exemplo de teste entre marcas diferentes que apresentam diferenças significativas na composição, e neste caso, pode ser observada uma separação clara entre as componentes.

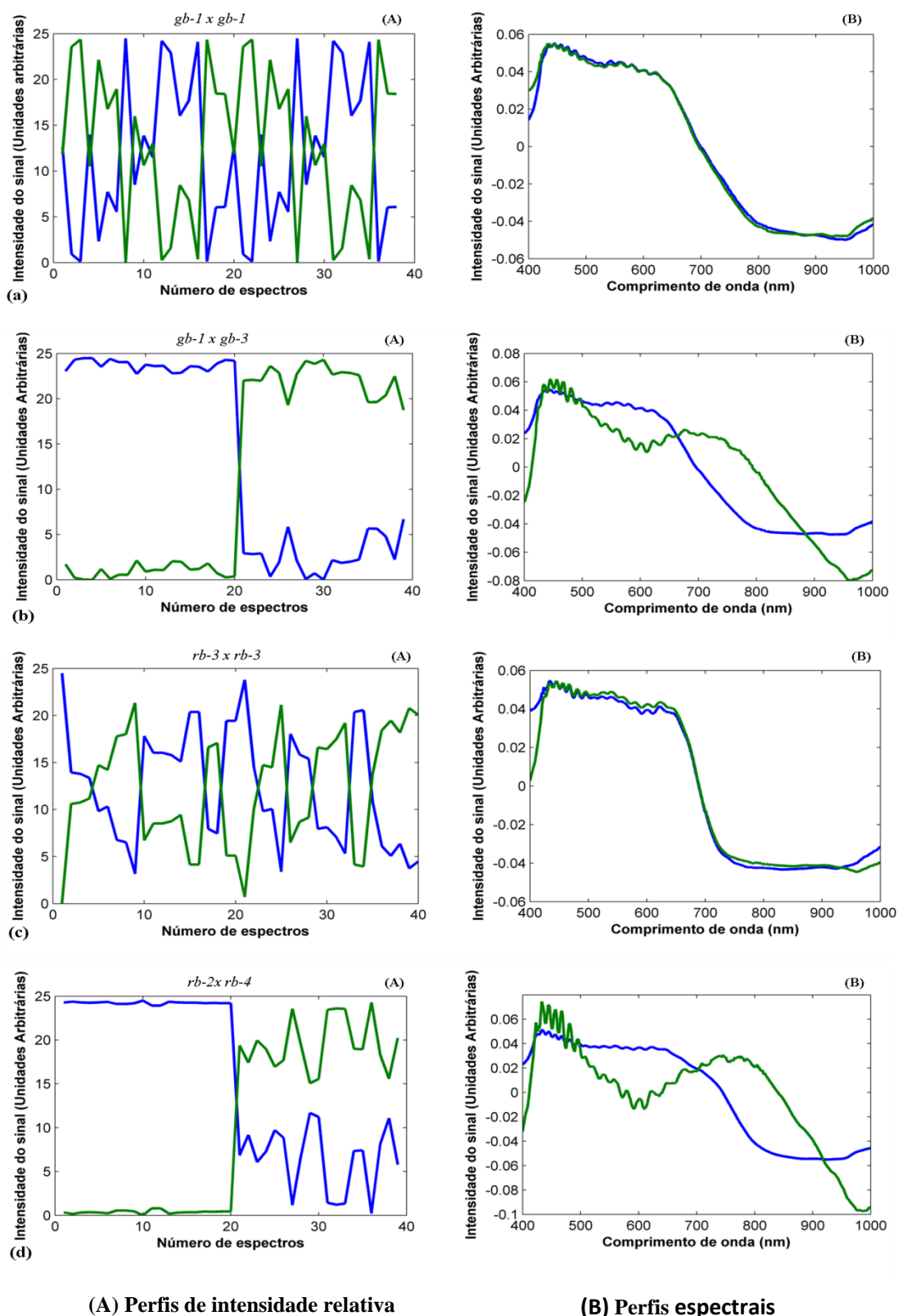
Por fim, na Figura 5.15c é apresentado o resultado obtido para a análise de compatibilidade de duas tintas de canetas que apresentaram uma separação menor, o que na verdade, pode estar refletindo que não existem diferenças significativas, demonstrando que provavelmente as canetas tenham composição química similares podem utilizar composição química semelhante, mas que provavelmente estes constituintes encontram-se em proporções diferentes. No entanto, mesmo neste tipo de caso, não existem dúvidas com relação à separação das tintas.

Na Figura 5.16, são apresentados quatro exemplos de resultados obtidos pelos testes com canetas não-esferográficas (gel e rollerball, respectivamente). Nas Figuras 5.16a e 5.16b são apresentados exemplos de gráficos obtidos para testes envolvendo canetas da mesma marca. Na Figura 5.16a são apresentados os resultados para duas canetas do tipo gel e na Figura 5.16b para duas canetas do tipo rollerball. Em ambos os casos, é possível observar que as intensidades relativas variaram aleatoriamente entre um componente e outro, confirmando também para as canetas não-esferográficas que na verdade o MCR está realizando estimativas

de uma mesma caneta. Já nas Figuras 5.16b é mostrado um gráfico para análise de duas canetas tipo gel de marcas diferentes, onde em ambos os casos, pode ser percebida a separação clara entre os perfis de intensidade das componentes.



**Figura 5.15** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por marcas. (a) Canetas esferográficas mesma marca. (b) e (c) Canetas esferográficas marcas diferentes.



**Figura 5.16** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por marcas. (a) Canetas não-esferográficas da mesma marca. (b) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes. (c) Canetas não-esferográficas da mesma marca. (d) Canetas não-esferográficas de marcas diferentes.

Da mesma forma como realizado para a análise por tipos, também na análise por marcas foram realizados os testes de significância. Na Tabela 5.11 são apresentados os resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student*. Também neste caso, os resultados dos testes de significância confirmaram os resultados esperados, tendo o MCR diferenciado corretamente todas as canetas analisadas também por marcas.

**Tabelas 5.11** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as diferentes marcas de canetas testadas, todas de cor preta.

Esferográfica vs Esferográfica										
Marca	Esf1		Esf2		Esf3		Esf4		Esf5	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Esf1	0,91(✓)	0,91(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf2			0,97(✓)	0,97(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf3					0,44(✓)	0,45(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf4							0,94(✓)	0,94(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Esf5									0,07(✓)	0,07(✓)

Gel vs Gel						
Marca	Gel1		Gel2		Gel3	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Gel1	1,00(✓)	1,00(✓)	0,01(✗)	0,01(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel2			0,84(✓)	0,84(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Gel3					0,70(✓)	0,90(✓)

Rollerball vs Rollerball								
Marca	Roller 1		Roller 2		Roller 3		Roller 4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
Roller1	0,34(✓)	0,35(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller2			0,94(✓)	0,95(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller3					0,11(✓)	0,11(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
Roller 4							1,00(✓)	1,00(✓)

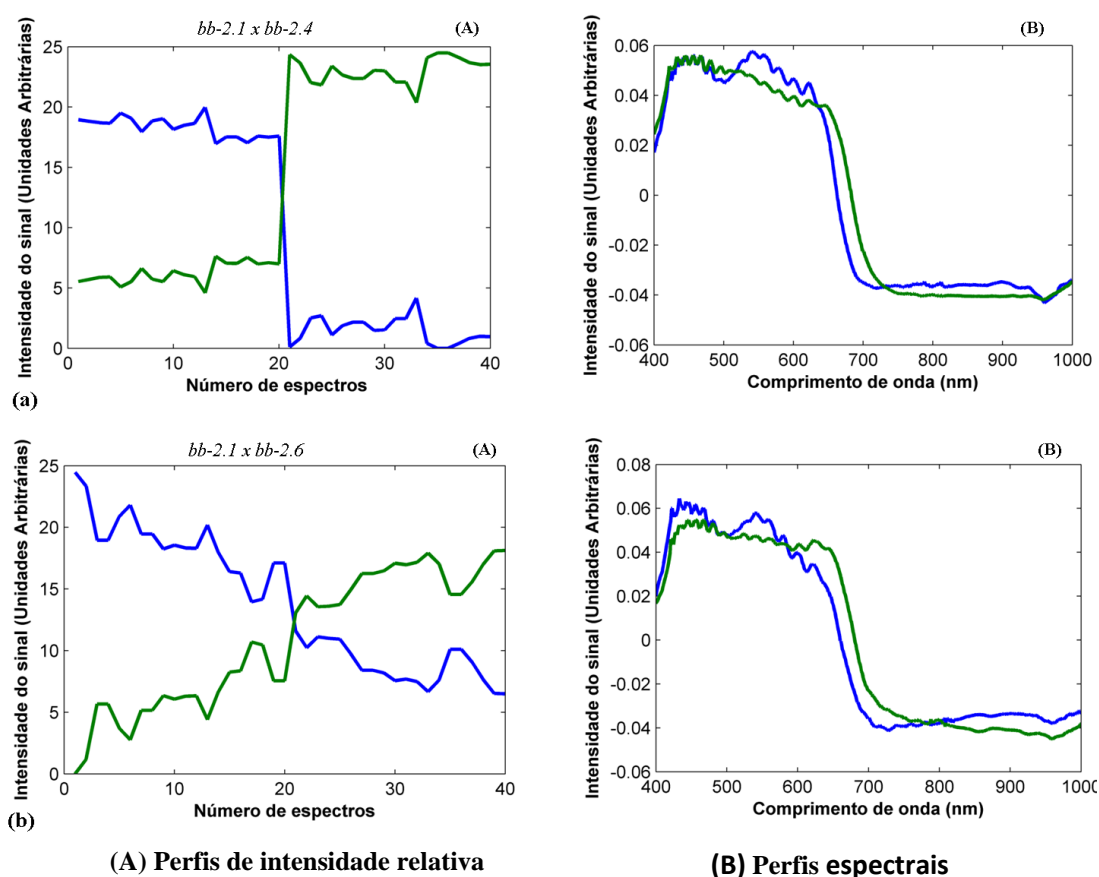
p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

### 5.5.3 Análise das Tintas por Modelos

Após os testes para a avaliação da compatibilidade das tintas por tipos e por marcas, um novo teste foi realizado, desta vez com o objetivo de avaliar a habilidade do MCR para discriminar diferentes modelos de canetas de uma mesma marca. Para isto, 8 (oito) modelos de canetas de foram utilizados. Ao todo foram analisados 36 pares de canetas.

Na Figura 5.17 são apresentados dois exemplos de resultados obtidos na avaliação entre diferentes modelos de uma mesma caneta. Na Figura 5.17a é apresentado um exemplo de teste entre as canetas bb-2.1 e bb-2.4, neste caso, foi possível observar existem diferenças

significativas na composição, observando-se uma separação clara entre as componentes, tendo o MCR recuperado dois espectros em maior diferença. Já na Figura 5.17b é mostrado um exemplo de entre duas canetas que apresentaram diferenças na composição, entretanto, as diferenças observadas são mais discretas, observando-se uma separação nítida mas não tão clara como no caso anterior.



**Figura 5.17** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor preta por modelos.

Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student*. Das 36 possibilidades analisadas o MCR errou em somente 4 casos, conforme destacado em vermelho na Tabela 5.12. Estes resultados foram considerados bons porque o método conseguiu distinguir a maioria dos modelos estudados. Usando o teste não-paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney foram obtidas as mesmas conclusões.



**Tabelas 5.12** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre as diferentes modelos de uma mesma marca de caneta testada, todas de cor preta.

Modelo	bb-2.1		bb-2.2		bb-2.3		bb-2.4	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
bb 2.1	0,26(✓)	0,25(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.2			0,57(✓)	0,57(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.3					0,33(✓)	0,34(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.4							0,20(✓)	0,20(✓)
bb 2.5								
bb 2.6								
bb 2.7								
bb 2.8								
Modelo	bb-2.5		bb-2.6		bb-2.7		bb-2.8	
	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)	p1(DIS.)	p2(DIS.)
bb 2.1	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,07(✓)	0,07(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.2	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.3	0,00(✗)	0,00(✗)	0,47(✓)	0,47(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.4	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.5	0,01(✗)	0,01(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,00(✗)	0,92(✓)	0,92(✓)
bb 2.6			0,50(✓)	0,50(✓)	0,67(✓)	0,67(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.7					0,54(✓)	0,54(✓)	0,00(✗)	0,00(✗)
bb 2.8							0,25(✓)	0,25(✓)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2; DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

#### 5.5.4 Aplicação: Caso Real

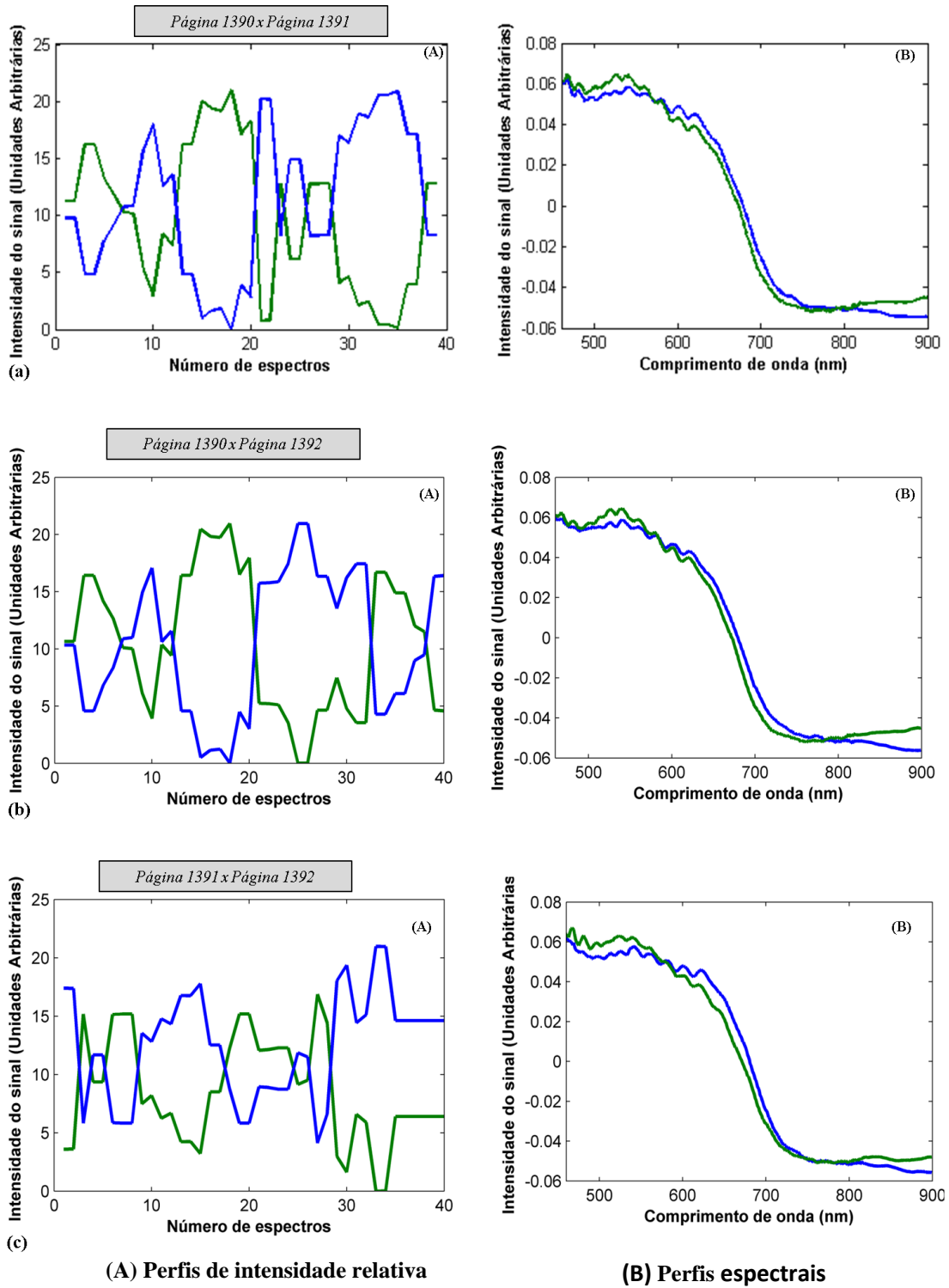
Da mesma forma como realizado com as canetas azuis, depois de estabelecida a rotina de análise de dados usando MCR para as canetas pretas, a abordagem foi aplicada a um caso real (aqui denominado caso B), que também estava sob investigação no laboratório de documentoscopia - SEPDOC. O caso consistia de um contrato, questionado sobre a autenticidade das assinaturas presentes em três páginas de um documento. Da mesma forma como no caso analisado anteriormente, o contrato foi redigido sobre papel branco, gramatura de 75 g/m<sup>2</sup>, com lançamento com tinta de caneta de cor preta. Para cada lançamento foram adquiridos 20 espectros, não se tendo repetido os pontos de aquisição. Todos os espectros foram organizados em uma matriz única e analisados usando MCR-ALS.

Na Figura 5.18 são apresentados trechos descaracterizados de um dos textos utilizados para a aquisição dos espectros.



**Figura 5.18** Imagens de lançamentos do caso B

Na Figura 5.19 são apresentados os gráficos de estimativas dos valores estimados dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS obtidos para a avaliação das tintas presentes nas assinaturas do caso B. Na Figura 5.19a é apresentada a comparação entre as páginas 1390 e 1391. Neste caso, os gráficos de perfil de intensidade relativa demonstraram que as intensidades dos espectros de 1 a 20 e 21 a 40 de um mesmo componente variaram aleatoriamente, demonstrando que as tintas são compatíveis. Já na Figura 5.19b é mostrada a comparação entre as páginas 1390 e 1392. Também neste caso, as tintas foram compatíveis. E, por fim, comparando-se as páginas 1391 e 1392, também não foi possível diferenciar as tintas. Concluindo-se neste caso, que todos os lançamentos analisados, tratavam-se de tintas compatíveis. Também neste caso, os resultados obtidos usando MCR concordaram com aqueles obtidos pela análise pericial.



**Figura 5.19** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação de dois lançamentos de tintas de canetas de cor preta constantes no caso real B.

Na Tabela 5.13 são apresentados os resultados dos testes de significância obtidos para este caso real. A análise da Tabela 5.13 confirma que os lançamentos das páginas questionadas foram realizados com tintas com composição compatível. As mesmas conclusões foram obtidas usando o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney.

**Tabelas 5.13** Resultados dos testes de significância pelo teste *t-Student* para comparação das médias das intensidades relativas obtidas por MCR-ALS entre os lançamentos do Caso B.

Páginas	P1391		P1392	
	P1(DIS.)	P2(DIS.)	P1(DIS.)	P2(DIS.)
P1390	0,37(✓)	0,37(✓)	0,41(✓)	0,41(✓)
P1391			0,27(✓)	0,27(✓)

p1 – valor “p” obtido para dos dados da componente 1; p2 - valor “p” obtido para dos dados da componente 2. DIS. – classificação da taxa de acertos - (✓) A hipótese nula foi aceita (X) A hipótese nula foi rejeitada.

## **5.6 Conclusões do capítulo**

Utilizando MCR foi possível avaliar a compatibilidade ou não das tintas de canetas (azuis e pretas) por tipos, por marcas e por modelos. Destaca-se que a utilização de MCR não exige a necessidade de um banco de dados porque os dados são comparados trecho a trecho.

O método também foi testado com relação a duas possíveis influências, variabilidade entre diferentes lotes e tempo de envelhecimento da tinta. No primeiro caso, usando MCR foi possível observar a sensibilidade do método, uma vez que foi possível discriminar 58% das amostras testadas. Já no segundo caso, foi possível observar que MCR possui sensibilidade para discriminar amostras que sofreram mudanças ao longo do tempo (envelhecimento da tinta).

Um teste cego foi realizado para demonstrar que o método é livre de tendências do analista.

Por fim, após os testes com os padrões o método foi aplicado a dois casos reais. Para ambos os casos, o método apresentou resultados plenamente concordantes com aqueles encontrados pelos peritos responsáveis pelo caso.

## ***6 Conclusões gerais***

---

## 6 Conclusões Gerais

A utilização de espectros de absorvância ( $\log(1/R)$ ) adquiridos usando o equipamento VSC<sup>®</sup> 6000 (Foster e Freeman) quando combinado a ferramentas quimiométricas (PLS-DA e MCR-ALS) possibilitou, de forma rápida, não destrutiva e sem preparo de amostras, a análise e discriminação de tintas de canetas de diferentes cores (azuis, pretas, vermelhas) e tipos (esferográficas, gel, rollerball, hidrográfica, apagável e tinteiro) lançadas diretamente sobre papel.

Nesta tese, a Espectroscopia no Visível foi utilizada de maneira inédita no Brasil para a discriminação de tintas de canetas de 6 diferentes tipos e cores, além de ter sido utilizada para estudar o tempo de envelhecimento de tintas de lançadas diretamente sobre papel.

Os métodos quimiométricos utilizados mostram-se robustos e eficientes para a análise e discriminação de tintas de canetas.

Cabe ressaltar que, é de fundamental importância à manutenção corretiva e preventiva do equipamento VSC<sup>®</sup> 6000. Assim como, urge a necessidade de estabilização da rede de energia elétrica utilizada pelo equipamento.

Por fim, conclui-se que, apesar dos bons resultados obtidos para os dois métodos, a utilização do MCR mostrou-se mais adequada a aplicações forenses, uma vez que o método sofre menos interferência de oscilações do equipamento por apresentar uma análise mais rápida e não necessitar a criação de um banco de dados para comparações entre padrões e amostras reais, permitindo assim a comparação de tintas trecho a trecho, sem a necessidade da verificação do tipo, marca ou modelo para a conclusão entre a compatibilidade das amostras sob questionamento.

## *7 Perspectivas Futuras*

---



## 7 Perspectivas Futuras

Esta tese de doutorado desenvolveu dois métodos desenvolvidos usando espectros de reflectância obtidos usando o equipamento VSC<sup>®</sup> 6000 combinado a métodos quimiométricos. Assim, vislumbram-se outros trabalhos a partir de técnicas espectroscópicas com o emprego de quimiometria, tais como:

- Estudar a transferência de calibração entre equipamentos VSC 6000, equipamentos VSC 6000 e VSC 5000, e entre equipamentos VSC 5000.
- Aplicar o método PLS-DA a cruzamento de traços entre tinta-tinta e tinta-carimbo.
- Aplicar o método PLS-DA a espectros Raman obtidos para tintas de canetas de cor azul.
- Aplicar o método MCR-ALS a cruzamento de traços entre tinta-tinta e tinta-carimbo.
- Aplicar o método MCR-ALS a espectros Raman obtidos para tintas de canetas de cor azul.
- Aplicar o método MCR-ALS a espectros de reflectância adquiridos usando o VSC<sup>®</sup> 5000.
- Estudar o método MCR-ALS usando espectros de fluorescência adquiridos no VSC<sup>®</sup> 5000.
- Ampliar a aplicação do método MCR-ALS a outros tipos de possíveis influências ao método, avaliando a interferência de diferentes tipos de papéis, por exemplo.
- Estudar a influência do tempo de envelhecimento de tintas de canetas pretas usando MCR-ALS.
- Ampliar o banco de espectros de tintas de canetas (azuis, pretas e vermelhas).

## ***8 Referências Bibliográficas***

---

## 8 Referências Bibliográficas

1. Mendes, L.B. *Documentoscopia- Tratado de Perícias Criminalísticas*, 7. Millennium. 2 ed. Campinas, 2003. 344p.
2. Romão, W.; Schwab, N.V.; Bueno, M.I.M.S.; Sparrapan, R.; Eberlin, M.N.; Martiny, A.; Sabino, B.D.; Maldaner, A.O.; Química Forense: Perspectivas sobre Novos Métodos Analíticos Aplicados à Documentoscopia, Balística e Drogas de Abuso. **Quim. Nova**, v.34, p.1717, 2011.
3. Ezcurra, M.; Góngora, J.M.; Maguregui, I.; Alonso, R.; Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. **Forensic Sci. Int.**, v.197, p.1, 2010.
4. Brunelle, R L.; Ink dating—the state of the art. **J. Forensic Sci.**, v.37, p.113, 1992.
5. Neumann, C.; Ramotowski, R.; Genessay, T; Ink Dating The State of the Art. **J. Chromatogr. A**, v.1218, p.2793, 2011.
6. Cantu, A.A.; Analytical Methods for Detecting Fraudulent Document. **Analytical Approach**, v.63, p.847A, 1991.
7. Djozan, D.; Baheri, T.; Karimian, G.; Shahidi, M.; Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis. **Forensic Sci. Int.**, v.179, p.199, 2008.
8. Brunelle, RL, Crawford, KR.; **Advances in the forensic analysis and dating of writing ink**, Springfield (IL): Charles C. Thomas, 2003. 236p.
9. Neumann, C.; Margot, P.; New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC. *Forensic Sci. Int.* **2009**, 185, 29.
10. Dirworno, W.; Park, J.S.; Agustin-Camacho, M.R.; Kim, J.; Park, H.M.; Lee, Y.; Lee, K.B.; Application of micro-attenuated total reflectance FTIR spectroscopy in the forensic study of questioned documents involving red seal inks. **Forensic Sci. Int.**, v.199, p.6, 2010.
11. Reed, G.; Savage, K.; Edwards, D.; David, N.N.; Hyperspectral imaging of gel pen inks: an emerging tool in document analysis. **Sci. and Justice**, v.54, p.71, 2014,.
12. Braz, A.; López-López, M.; García-Ruiz, C.; Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. **Forensic Sci. Int.**, v.232, p.206, 2013.

13. Allamila, F.; Calcerrada, M.; García-Ruiz, C.; Torre, M.; Forensic discrimination of blue ballpoint pens on documents by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multivariate analysis. **Forensic Sci. Int.**, v.228, p.1, 2013.
14. Bell, S.E.J.; Stewart, S.P.; Ho, C. Y.; Craythorne, B.W.; Speers, S.J.; Comparison of the discriminating power of Raman and surface-enhance Raman spectroscopy with established techniques for the examination of liquid and gel inks. **J of Raman Spectrosc.**, v.44, p.509, 2013.
15. Da Silva, V.A.G., Talhavini, M.; Zacca, J.J, Maldaner, A.O.; Braga, J.W.B.; Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. **Microchem. J.**, v.116, p.235, 2014.
16. Da Silva, V.A.G., Talhavini, M.; Zacca, J.J, Trindade, B.R.; Braga, J.W.B.; Discrimination of black pen inks on writing documents using visible reflectance spectroscopy and PLS-DA. **J Braz Chemical Society**, v.25, p.1552, 2014.
17. Zieba-Palus, J.; Kunicki, M.; Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks. **Forensic Sci. Int.**, v.158, p.164, 2006.
18. Wilson, J.D.; LaPorte, G.M.; Cantu, A.A.; Differentiation of black gel inks using optical and chemical techniques. **J. Forensic Sci.**, v.49, p.364, 2004.
19. Wilkinson, T.J.; Perry, D.L.; Martin, M.C.; McKinney, W.R.; Cantu, A.A.; Use of Synchrotron Reflectance Infrared Spectromicroscopy as a Rapid, Direct, Nondestructive Method for the Study of Inks on Paper. **Appl. Spectrosc.**, v.56, p.800, 2002.
20. Seifar, R.M.; Verheul, J.M.; Ariese, F.; Brinkman, U.A., Gooijer, C.; Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks. *Analyst*, v.126, p.1418, 2001.
21. Trzcinska, B.M.; Writing materials examination in criminalistic research by FTIR spectroscopy. **J of Mol. Struct.**, v.294, p.259, 1993.
22. Bjoko, K.; Roux, C.; Reedy, B.J.; An examination of the sequence of intersecting lines using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectral imaging. **J. Forensic Sci.**, v.53, p.1458, 2008.
23. Egan, W.J.; Morgan, S.L.; Bartick, E.G.; Merrill, R.A.; Taylor III, H.J.; Forensic discrimination of photocopy and printer toners. II. Discriminant analysis applied to infrared reflection-absorption spectroscopy. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.376, p.1279, 2003.

24. Mazzella, W.D.; Buzzini, P.; Raman spectroscopy of blue gel pen inks. **Forensic Sci. Int.**, v.152, p.241, 2005.
25. Andermann, T.; Raman Spectroscopy of Ink on Paper. **Problems of Forensic Sci.** v. XLVI, p.335, 2001.
26. Claybourn, M.; Ansell, M.; Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud. **Science & Justice**, v.40, p.261, 2000.
27. Geiman, I.; Leona, M.; Lombardi, J. R.; Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks. **J. Forensic Sci.**, v.54, p.947, 2009.
28. Jones, R.W.; Cody, R.B.; McClelland, J.F.; Differentiating writing inks using direct analysis in real time mass spectrometry. **J. Forensic Sci.**, v.51, p.915, 2006,.
29. Lalli, P.M.; SAnvido, G.B.; Garcia, J.S.; Haddad, R.; Cosso, R.G.; Maia, D.R.; Zacca, J.J.; Maldaner, A.O.; Eberlin, M.N.; Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analyst**, v.135, p.145, 2010.
30. Weyermann, C.; Bucher, L.; Majcherczyk, P.; Mazzella, W.; Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. **Forensic Sci. Int.**, v.217, p.127, 2012.
31. Weymann, C.; Kirsch, D.; Costa-Vera, C.; Spengler, B.A.; Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS. **J. Am Soc Mass Spectrom**, v.3, p.297, 2006.
32. Denman, J. A; Skinner, W. M.; Kirkbride, K. P.; Kempson, I. M.; Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics. **Appl. Surf. Sci.**, v.256, p.2155, 2010.
33. Silva, C.S.; Borba, F.S.L.; Pimentel, M.F.; Pontes, M.J.C.; Honorato, R.S.; Pasquini, C.; Classification of blue pen ink using infrared spectroscopy and linear discriminant analysis. **Microchem. J.**, v.109, p.122, 2013.
34. Senior, S; Hamed, E.; Masoud, M.; Shehata, E.; Characterization and dating of blue ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-Vis absorption spectra, IR spectroscopy, and HPTLC. **J. Forensic Sci.**, v.57, p.1087, 2012.
35. Adam, C. D.; In situ luminescence spectroscopy with multivariate analysis for the discrimination of black ballpoint pen ink-lines on paper. **Forensic Sci. Int.**, v.182, p.27, 2008.

36. Adam, C.D.; Sherratt, S.L.; Zholobenko, V.L.; Classification and individualization of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra. **Forensic Sci. Int.**, v.174, p.16, 2008.
37. Kher, A.; Mulholland, M.; Green, E.; Reedy, B.; Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography. **Vib. Spectrosc.**, v.40, p.270, 2006.
38. Thanasoulis N.C.; Parisis, N.A.; Evmiridis N.P.; Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ball-point pen inks based on their Vis spectra. **Forensic Sci. Int.**, v.138, p.75, 2003.
39. Foster & Freeman. *VSC 6000, Video Spectral Comparator – user Manual*, 2011.
40. BRASIL. Decreto-Lei nº 2848 de 7 de dezembro de 1940. Dispõe sobre o Código Penal Brasileiro. < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Decreto-Lei/Del2848.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Decreto-Lei/Del2848.htm)> Acessado em: 05 de fev de 2013.
41. Neumann, C.; Ramotowski, R.; Genessay, T.; Forensic examination of ink by high-performance thin layer chromatography--the United States Secret Service Digital Ink Library. **J. Chromatog. A**, v.1218, p.2793, 2011.
42. Neumamm, C.; Margot, P.; New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC. **Forensic Sci. Int.**, v.185, p.28, 2009.
43. Neumamm, C.; Margot, P.; New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part III: Operational applications and evaluation. **Forensic Sci. Int.**, v.192, p.29, 2009.
44. Wang, X.-F.; Yu, J.; Xie, M.-X.; Yao, Y.-T.; Han, J.; Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. **Forensic Sci. Int.**, v.180, p.43, 2008.
45. Zlotnik, J.A.; Smith, F.P.; Chromatographic and electrophoretic approaches in ink analysis. **J. Chromatogr. B**, v.733, p.265, 1999.
46. Vogt, C.; Vogt, J.; Becker, A.; Rohde, E.; Separation, comparison and identification of fountain pen inks by capillary electrophoresis with UV-visible and fluorescence detection and by proton-induced X-ray emission. **J. Chromatogr. A**, v.781, p.391, 1997.
47. Cantu, A.A.; A study of the evaporation of a solvent from a solution—application to writing ink aging. **Forensic Sci. Int.**, v.219, p.119, 2012.
48. Gondra, M.E.; Grávalos, G.R.; *Análise Forense de Documentos – Instrumentos de escrita manual*, vol.1, 1ª edição, Millennium, 2011, 216p.

49. Filho, J. Del P.; Del Picchia, C.M.R.; Del Picchia, A.M.G. *Tratado de Documentoscopia: Da Falsidade Documental* 2ª edição, São Paulo, Pilares, 2005, 702 p.
50. Passos, Z.B. **Diferenciação de tintas:** utilização dos módulos de espectrometria e colorimetria do comparador espectral de vídeo VSC-5000. 2012. 83p. TCC (Pós-graduação em Ciência Policial e Documentoscopia) - Academia Nacional de Polícia, Brasília-DF.
51. Liu, Y-Z.; Yu, J.; Xie, M-X; Liu, Y.; Han, J.; Jing, T.-T.; Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, v.1135, p.57, 2006.
52. Hilton, O.; Characteristics of erasable ball point pens. **Forensic Sci. Int.**, v.26, p.269, 1984.
53. Morsy, F.A.; El-sherbiny, S.I.; Awadalla, M.; A systematic approach to Egyptian ballpoint ink analysis for forensic science application. **Forensic Sci. J.**, v.4, p.1, 2005,.
54. Crown, D.; Conway, J., Kirk, P.; Differentiation of blue ballpoint inks using chemical spot tests. **J. Criminal Law**, v.52, p.338, 1961.
55. Brunelle, R.; Pro, M.; A systematic approach to ink identification. **J. Ass. Official Analyt. Chemists.**, v.55, p.823, 1972.
56. Kevern, R.; Infrared luminescence from thin layer chromatograms of inks. **J. Forensic Sci.**, v.13, p.25, 1973.
57. Kuranz, R.; Technique for transferring ink from a written line to thin layer chromatographic sheet. **J. Forensic Sci.**, v.31, p.655, 1986.
58. Kelly, J.; Cantu, A.; Proposed standard methods for ink identification. **J. of the Ass of Off Analyt. Chemists.**, v.58, p.122,1975.
59. Crown, D.; Brunelle, R.; Cantu, A.; The parameters of ballpen ink examinations. **J. Forensic Sci.**, v.21, p.917, 1976.
60. Brunelle, R.; Negri, J.; Cantu, A.; Comparison of typewriter ribbon inks by thin layer chromatography. **J. Forensic Sci.**, v.22, p.807, 1977.
61. Colwell, L; Kager, B.; Ballpoint pen examination by high pressure liquid chromatography. **J. Ass. Off. Analyt. Chemists.**, v.60, p.613, 1977.
62. Hardcastle, R.; Hall, M.;. A technique for the enhancement of the infrared luminescence of inks. **J. Forensic Sci. Society.**, v.18, p.53, 1978.
63. Sensi, C.; Cantu, A.; Infrared Luminescence: Is It A Valid Method To Differentiate Among Inks? **J. Forensic Sci.**, v.27, p.196, 1982.

64. Tappolet, J; The high performance thin layer chromatography (HPTLC). Its application to the examination of writing inks. **Forensic Sci. Int.**, v.22, p.99, 1983.
65. Lyter A. Examination of ballpoint pen ink by high pressure liquid chromatography. **J. Forensic Sci.**, v.27, p.154, 1982.
66. Blackledge, R.; Iwan, M.; Differentiate between inks of the same brand by infrared luminescence photography of their thin layer chromatograms. **Forensic Sci. Int.**, v.21, p.165, 1983.
67. Ordidge, M.; Totty, R.; The examination of ink writing on photographic paper. **J. Forensic Sci. Society.**, v.24, p.43, 1984.
68. Sinor, T; Wilde, J.; Everse, K.; Menzel, E.; Lasers and optical spectroscopy in questioned document examination. **J. Forensic Sci.**, v.31, p.825, 1986.
69. Cantu A, Prough R. Some spectral observations of infrared luminescence. **J. Forensic Sci.**, v.33, p.638, 1988.
70. Roux, C.; Novotny, M.; Evans, I.; Lennard, C.; A study to investigate the evidential value of blue and black ballpoint pen inks in Australia. **Forensic Sci. Int.**, v.101, p.167, 1999.
71. Fabianska, E; Trzcinska, B.; Differentiation of ballpoint and liquid inks – A comparison of methods in use. **Problems of Forensic Sci.**, v.XLVI, p.383, 2001.
72. Hammond, D.L.; Validation of LAB color mode as a nondestructive method to differentiate black ballpoint pen inks. **J. Forensic Sci.**, v.52, p.967, 2007.
73. Causin, V.; Casamassima, R.; Morega, C.; Moaida, P.; Schiavone, S.; Marigo, A.; Villari, A.; The discrimination potential of ultraviolet-visible spectrophotometry, thin layer chromatography, and fourier transform infrared spectroscopy for the forensic analysis of black and blue ballpoint inks. **J. Forensic Sci.**, v.53, p.1468, 2008.
74. Lay-Keow, Ng; Lafontaine, P.; Brazeau, L.; Ballpoint pen inks: Characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, **J. Forensic Sci.**, v.47, p.1238, 2002.
75. J.D. Dunn, J.A. Siegel, J. Allison, Photodegradation and laser desorption mass spectrometry for the characterization of dyes used in red pen inks, **J. Forensic Sci.**, v.48, p.652, 2003.
76. Jones, R.W.; Cody, R.B.; McClelland, J.F.; Differentiating writing inks using direct analysis in real time mass spectrometry. **J. Forensic Sci.**, v.51, p.915, 2006.



77. Dunn, J.D.; Allison, J.; The detection of multiply charged dyes using matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for the forensic examination of pen ink dyes directly from paper. **J. Forensic Sci.**, v.52, p.1205, 2007.
78. Weyermann, C.; Marquis, R.; Mazzella, W.; Spengler, B.; Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and High-Performance Thin-Layer Chromatography. **J. Forensic Sci.**, v.52, p.216, 2007,.
79. Ifa, D.R.; Gumaelius, L.M.; Eberlin, L.S.; Manicke, N.E, Cooks, R.G.; Forensic analysis of inks by imaging desorption electrospray ionization (DESI) mass spectrometry. **Analyst**, v.132, p.461, 2007.
80. Papsion, K.; Stachura, S.; Boralsky, L.; Allison, J.; Identification of Colorants in Pigmented Pen Inks by Laser Desorption Mass Spectrometry. **J. Forensic Sci.**, v.53, p.100, 2008,.
81. Coumbaros, J.; Kirkbride, K.P.; Klass, G.; Skinner, W.; Application of time of flight secondary ion mass spectrometry to the in situ analysis of ballpoint pen inks on paper. **Forensic Sci. Int.**, v.193, p.42, 2009.
82. Williams, M.R.; Moody, C.; Arceneaux, L.-A.; Rinke, C.; White, K.; Sigman, M.E.; Analysis of black writing ink by electrospray ionization mass spectrometry. **Forensic Sci. Int.**, v.191, p.97, 2009.
83. Weyermann, C.; Bucher, L.; Majcherczyk; Mazzella, W.; Roux, C.; Esseiva, P.; Statistical Discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. **Forensic Sci. Int.**, v.217, p.127, 2012.
84. Jones, R.W.; McClelland, J.F.; Analysis of writing inks on paper using direct analysis in real time mass spectrometry. **Forensic Sci. Int.**, v.231, p.73, 2013.
85. de Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Quím. Nova**, v.29, p.1401, 2006.
86. Bruns, R.E.; Faigle, J.F.G.; Quimiometria. **Quím. Nova**, v.8, p.84, 1985.
87. Geladi, P.; Esbensen, K.; The start and early history of chemometrics. **J. Chemometr.**, v.4, p.337, 1990.
88. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Quím. Nova**, v. 22, n.5, p.724, 1999.
89. Olivieri, C.A.; Analytical advantages of multivariate data processing. One, two, three, infinity? *Anal. Chem.*, v.80, p.5713, 2008.
90. Geladi, P.; Esbensen, K.; The start and early history of chemometrics: Selected interviews. Part 2 . **J. Chemometr.**, v.4, p.389, 1990.

91. Geladi, P.; Some recent trends in the calibration literature. **Chemometr. Intell. Lab.**, v.60, p.211, 2002.
92. Galvão, R. K. H.; Araujo, M. C. U.; Saldanha, T. C. B.; Visani, V.; Pimentel, M. F.; Estudo comparativo sobre filtragem de sinais instrumentais usando transformadas de Fourier e Wavelet. **Quím. Nova**, v.24, n.6, p.874, 2001.
93. Kowalski, B.R.; Seasholtz, M.B.; Recent developments in multivariate calibration. **J. Chemometr.**, v.5, p.129, 1991.
94. Araujo, M.C.U.; Saldanha, T.C.B.; Galvão, R.K.H.; Yoneyama, T.; Chame, H.C.; Visani, V.; The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopy Multicomponent Analysis. **Chemometr. Intell. Lab.**, v.57, p.65, 2001.
95. Truong, V. D.; Daubert, C. R.; Drake, M. A. Baxter, S. R.; Vane Rheometry for Textural Characterization of Cheddar Cheeses: Correlation with Other Instrumental and Sensory Measurements. **Lebensmittel-Wissenschaftund-Technologie**, v.35, p.305, 2002.
96. Frøst, M. B.; Dijksterhuis, G.; Martens, M.; Sensory perception of fat in milk. **Food Quality and Preference**, v.12, p.327, 2001.
97. Honorato, F.A.; Galvão, R.K.H.; Pimentel, M.F.; de Barros Neto, B.; Araujo, M.C.U.; Carvalho, F.R.; Robust modeling for multivariate calibration transfer by the successive projections algorithm. **Chemometr. Intel. Lab.**, v.76, p.65, 2005.
98. Honorato, F.A.; Honorato, R.S.; Pimentel, M.F.; Araujo, M.C.U.; Analytical curve or standard addition method: how to elect and design a strategy applied to copper determination in sugarcane spirits using AAS. **Analyst**, v.127, p.1520, 2002.
99. Dantas-Filho, H. A. et al.; A strategy for selecting calibration samples for multivariate modelling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.72, p.83, 2004.
100. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2 ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995. 299 p.
101. Honorato, F. A.; Honorato, R. S.; Pimentel, M. F.; Araujo, M. C.U.; Analytical curve or standard addition method: how to Elect and Design – A strategy applied to copper determination in sugarcane spirits using AAS. **Analyst**, v.127, p.1520, 2002.
102. Tarley, C.R.T.; Silveira, G.; Dos Santos, W.N.L.; Matos, G.D.; Da Silva, E.G.P.; Bezerra, M.A.; Miró, M.; Ferreira, S.L.C.; Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchem. J.*, v.92, p.58, 2009.

103. Honorato, F. A.; de Barros Neto, B.; Martins, M. N.; Galvão, R. K. H.; Pimentel, M.F.; Transferência de Calibração em Métodos Multivariados. **Quím. Nova**, v.30, p.1301, 2007.
104. Fearn, T.; Standardization and calibration transfer for near infrared instruments: a review, **J. Near Infrared Spectroscopy**, v.9, p.229, 2001.
105. Shenk, J. S.; Westerhaus, M. O.; Templeton, W. C.; Calibration Transfer Between near Infrared Reflectance Spectrophotometers. **Crop Science**, v.25, p.159, 1985.
106. Tauler, R.; Multivariate curve resolution applied to second order data. **Chemometr. Intell. Lab. Syst.**, v.30, p.133, 1995.
107. Juan, A.; Tauler, R.; Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in Concepts and Applications. **Crit. Rev. in Anal. Chem.**, v.36, p.163, 2006.
108. Sáenz-Lopez, R.; Fernández-Zurbano, P.; Tena, M. T.; Analysis of aged red wine pigments by capillary zone electrophoresis. **J. Chromatogr. A**, v.1052, p.191, 2004.
109. Thomas, E.V.; A Primer on Multivariate Calibration. **Anal. Chem.**, v.66, p.795A, 1994.
110. Luypaert, J.; Heuerding, S.; Vander Heyden, Y.; Massart, D.L.; The effect of preprocessing methods in reducing interfering variability from near-infrared measurements of creams. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, v.36, p.495, 2004.
111. Martens, H.; Nielsen, J. P.; Engelse, S. B.; Light scattering and light absorbance separated by extended multiplicative signal correction. application to near-infrared transmission analysis of powder mixtures. **Anal. Chem.**, v.75, p.394, 2003.
112. Barnes, R. J.; Dhanoa, M. S.; Lister, S. J.; Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. **Appl. Spectrosc.**, v.43, p.772, 1989.
113. Wold, S.; Antti, H.; Lindgren, F.; Ohman, J.; Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v.44, p.175, 1998.
114. Flaten, G. R.; Grung, B.; Kvalheim, O. M.; A method for validation of reference sets in SIMCA modeling. **Chemometr. Intell. Lab. Syst.**, v.72, p.101, 2004.
115. Barker, M.; Rayens, W.; Partial least squares for discrimination. **J. Chemometr.**, v.17, p.166, 2003.
116. Calvo, D.; Sáenz-Lopez, R.; Fernández-Zurbano, P.; Tena, M. T.; Migration order of wine anthocyanins in capillary zone electrophoresis. **Anal. Chim. Acta**, v.524, p.207, 2004.

117. Brereton, R.G.; Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. **Analyst**, v.125, p.2125, 2000.
118. Geladi, P.; Kowalski, B.R.; Partial Least Squares: A tutorial, *Analytica Chimica Anal. Chim. Acta*, v.185, p.1, 1986.
119. Esbensen, K.H.; Guyot, D.; Westad, F.; Houmoller, L.P.; **Multivariate Data Analysis – in Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design**. 5<sup>a</sup> ed. Ed. Esbjerg, Oslo, 2002.
120. Wold, S.; Sjöström, M.; Eriksson, L.; PLS-Regression: A Basic Tool of Chemometrics. **Chemometr. Intell. Lab.**, v.58, p.109, 2001.
121. Ferrarini, H. Determinação dos Teores Nutricionais do Milho por Espectroscopia no Infravermelho e Calibração Multivariada. *Dissertação (Mestrado)* Universidade Federal do Paraná, 2004.
122. Bro, R.; Multivariate calibration What is in chemometrics for the analytical chemist? **Analytica Chimica Acta**, v.500, p.185, 2003.
123. Annual Book of ASTM Standards, E1655-05: *Standards Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*, **American Society for Testing and Materials International**, West Conshohocken, 2005.
124. Martens, H.; Naes, T.; **Multivariate Calibration**. 1<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.
125. Armstrong, N.; Hibbert, D.B.; An introduction to Bayesian methods for analyzing chemistry data: Part 1: An introduction to Bayesian theory and methods. **Chemometr. Intell. Lab.**, v.97, p.194, 2009.
126. Windig, W.; Gallagher, N. B.; Shaver, J. M.; Wise, B. M.; A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v.77, p.85, 2005.
127. Cao, L.; Harrington, P. B.; Liu, J.; SIMPLISMA and ALS Applied to Two-Way Nonlinear Wavelet Compressed Ion Mobility Spectra of Chemical Warfare Agent Simulants. **Anal. Chem.**, v.77, p.2575, 2005.
128. Windig, W.; Antalek, B.; Lippert, J. L.; Batonneau, Y.; Bremard, C.; Combined Use of Conventional and Second-Derivative Data in the SIMPLISMA Self-Modeling Mixture Analysis Approach. **Anal. Chem.**, v.74, p.1371, 2002.
129. Março, P.H.; Valderrama, P.; Alexandrino, G.L.; Poppi, R.J., Tauler, R.; Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes: Descrição, Funcionamento e Aplicações. **Quim. Nova**, v.37, N. 9, p.1252, 2014.

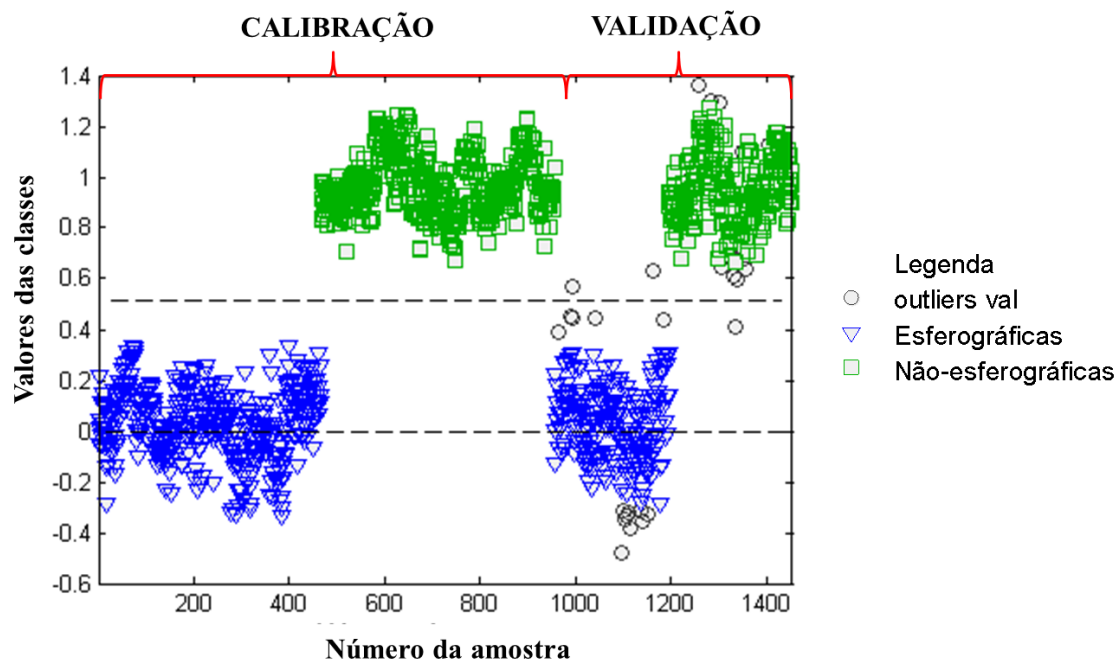
130. Stewart, B.S.; Distinguishing Between Relative Ink Age Determinations and the Accelerated Aging Techniques. **J. Forensic Sci.**, v.27, p.450, 1982.
131. Sensi, C.A.; Cantu, A.A.; Infrared Luminescence: Is It a valid Method To Differentiate Among Inks? **J. Forensic Sci.**, v. 27, p.196, 1982.
132. Cantu, A.A.; Comments on the Accelerated Aging of Documents. **J. Forensic Sci.**, v.33, p.744, 1988.
133. Aginsky, V.N.; Some New Ideas for Dating Ballpoint Inks – A Feasibility Study, **J. Forensic Sci.** , v.38, p.1134, 1993.
134. Aginsky, V.N.; A Microspectrophotometric Method for Dating Balpoint Inks – A Feasibility Study. **J. Forensic Sci.**, v.40, p.475, 1995.
135. Grim, D.M.; Siegel, J.; Allison, J.; Evaluation of desorption/ionization mass spectrometric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper. **J. Forensic Sci.**, v.46, p.1411, 2001.
136. Grim, D.M.; Siegel, J.; Allison; Evaluation of laser desorption mass spectrometry and UV accelerated aging of dyes on paper as tools for the evaluation of a questioned document. **J. Forensic Sci.**, v.42, p.1265, 2002.
137. Wise, B. M.; Gallagher, N. B.; Bro, R.; Shaver, J. M.; Windig, W.; Koch, R. S.; *PLS-Toolbox and Solo*, v 6.5, Eigenvector Research Inc., 2006.
138. Tauler, R.; <<http://www.ub.edu/mcr/ndownload.htm>> Acessado em 04 de março de 2013.

## *Apêndices*

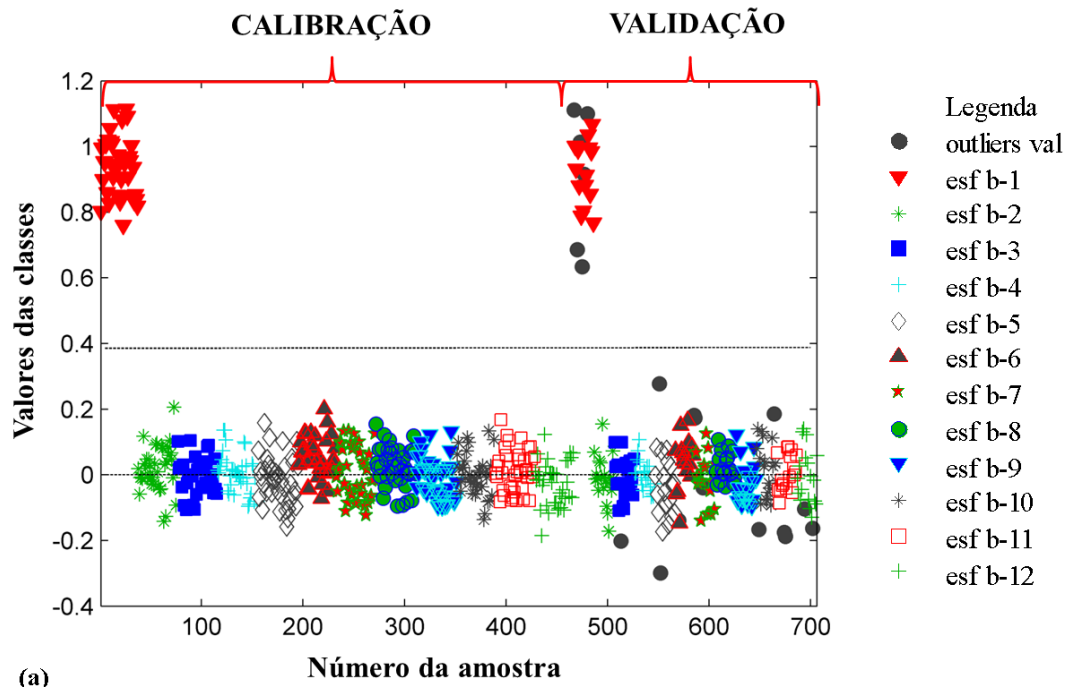
---

### *Apêndice 1*

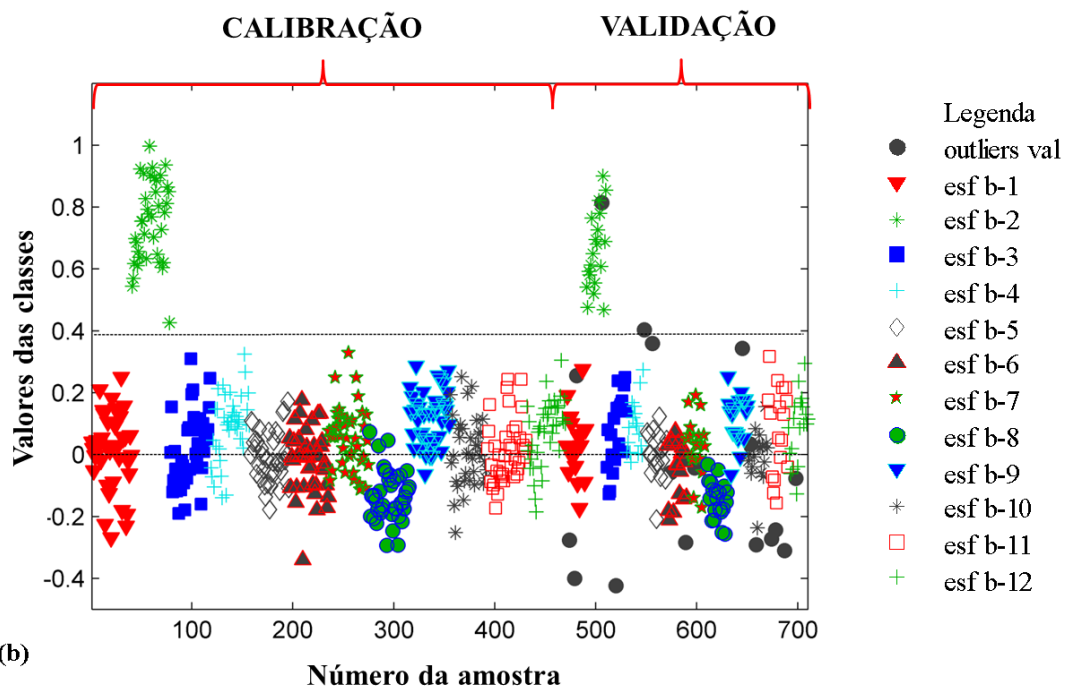
## Apêndice 1.1 -- Resultados obtidos para os testes utilizando canetas azuis e PLS-DA



**Figura 1** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por tipos. Não-esferográficas.



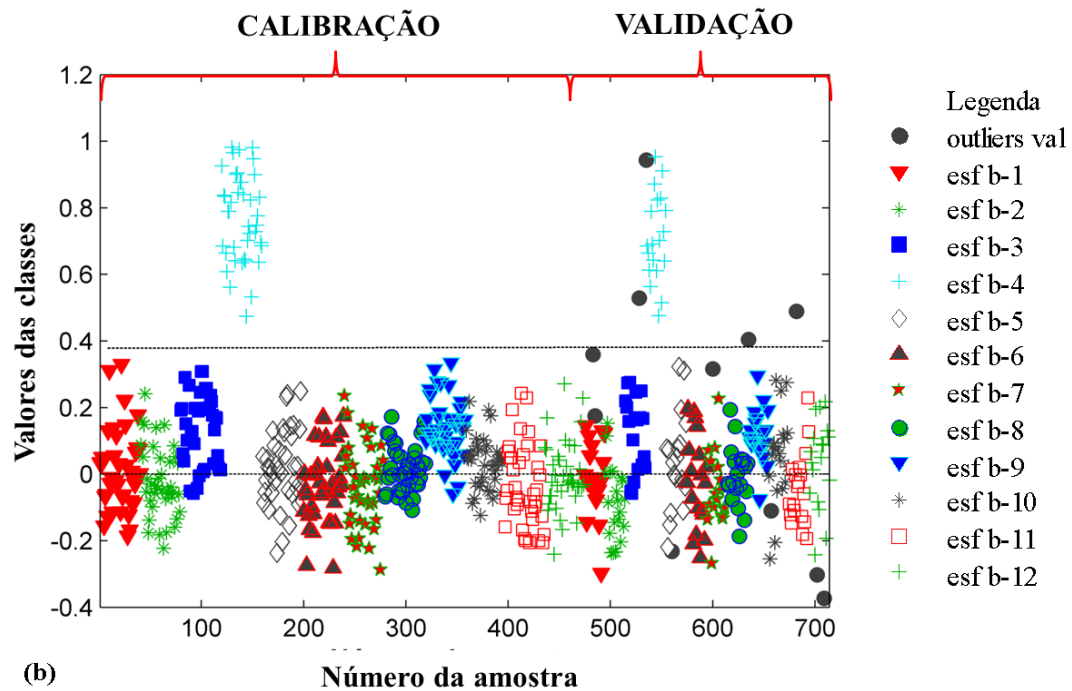
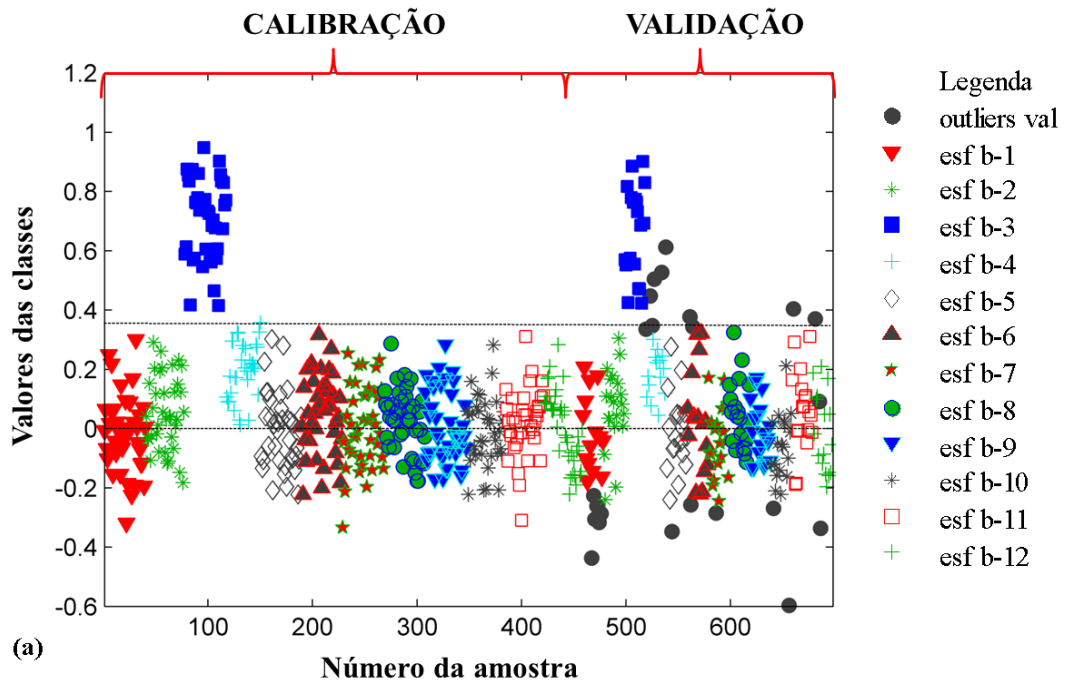
(a)



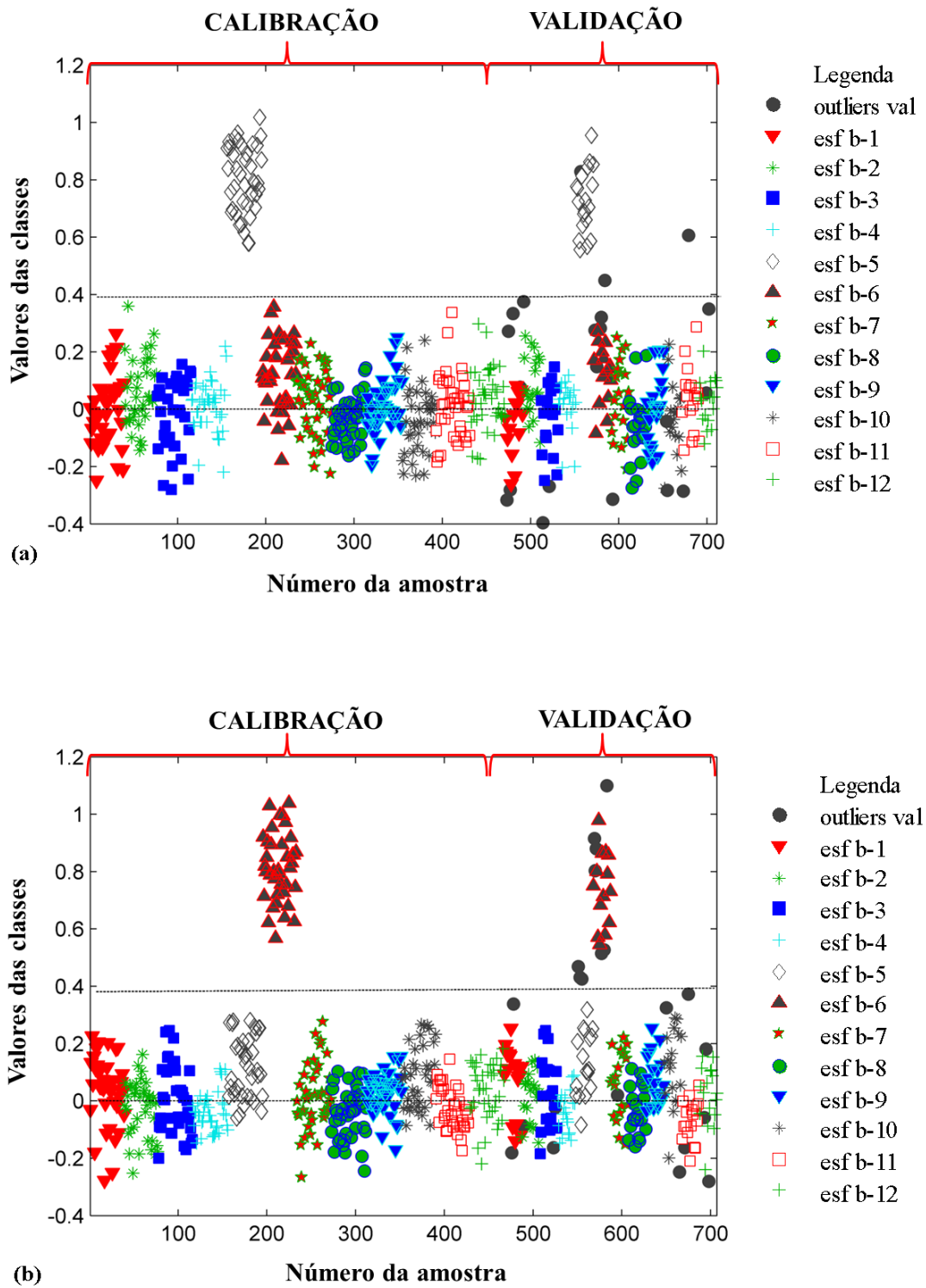
(b)

**Figura 2** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-1. (b) Caneta esferográfica b-2.

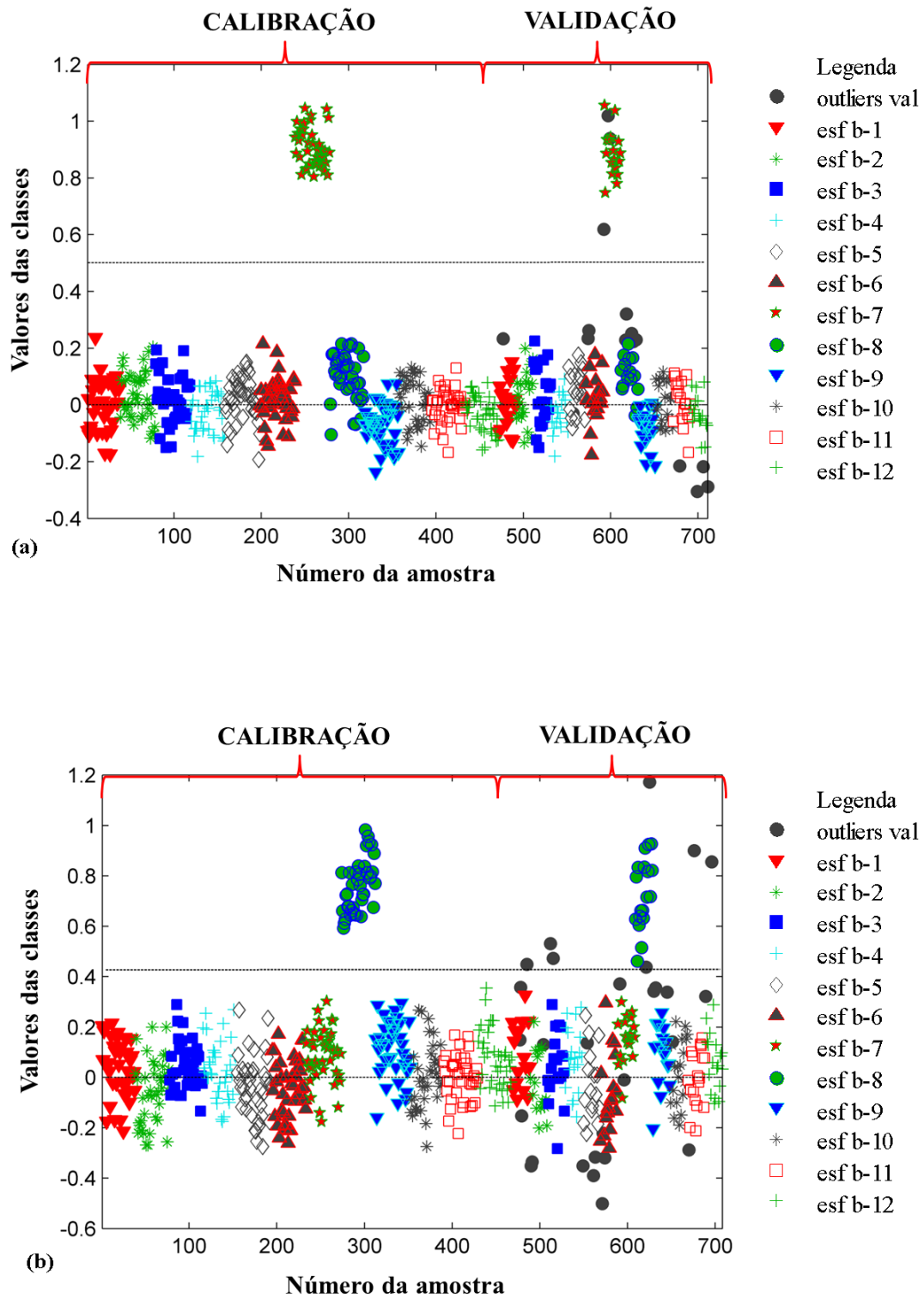




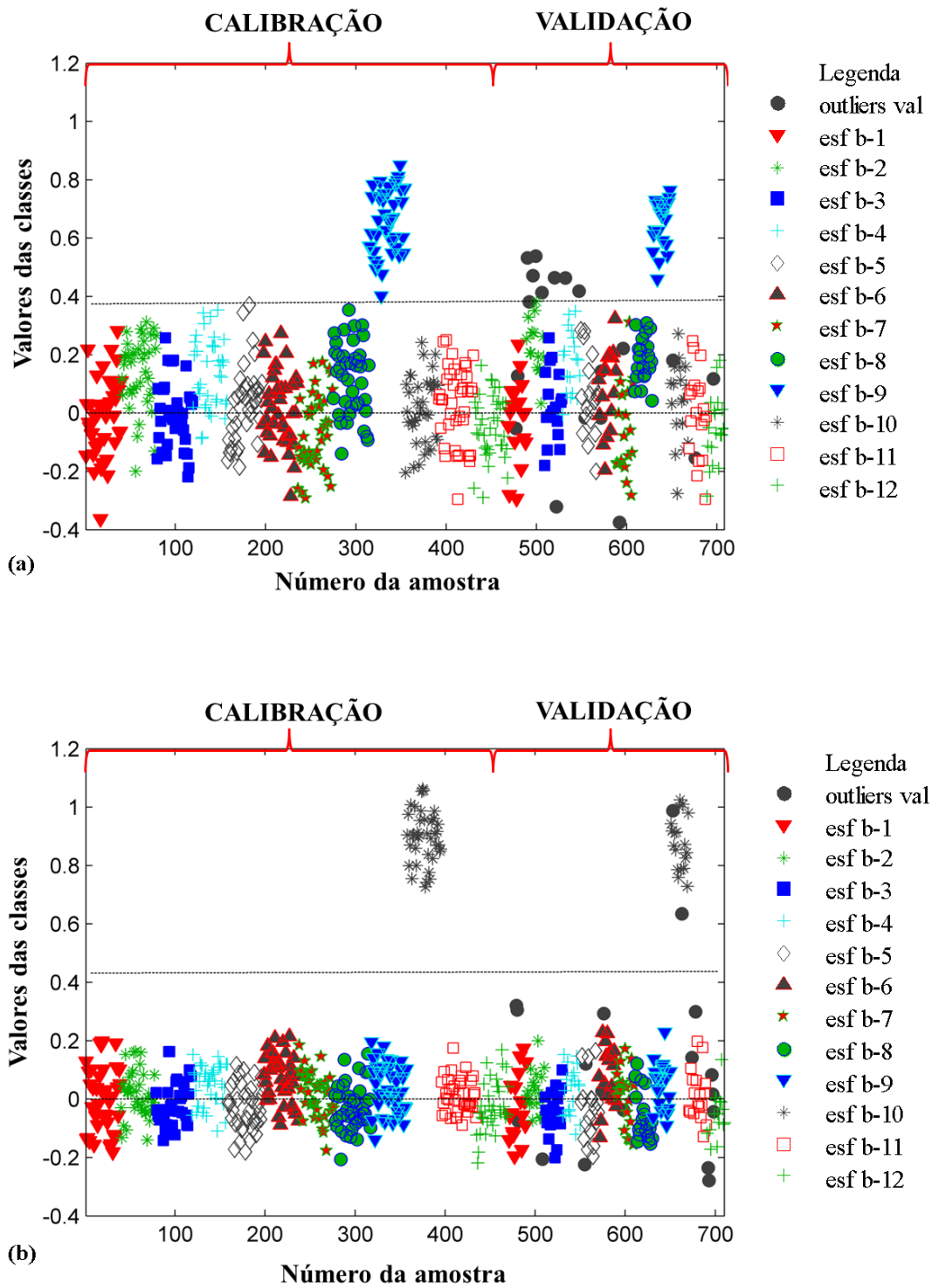
**Figura 3** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-3. (b) Caneta esferográfica b-4.



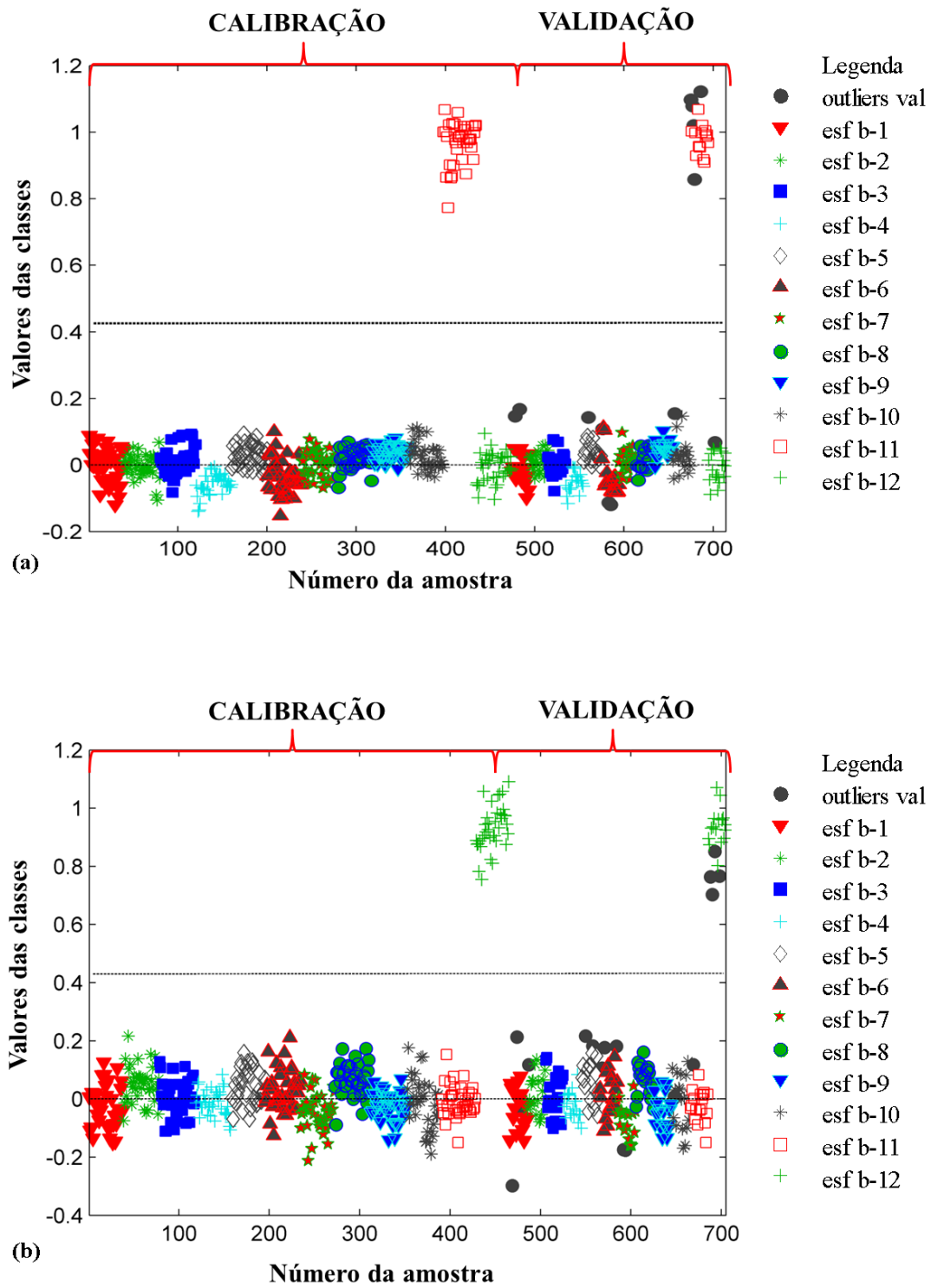
**Figura 4** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-5. (b) Caneta esferográfica b-6.



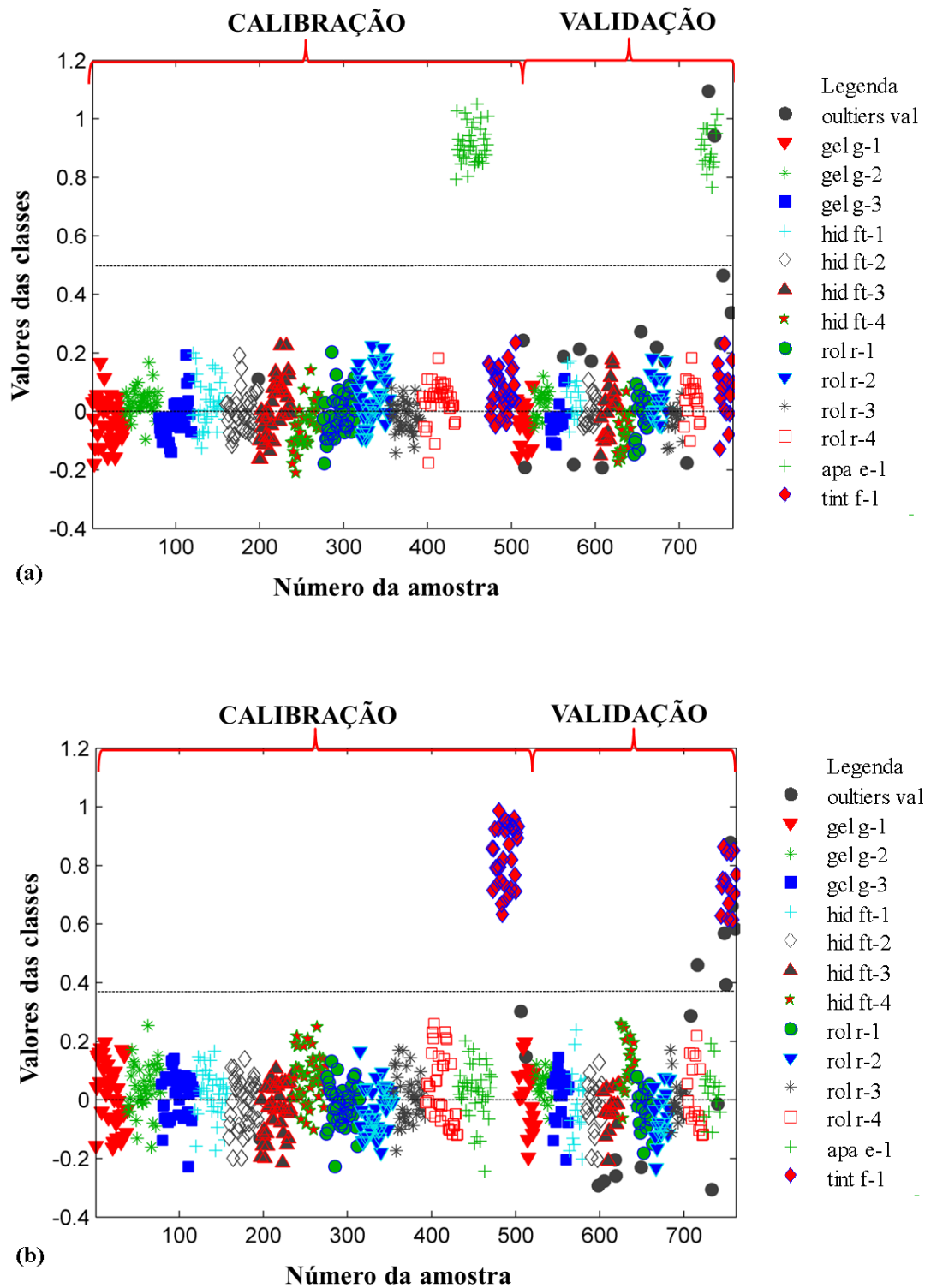
**Figura 5** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-7. (b) Caneta esferográfica b-8.



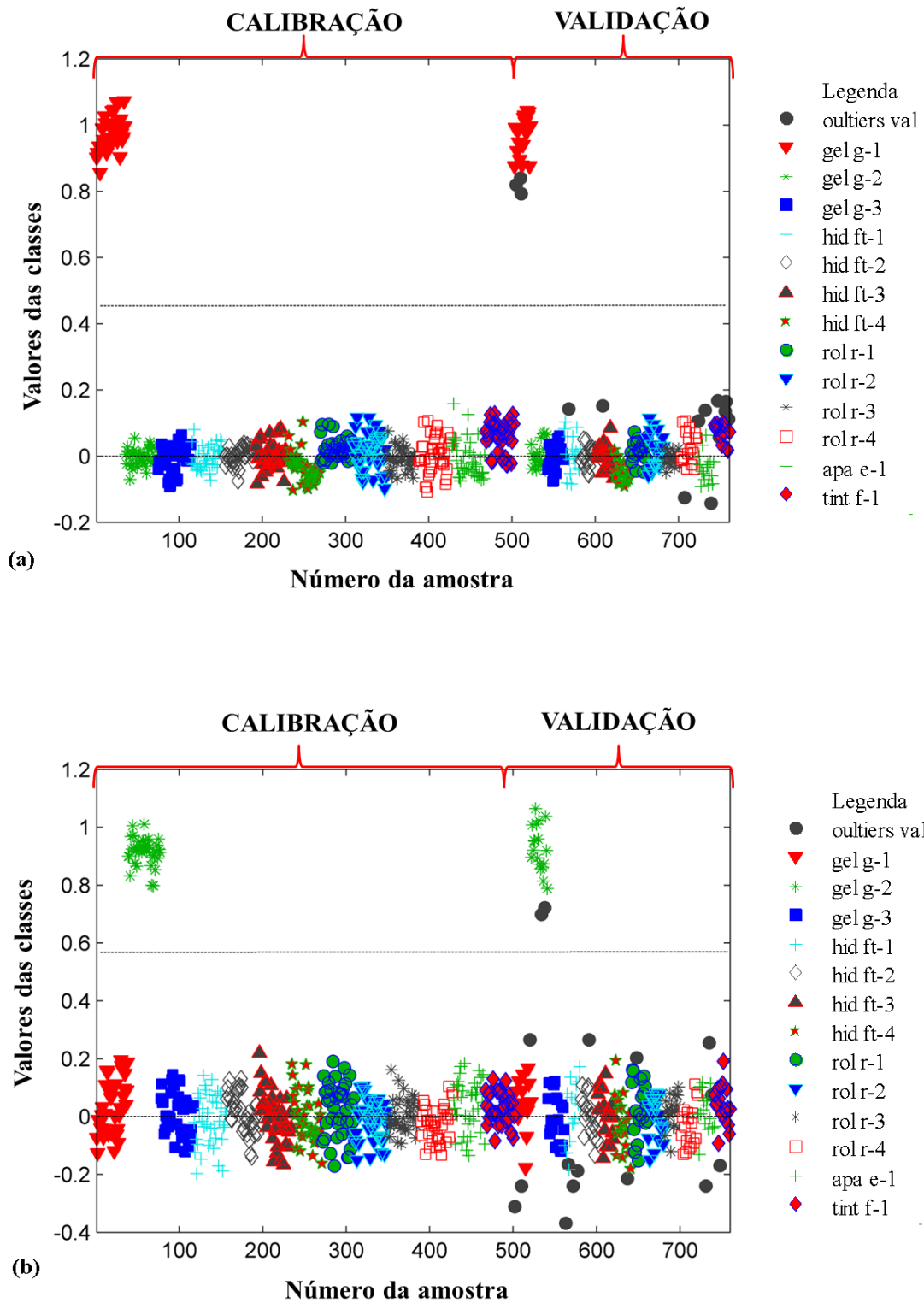
**Figura 6** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-9. (b) Caneta esferográfica b-10.



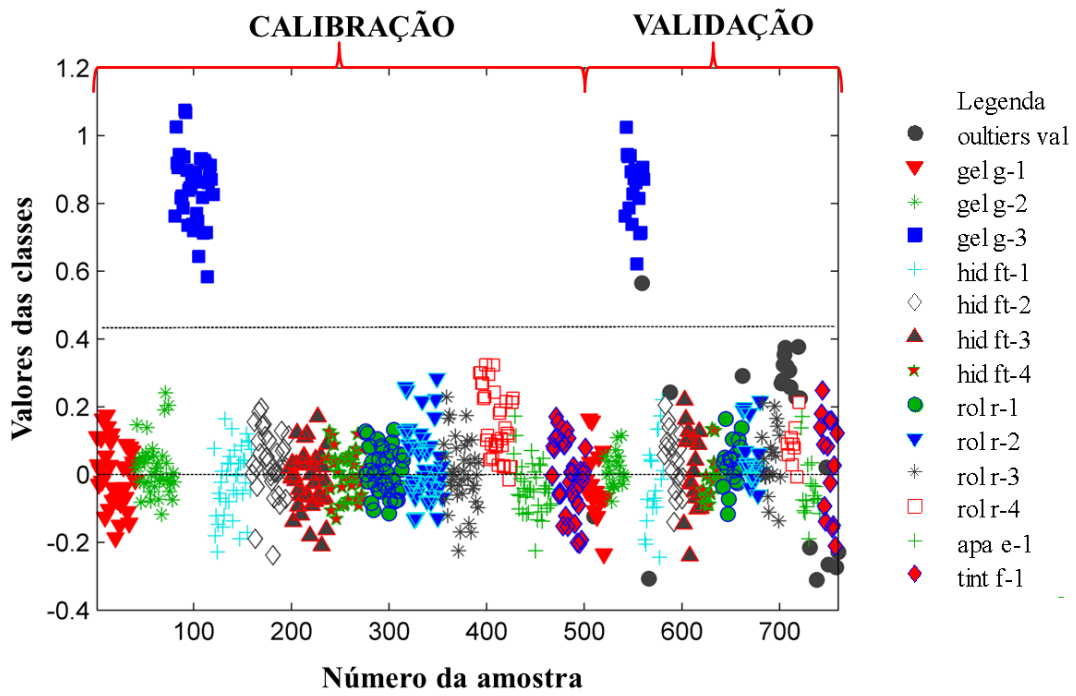
**Figura 7** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica b-11. (b) Caneta esferográfica b-12.



**Figura 8** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo apagável e-1. (b) Caneta tipo tinteiro f-1.

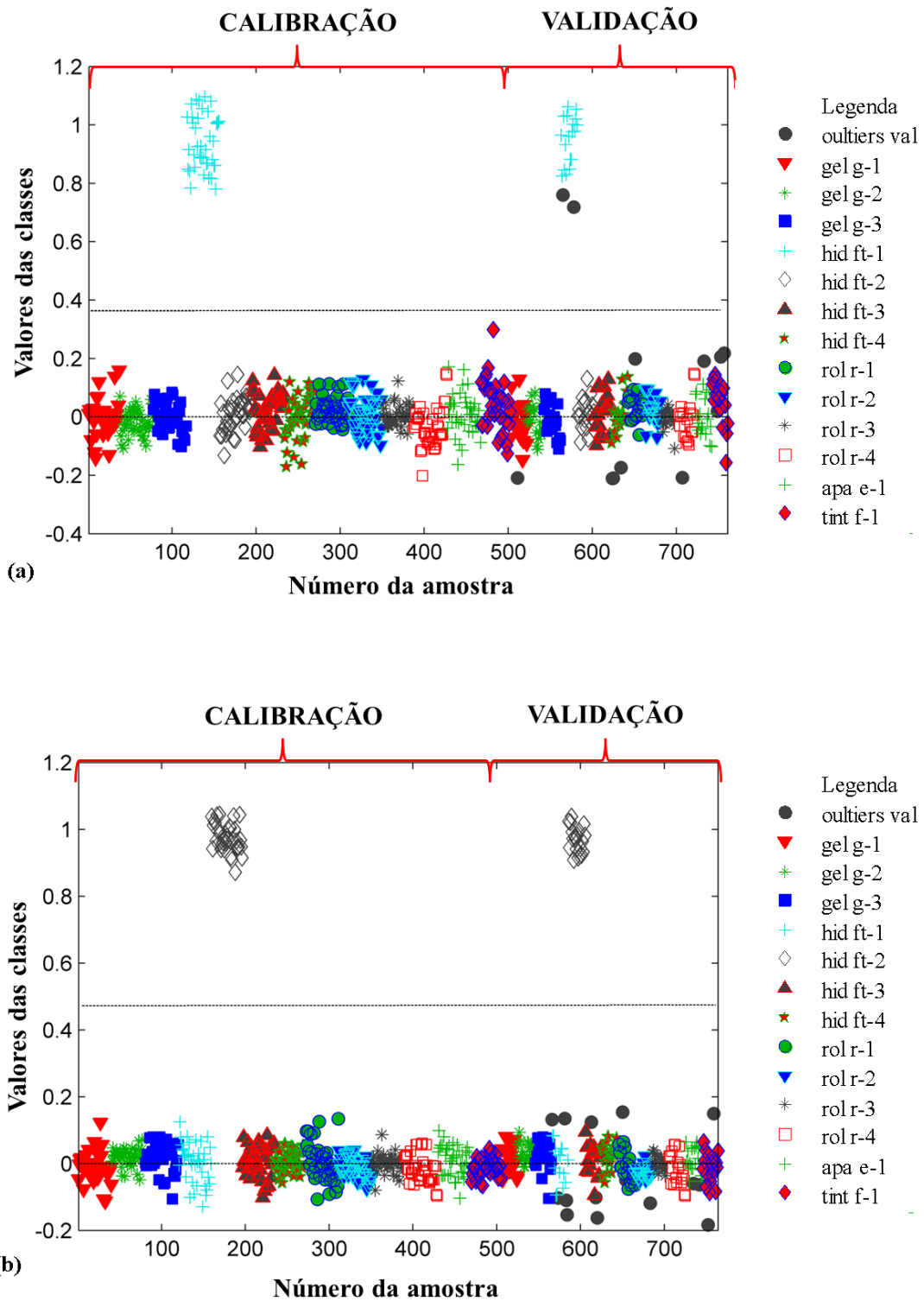


**Figura 9** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo gel g-1. (b) Caneta tipo gel g-2.

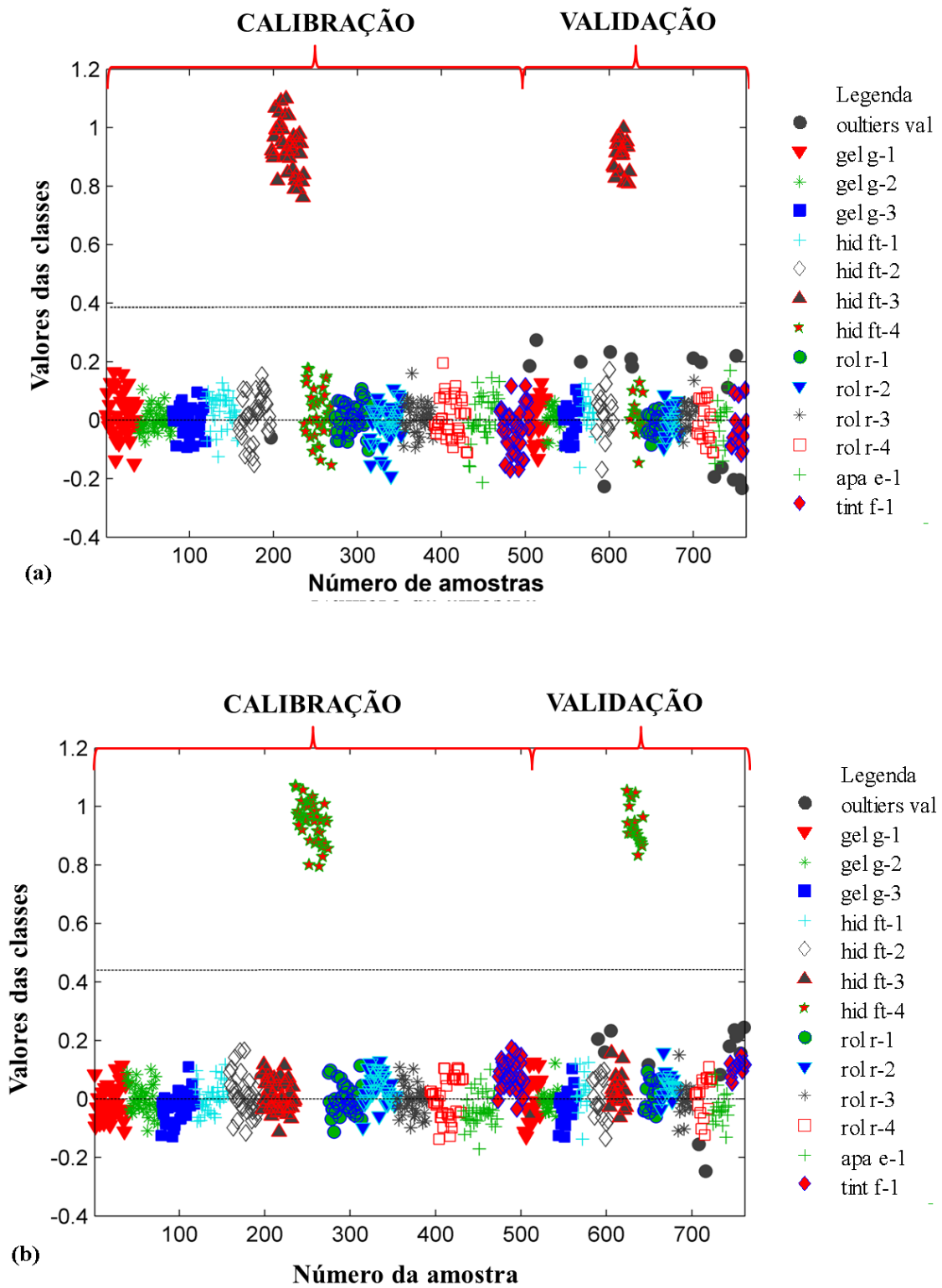


**Figura 10** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. Caneta tipo gel g-3.

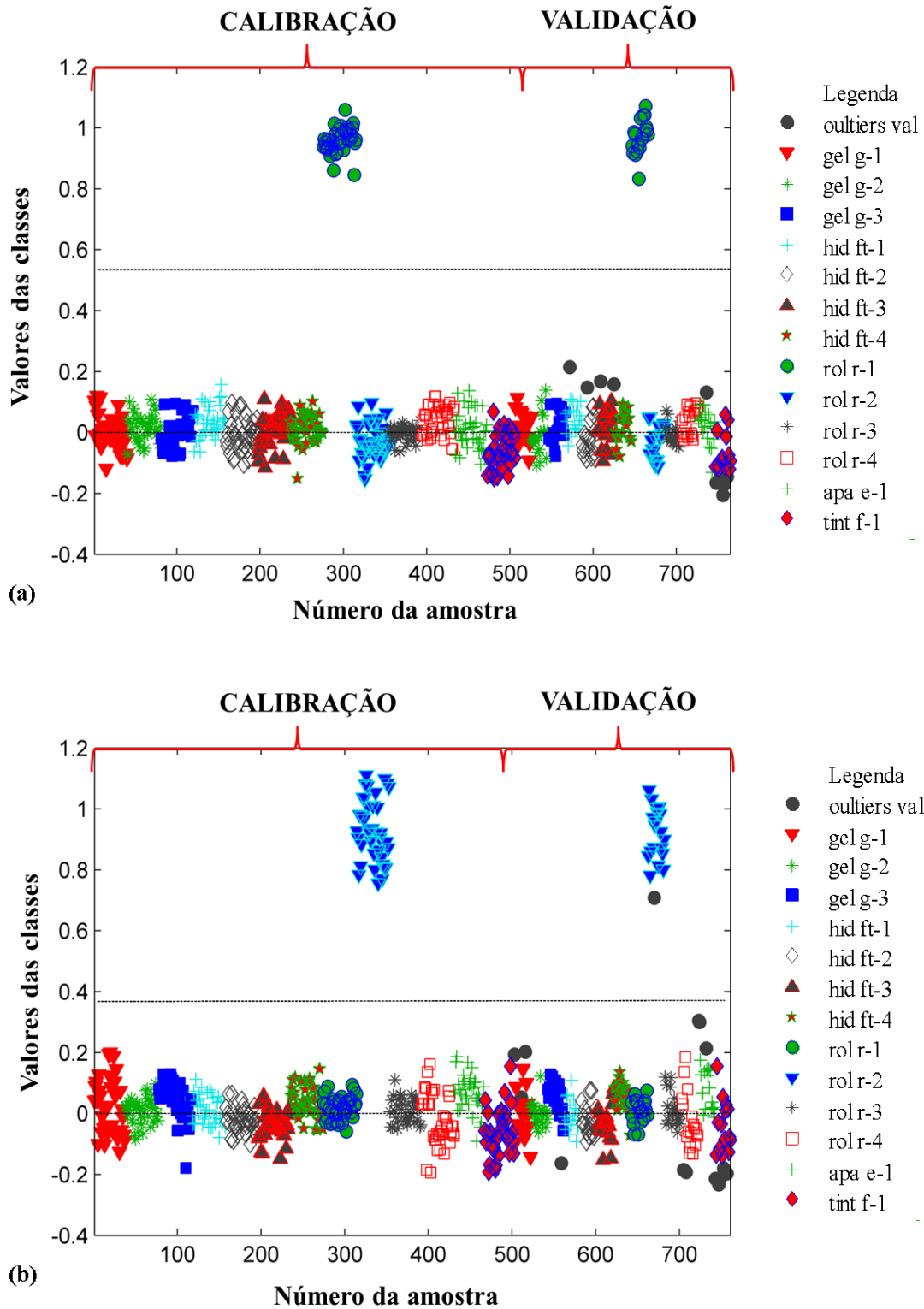




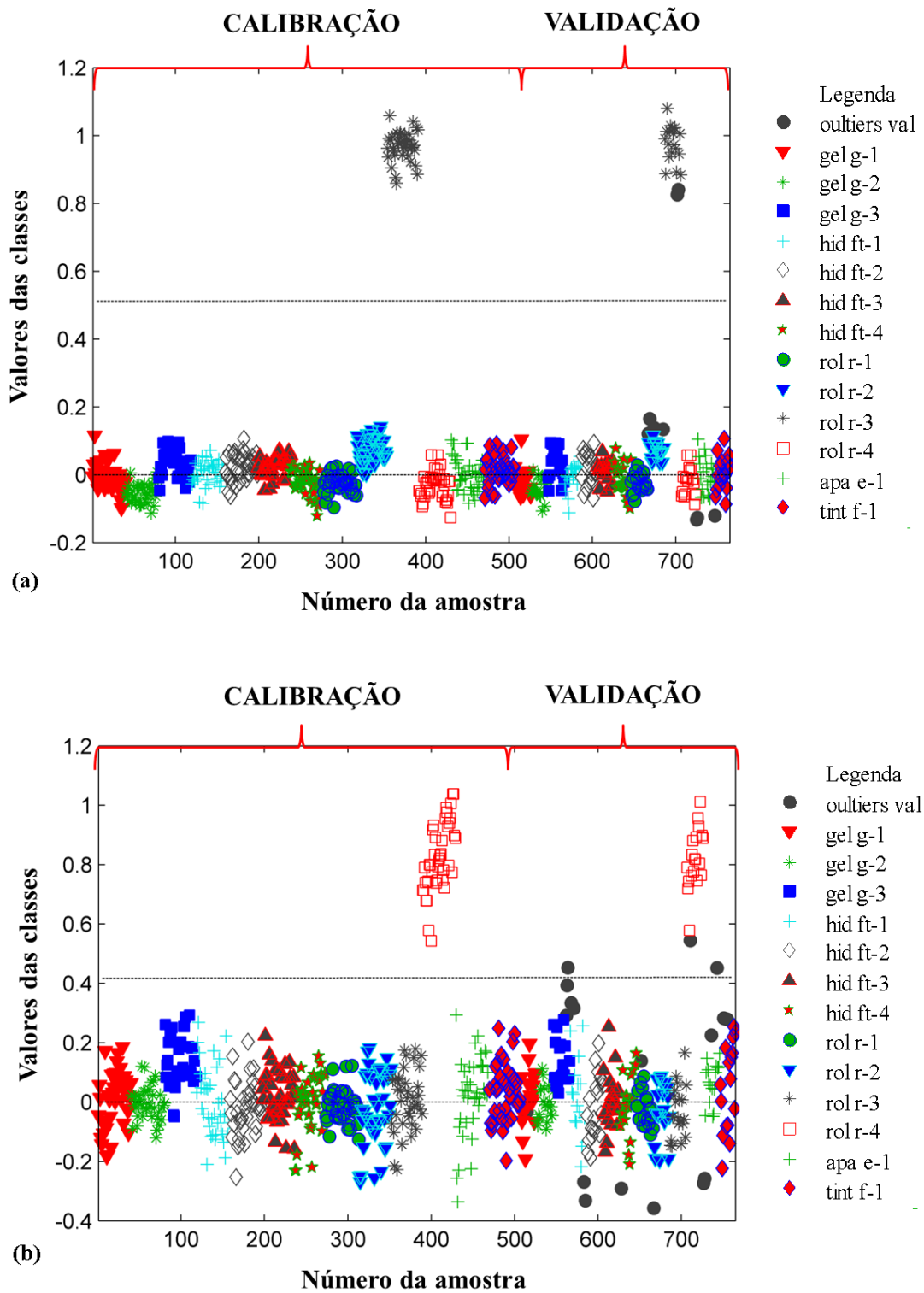
**Figura 11** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo hidrográfica ft-1. (b) Caneta tipo hidrográfica ft-2.



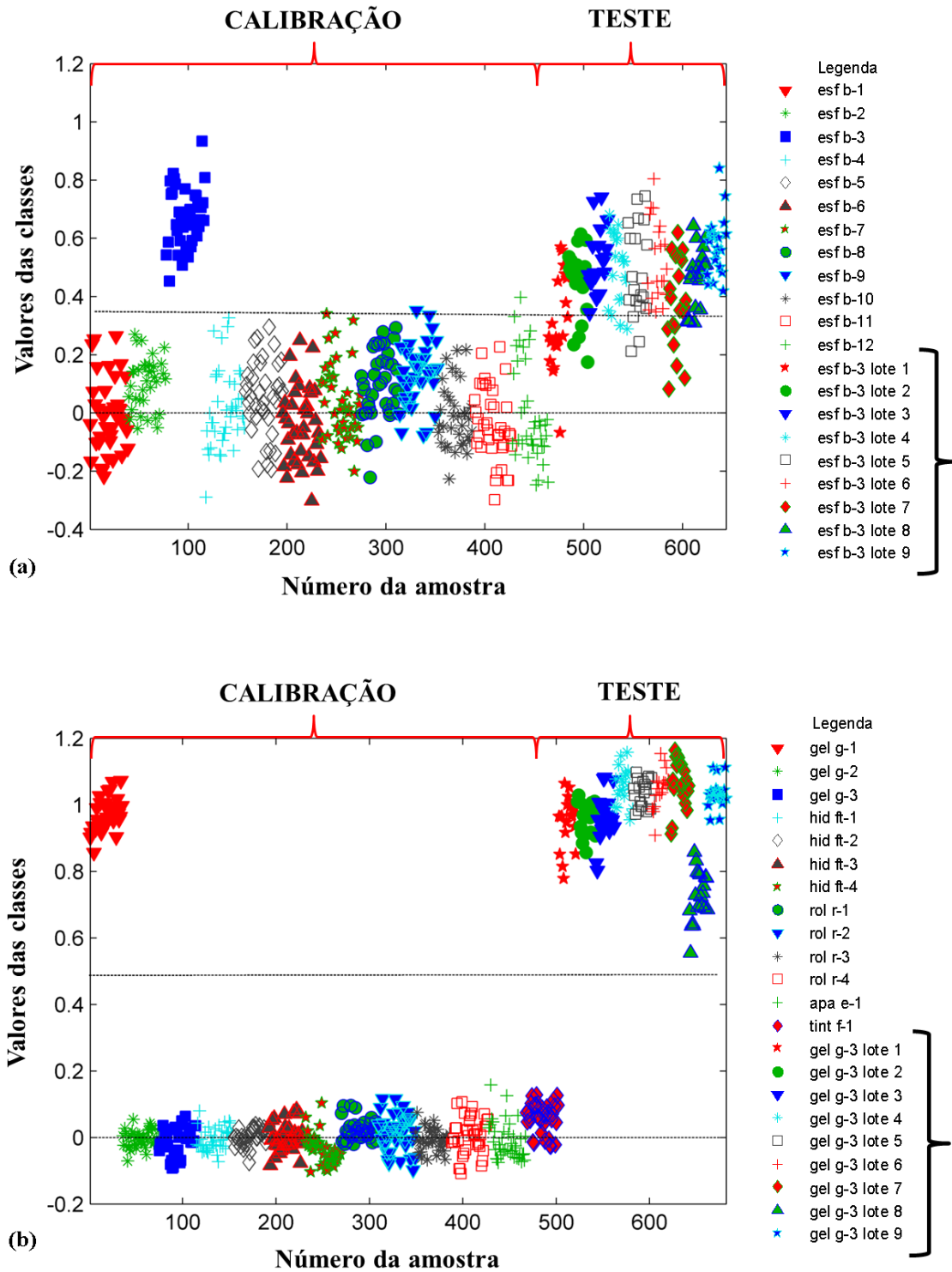
**Figura 12** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo hidrográfica ft-3. (b) Caneta tipo hidrográfica ft-4.



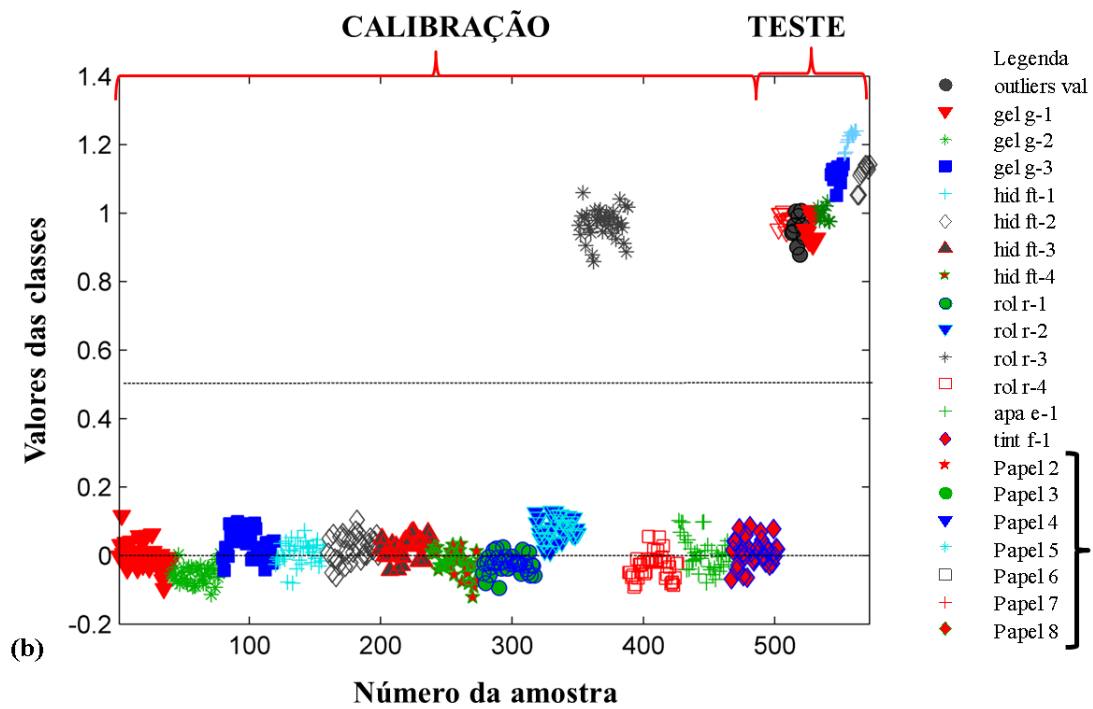
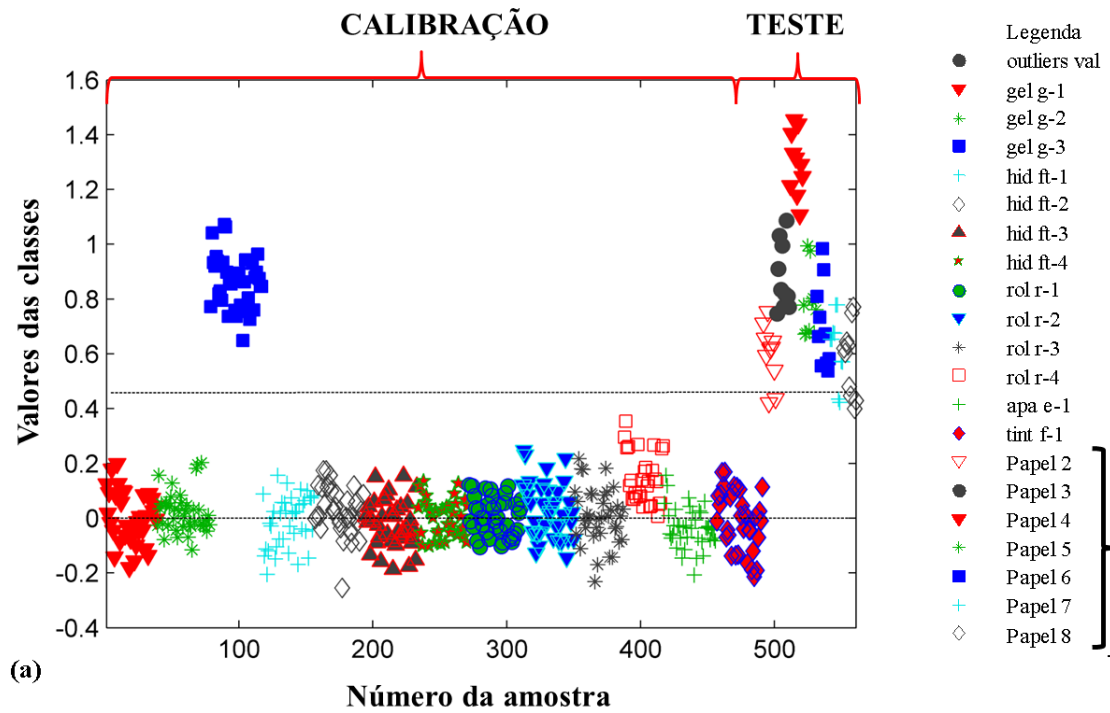
**Figura 13** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo rollerball r-1. (b) Caneta tipo rollerball r-2.



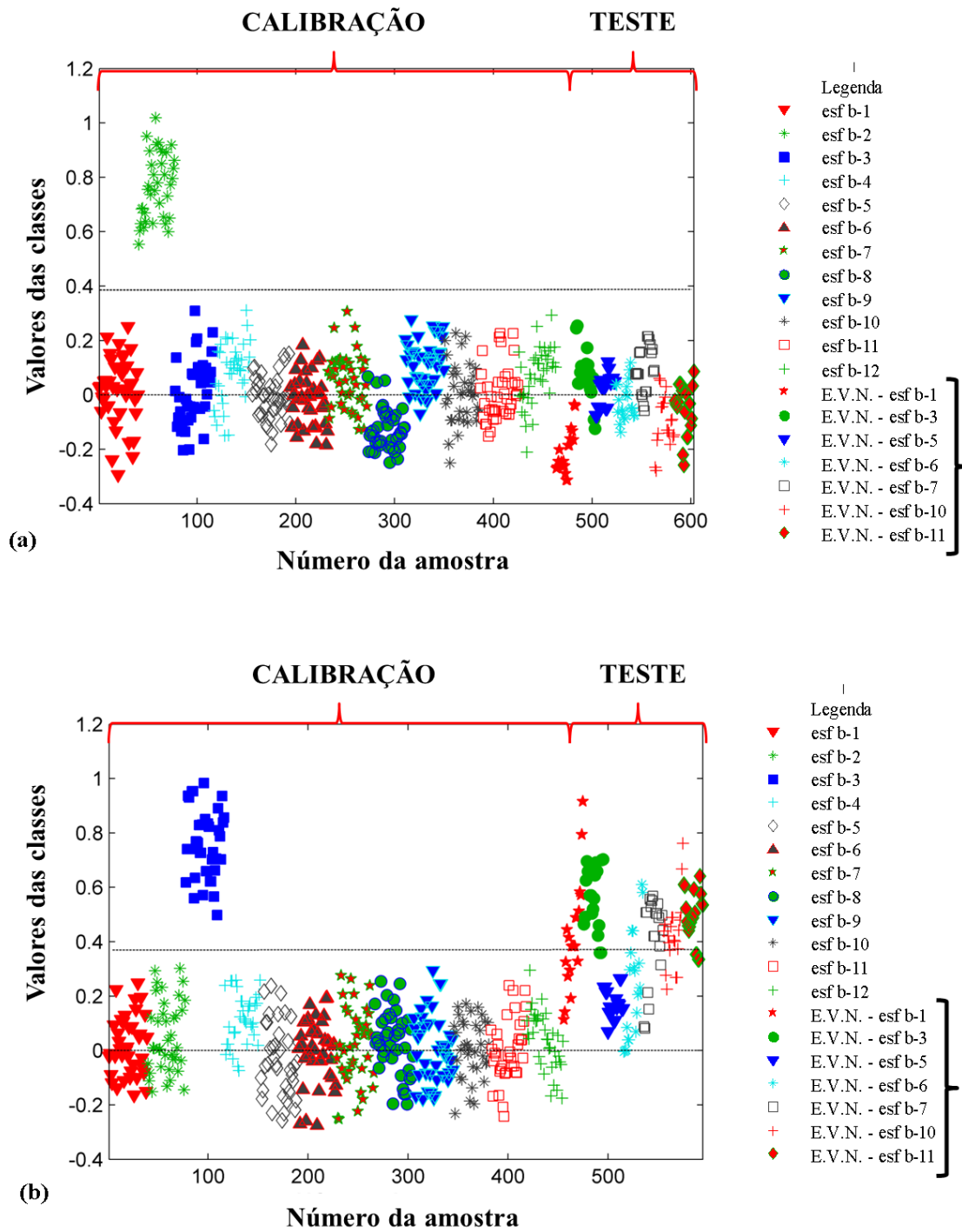
**Figura 14** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor azul por marcas – esferográficas. (a) Caneta tipo rollerball r-3. (b) Caneta tipo rollerball r-4.



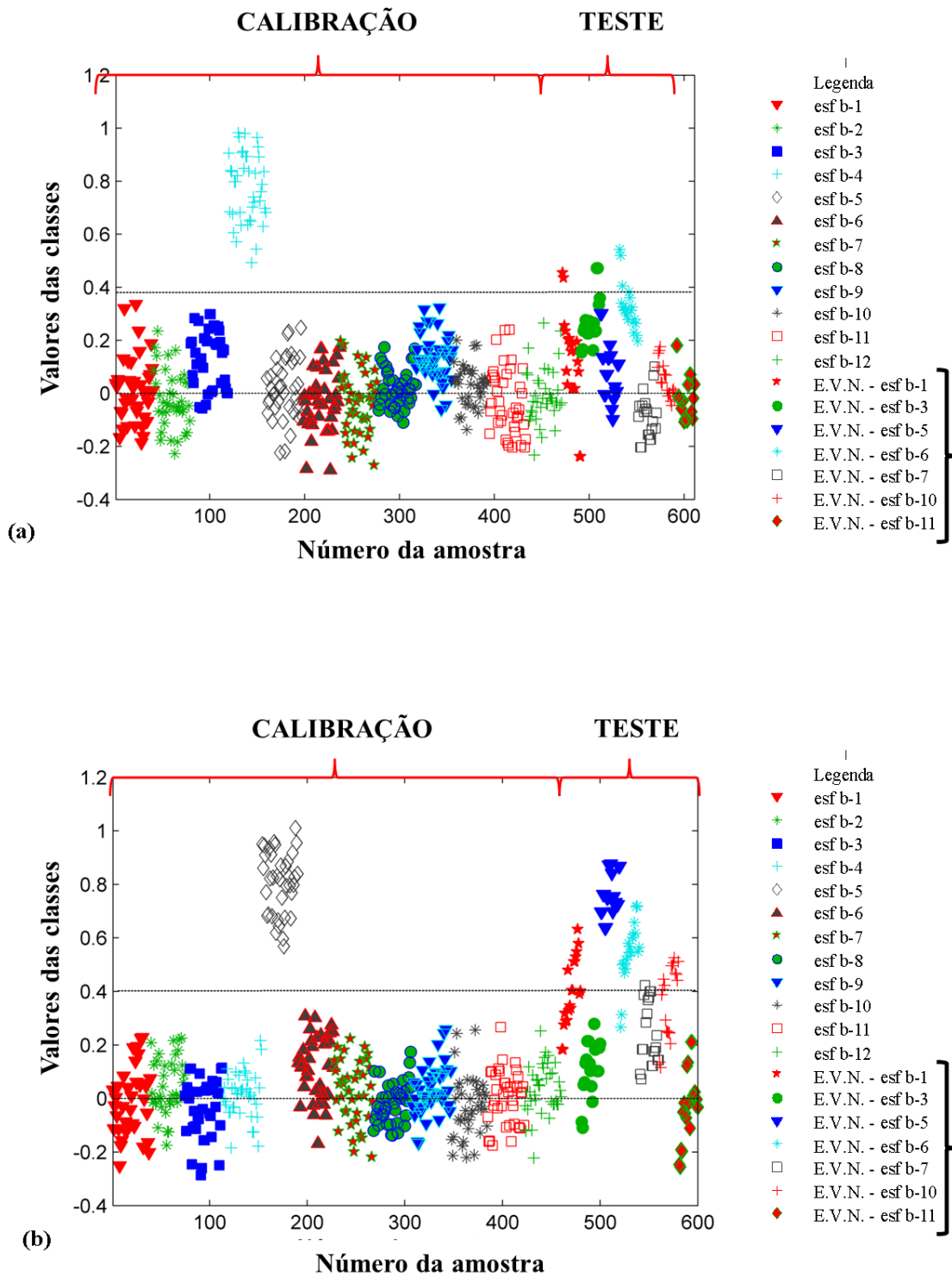
**Figura 15** Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação das classes usando 9 canetas de lotes diferentes para cada marca. (a) Caneta esferográfica (b-3). (b) Caneta gel (g-1)



**Figura 16** Estimativas dos valores das classes para o conjunto de calibração para discriminação das classes usando papéis diferentes. (a) Caneta gel (g-3). (b) Caneta roller (r-3).

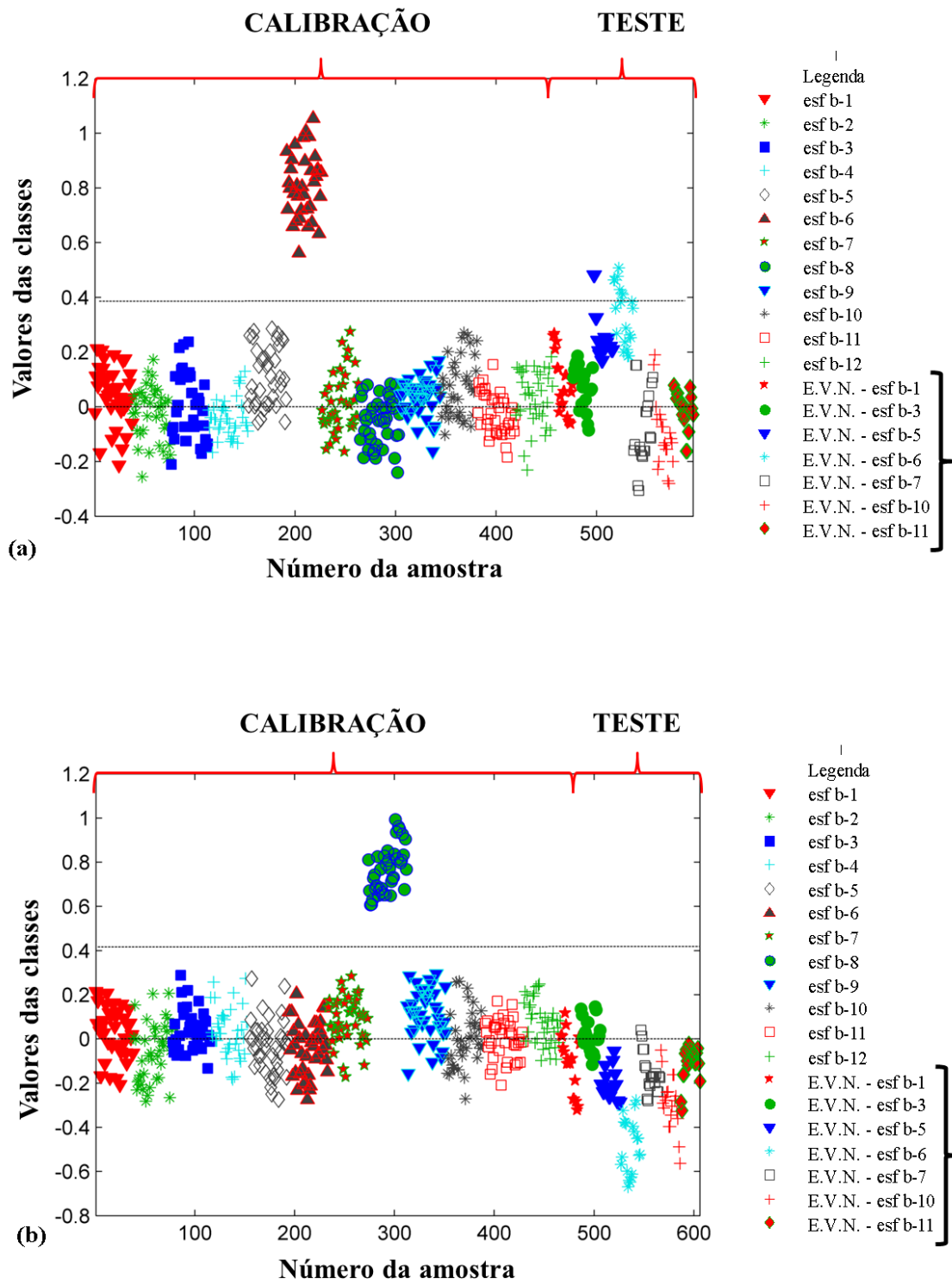


**Figura 17** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-2. (b) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-3.

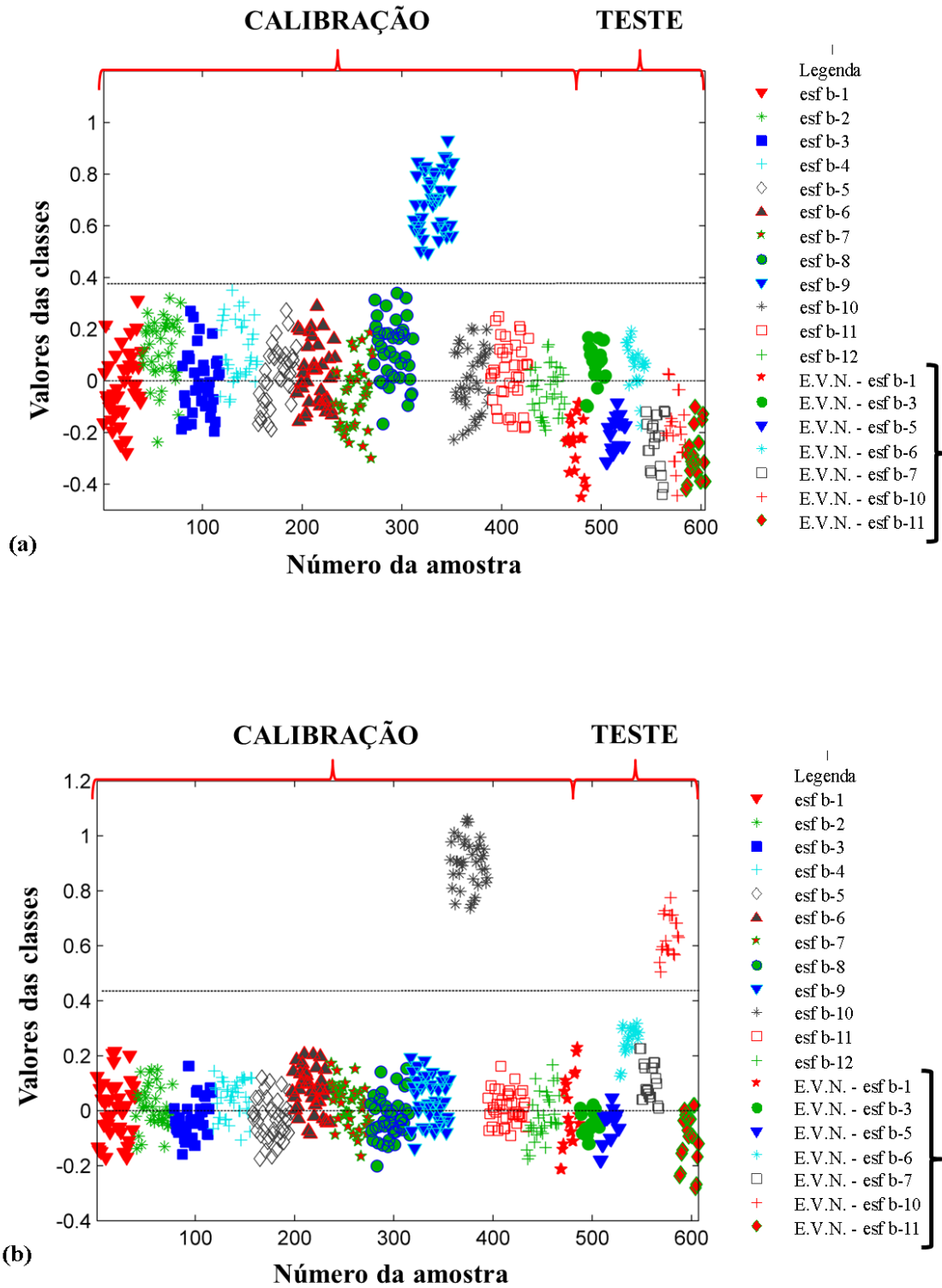


**Figura 18** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-4. (b) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-5.

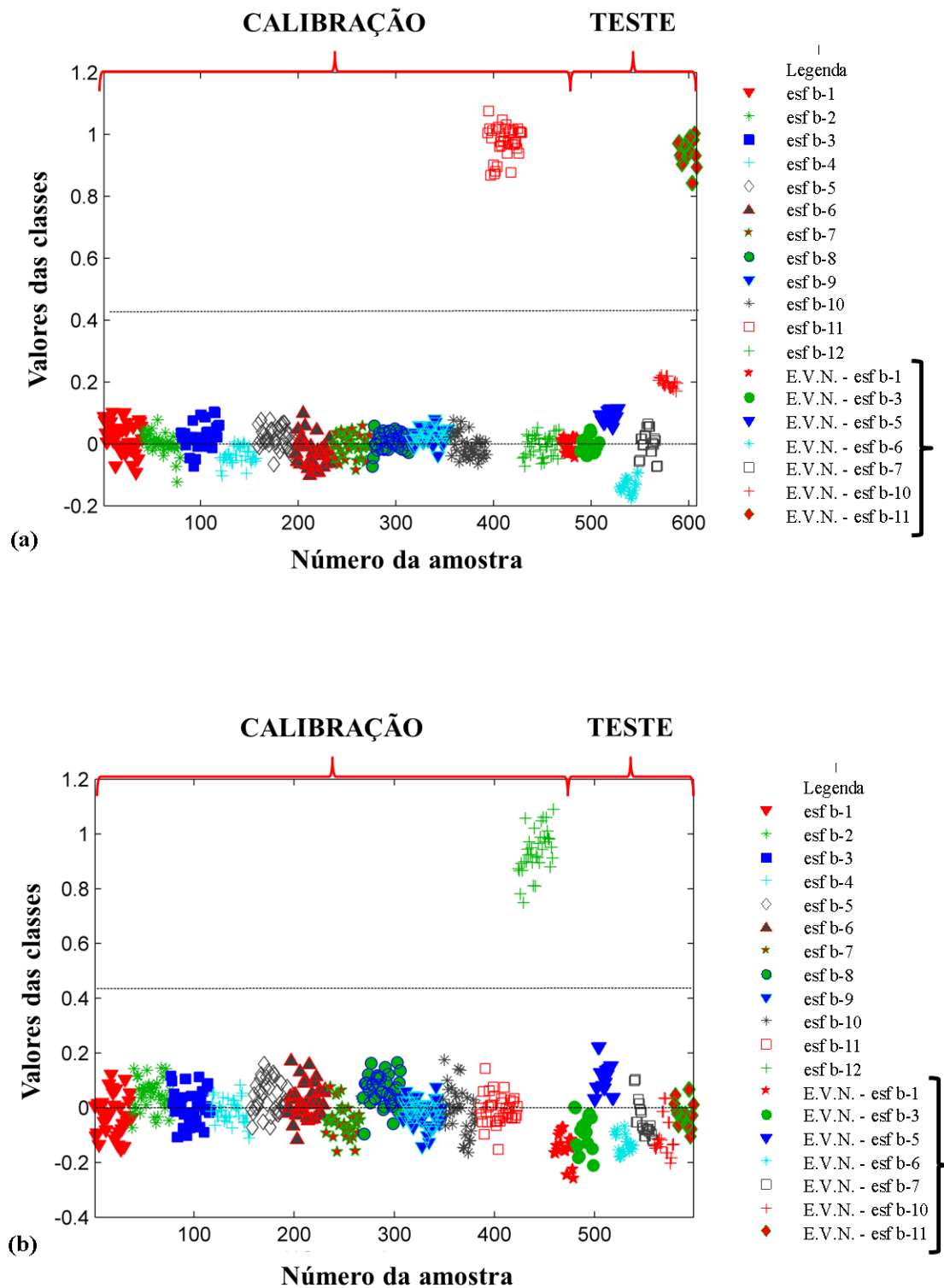




**Figura 19** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-6. (b) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-8.

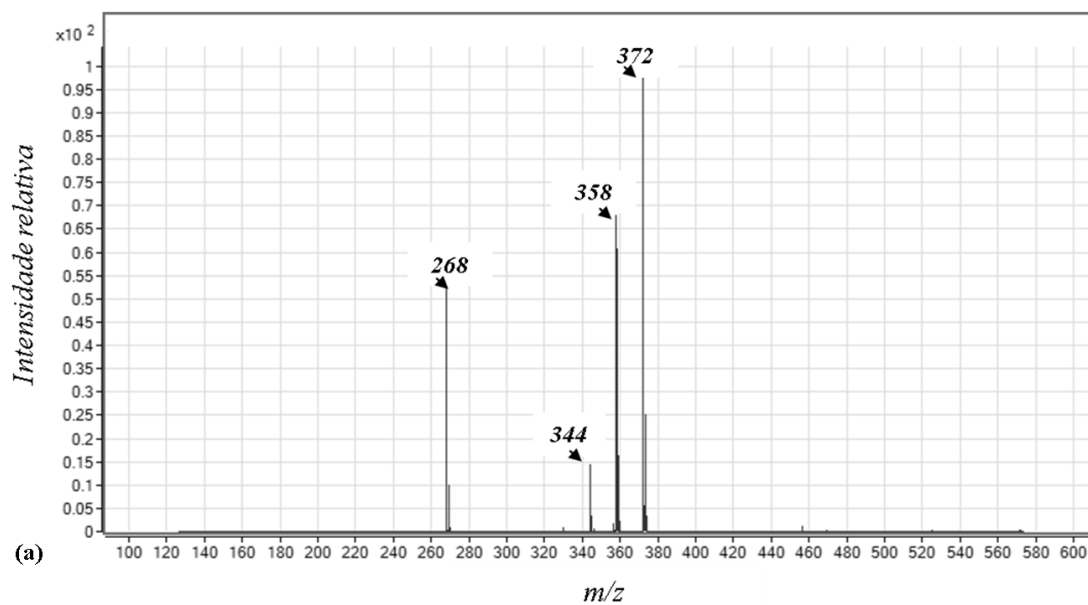


**Figura 20** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-9. (b) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-10.

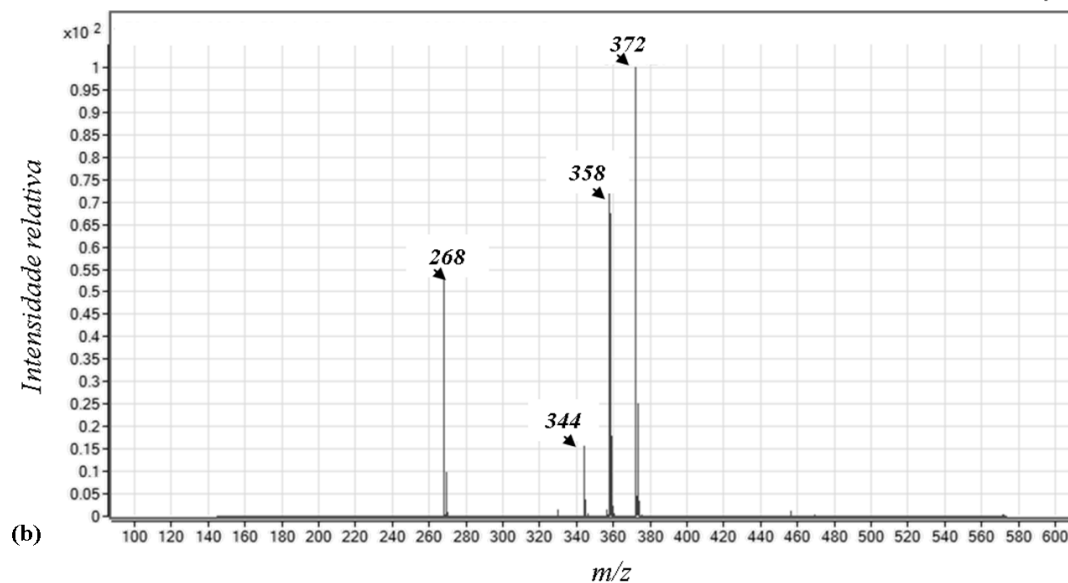


**Figura 21** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação referente aos modelos construídos com tinta fresca para discriminação das tintas por marcas. (a) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-11. (b) Conjunto teste envelhecimento natural (E.V.N.), esferográfica – caneta esf b-12.

p1

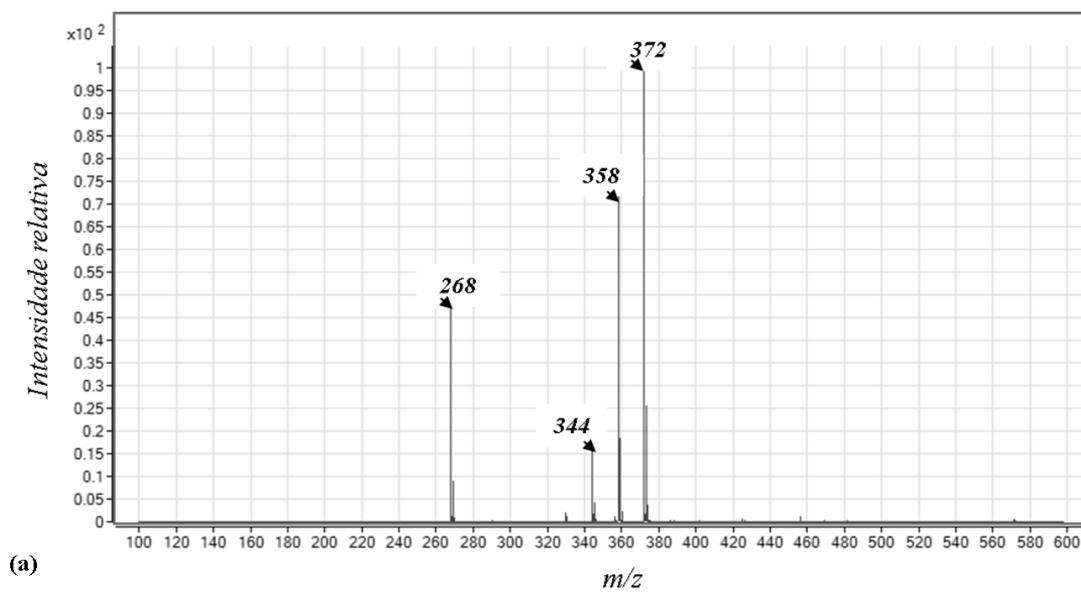


p2

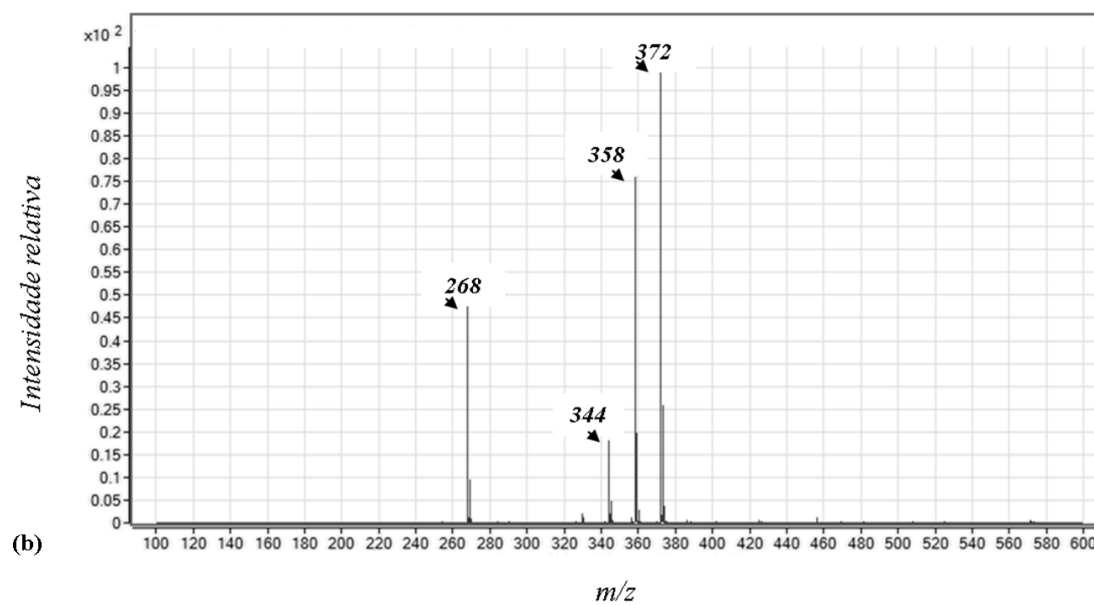


**Figura 22** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 01. (b) Ponto 02.

p3

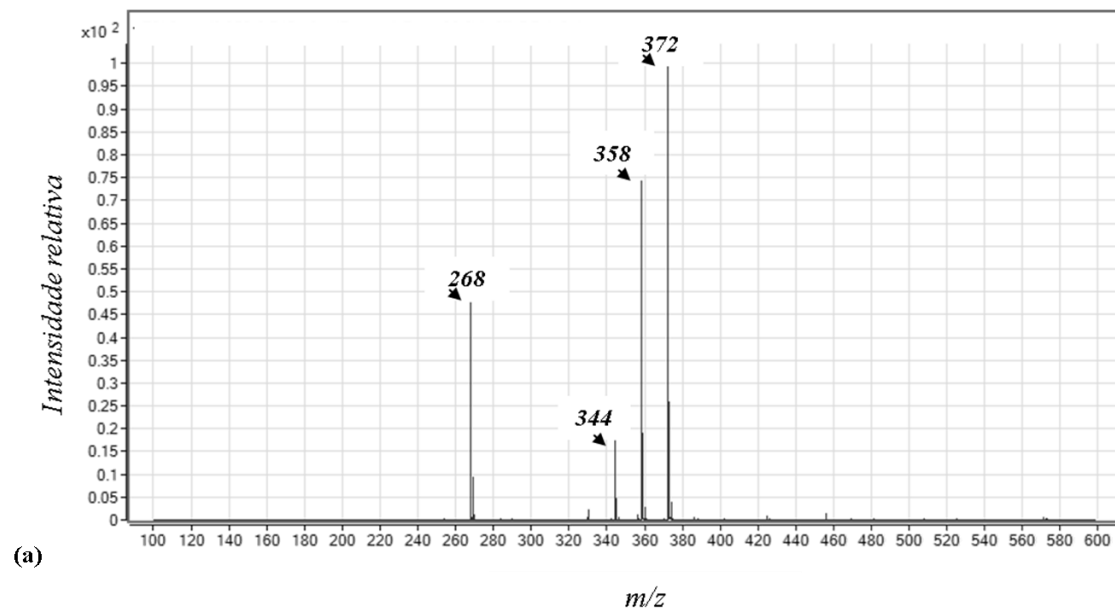


p4



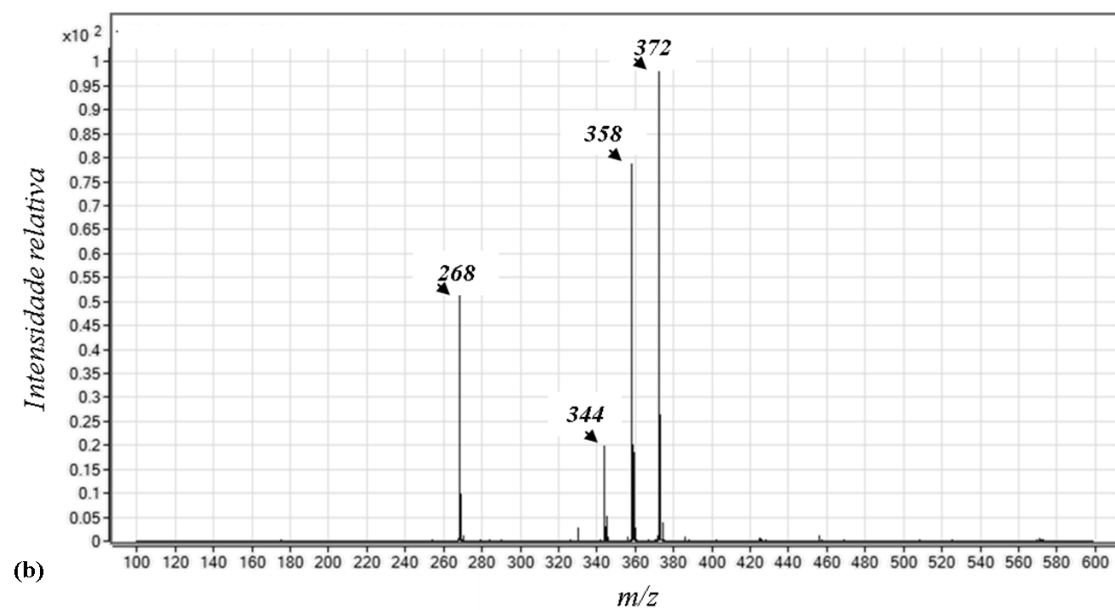
**Figura 23** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 03. (b) Ponto 04.

p5



(a)

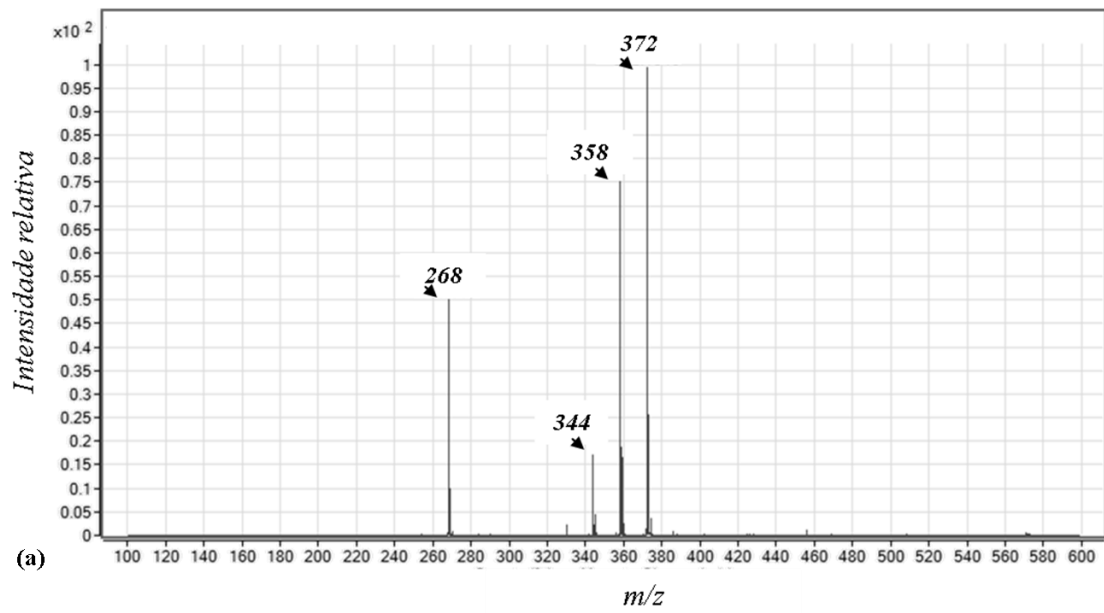
p6



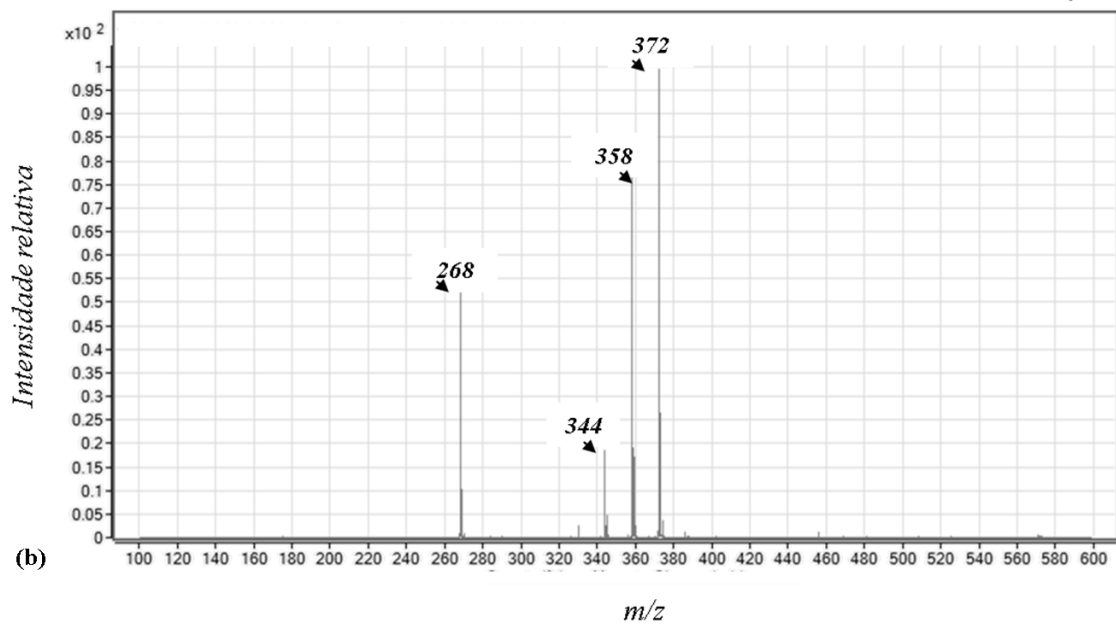
(b)

**Figura 24** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 05. (b) Ponto 06.

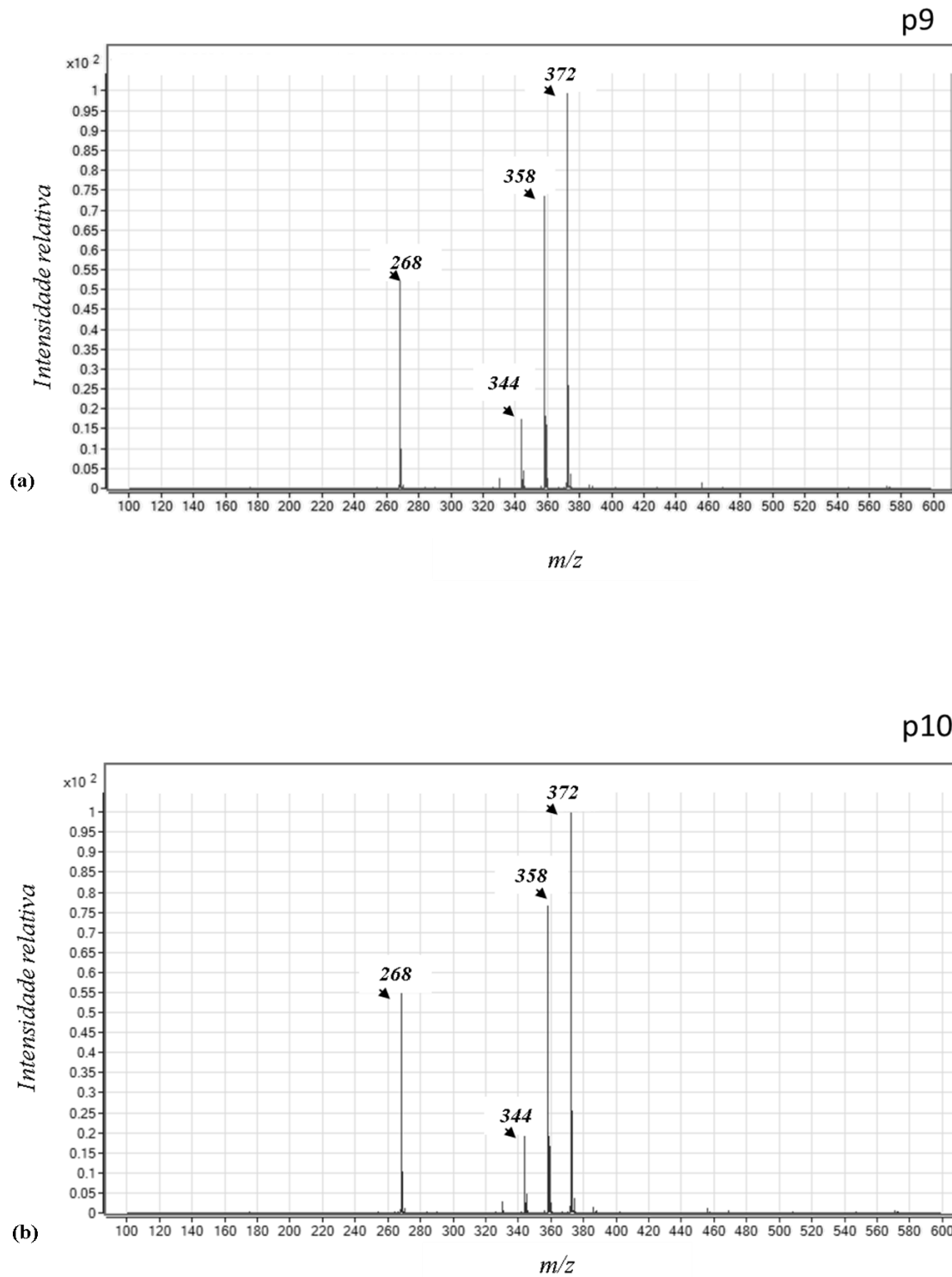
p7



p8



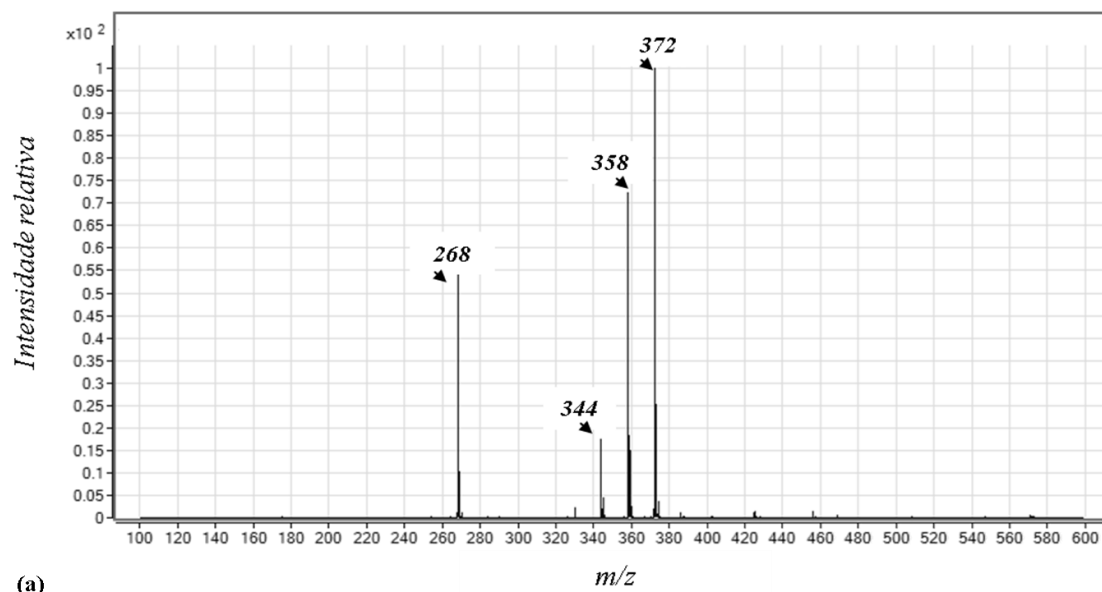
**Figura 25** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 07. (b) Ponto 08.



**Figura 26** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 09. (b) Ponto 10.

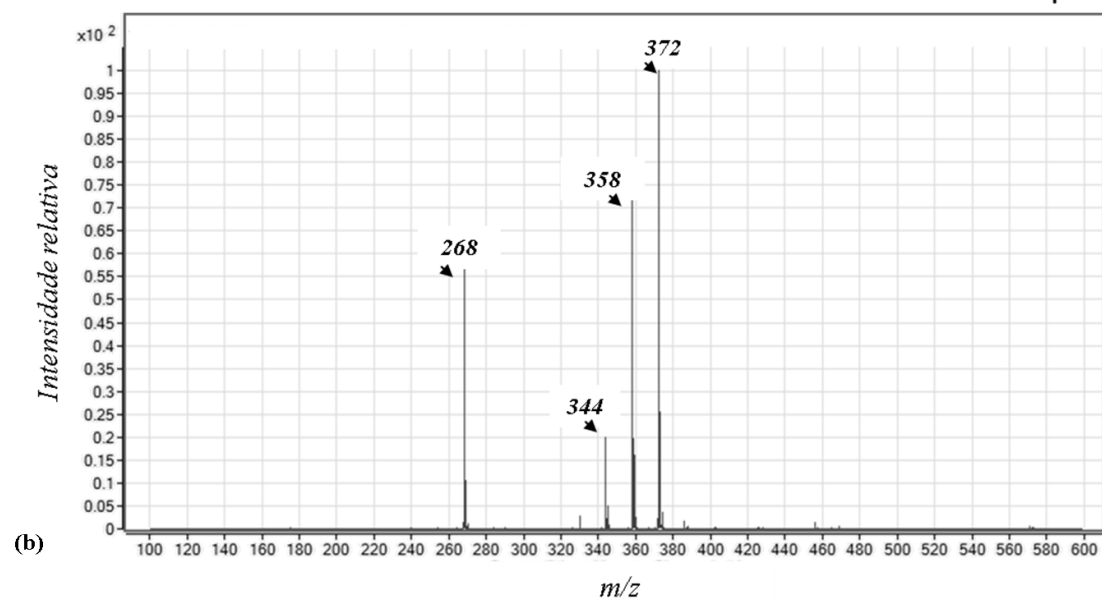


p11



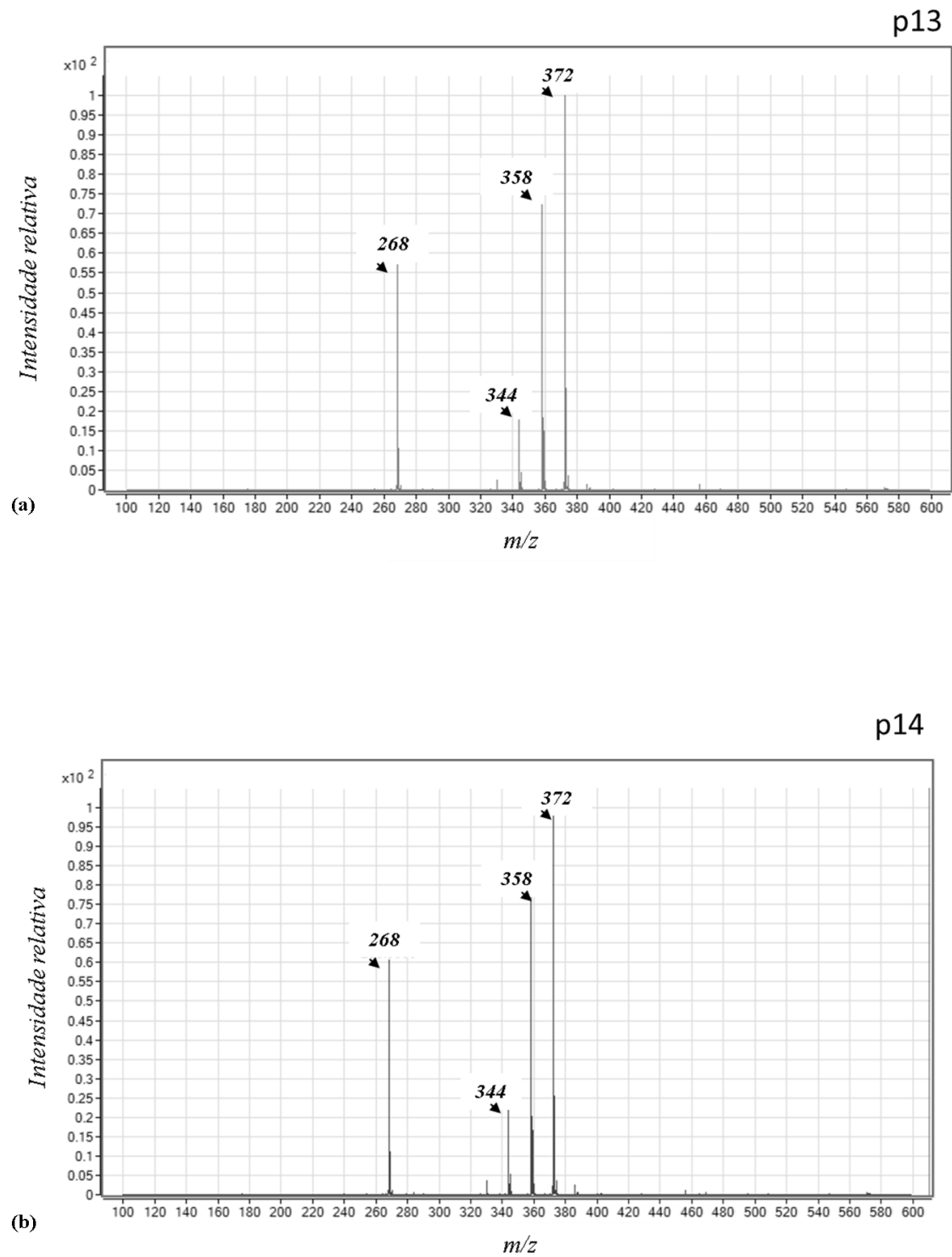
(a)

p12



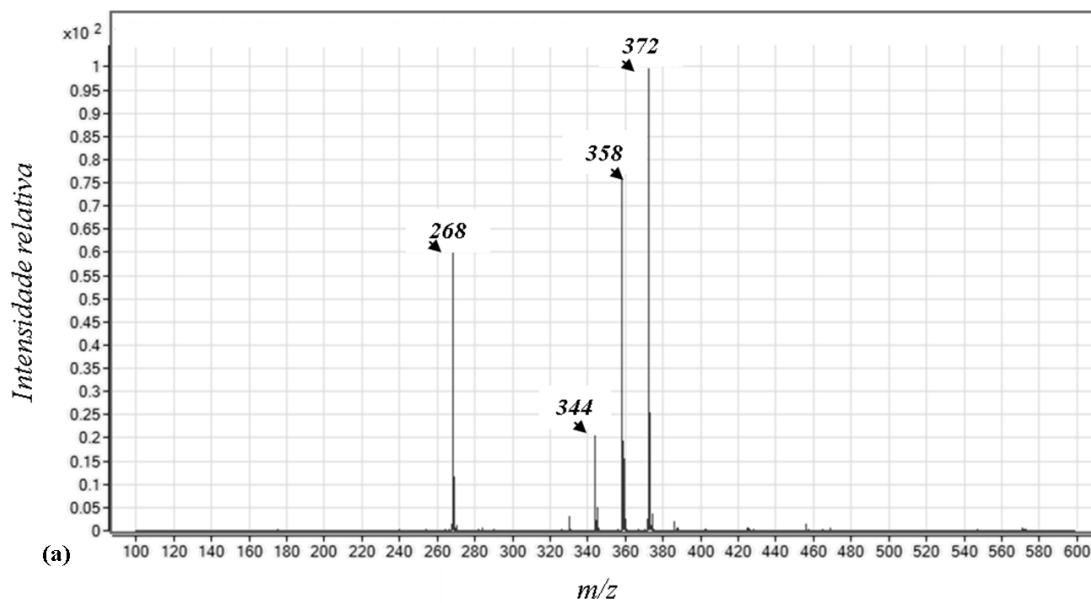
(b)

**Figura 27** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 11. (b) Ponto 12.

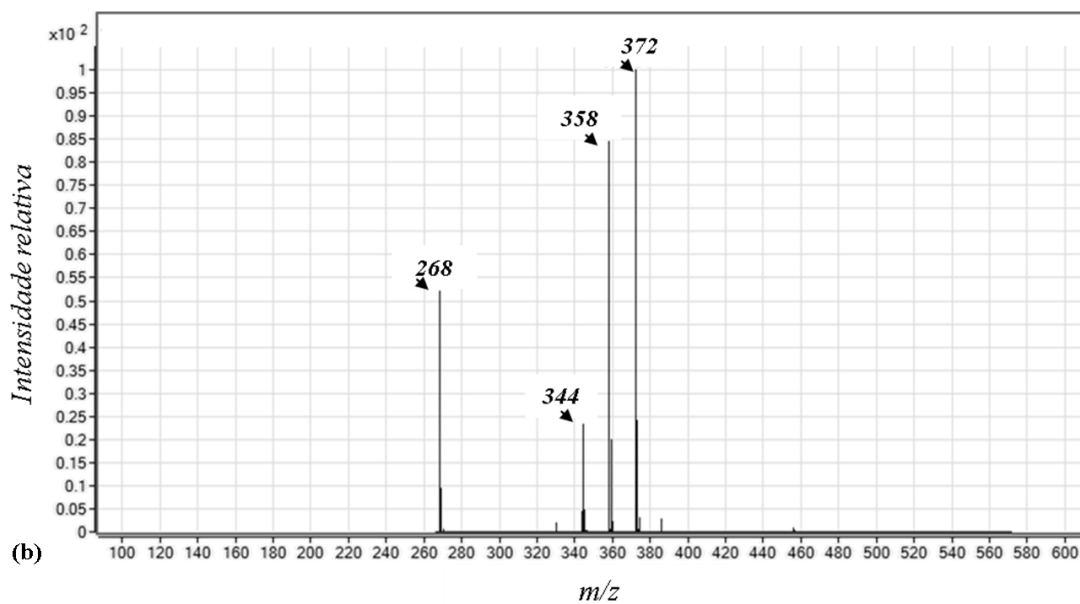


**Figura 28** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 13. (b) Ponto 14.

p15

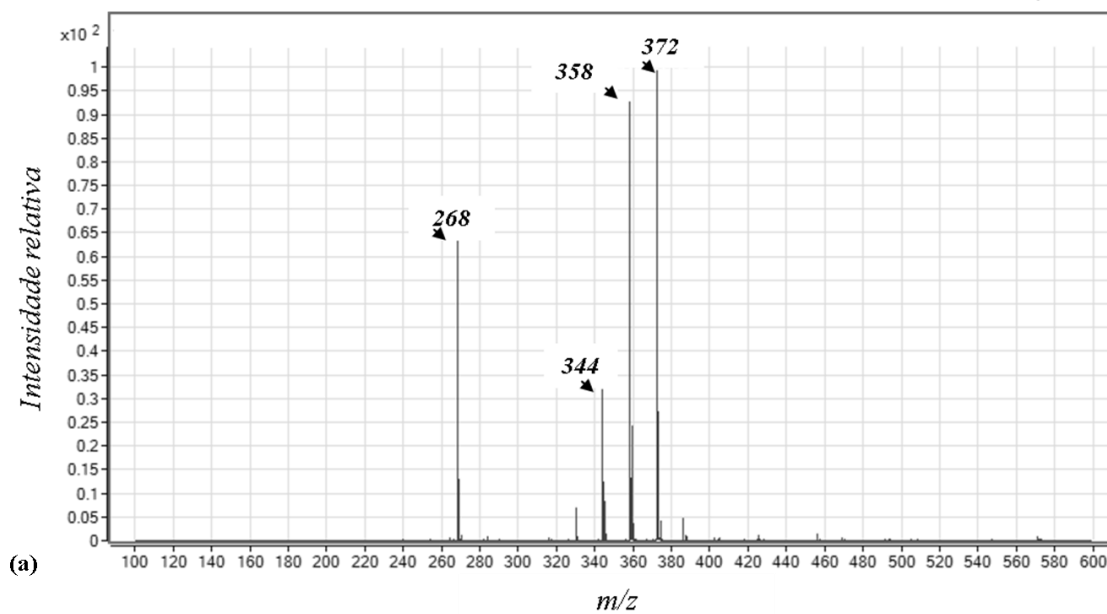


p16

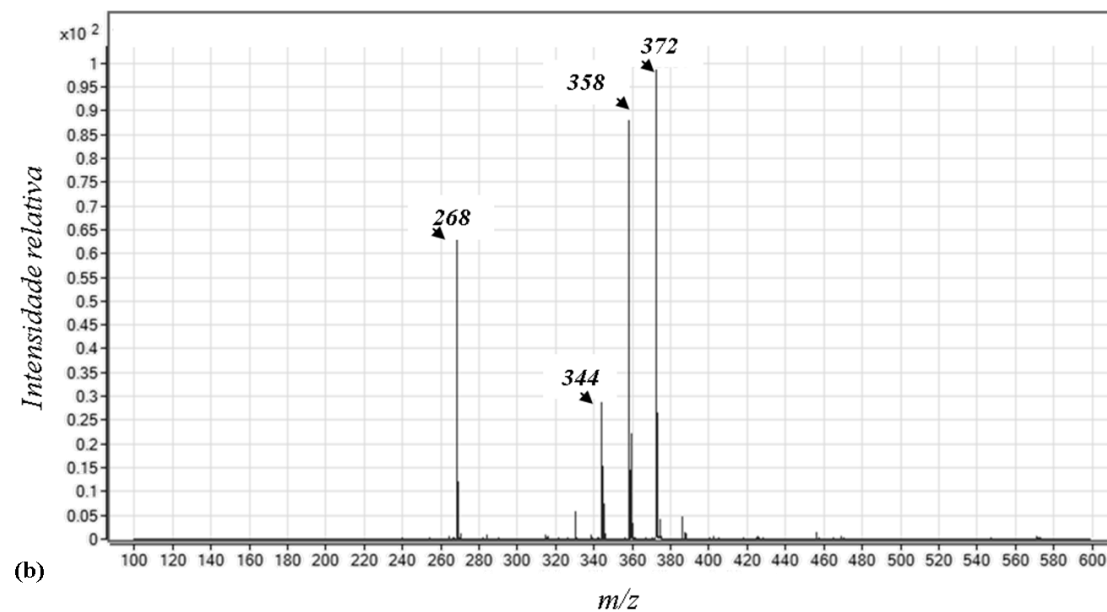


**Figura 29** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 15. (b) Ponto 16.

p17

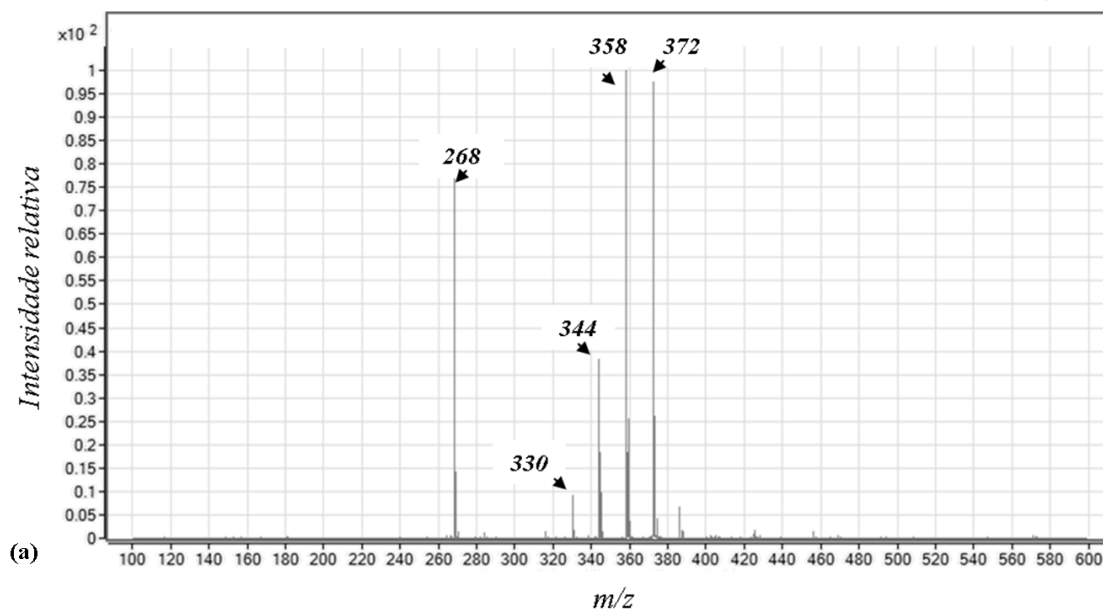


p18

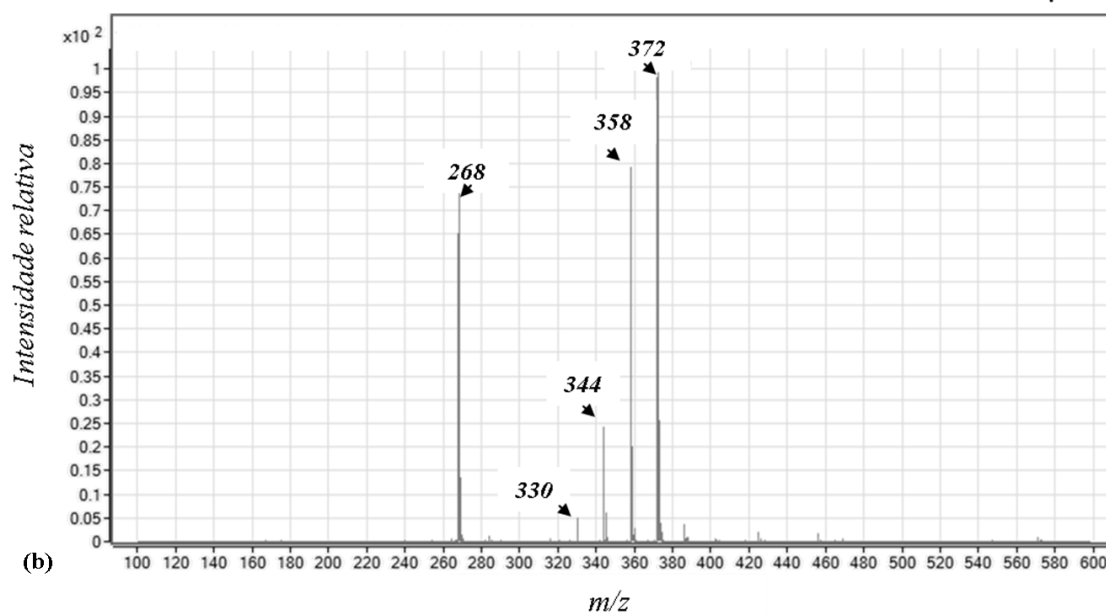


**Figura 30** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 17. (b) Ponto 18.

p19

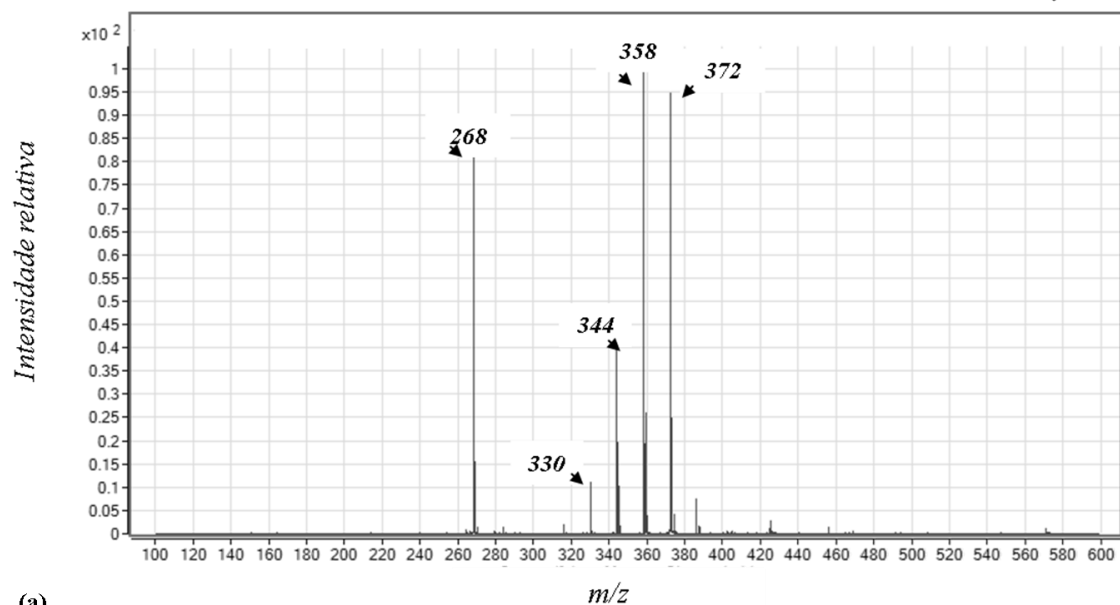


p20



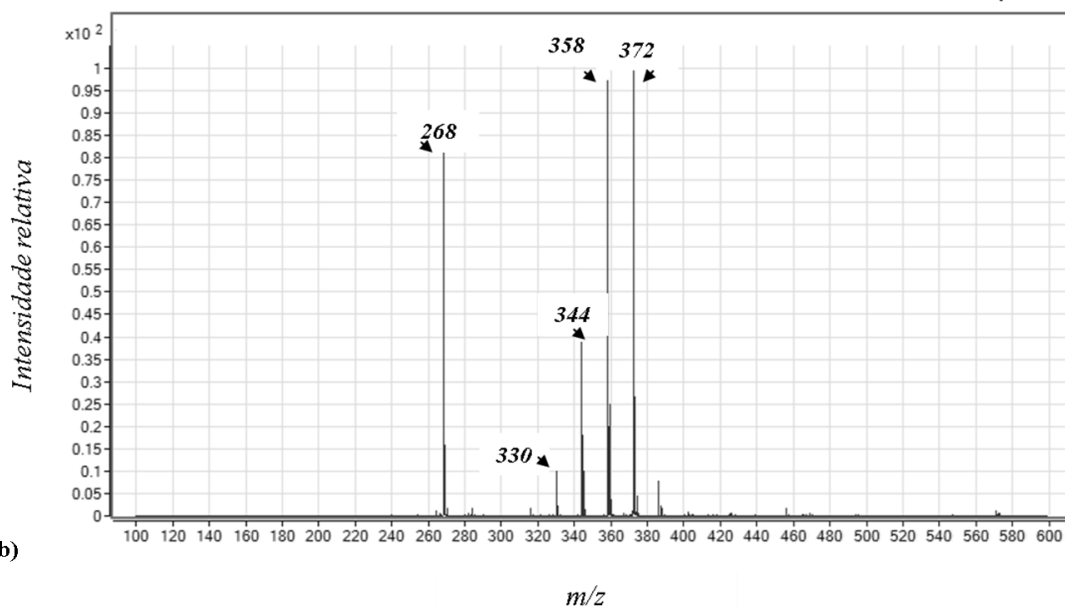
**Figura 31** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 19. (b) Ponto 20.

p21



(a)

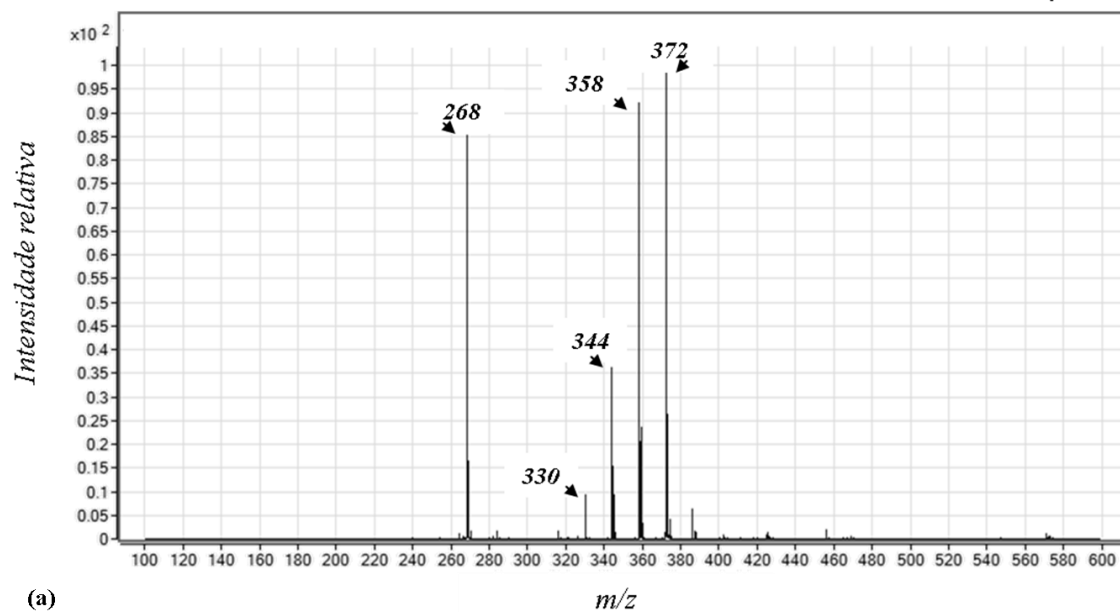
p22



(b)

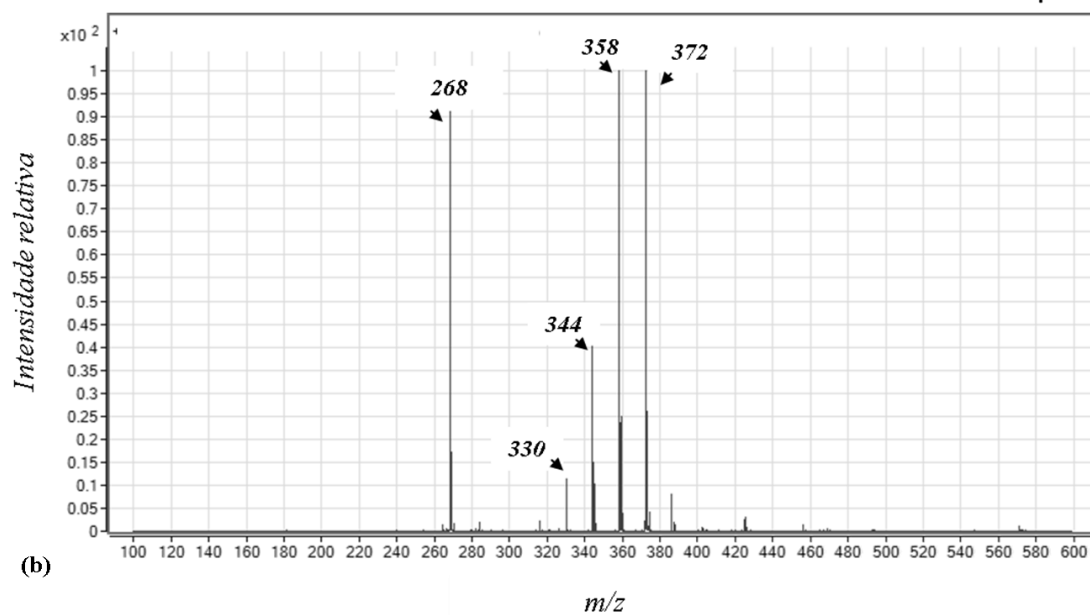
**Figura 32** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 21. (b) Ponto 22.

p23



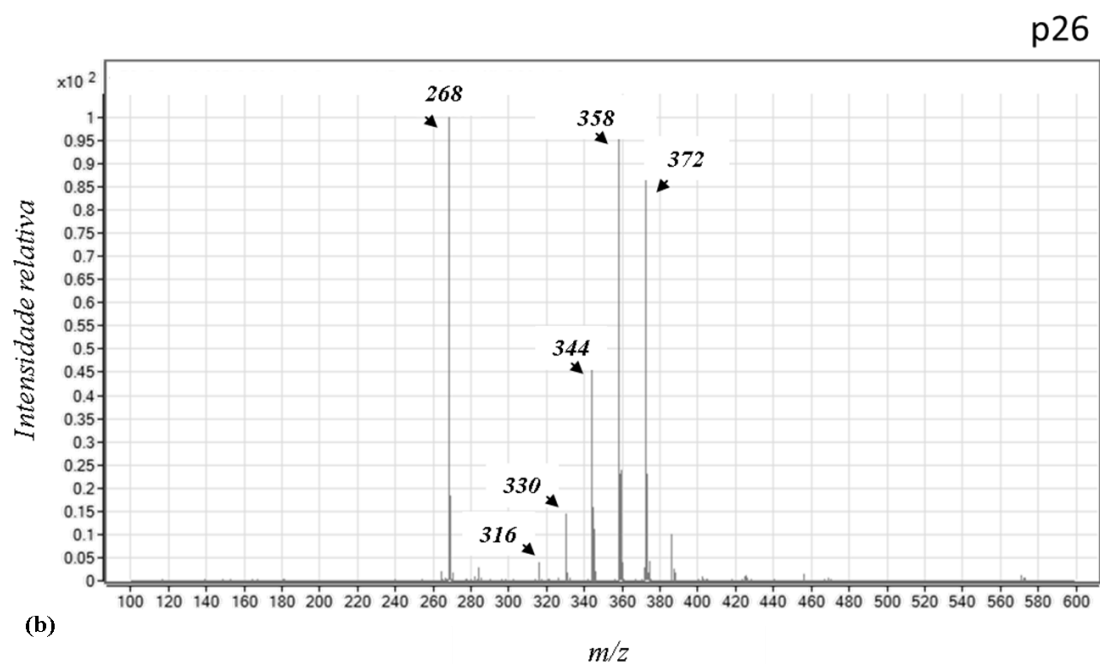
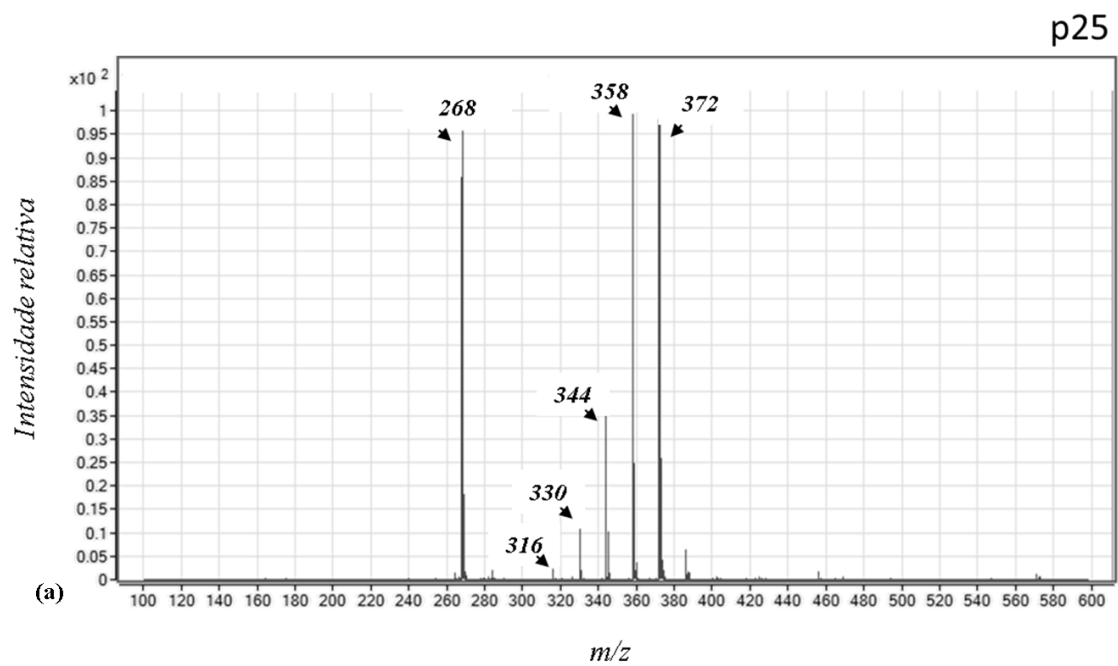
(a)

p24



(b)

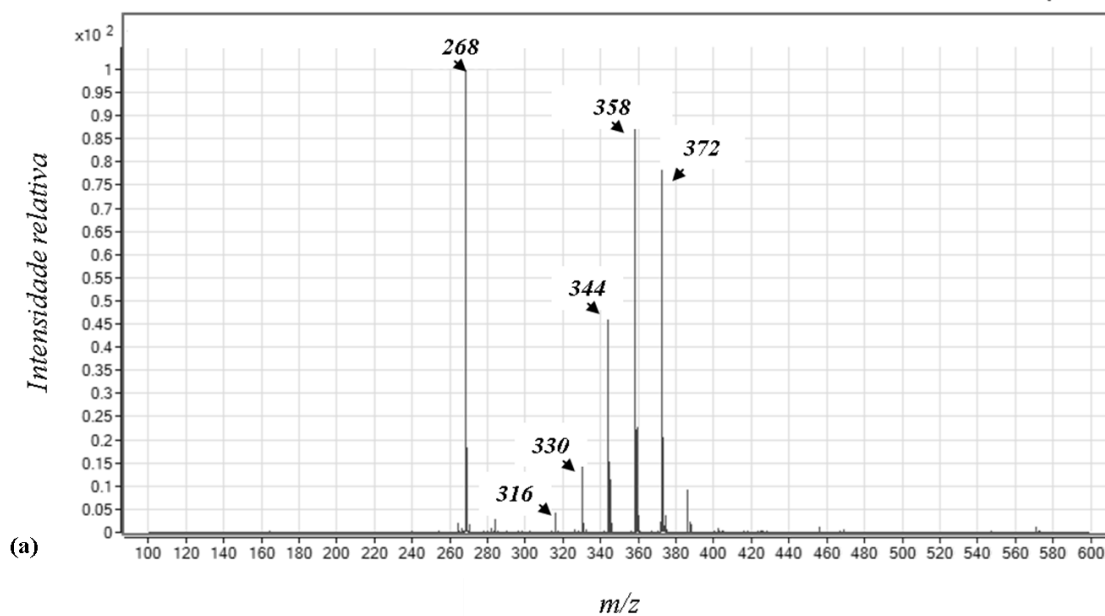
**Figura 33** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 23. (b) Ponto 24.



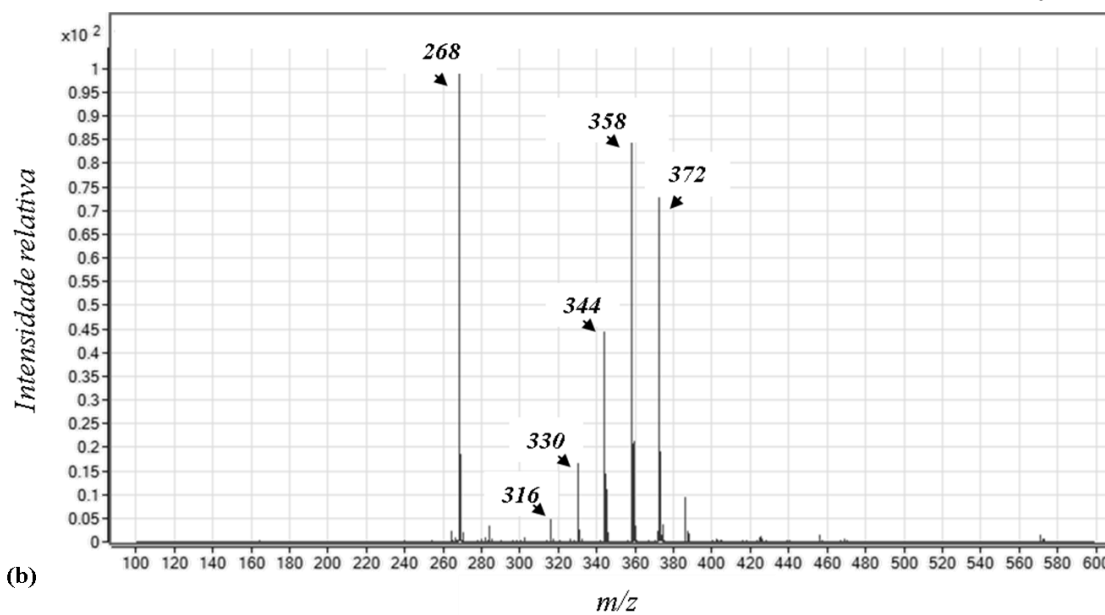
**Figura 34** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 25. (b) Ponto 26.



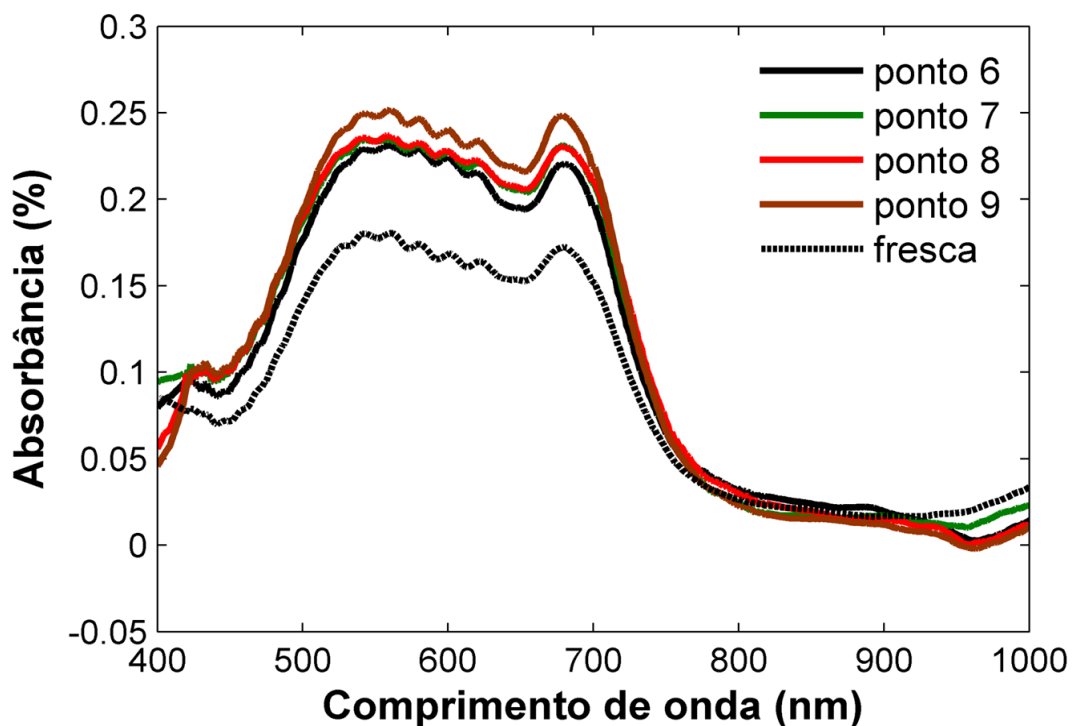
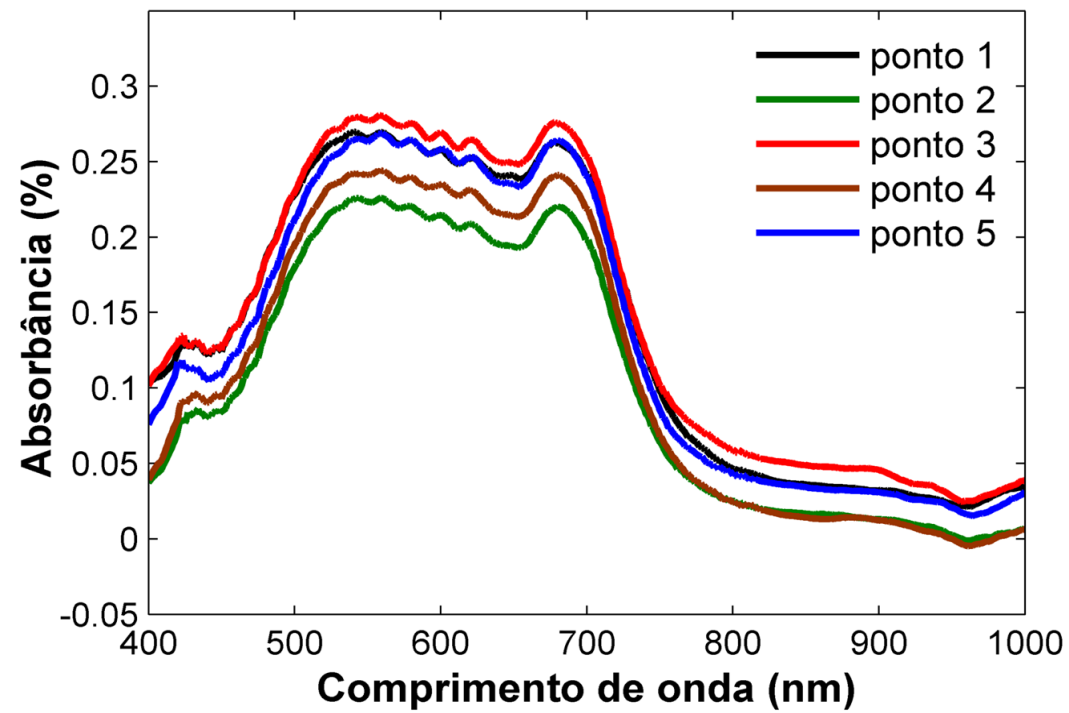
p27



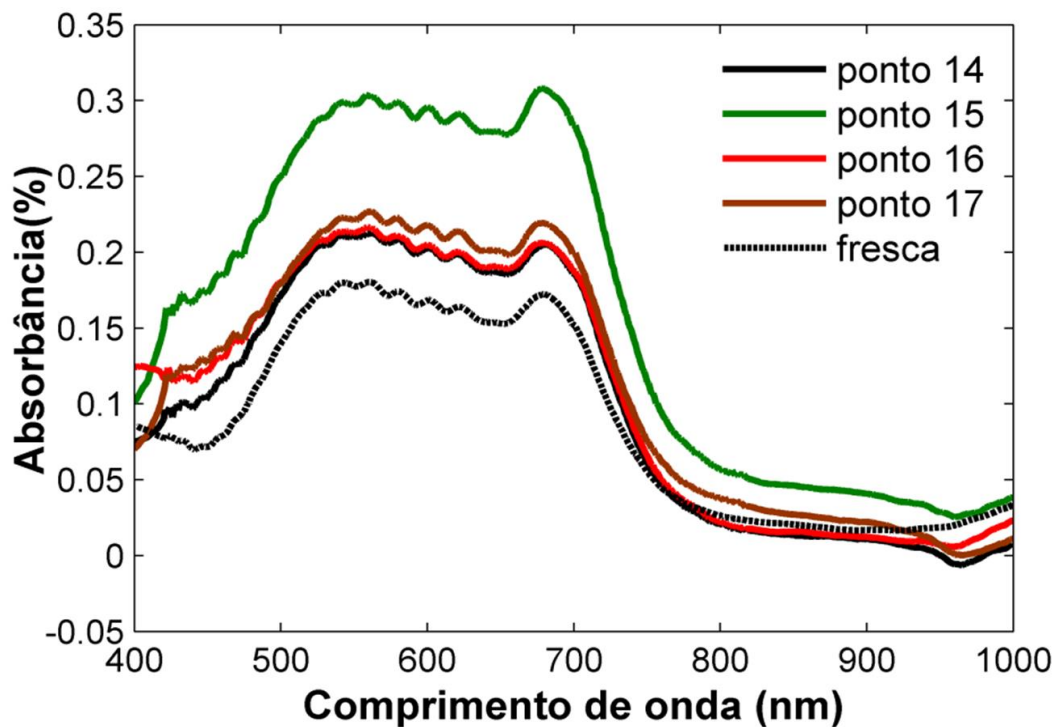
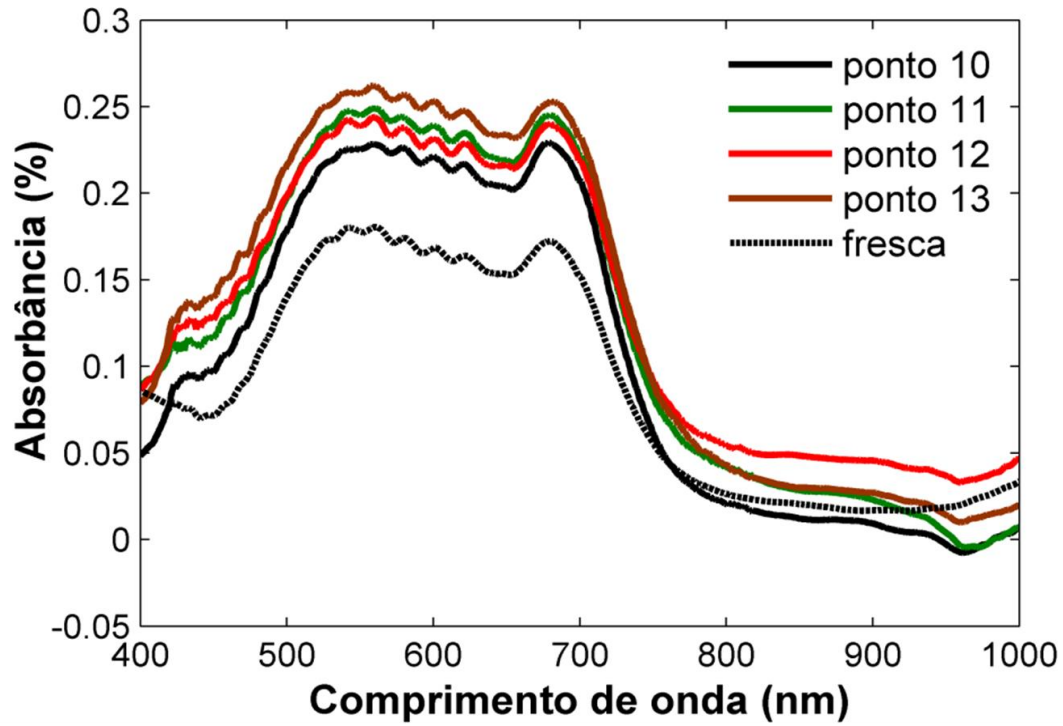
p28



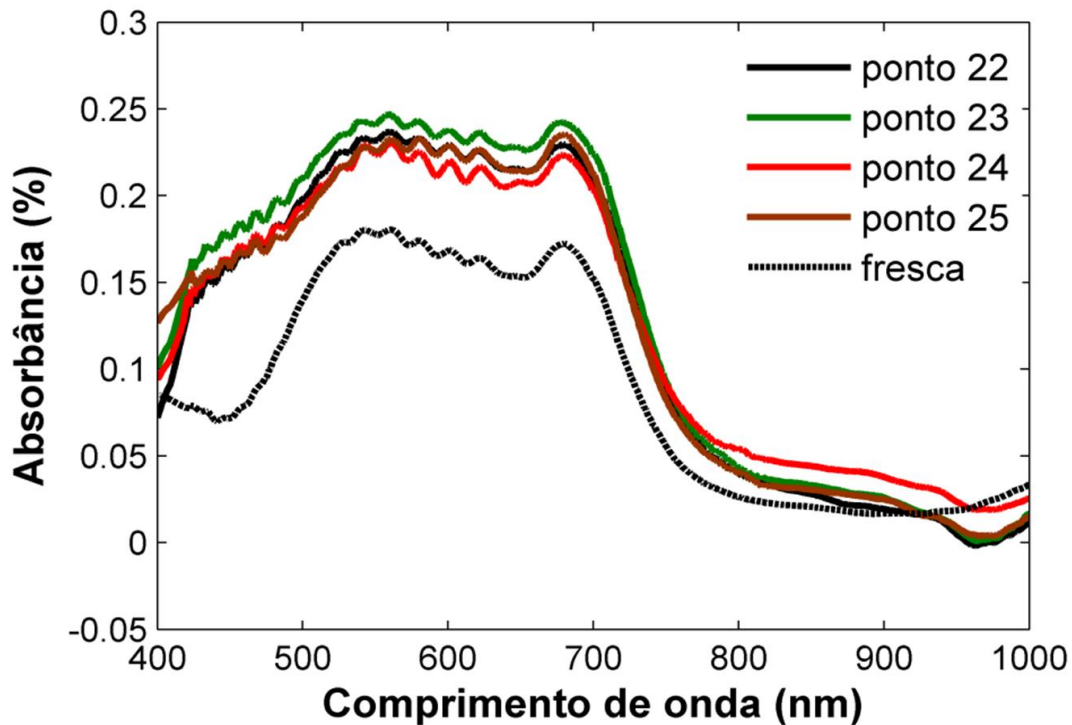
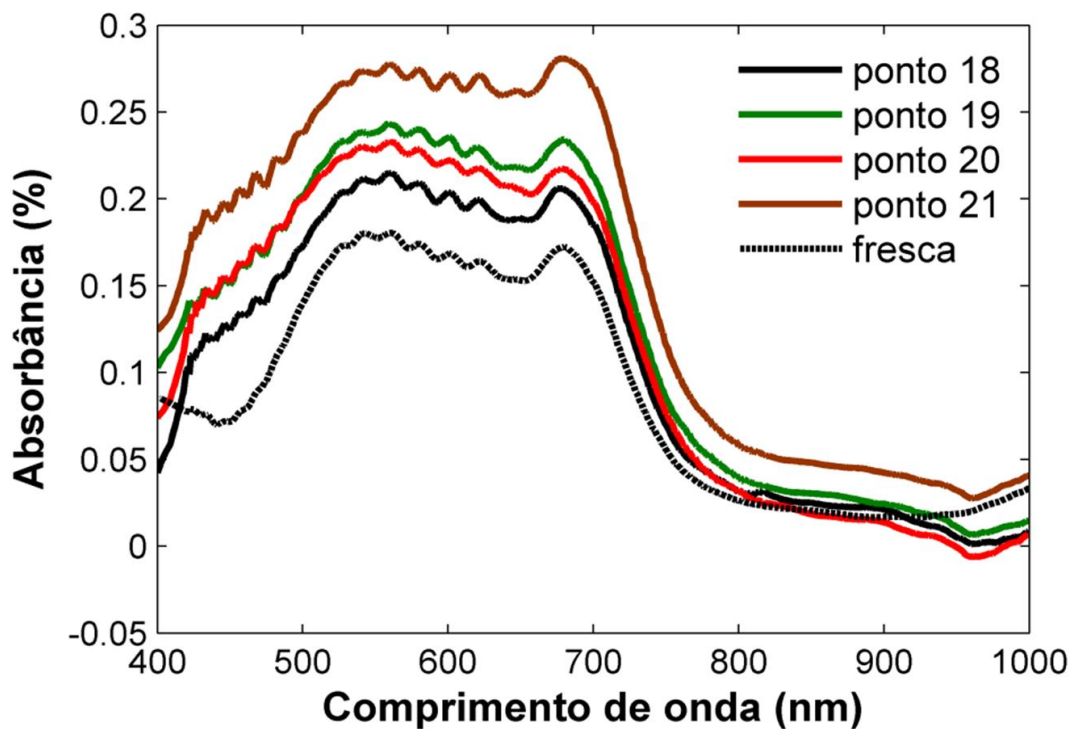
**Figura 35** Espectros de massas, no modo positivo, para a análise de tinta de caneta esferográfica fresca e submetida a envelhecimento acelerado em diferentes intervalos de tempo de exposição à luz. (a) Ponto 27. (b) Ponto 28.



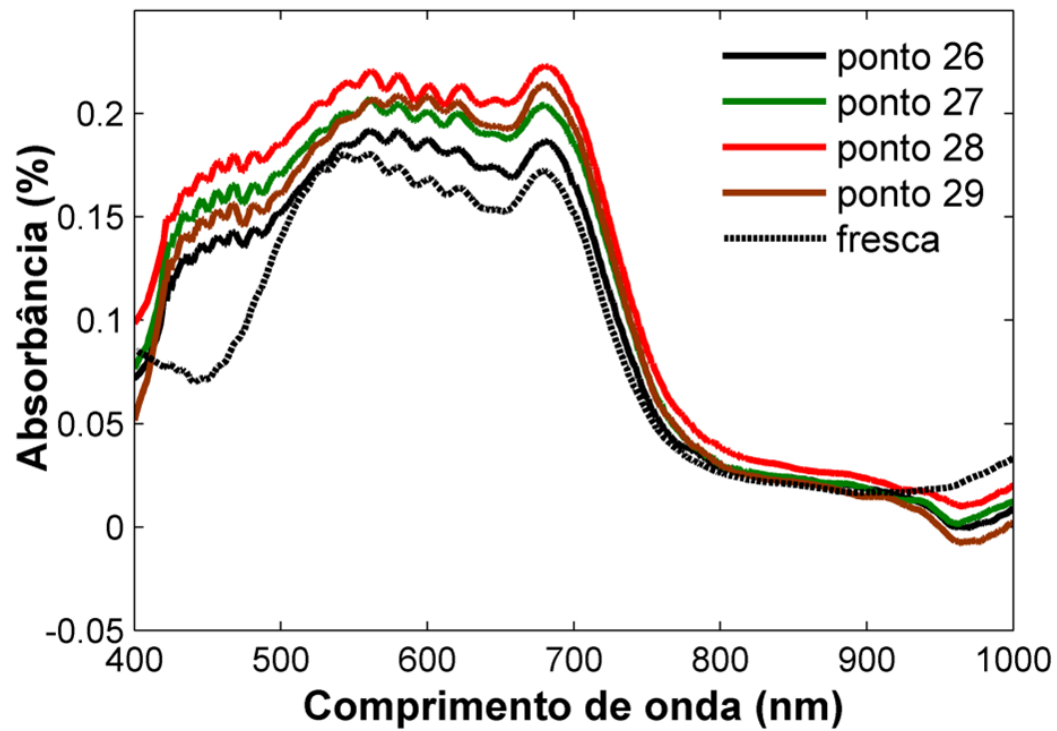
**Figura 36** Espectros médios de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz. (a) Pontos analisados com intervalos de 30 em 30 minutos. (b) Pontos analisados com intervalos de 1 em 1 hora.



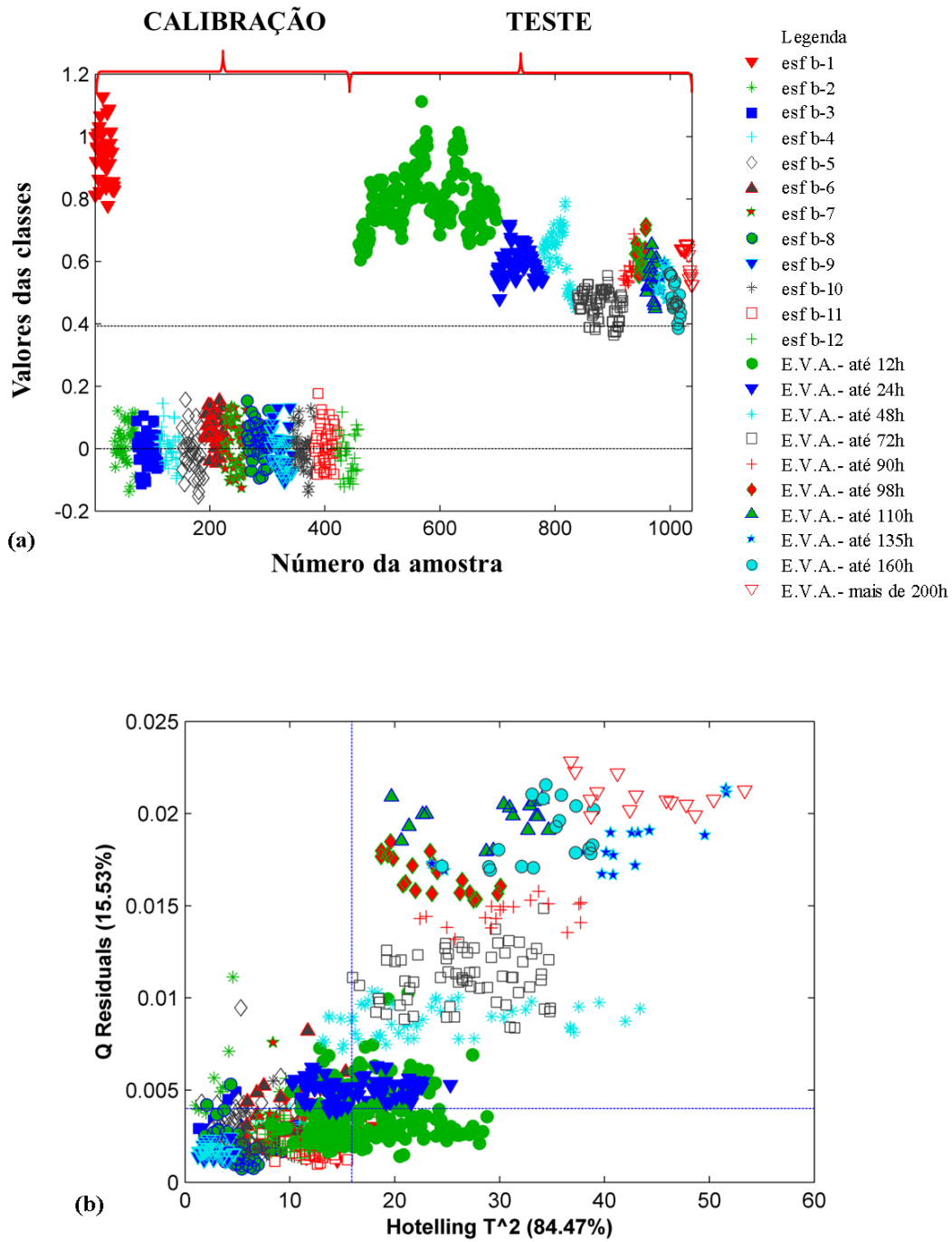
**Figura 37** Espectros médios de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz. (a) Pontos analisados com intervalos de 2 em 2 horas. (b) Pontos analisados com intervalos de 4 em 4 horas.



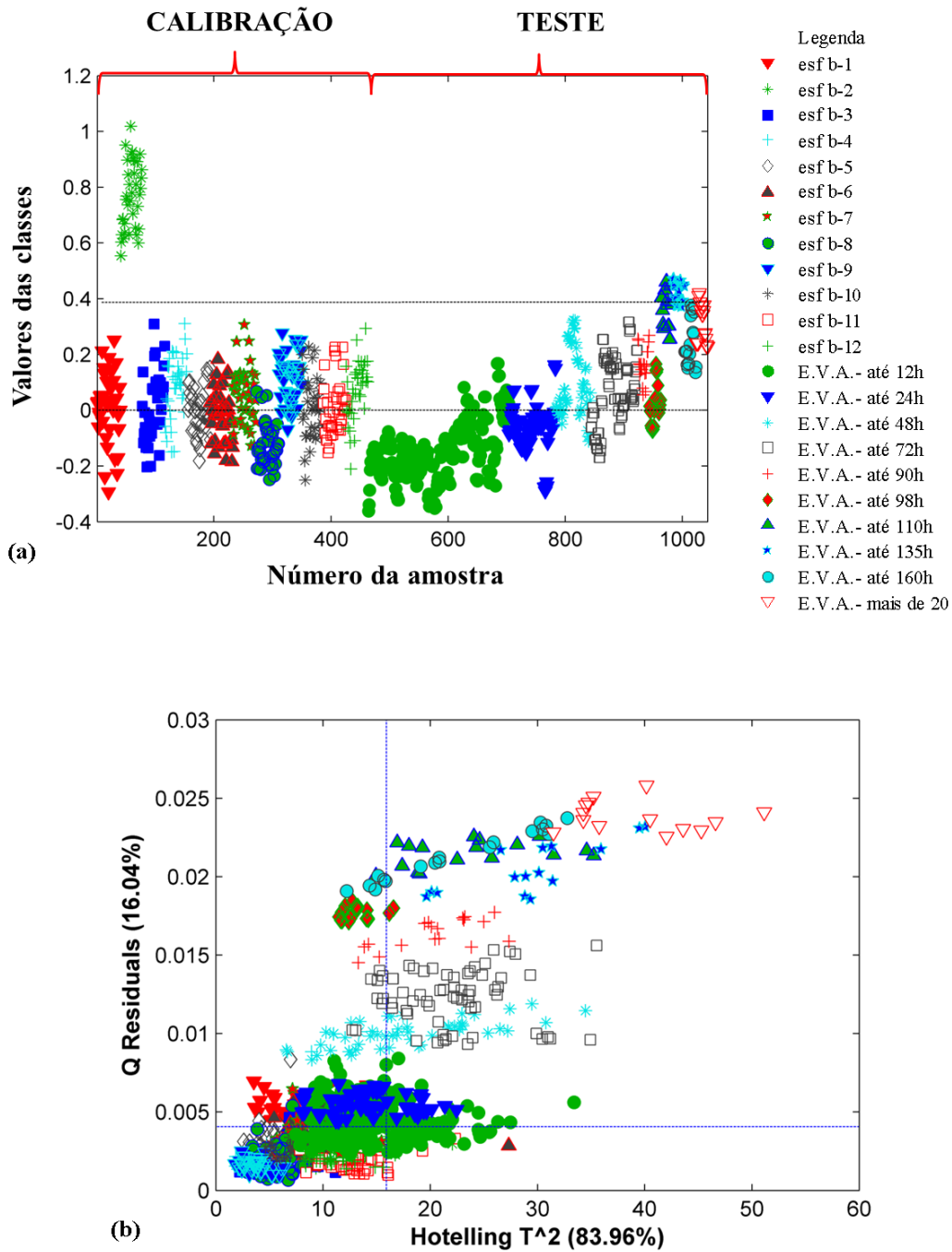
**Figura 38** Espectros médios de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz. (a) Pontos analisados com intervalos de 8 em 8 horas. (b) Pontos analisados com intervalos de 12 em 12 horas.



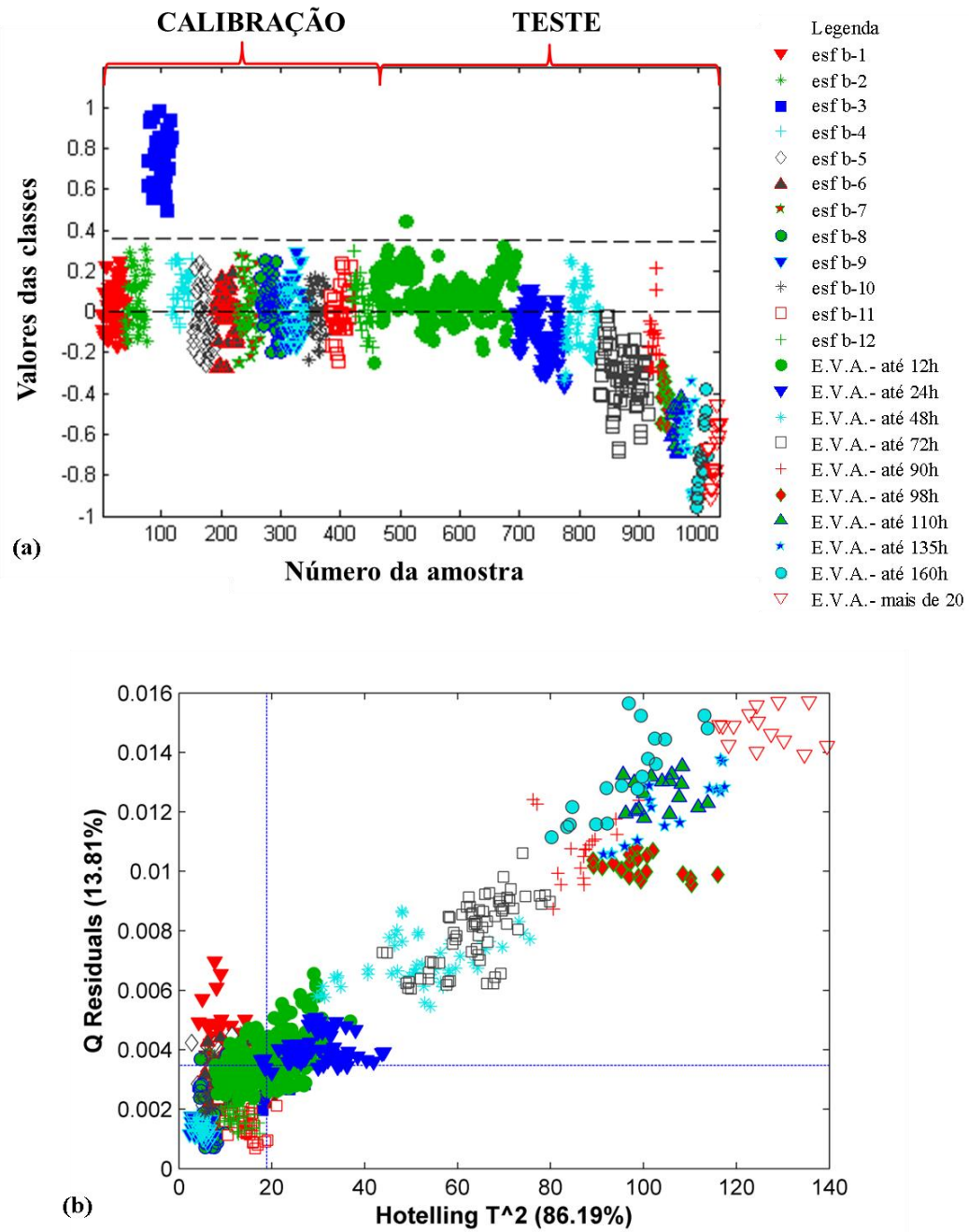
**Figura 39** Espectros médios de refletância convertidos  $\log(1/R)$ , sobrepostos, tinta fresca e amostras submetidas a diferentes tempos de exposição de luz. Pontos analisados com intervalos de 24 em 24 horas.



**Figura 40** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-1. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

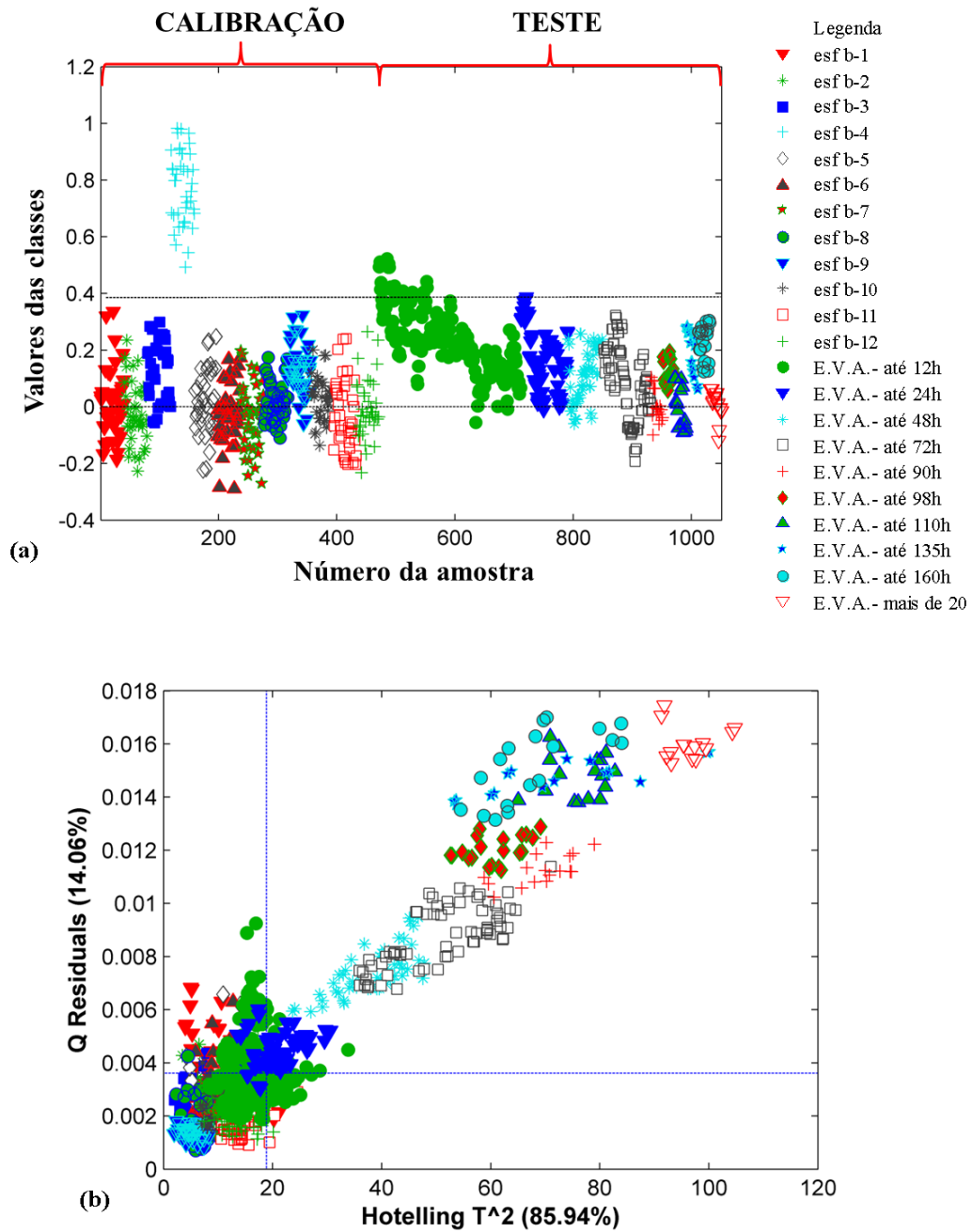


**Figura 41** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-2. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

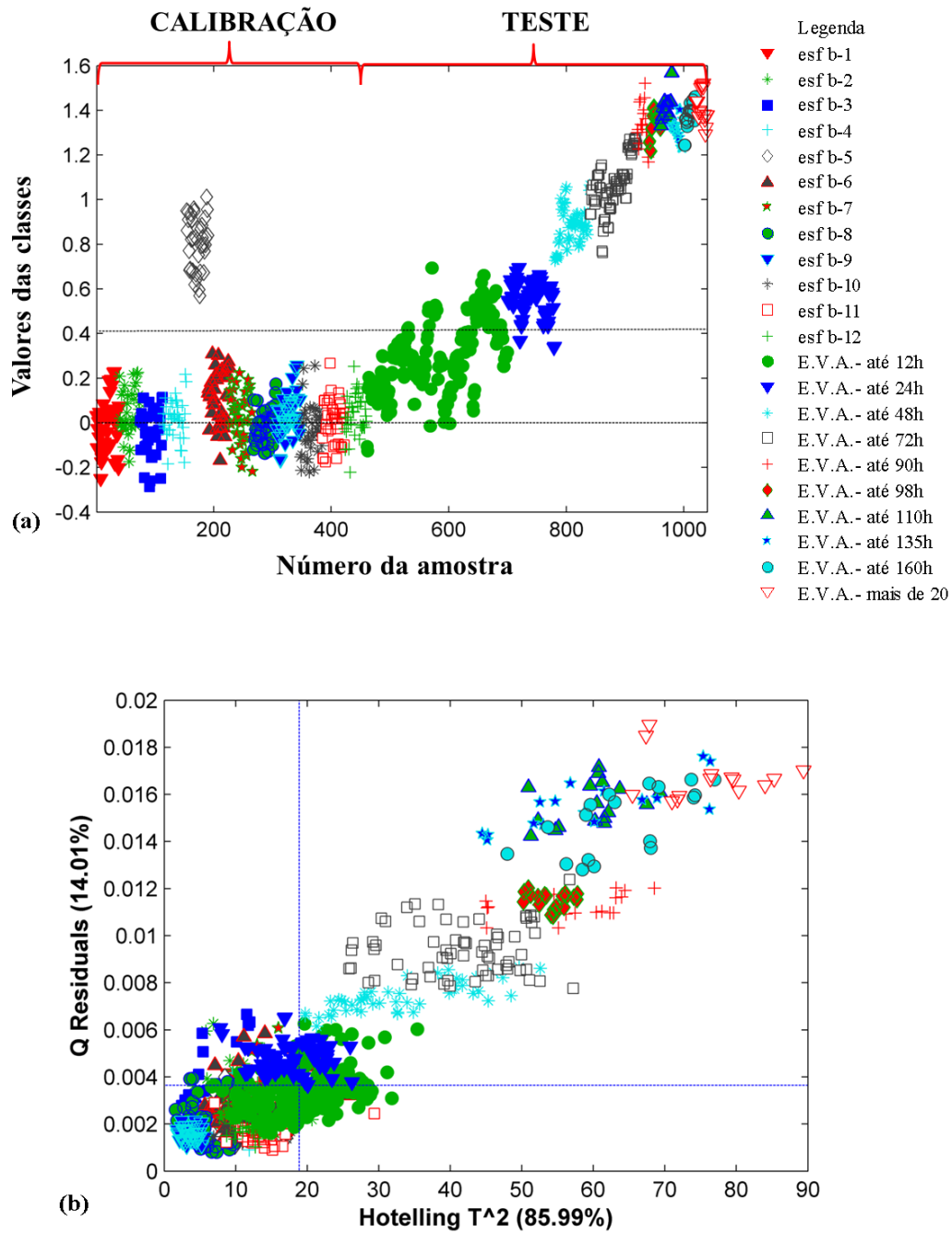


**Figura 42** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-3. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

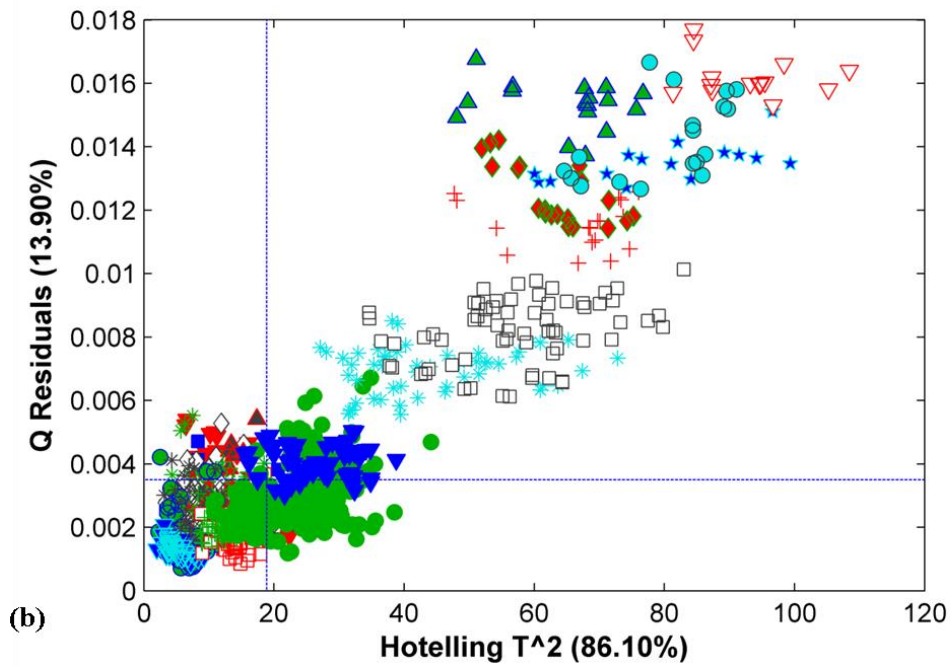
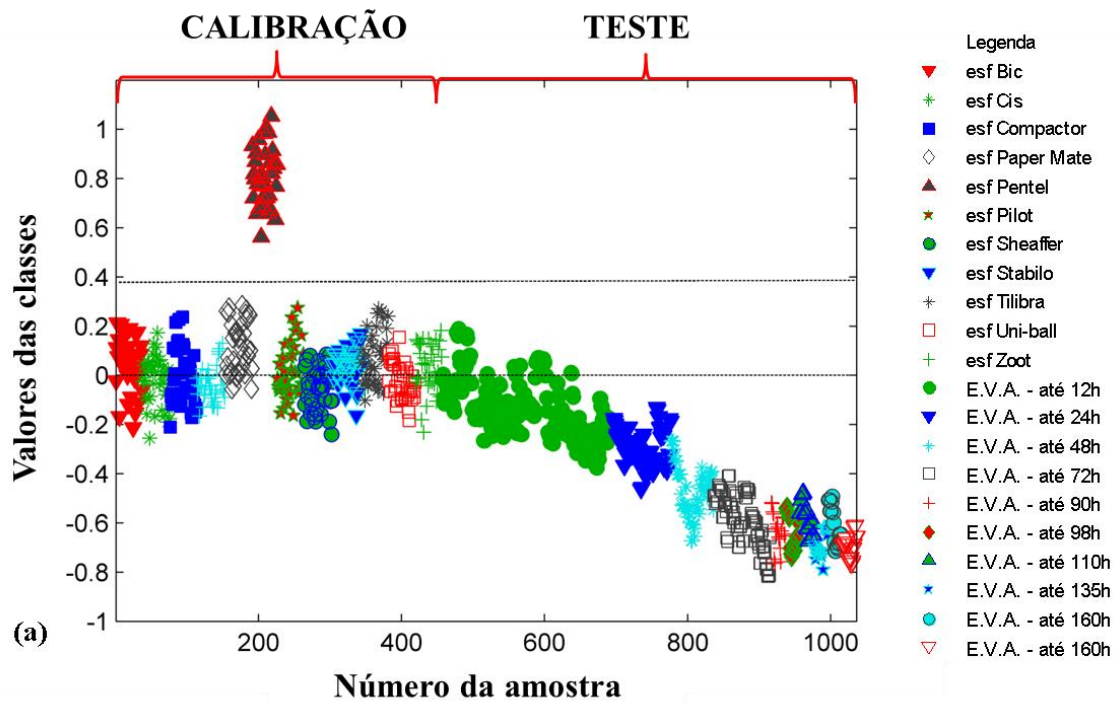




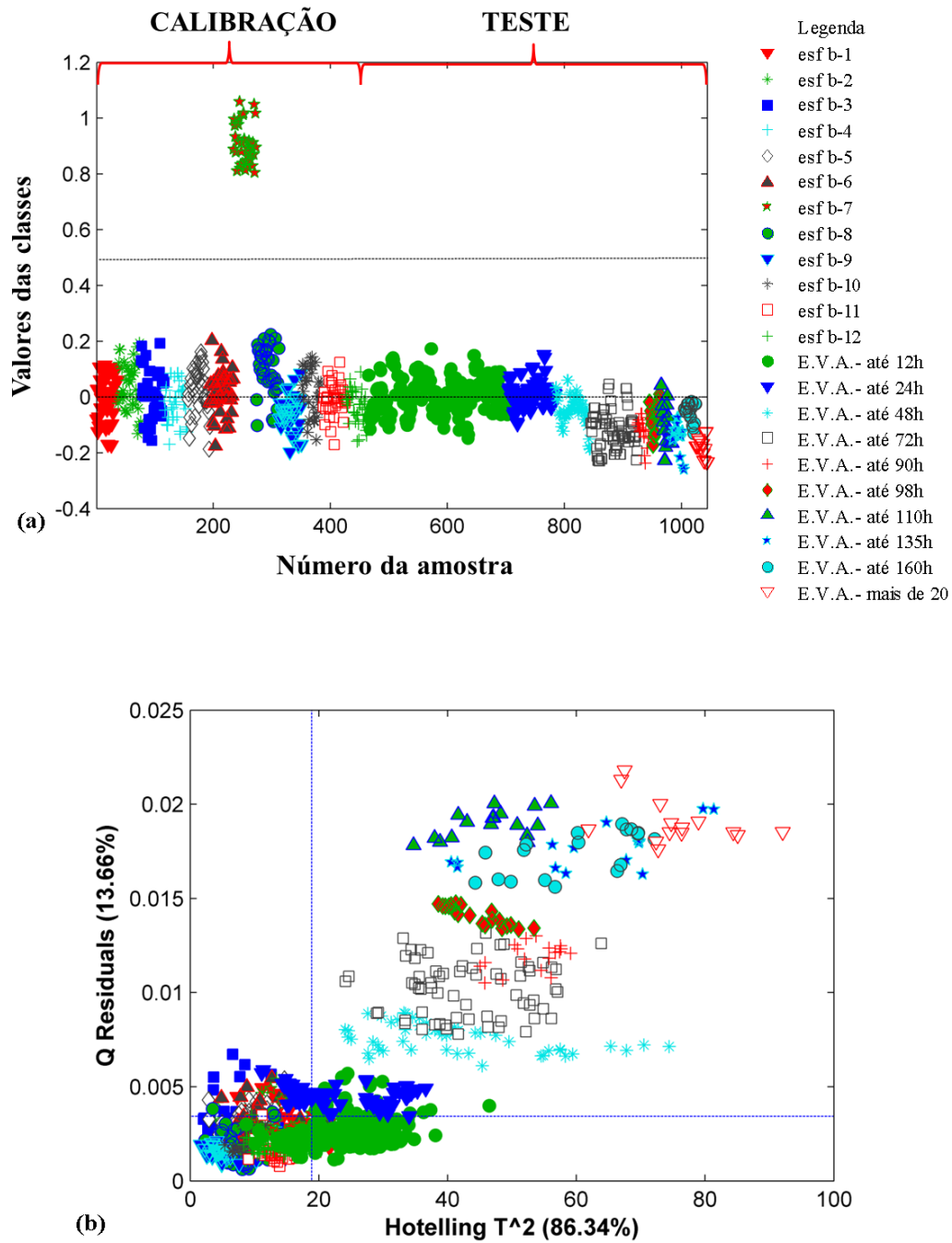
**Figura 43** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-4. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



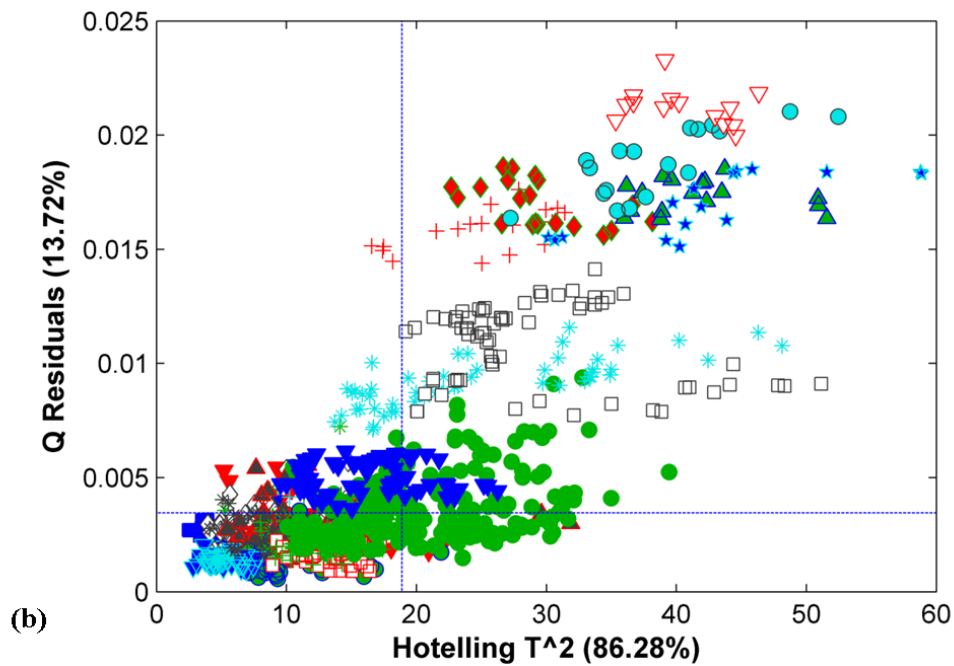
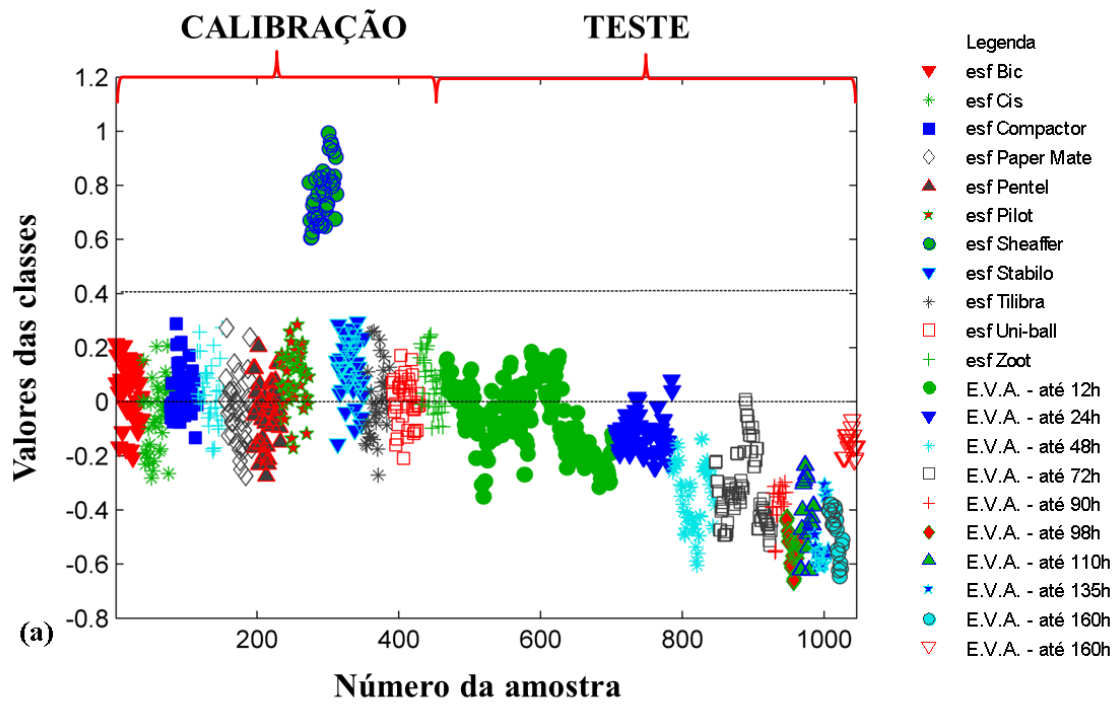
**Figura 44** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-5. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



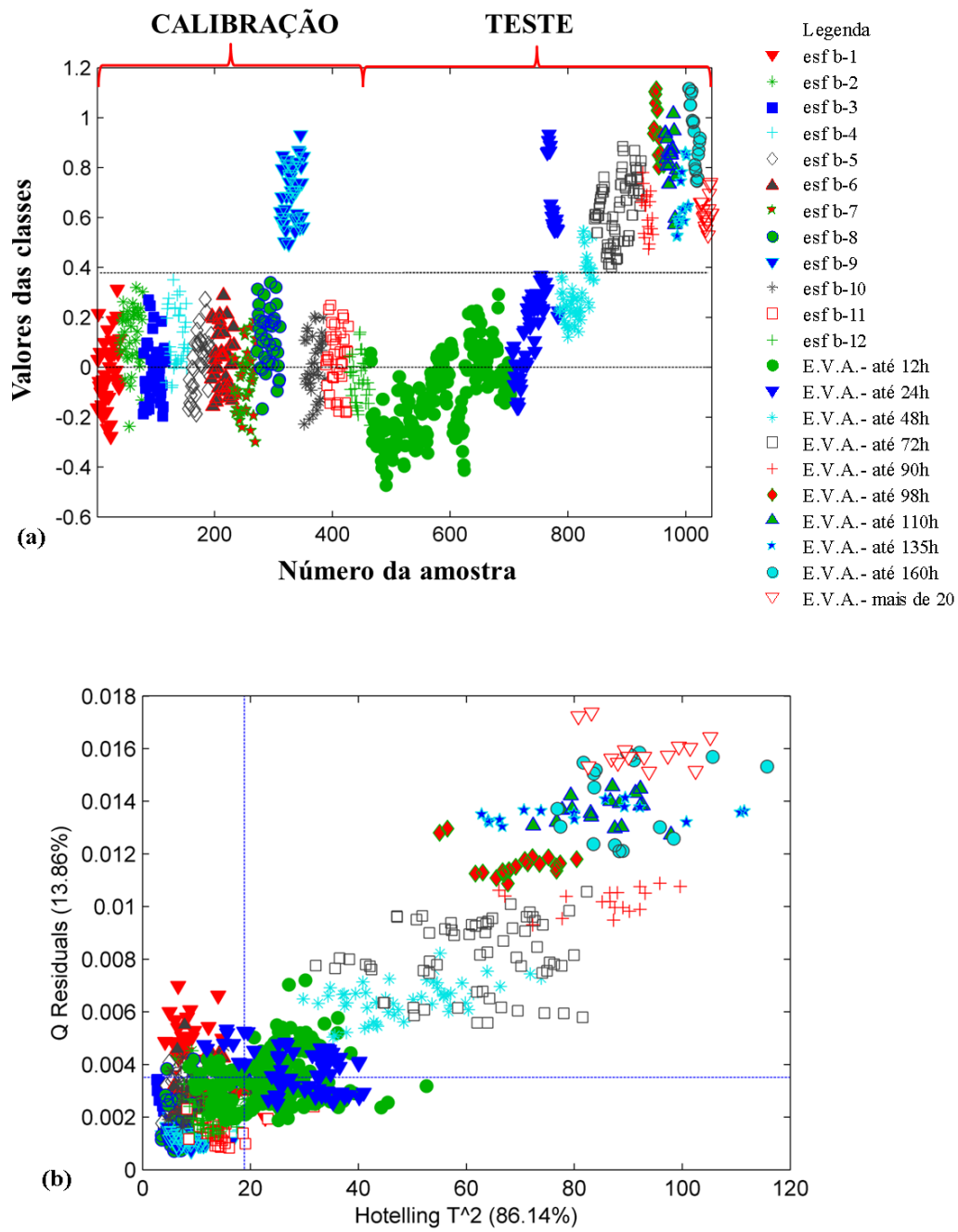
**Figura 45** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-6. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



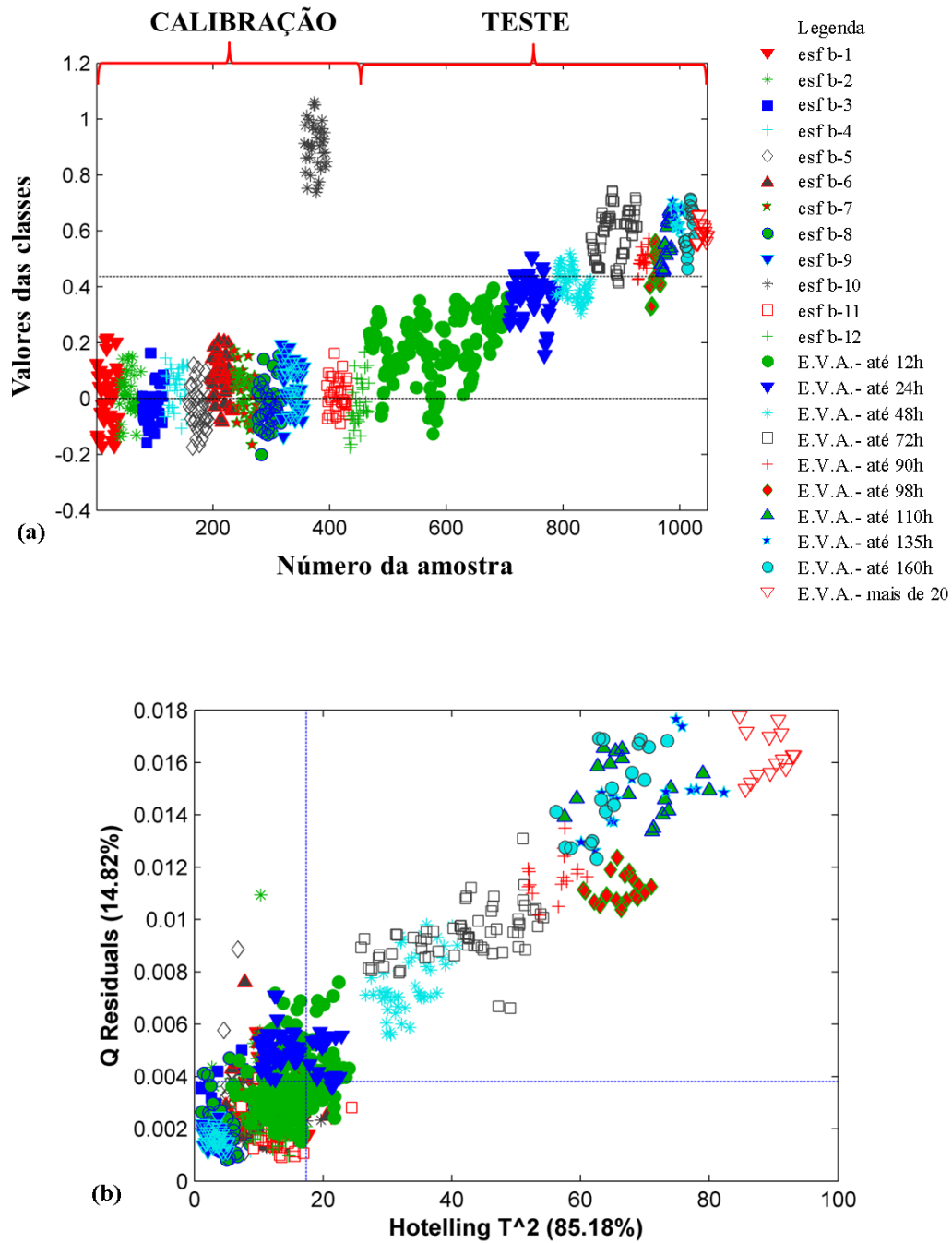
**Figura 46** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-7. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



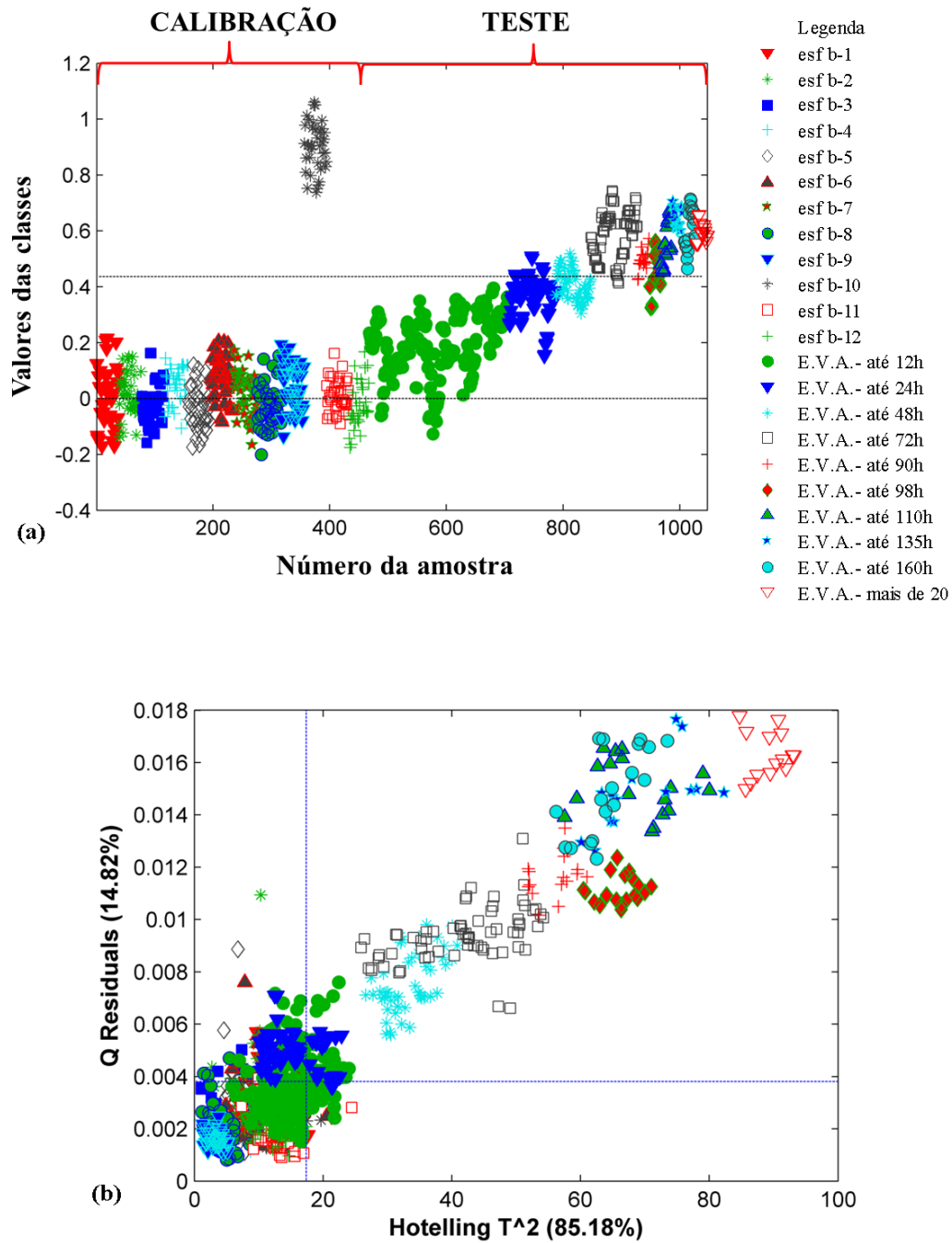
**Figura 47** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-7. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



**Figura 48** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-8. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

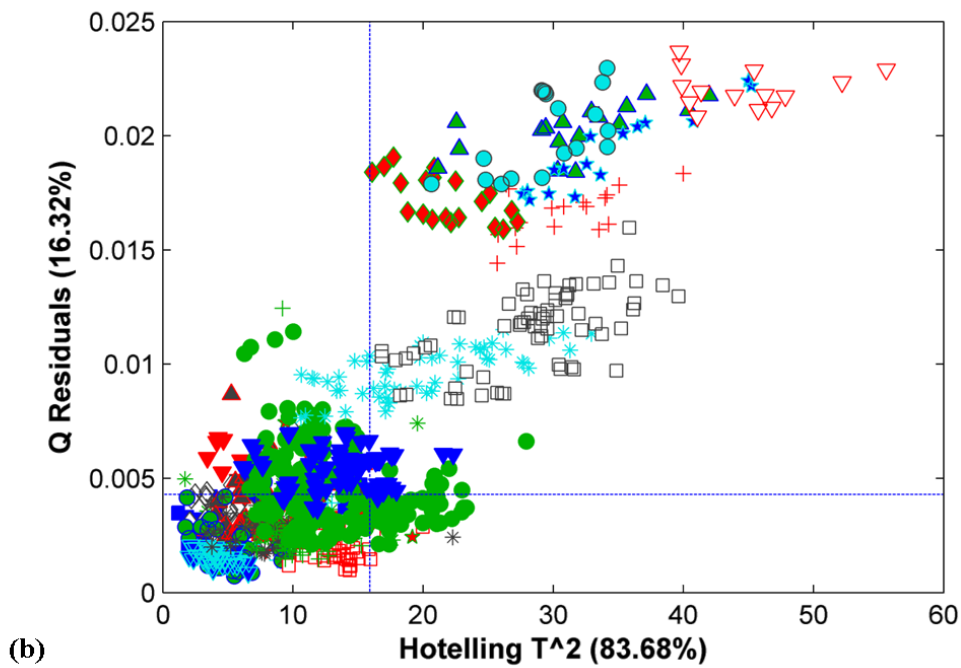
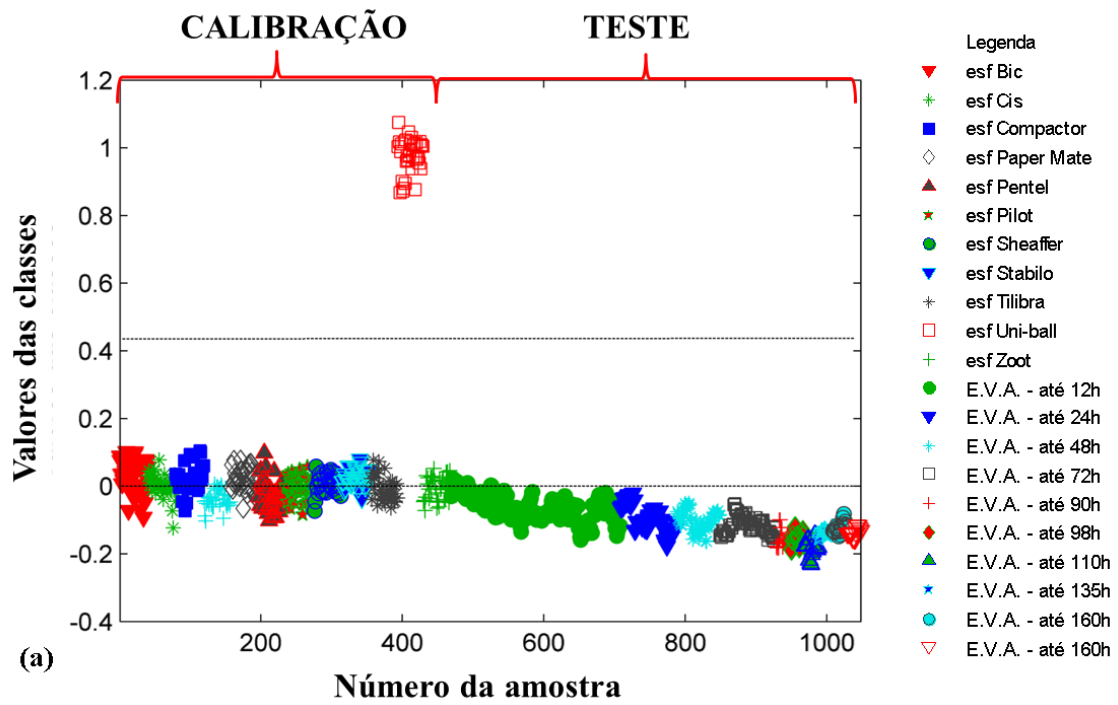


**Figura 49** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-9. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

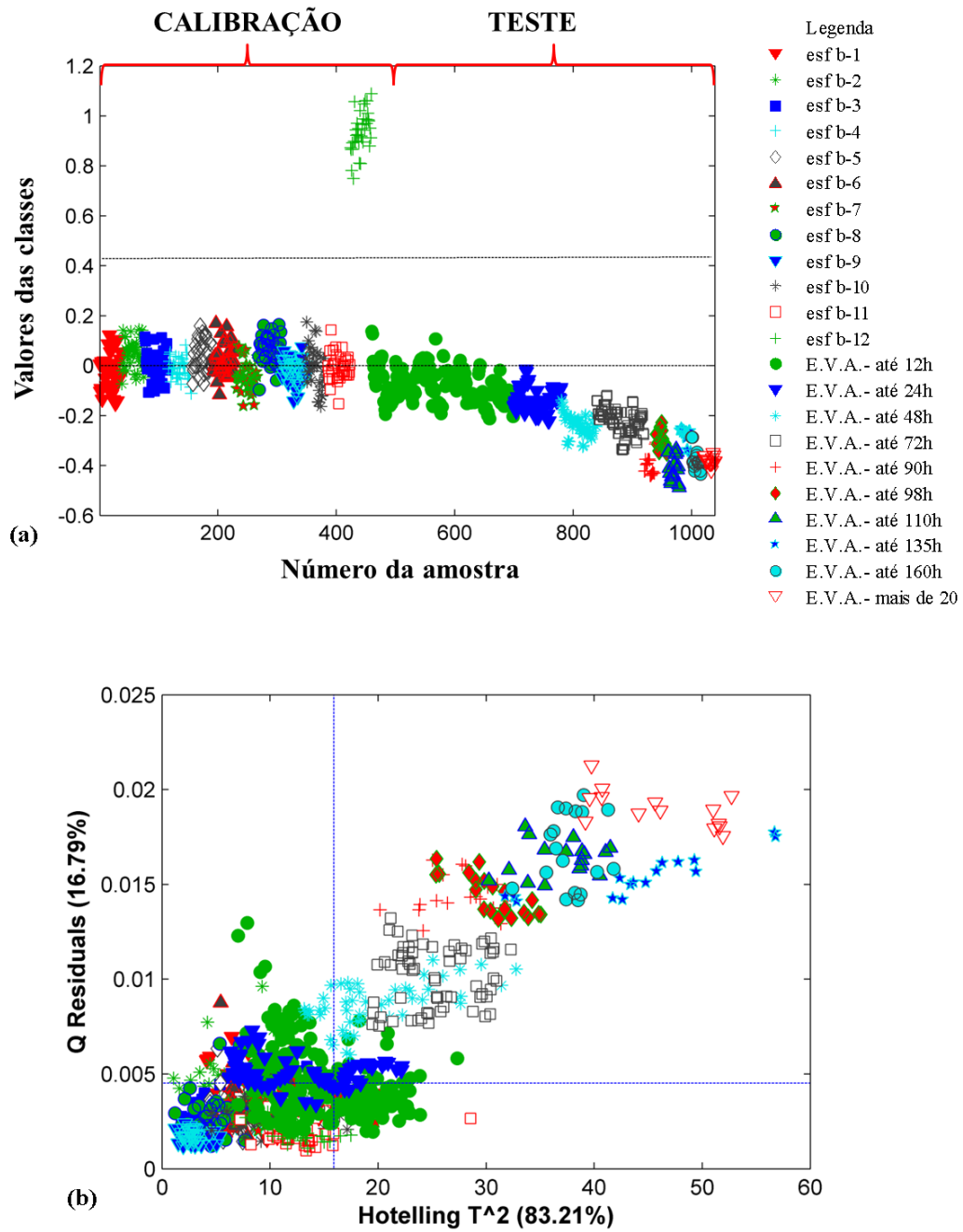


**Figura 50** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-10. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).



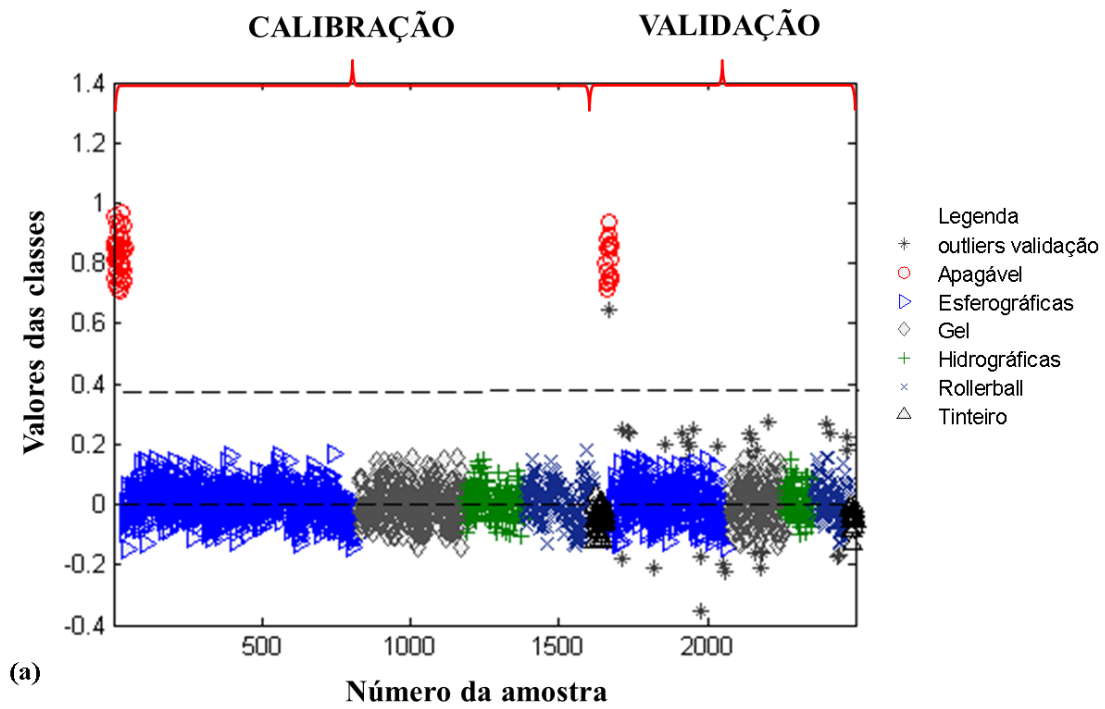


**Figura 51** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-11. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

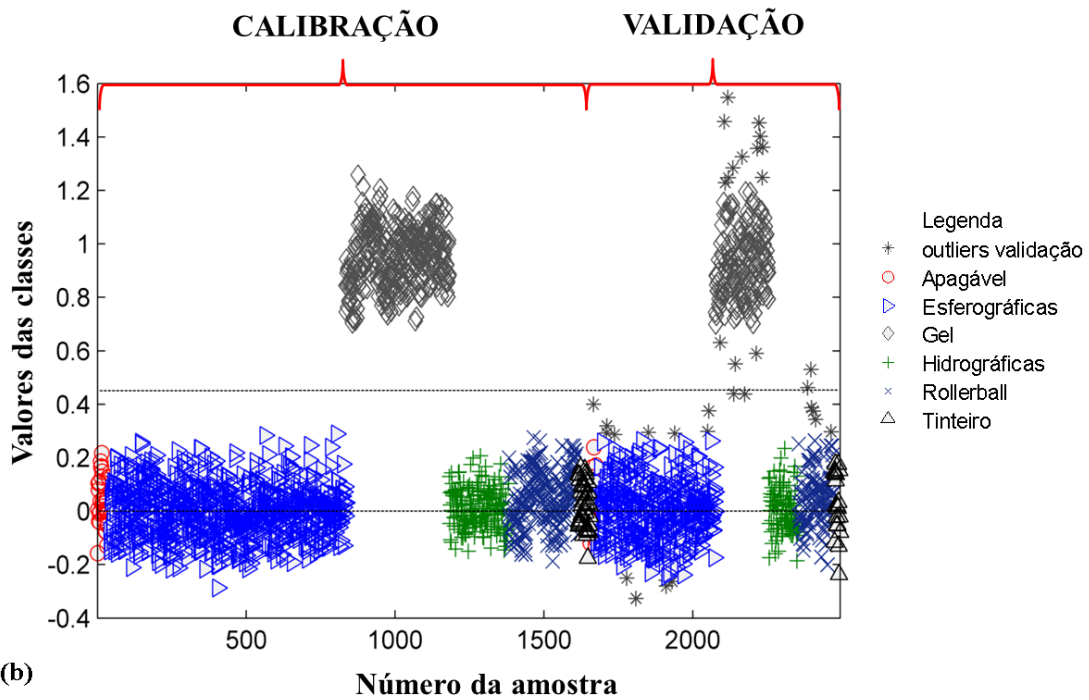


**Figura 52** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para o teste de envelhecimento artificial, para a discriminação das tintas por marcas. (a) Gráfico PLS-DA para a caneta esferográfica b-12. (b) Gráfico de resíduos (Q) vs Hotelling ( $T^2$ ).

**Apêndice 1.2 - Resultados obtidos para os testes utilizando canetas pretas e PLS-DA**

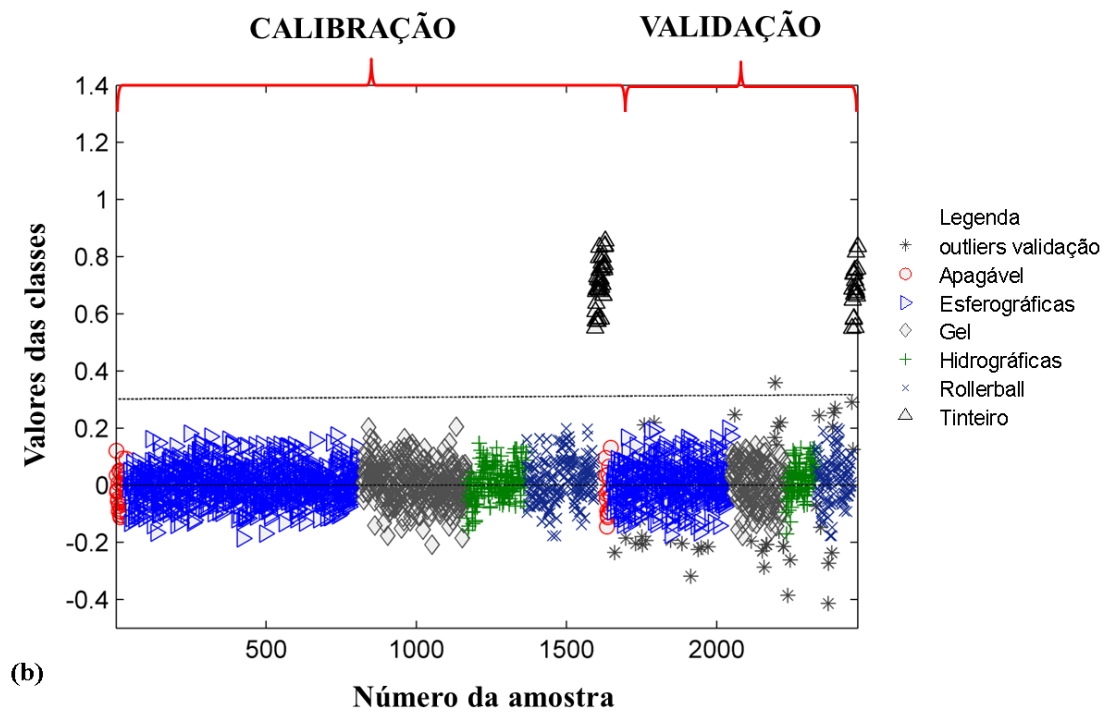
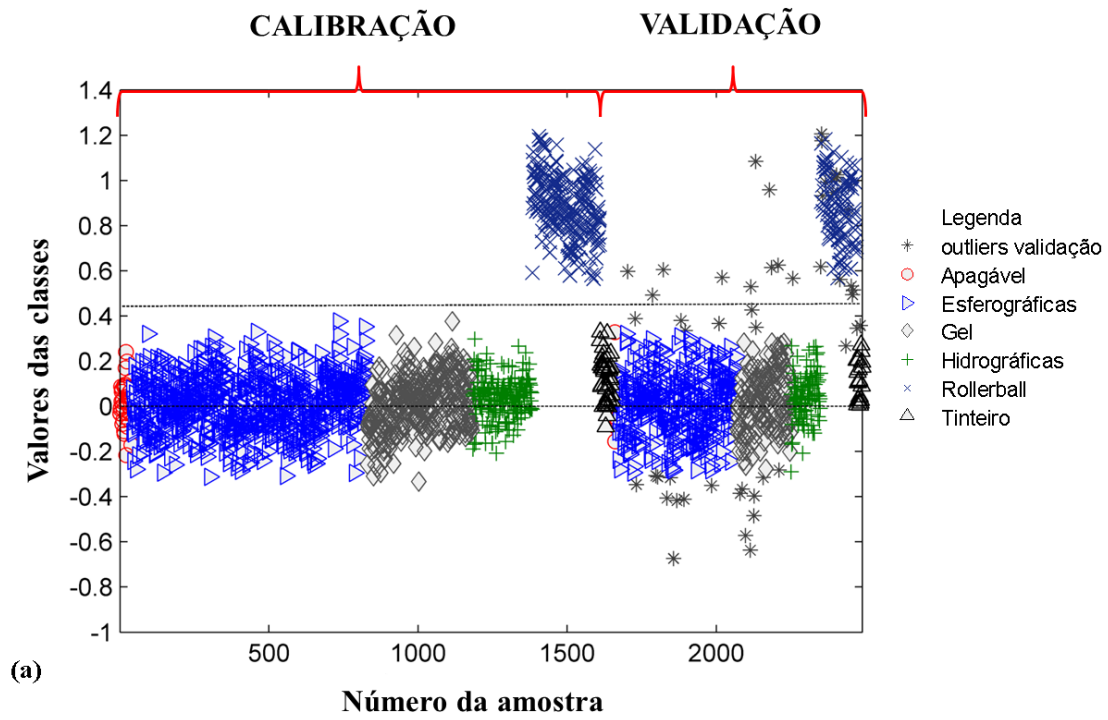


(a)

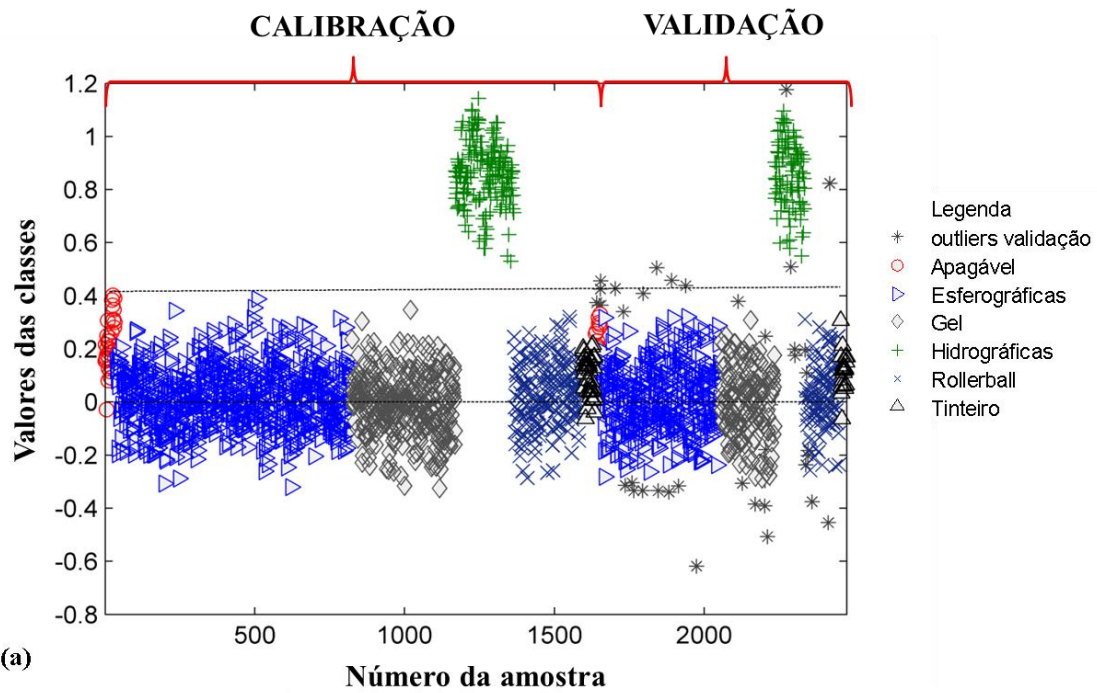


(b)

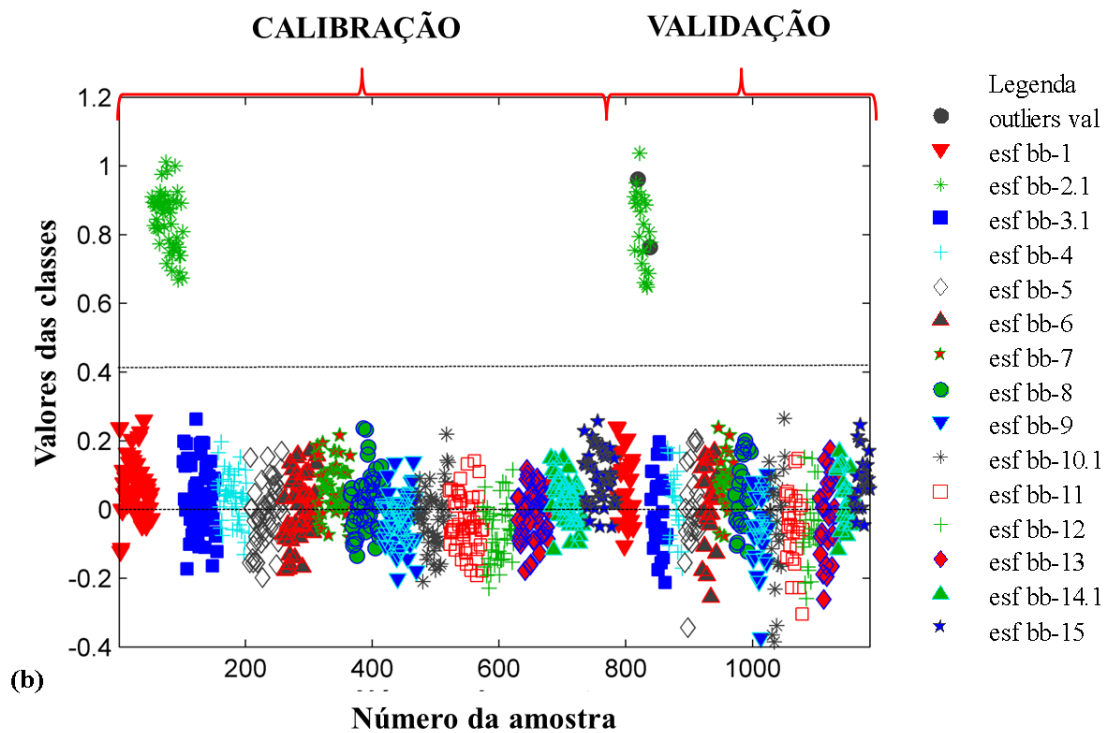
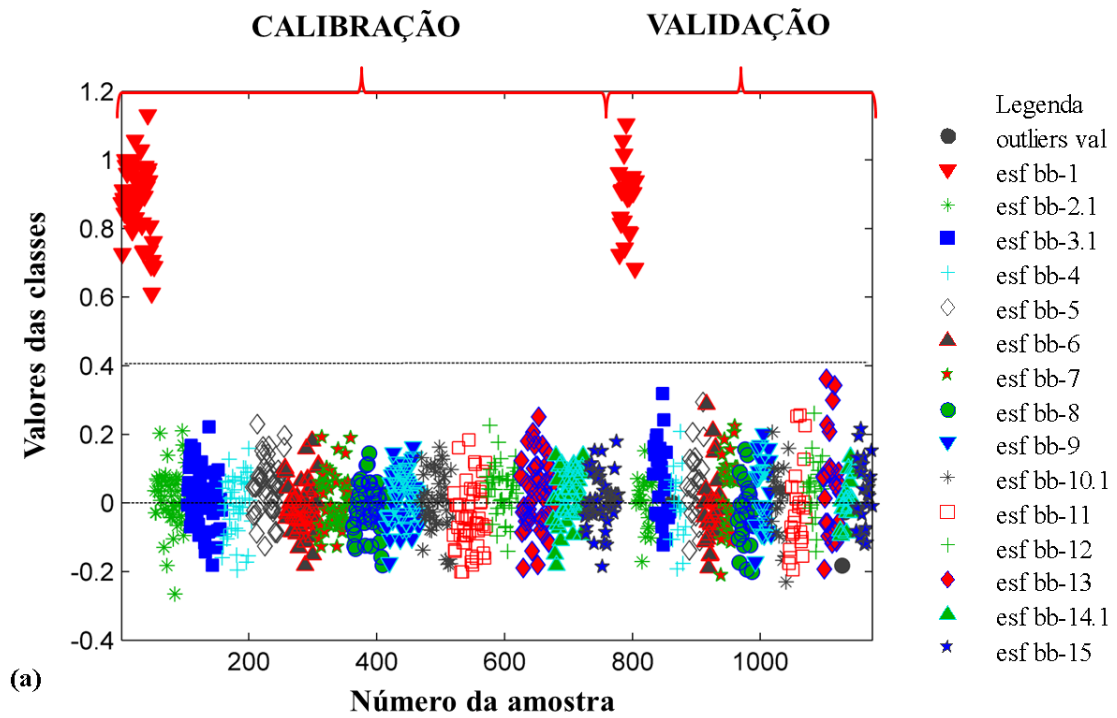
**Figura 53** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por tipos. (a) Apagável (b) Gel.



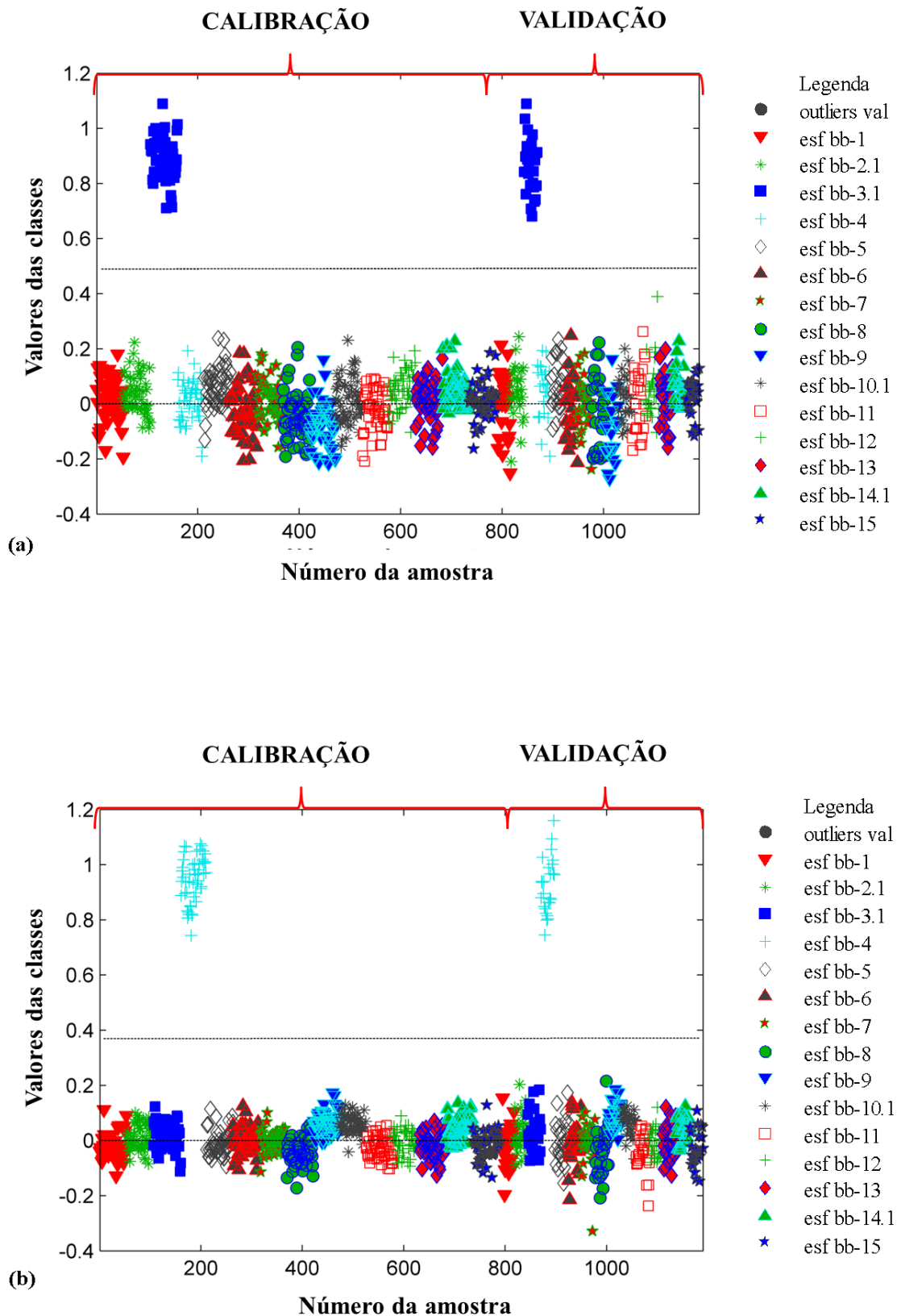
**Figura 54** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por tipos. (a) Rollerball. (b) Tinteiro.



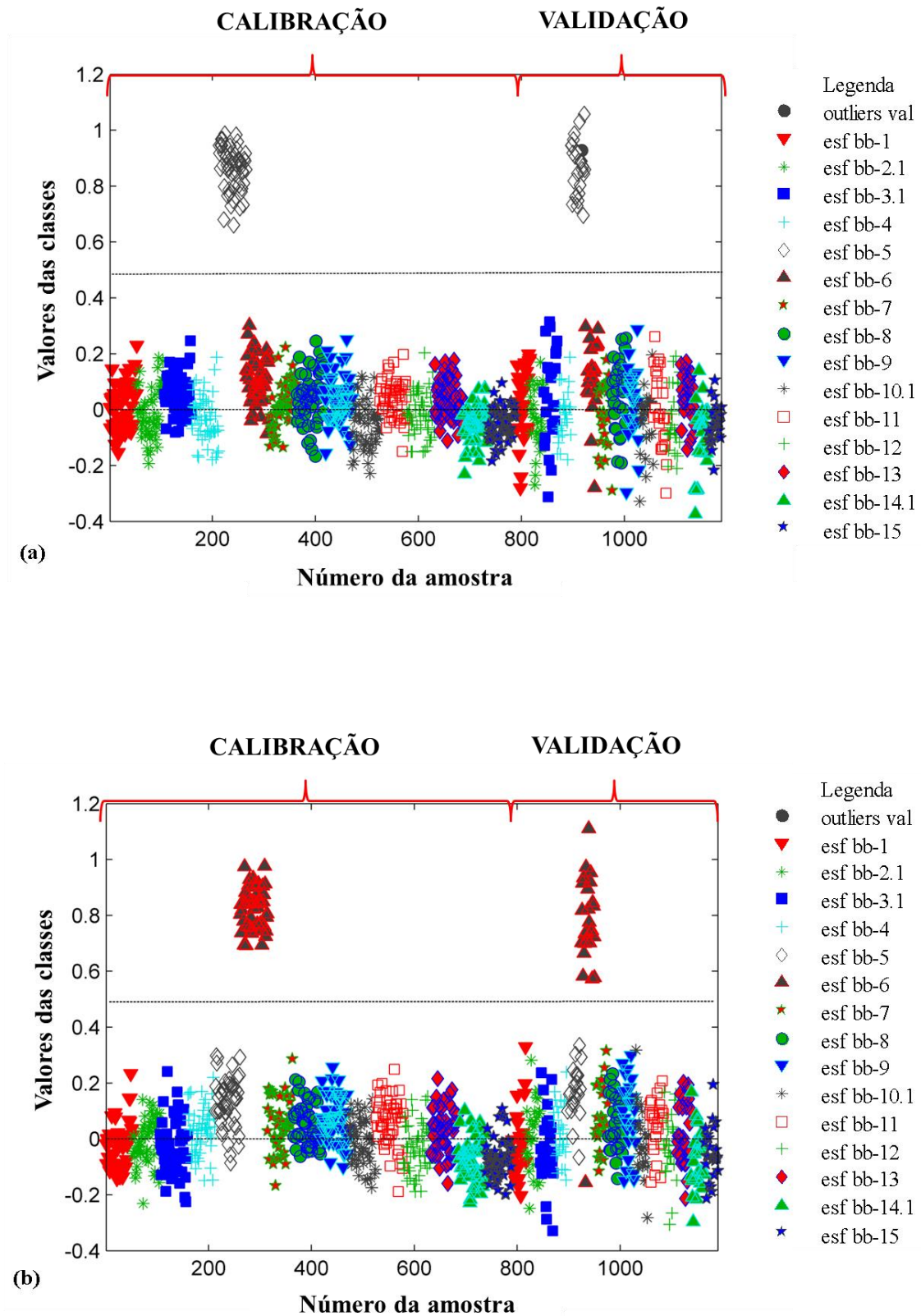
**Figura 55** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por tipos. (a) Hidrográficas.



**Figura 56** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-1. (b) Caneta esferográfica bb-2.1.

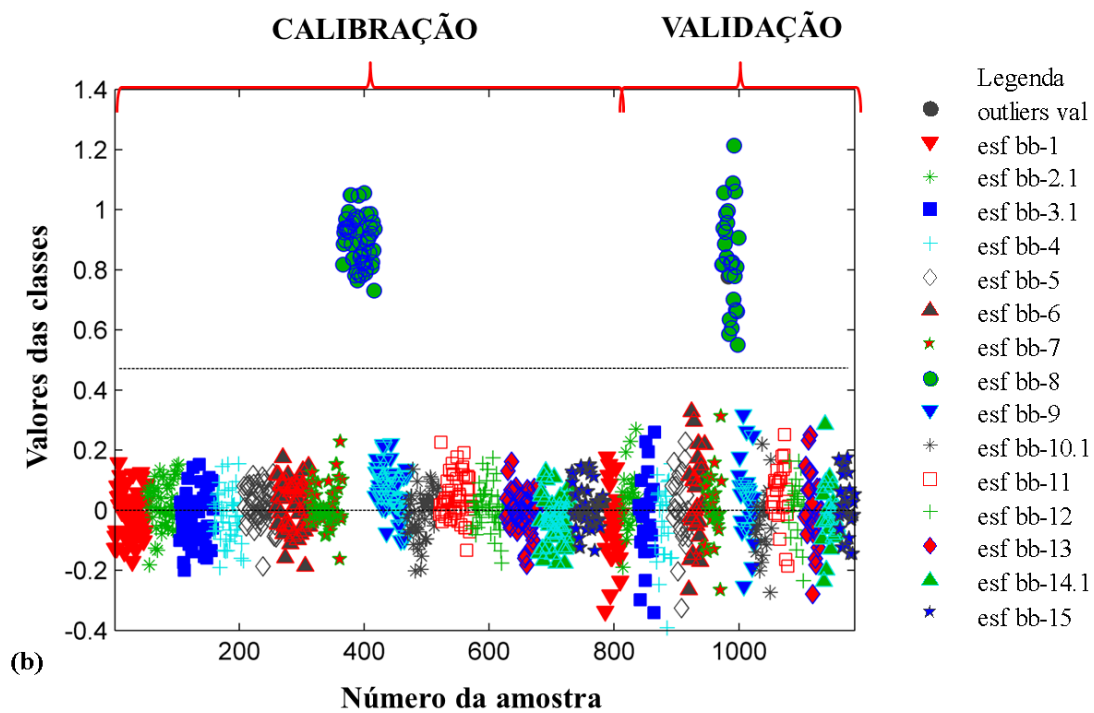
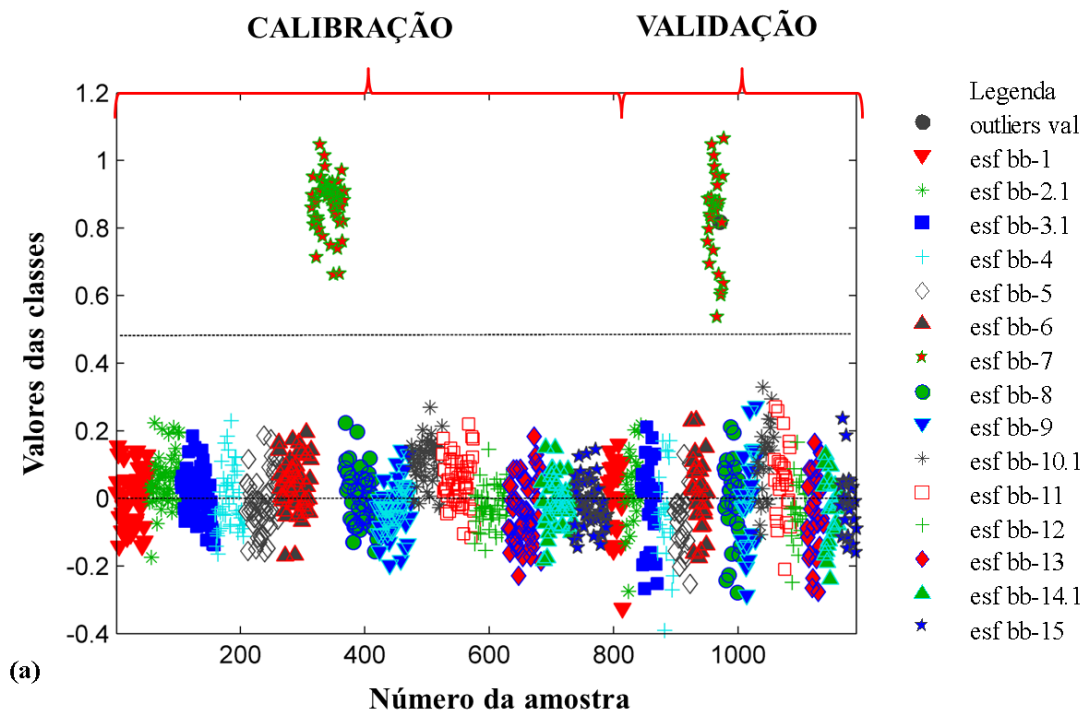


**Figura 57** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-3.1. (b) Caneta esferográfica bb-4.

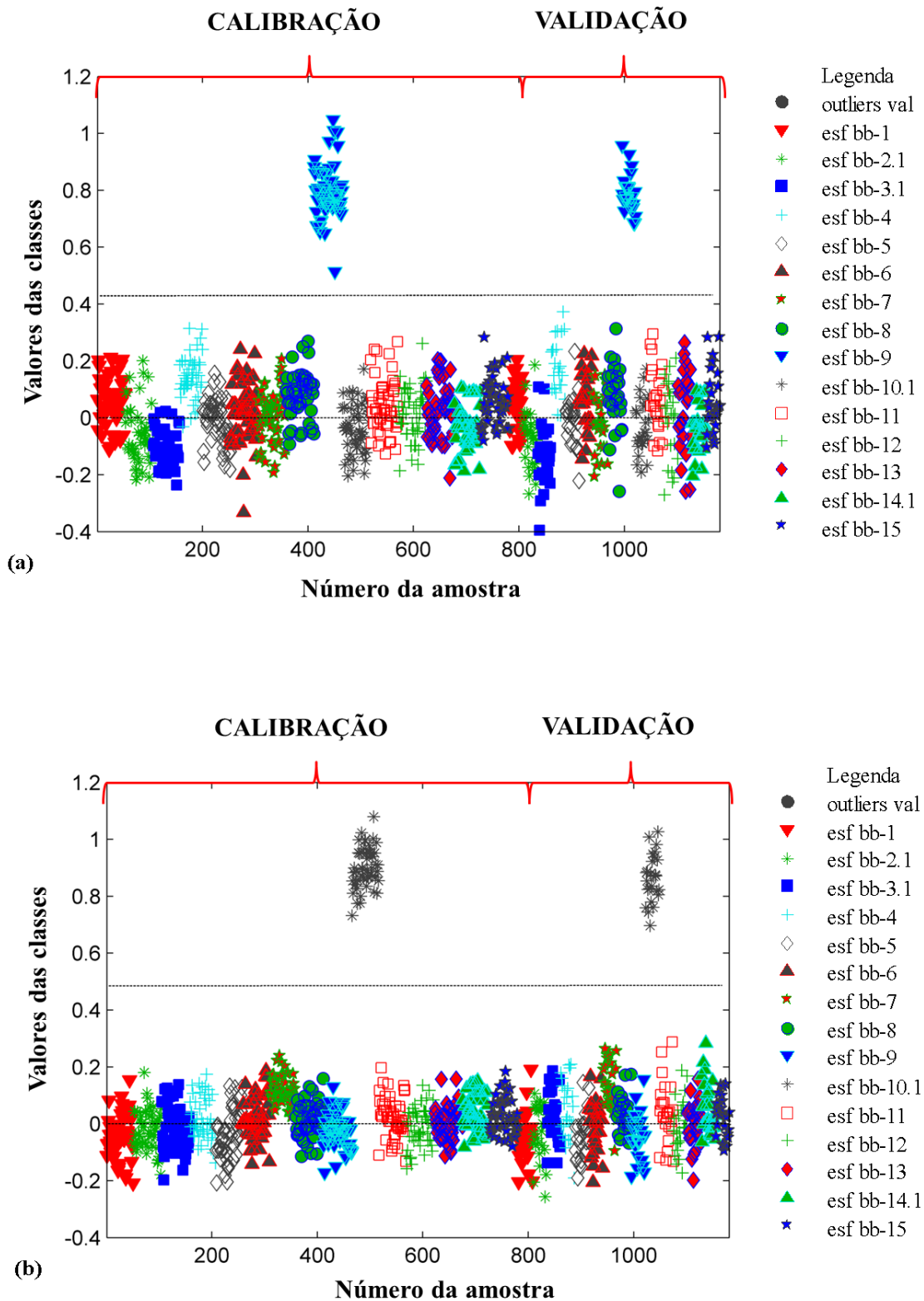


**Figura 58** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-5. (b) Caneta esferográfica bb-6.

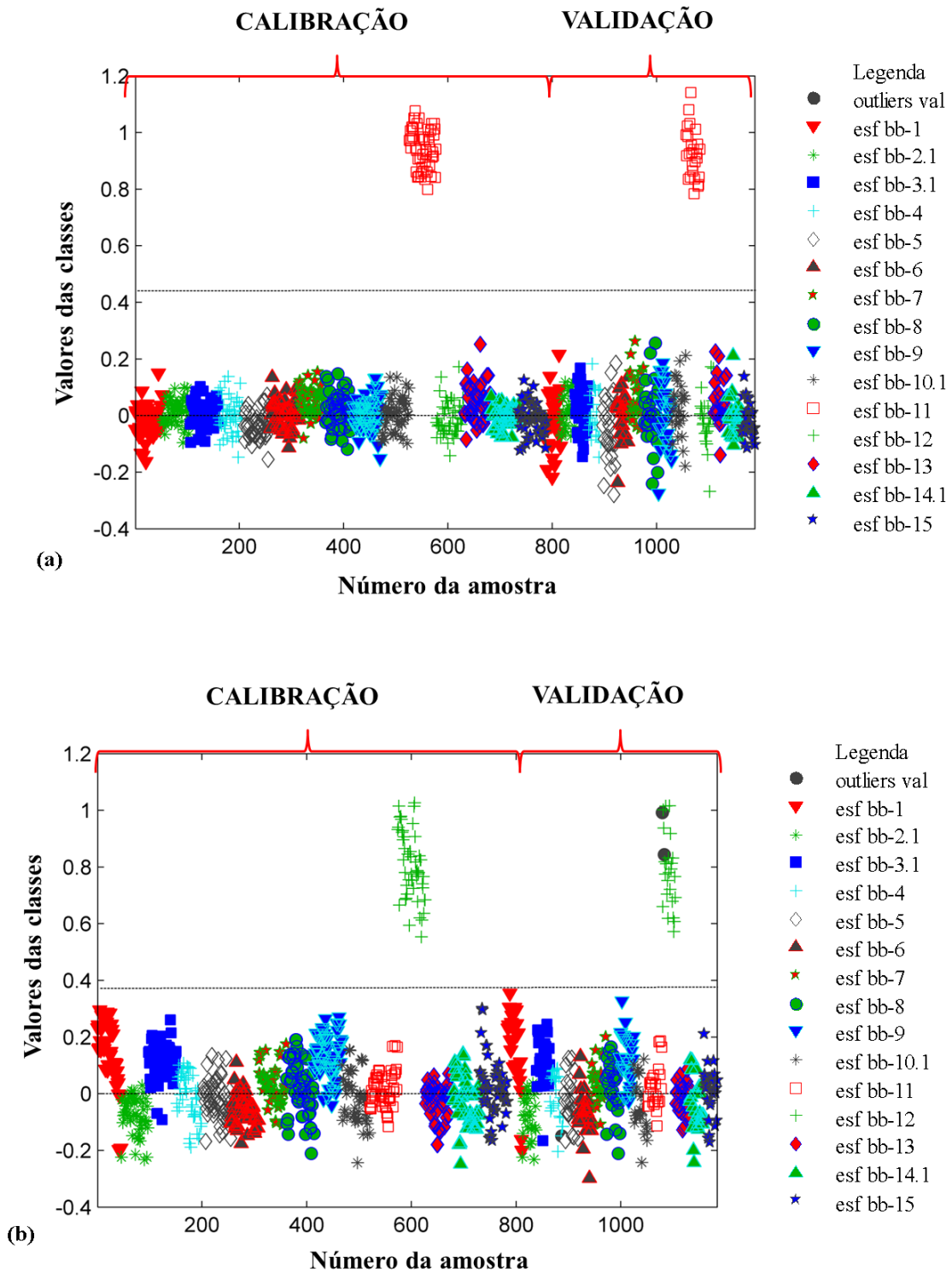




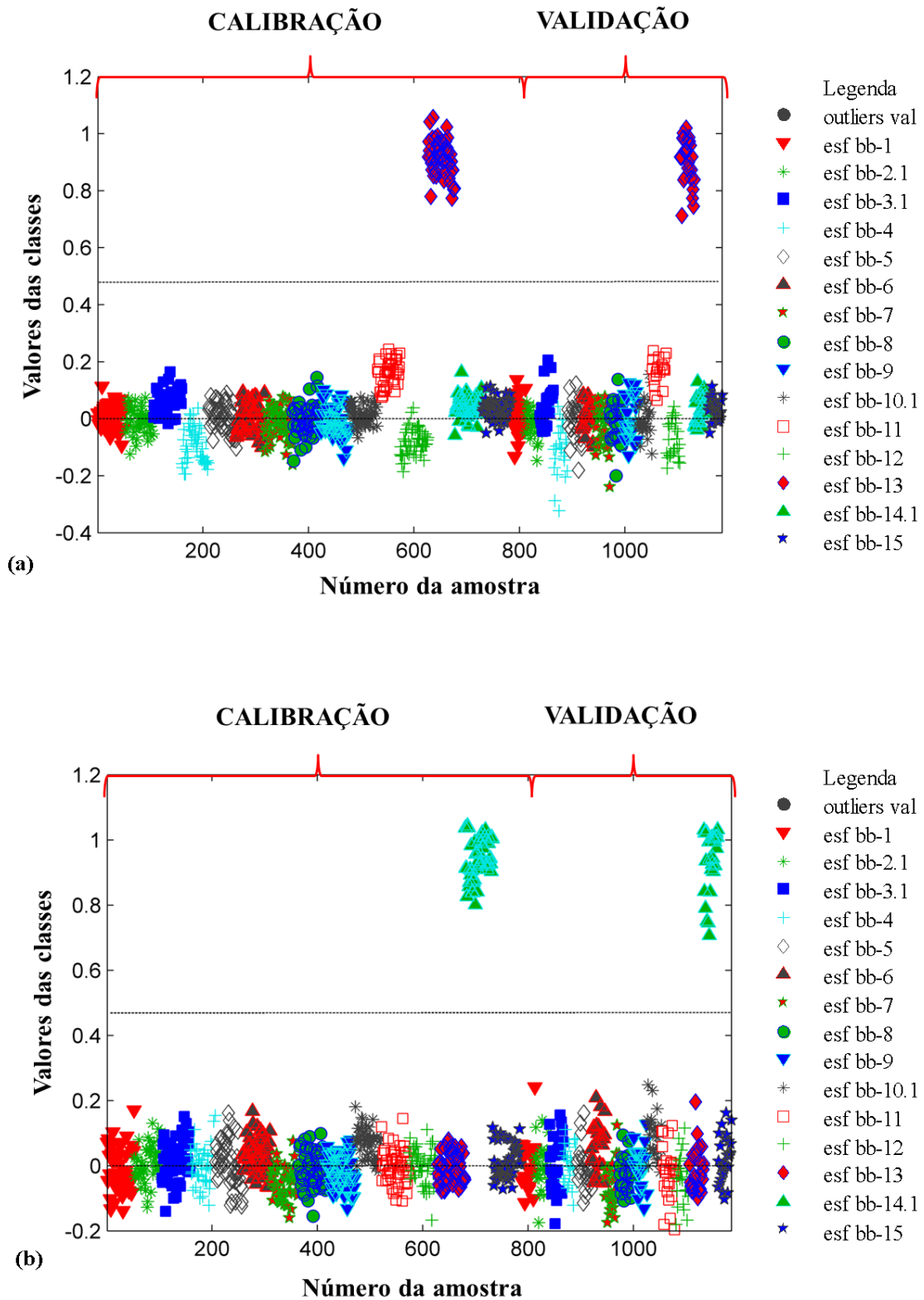
**Figura 59** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-7. (b) Caneta esferográfica bb-8.



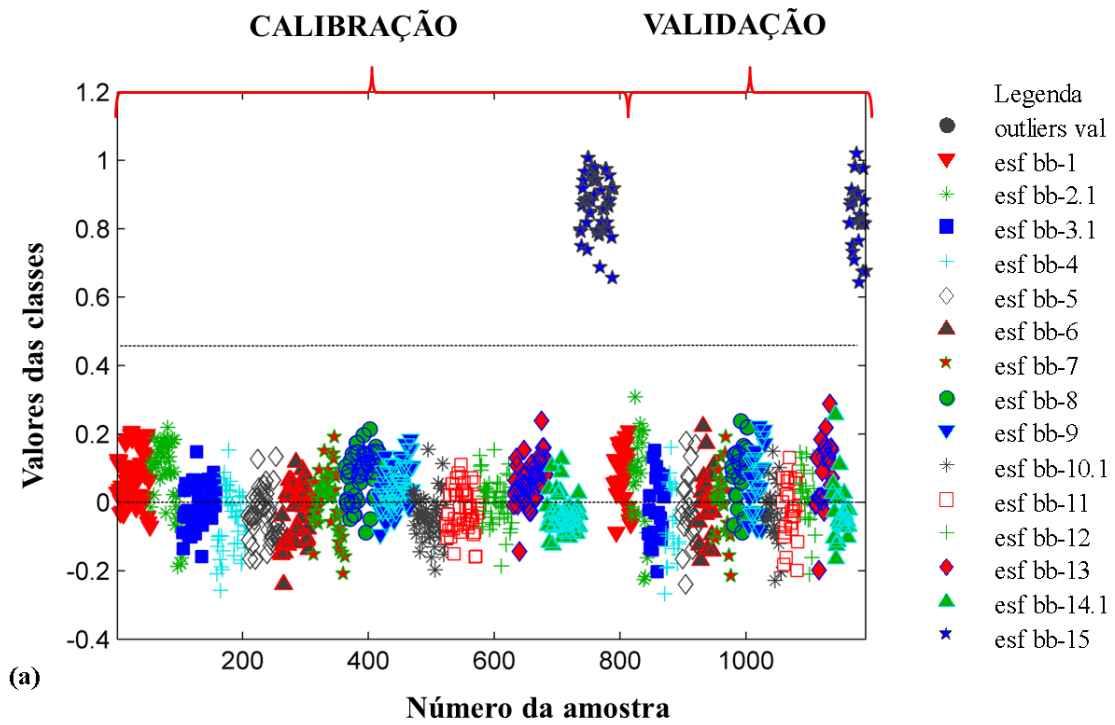
**Figura 60** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-9. (b) Caneta esferográfica bb-10.1.



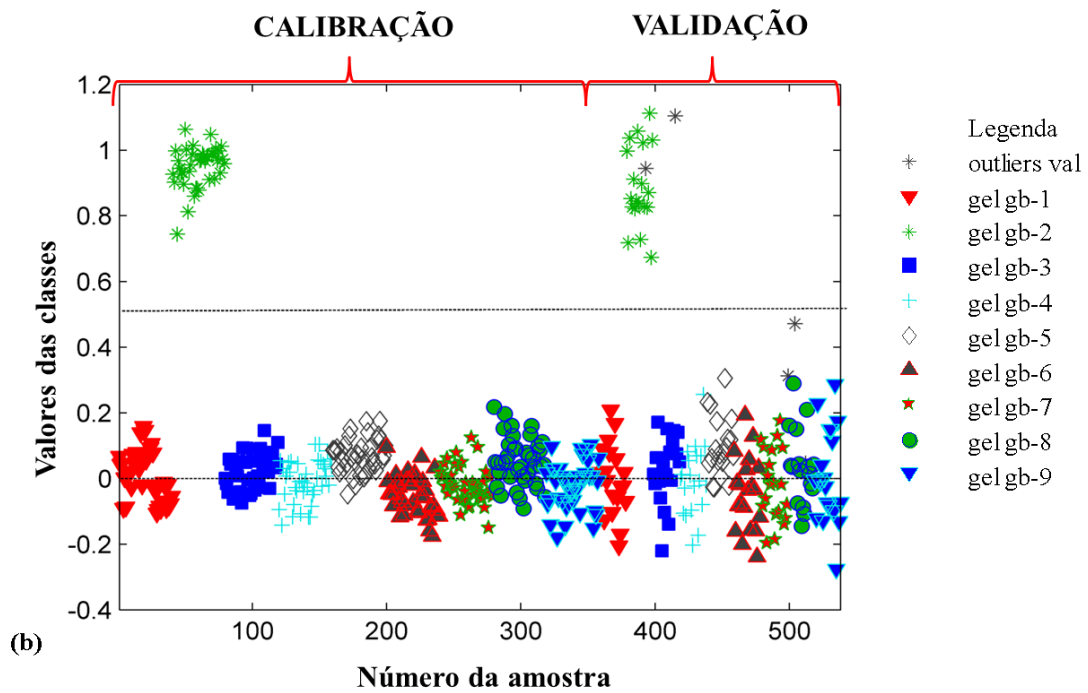
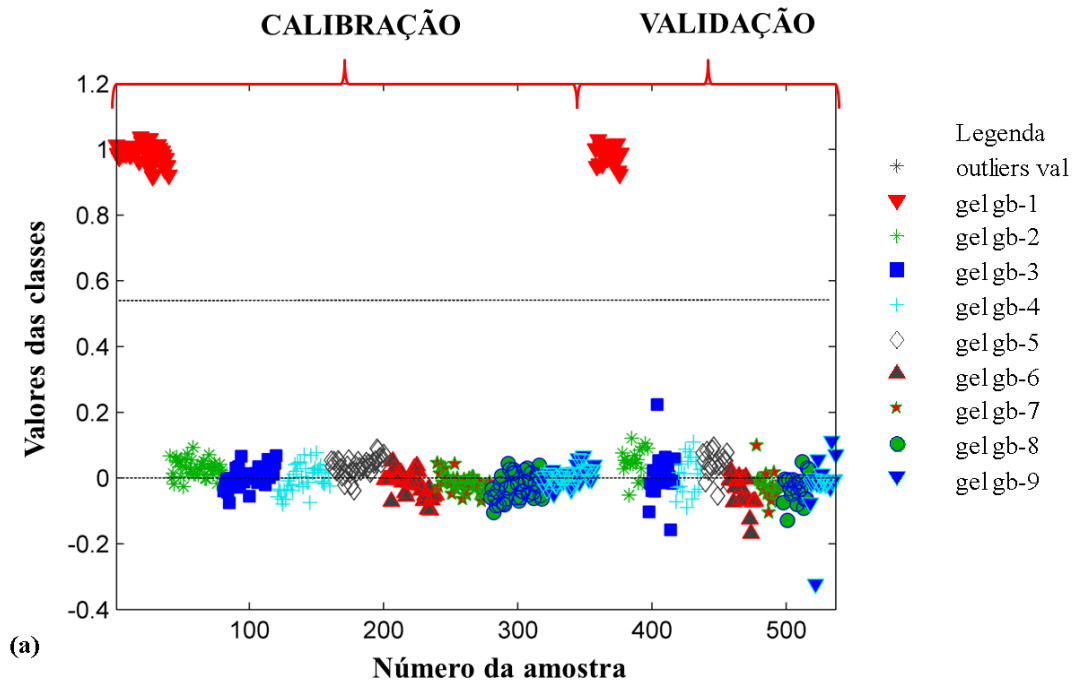
**Figura 61** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-11. (b) Caneta esferográfica bb-12.



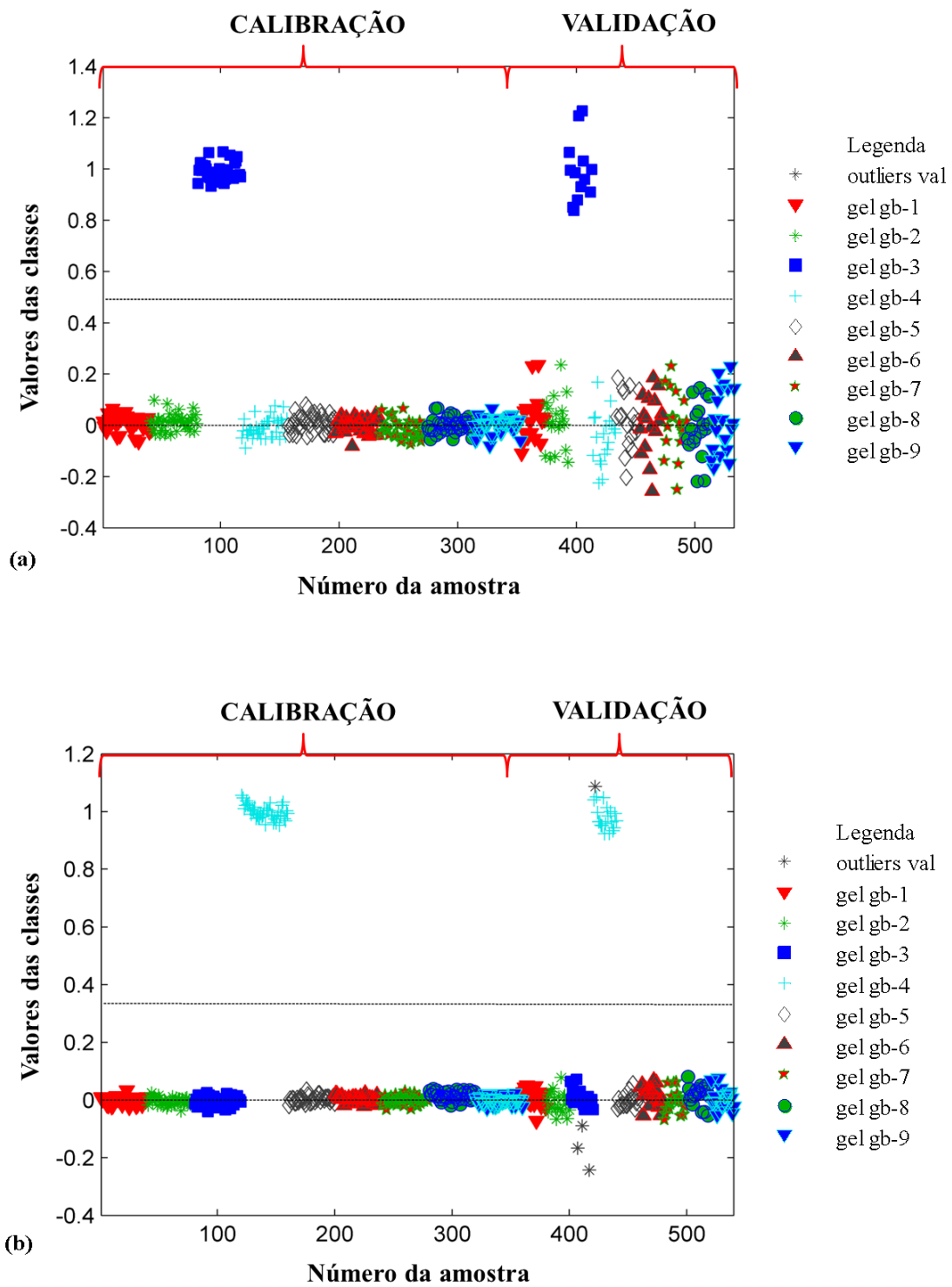
**Figura 62** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-13. (b) Caneta esferográfica bb-14.1.



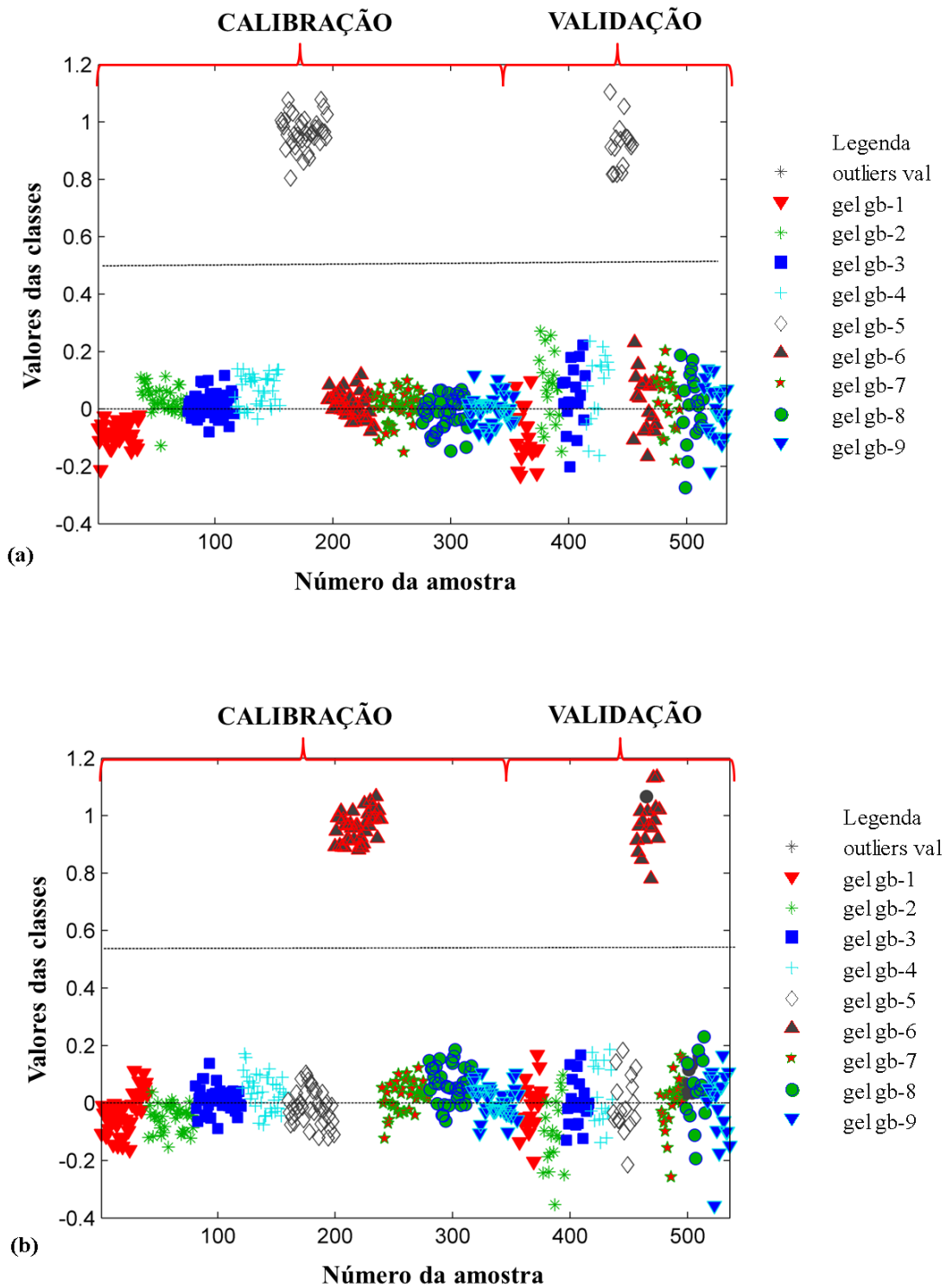
**Figura 63** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-15.



**Figura 64** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – gel. (a) Caneta gel gb-1. (b) Caneta gel gb-2.

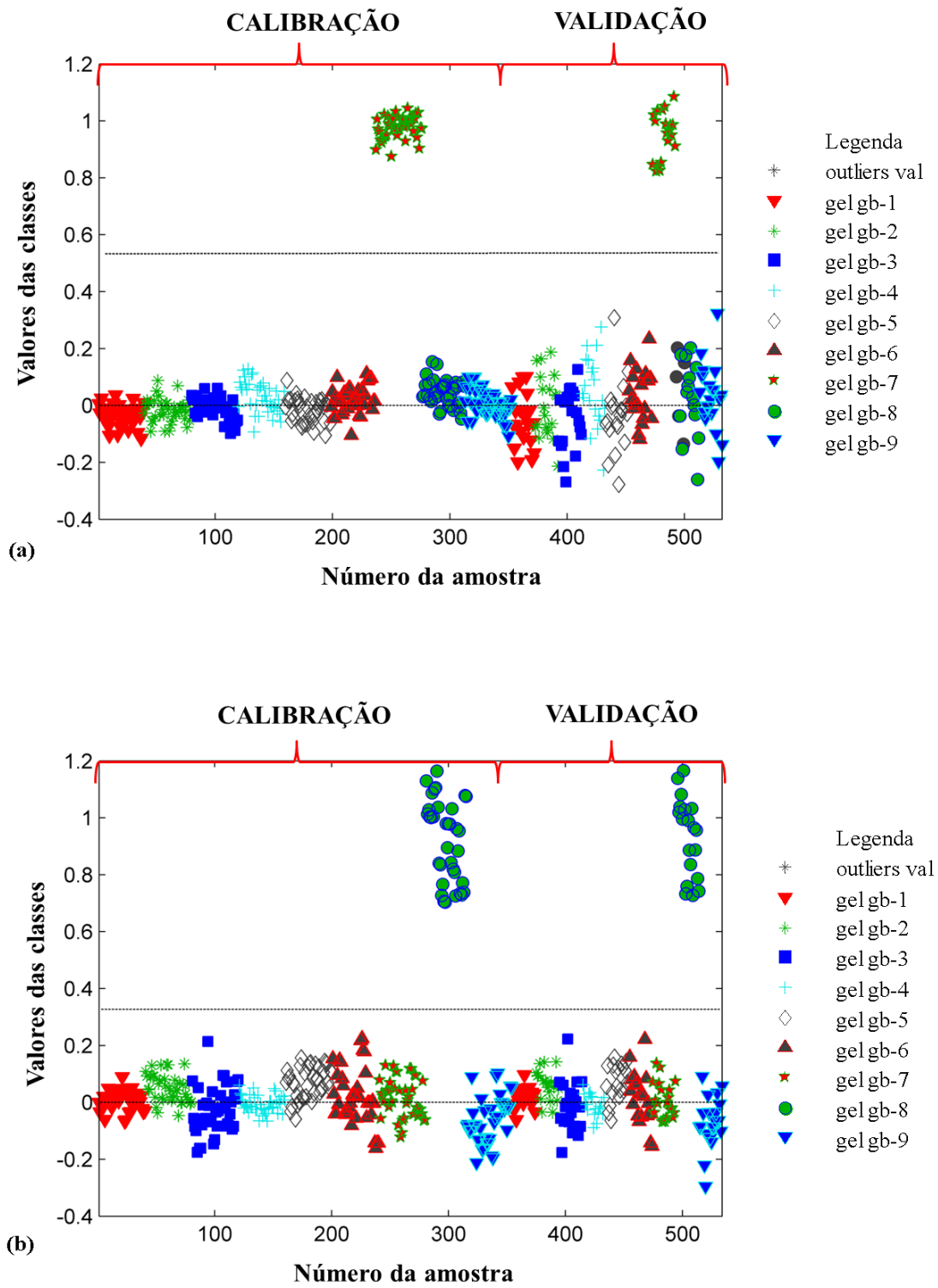


**Figura 65** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – gel. (a) Caneta gel gb-3. (b) Caneta gel gb-4.

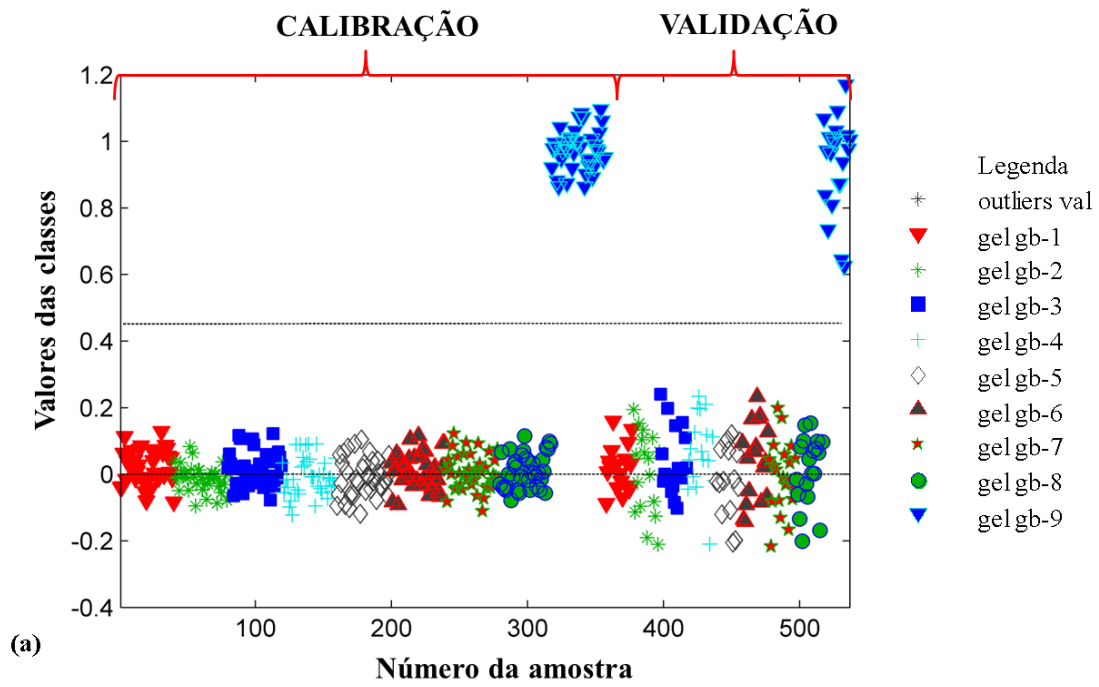


**Figura 66** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – gel. (a) Caneta gel gb-5. (b) Caneta gel gb-6.

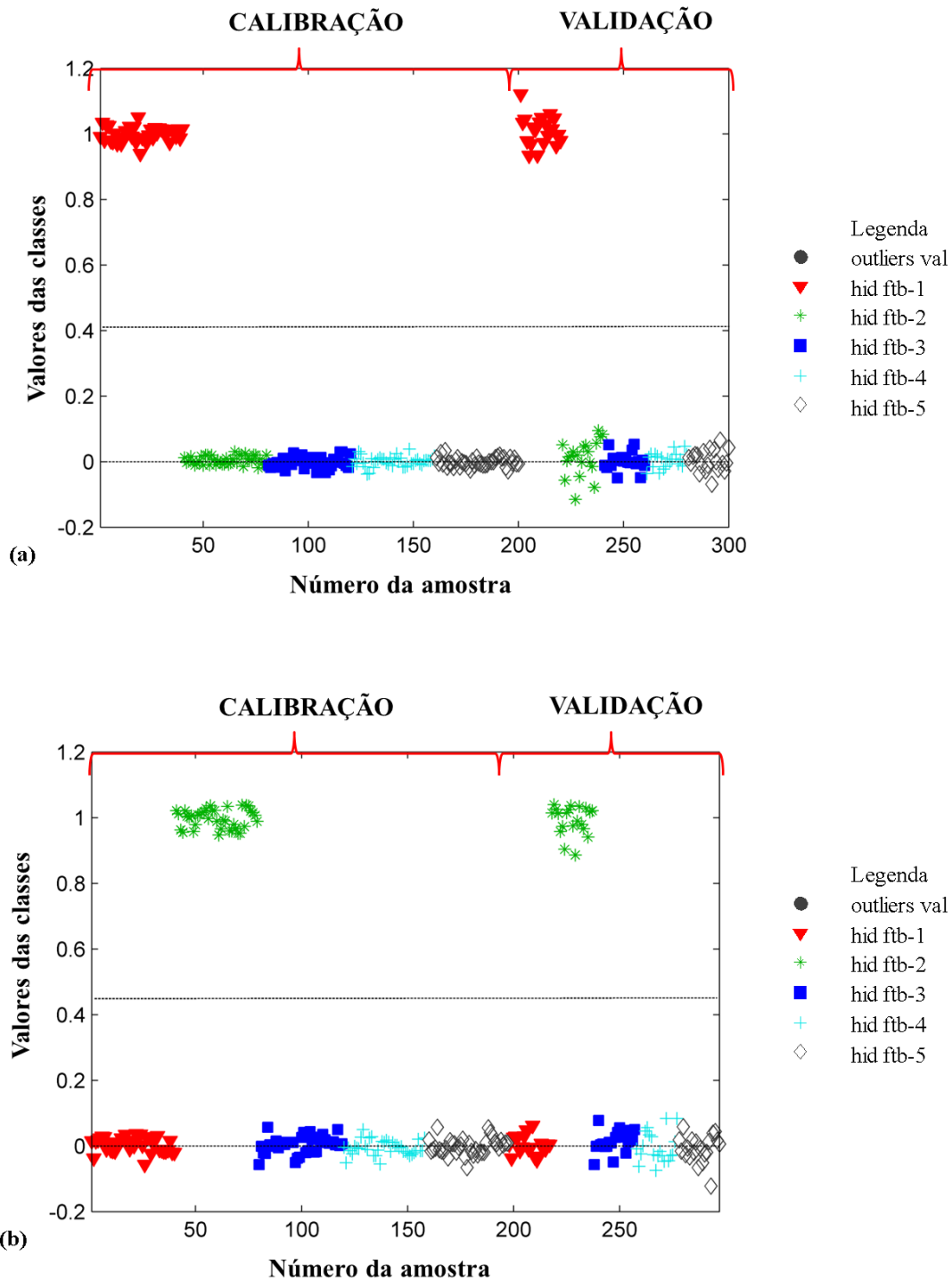




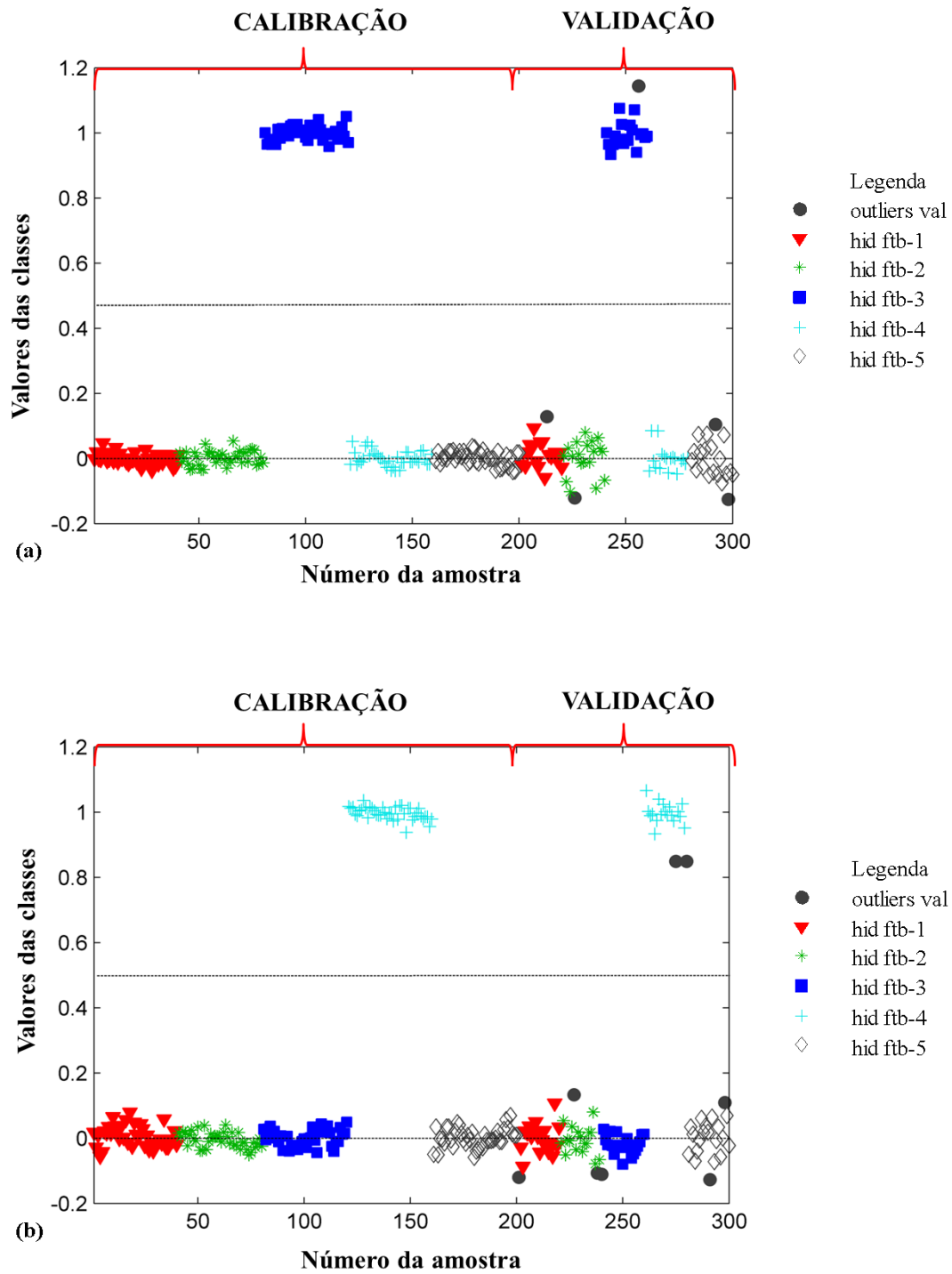
**Figura 67** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – gel. (a) Caneta gela gb-7. (b) Caneta gel gb-8.



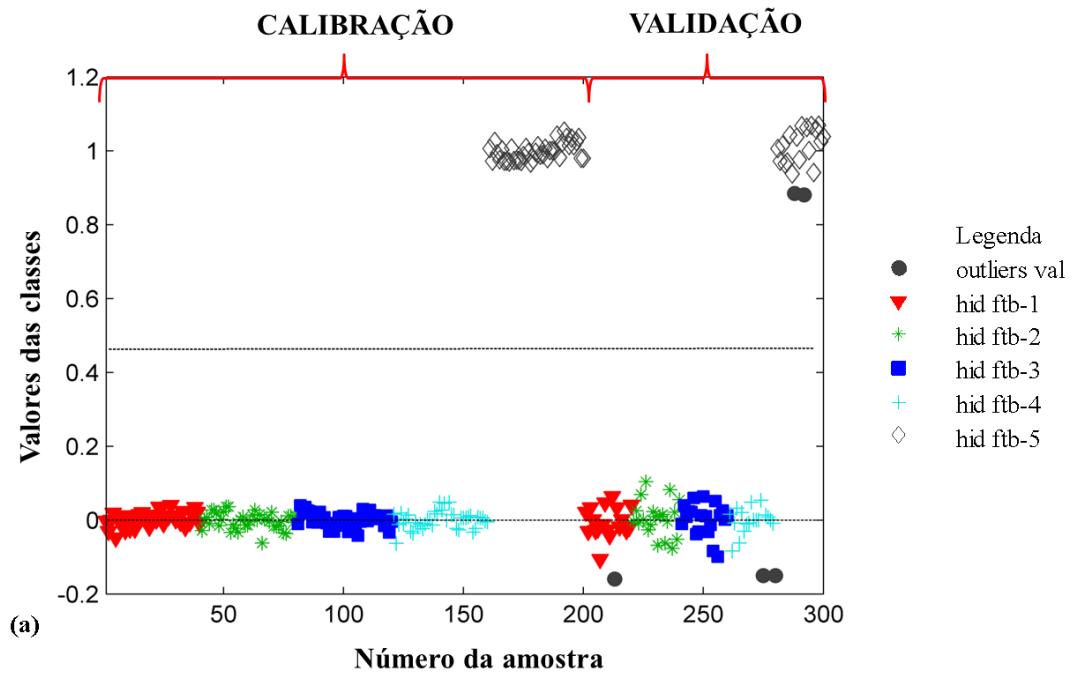
**Figura 68** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – gel. (a) Caneta gel gb-9.



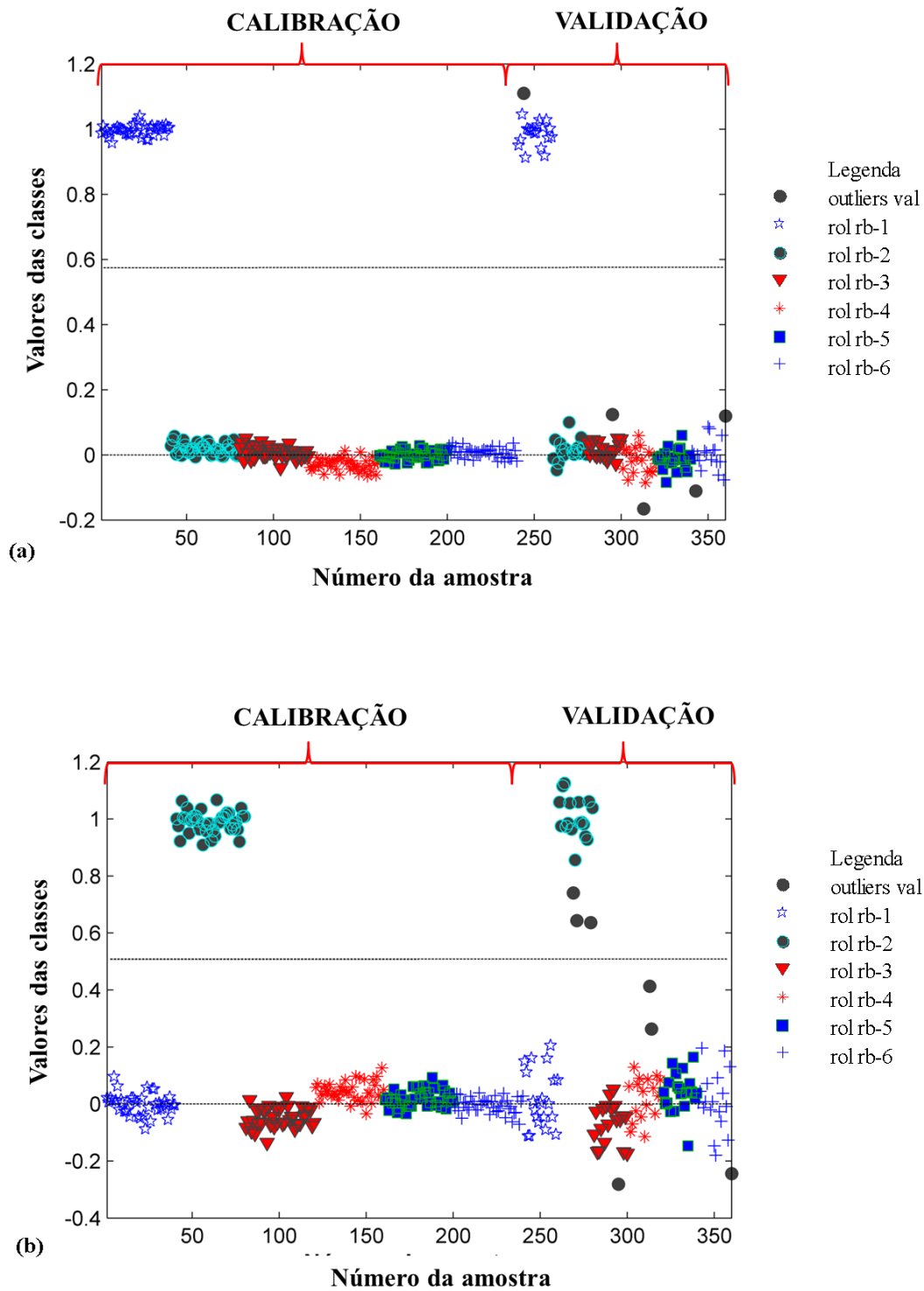
**Figura 69** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – hidrográficas. (a) Caneta hidrográfica ftb-1. (b) Caneta hidrográfica ftb-2.



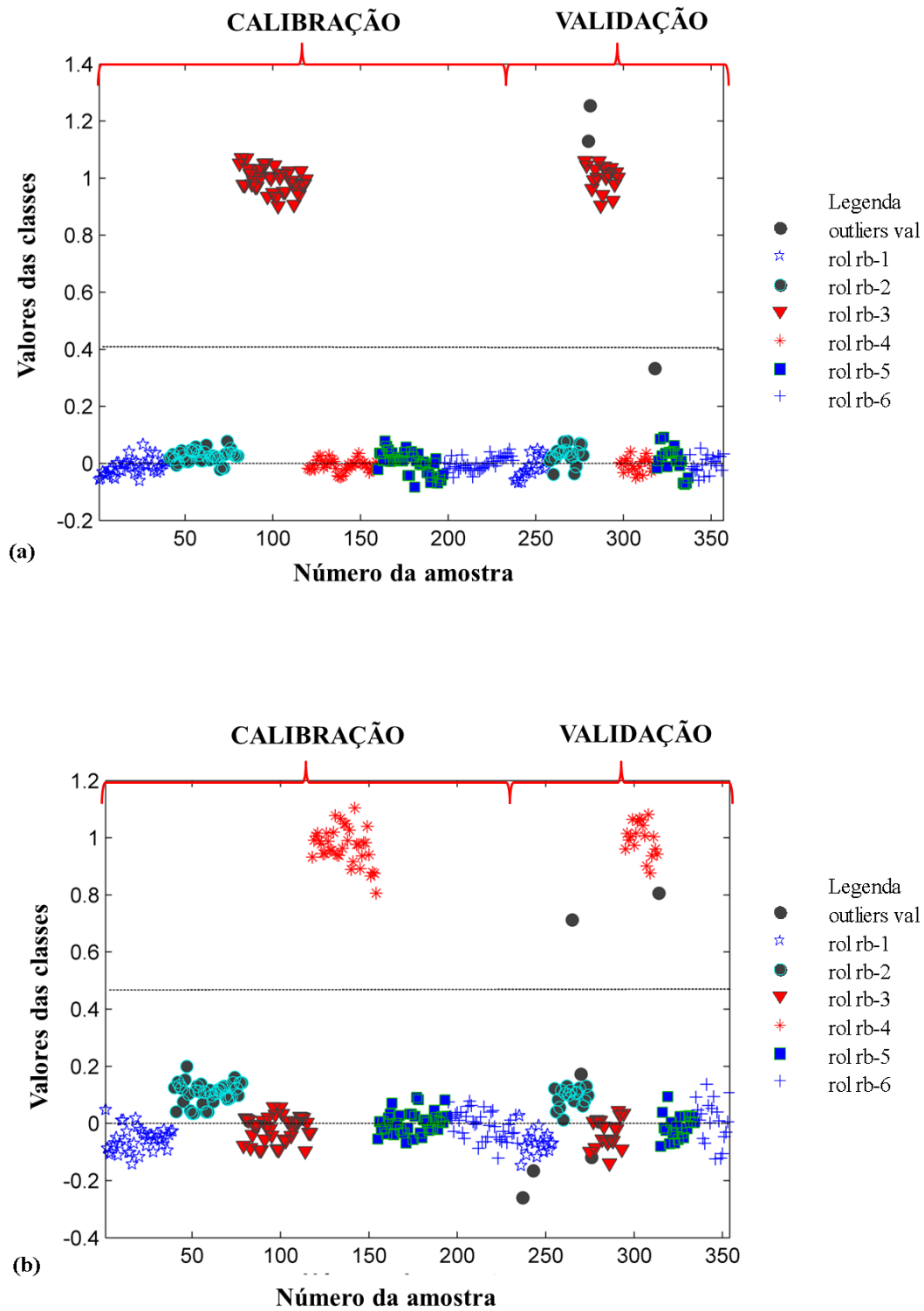
**Figura 70** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – hidrográficas. (a) Caneta hidrográfica ftb-3. (b) Caneta hidrográfica ftb-4.



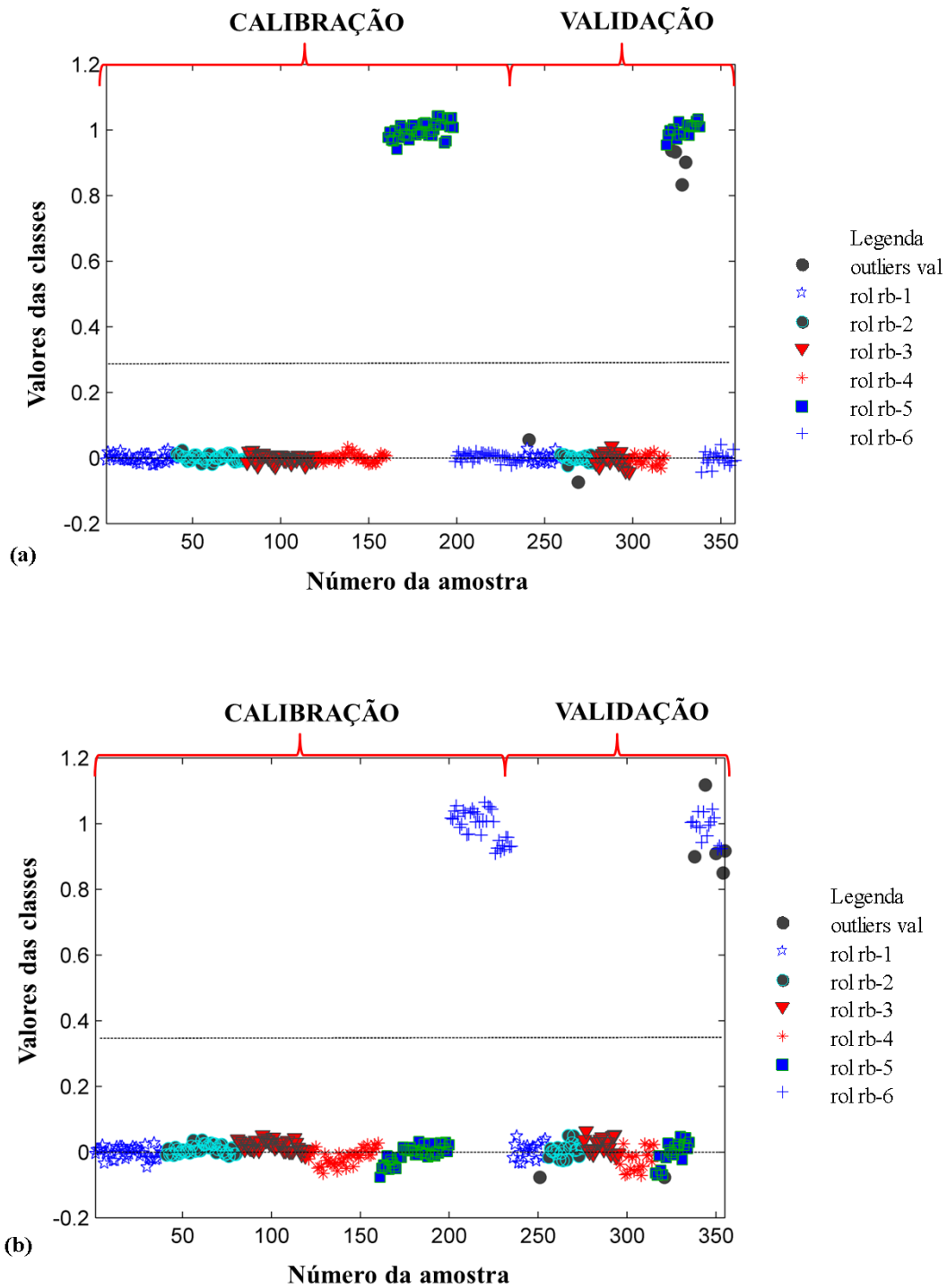
**Figura 71** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – hidrográficas. (a) Caneta hidrográfica ftb-5.



**Figura 72** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – rollerball. (a) Caneta rollerball rb-1. (b) Caneta rollerball rb-2.

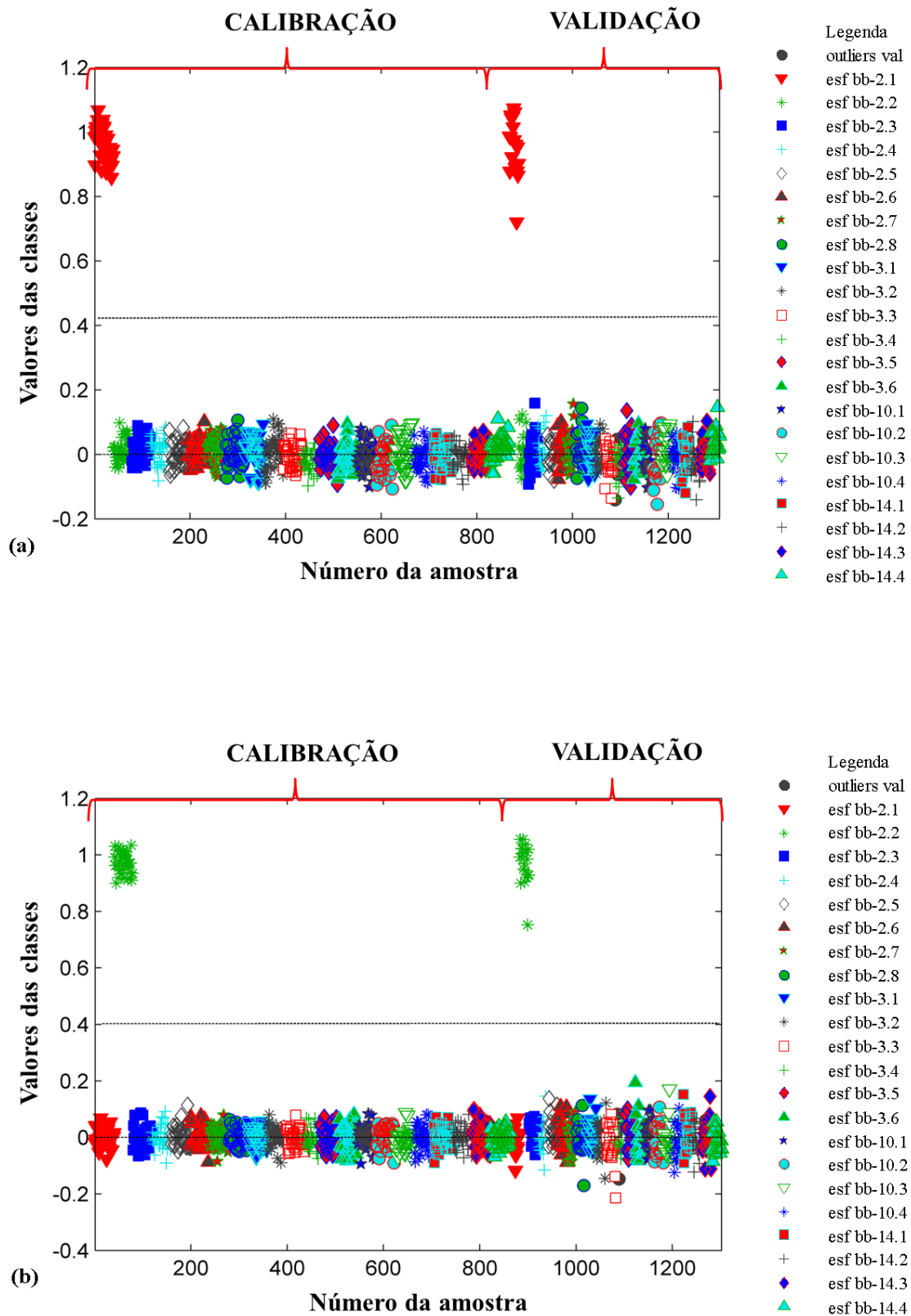


**Figura 73** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – rollerball. (a) Caneta rollerball rb-3. (b) Caneta rollerball rb-4.

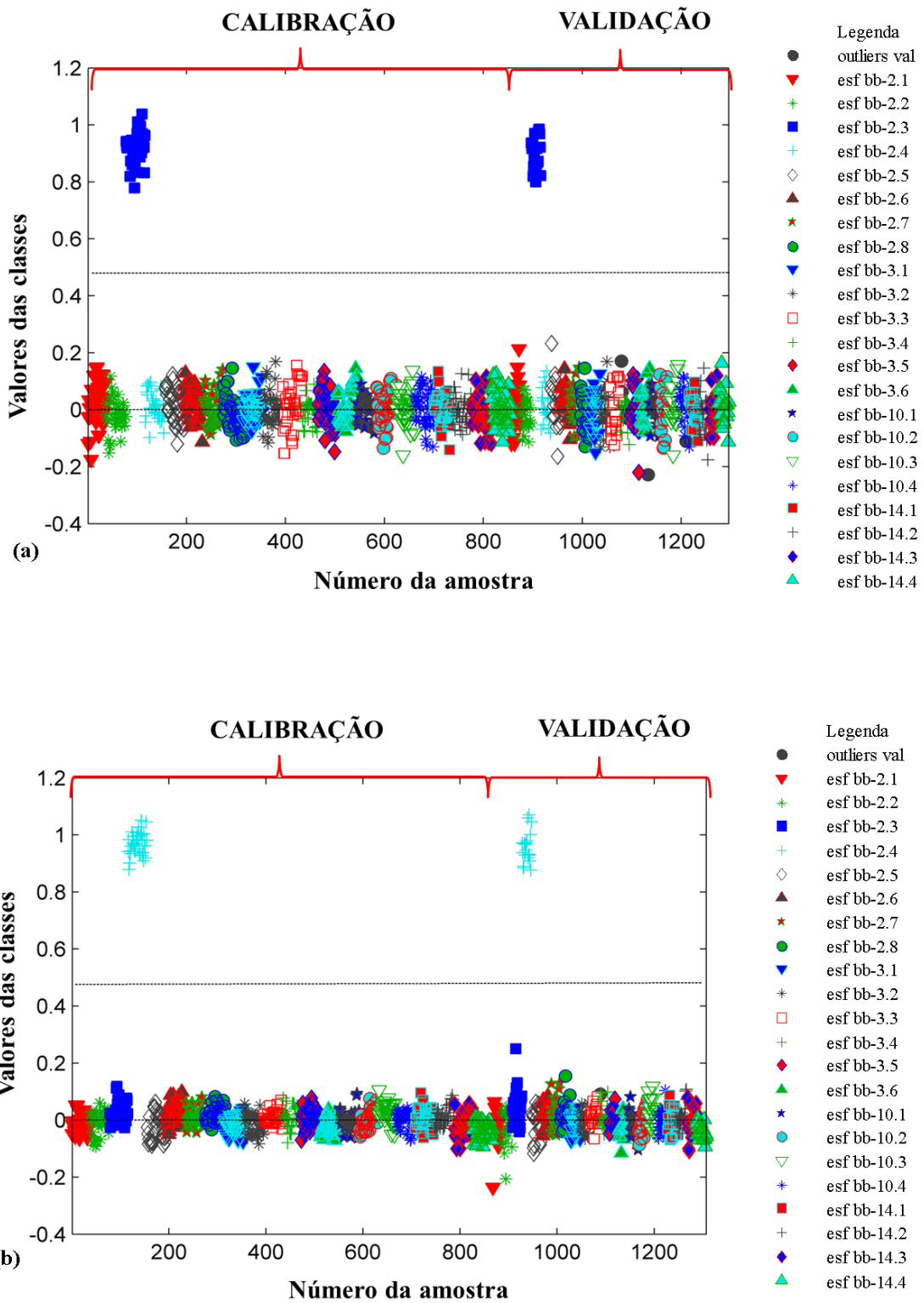


**Figura 74** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – rollerball. (a) Caneta rollerball rb-5. (b) Caneta rollerball rb-6.

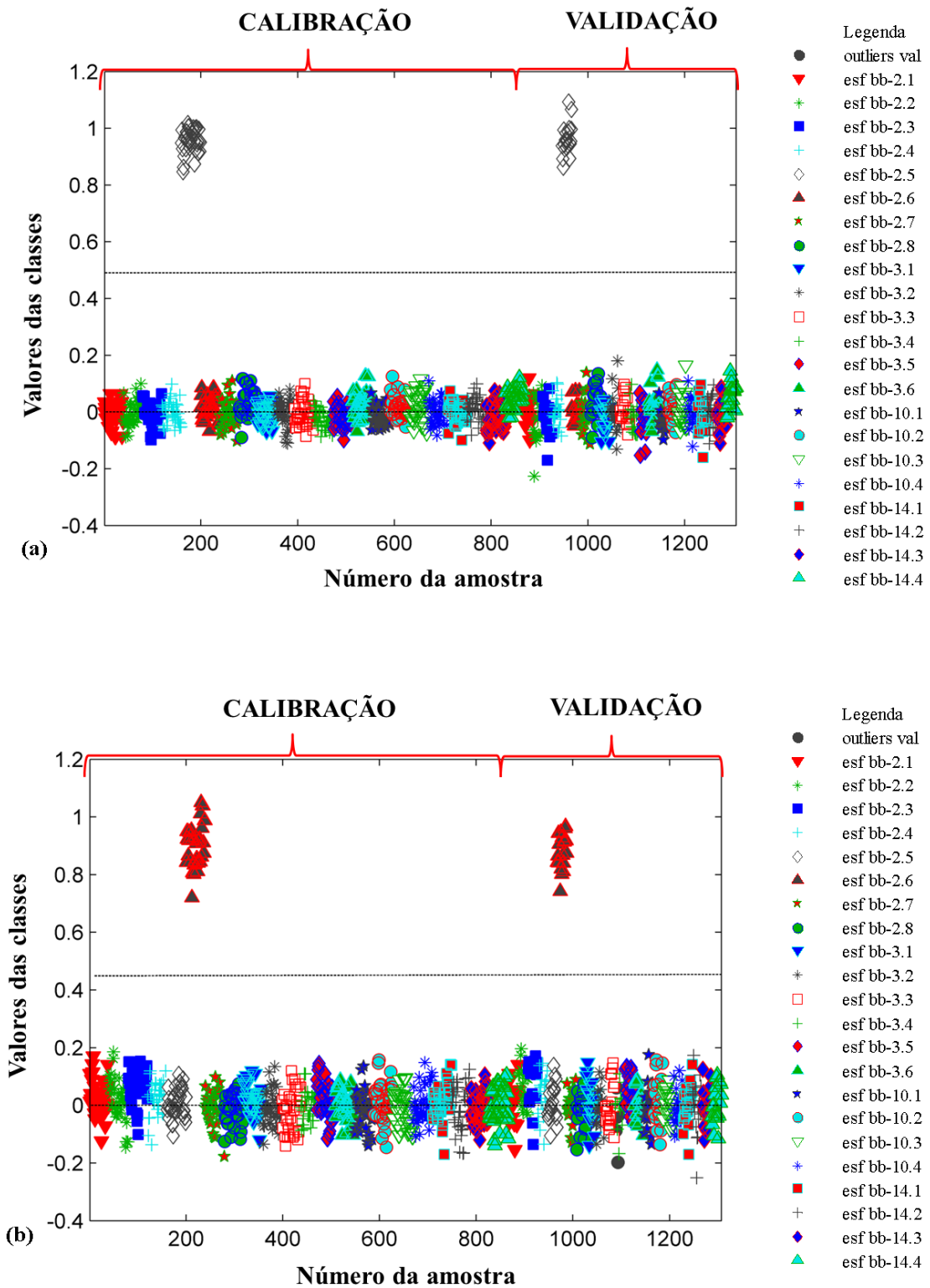




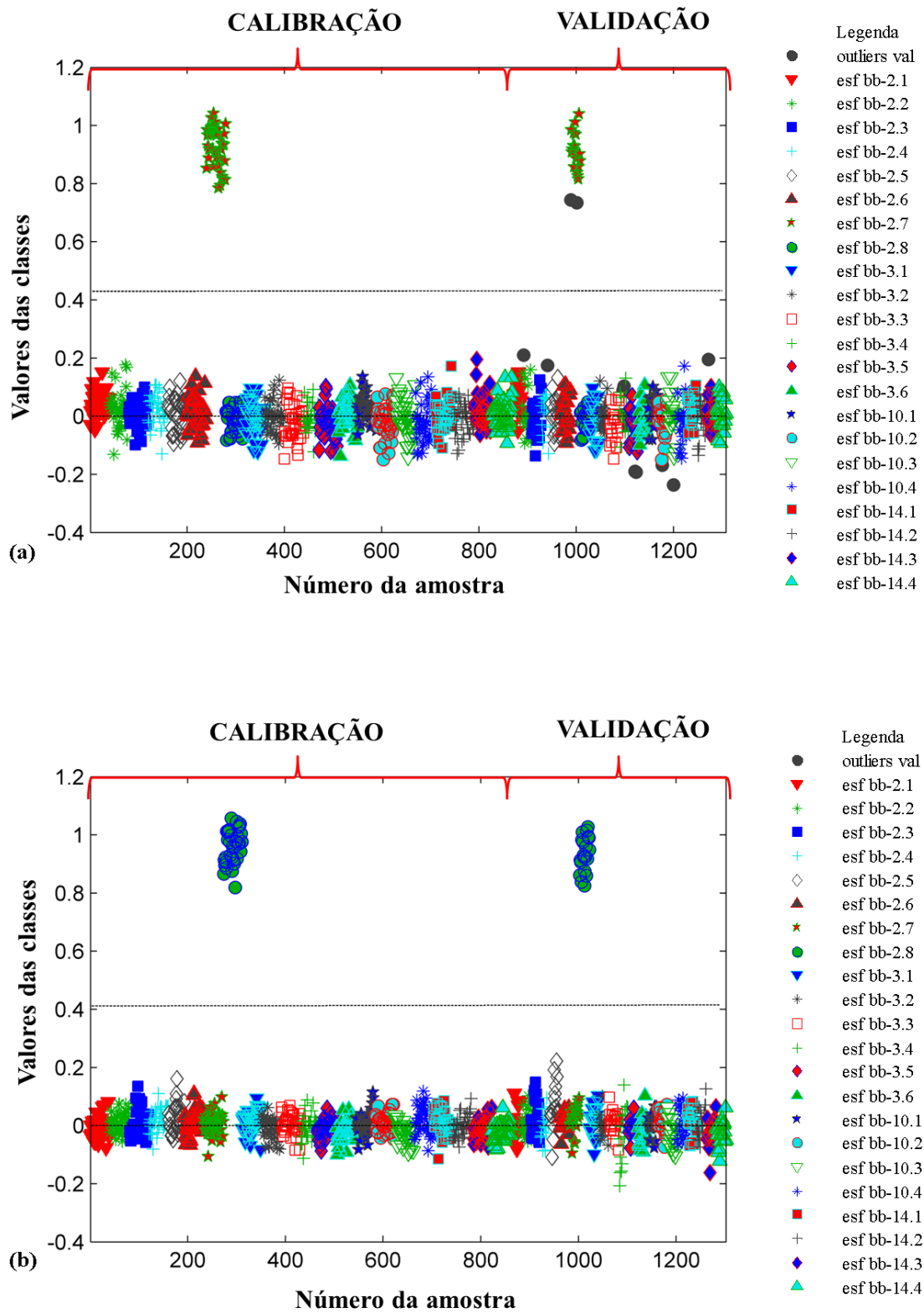
**Figura 75** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-2.1. (b) Caneta esferográfica bb-2.2.



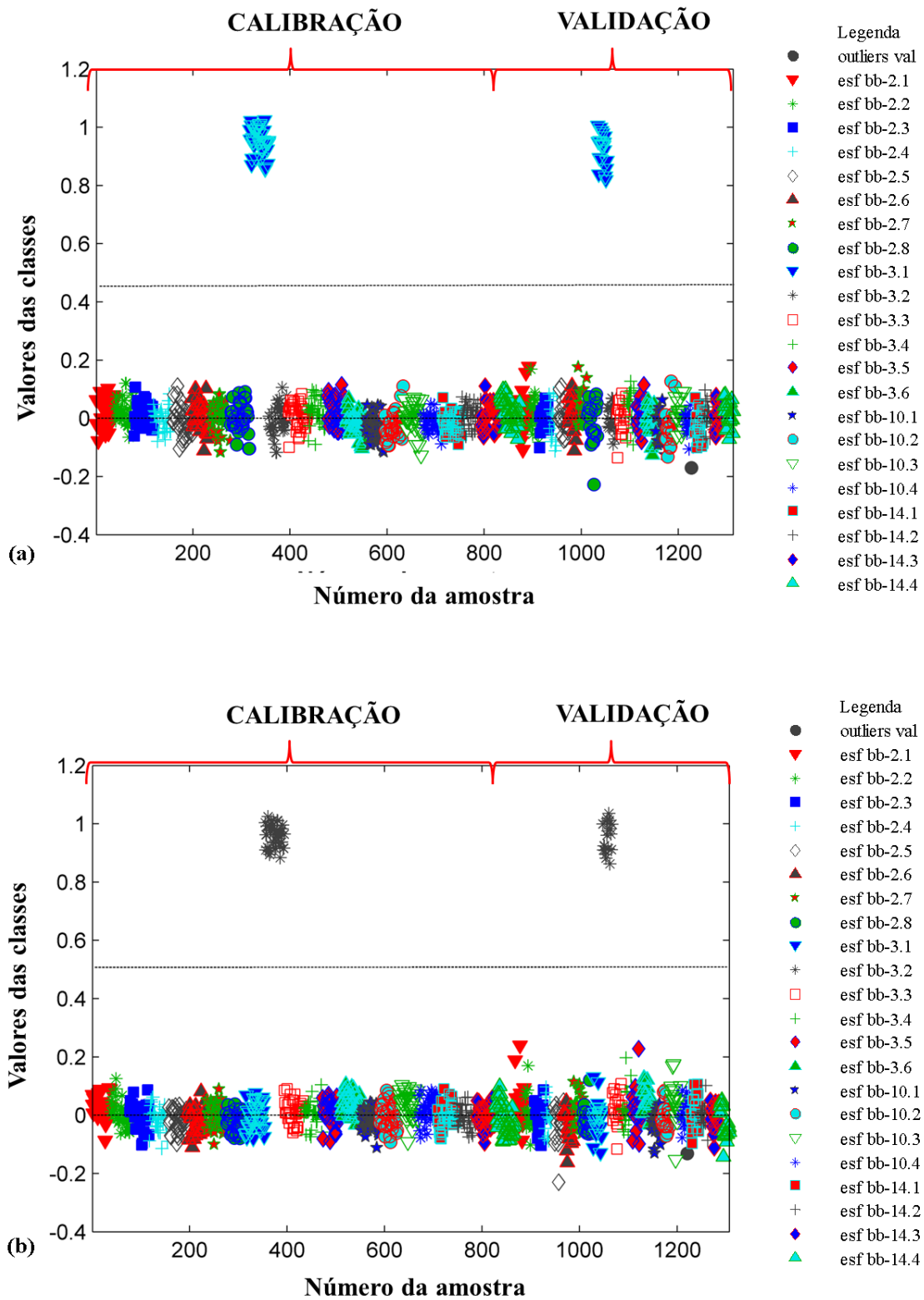
**Figura 76** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-2.3. (b) Caneta esferográfica bb-2.4.



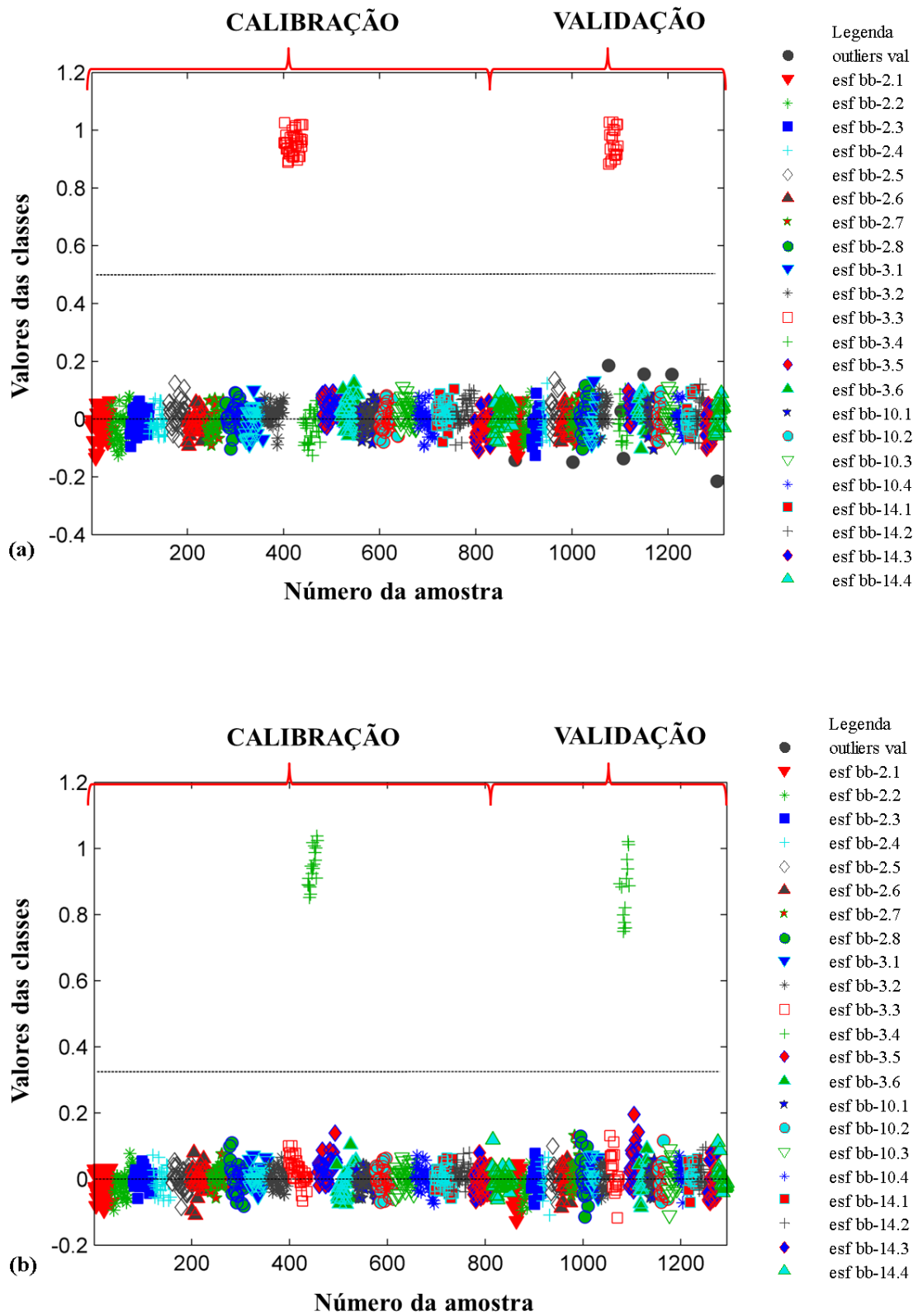
**Figura 77** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-2.5. (b) Caneta esferográfica bb-2.6.



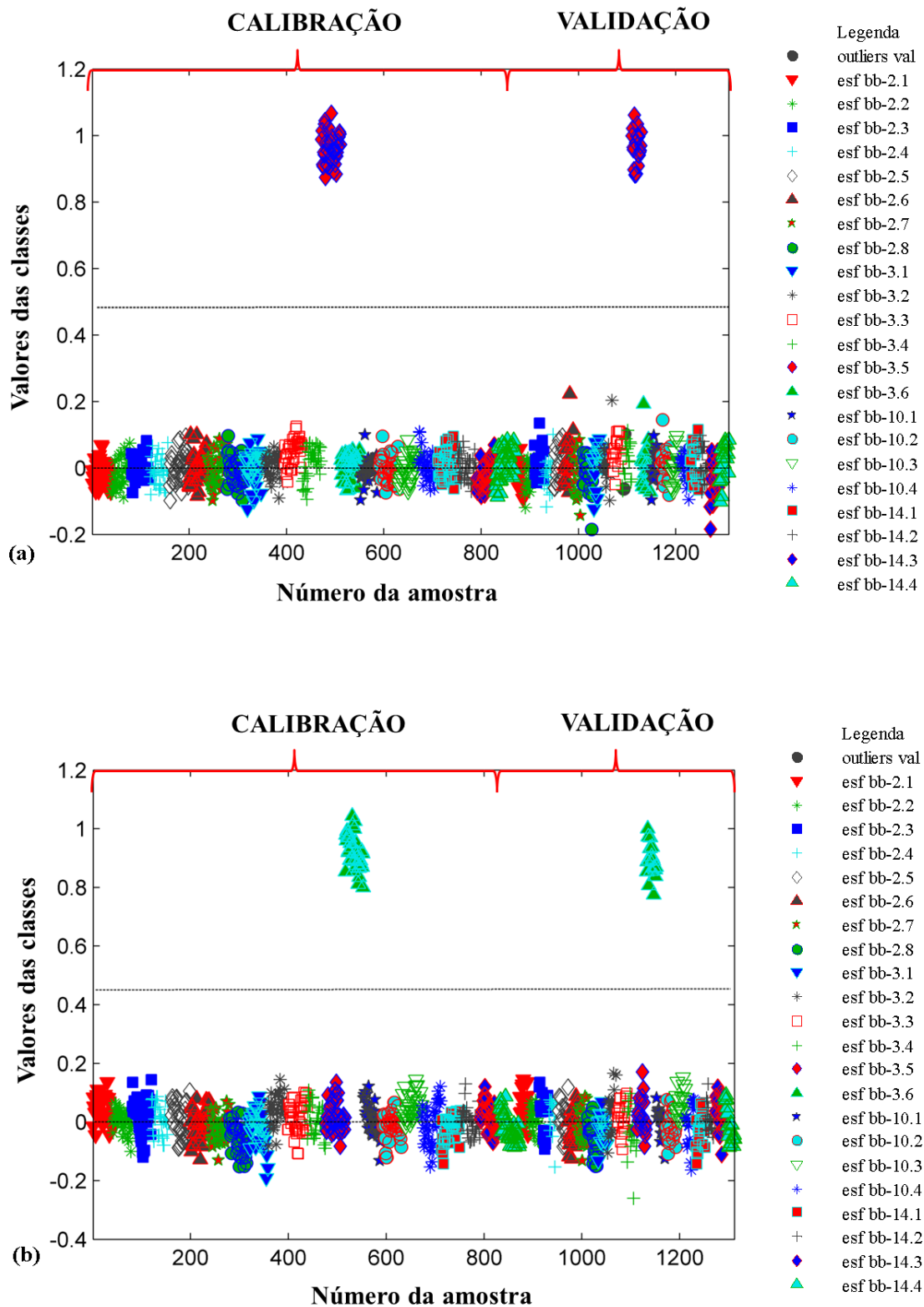
**Figura 78** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-2.7. (b) Caneta esferográfica bb-2.8.



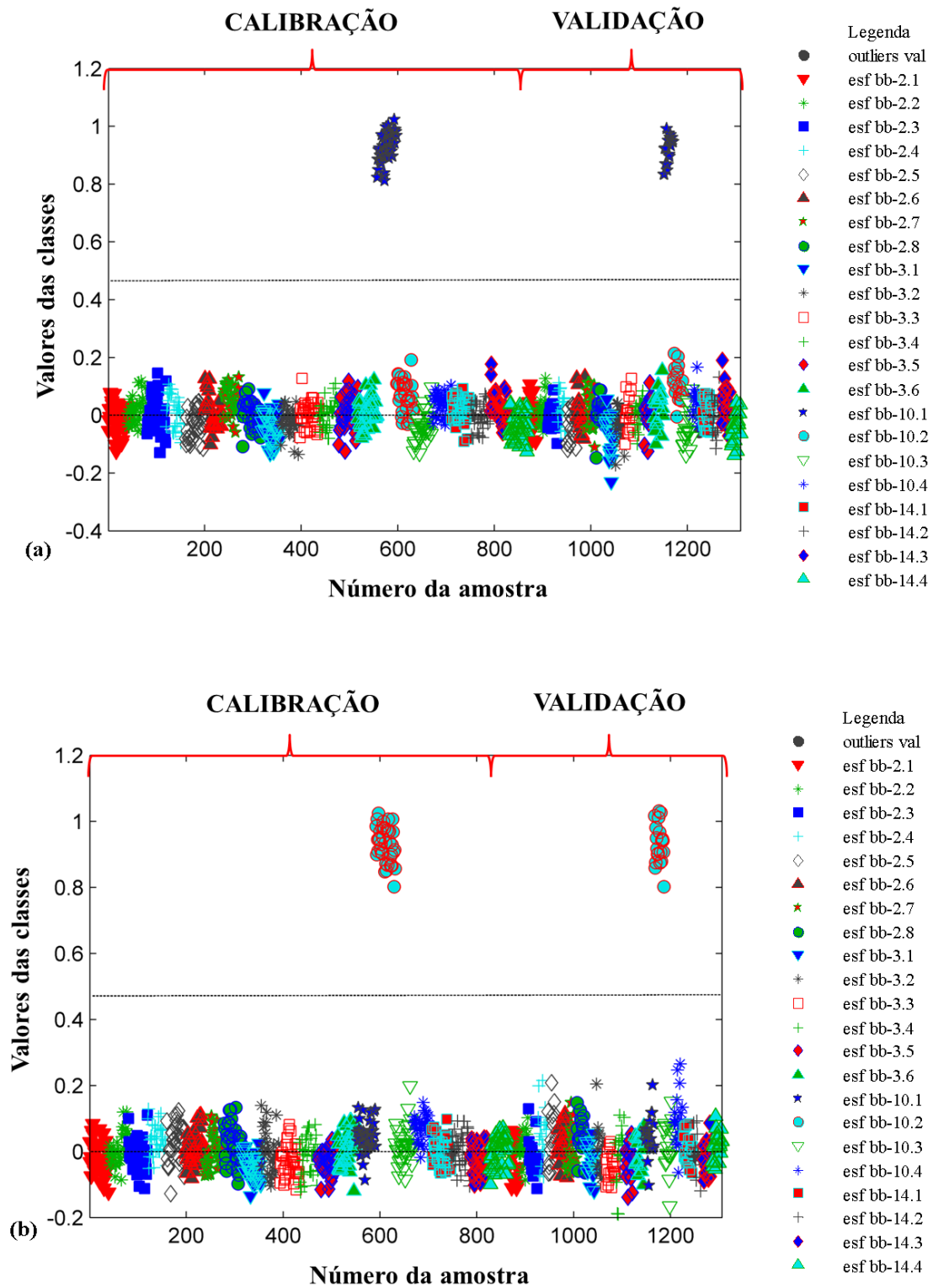
**Figura 79** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-3.1. (b) Caneta esferográfica bb-3.2.



**Figura 80** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-3.3. (b) Caneta esferográfica bb-3.4.

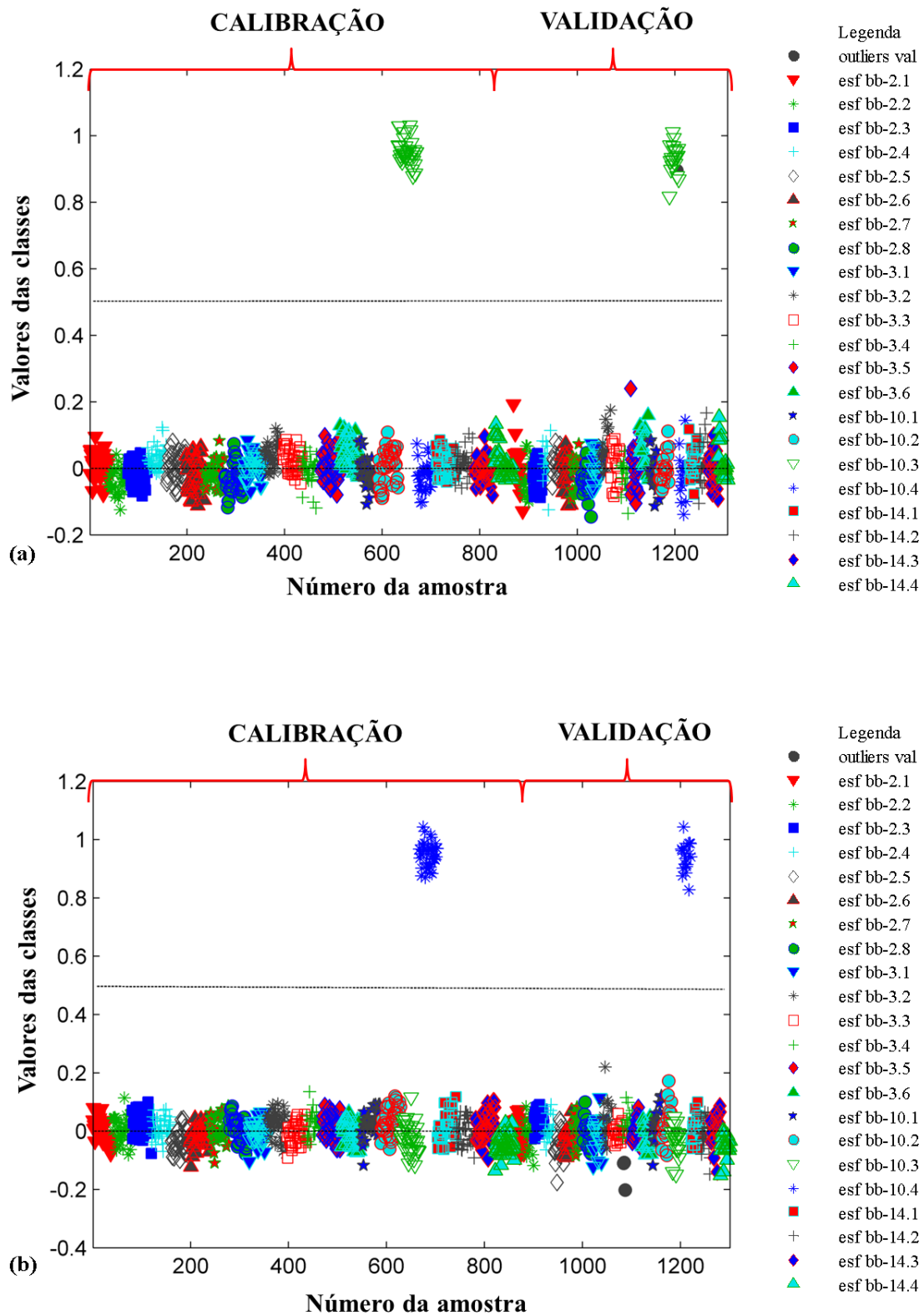


**Figura 81** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-3.5. (b) Caneta esferográfica bb-3.6.

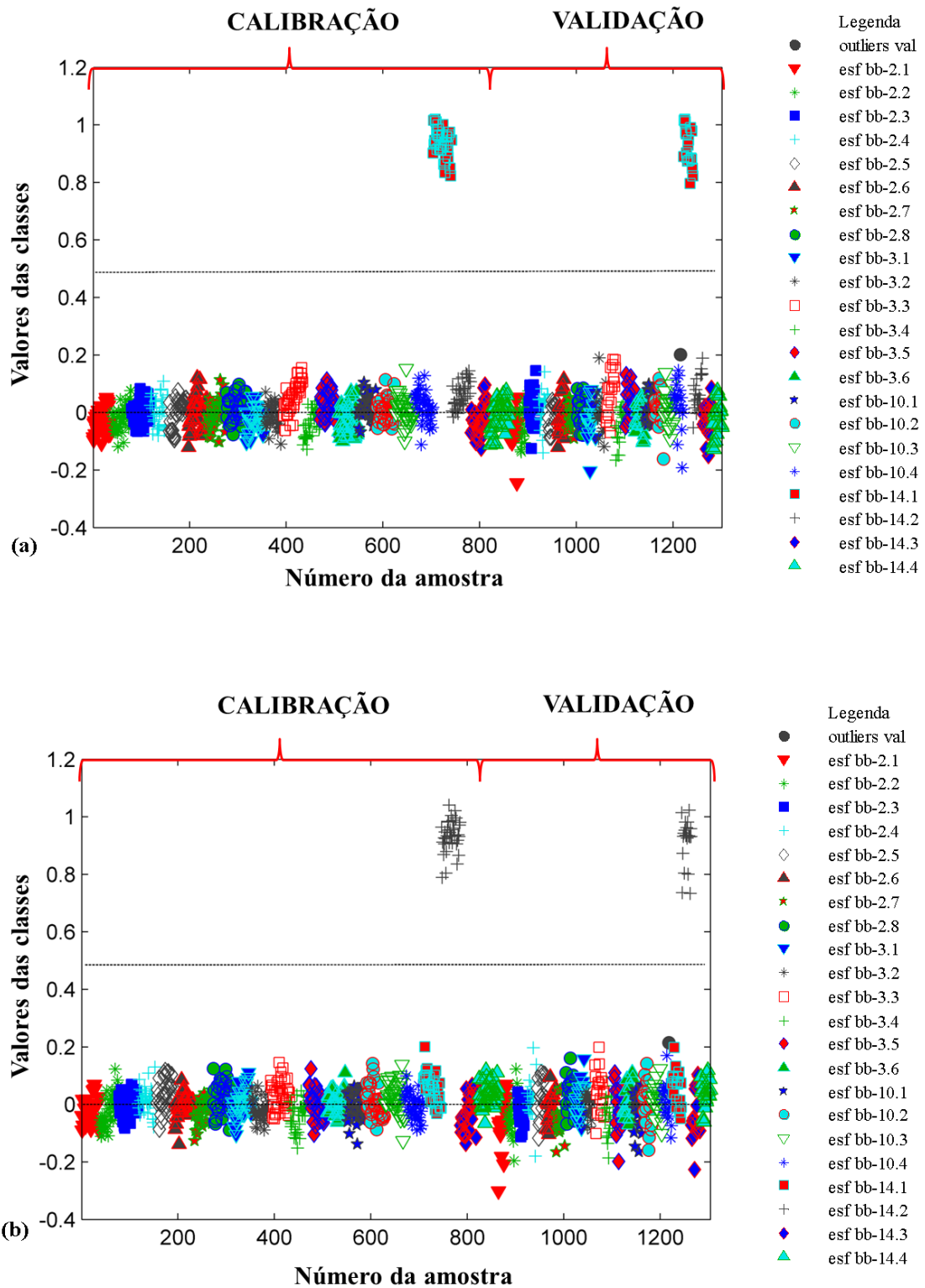


**Figura 82** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-10.1. (b) Caneta esferográfica bb-10.2.

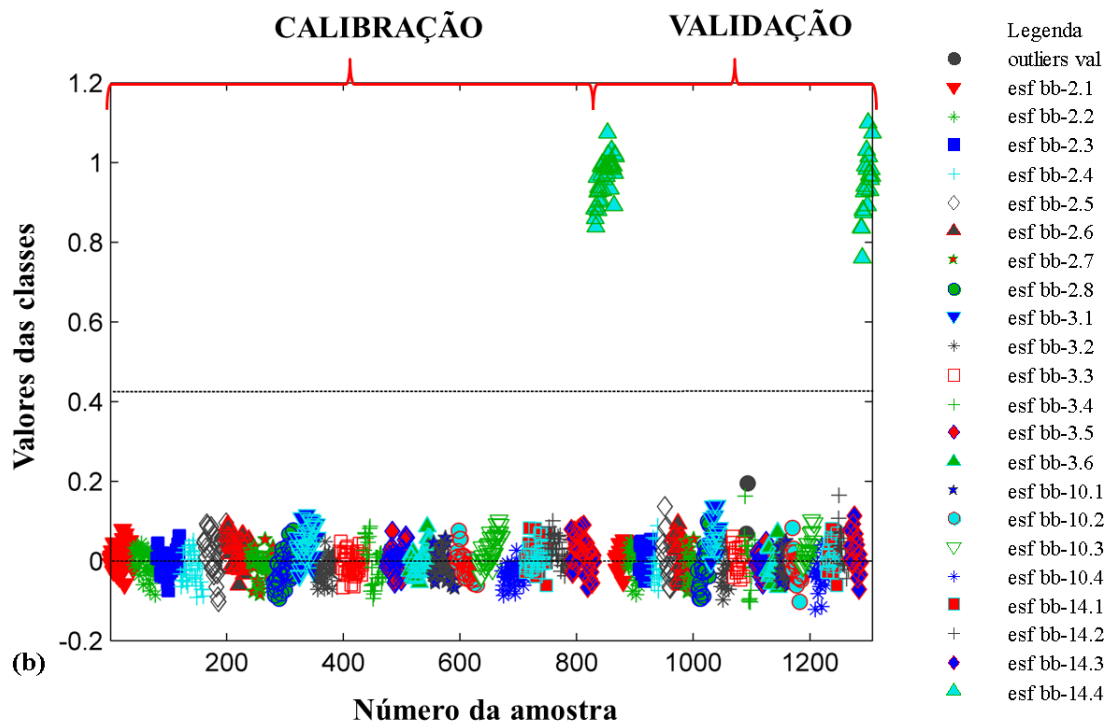
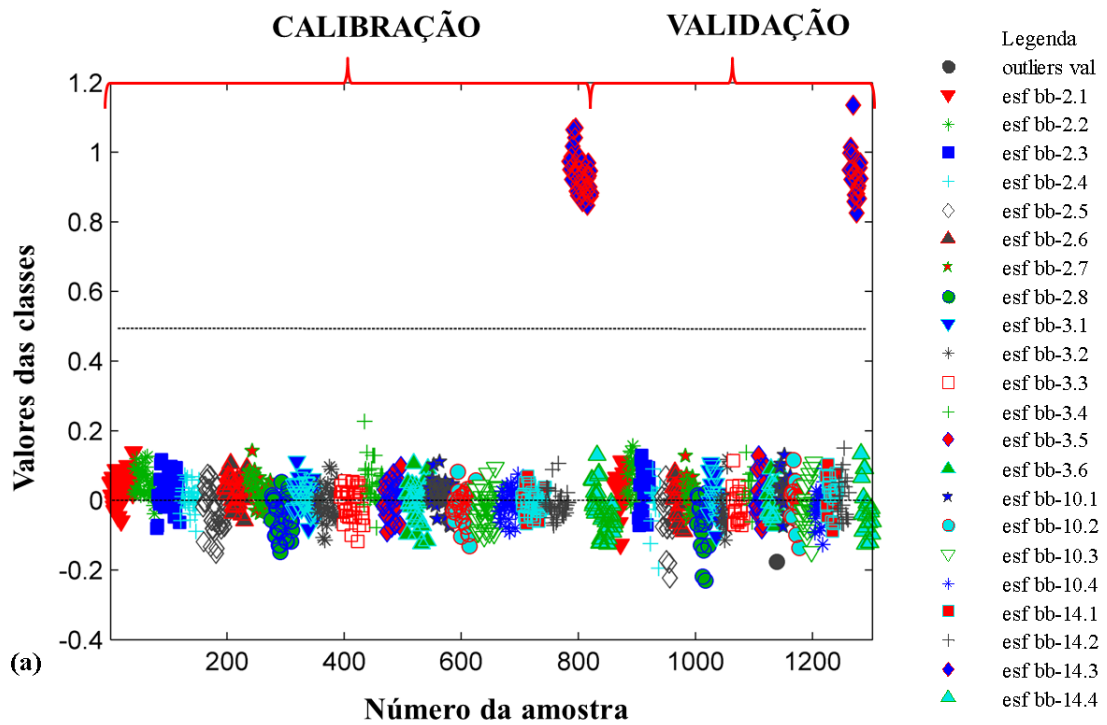




**Figura 83** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-10.3. (b) Caneta esferográfica bb-10.4.

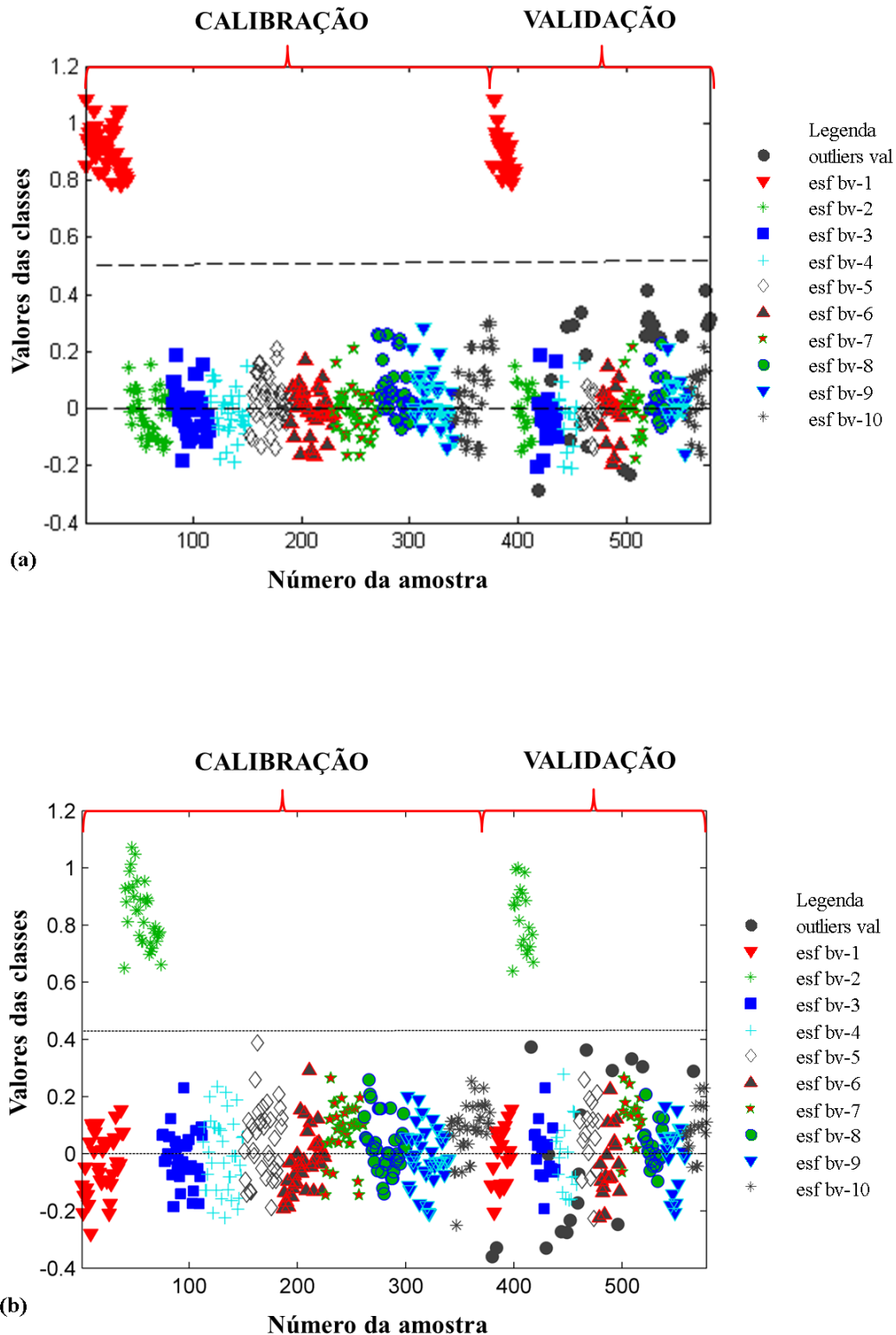


**Figura 84** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-14.1. (b) Caneta esferográfica bb-14.2.

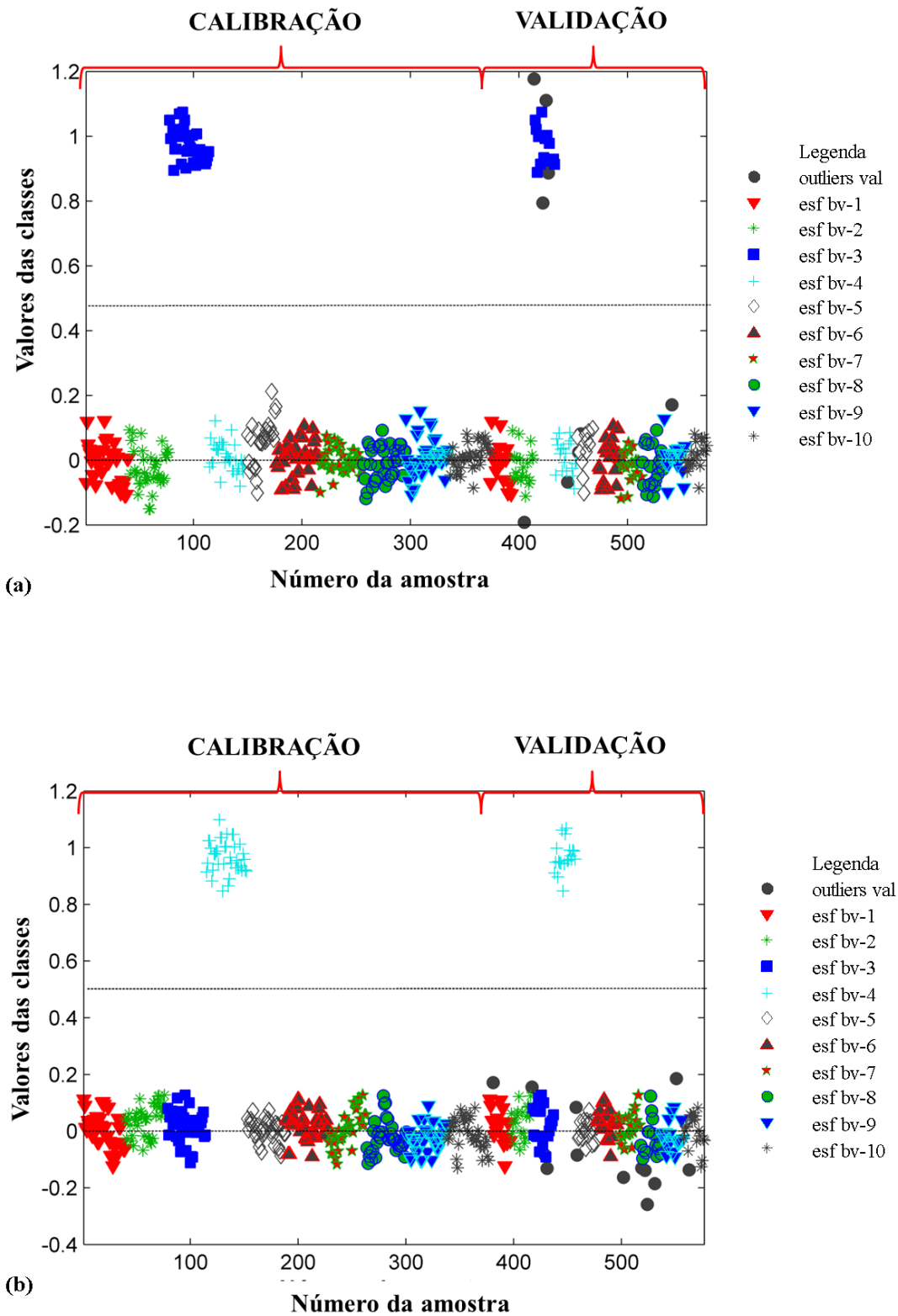


**Figura 85** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor preta por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bb-14.3. (b) Caneta esferográfica bb-14.4.

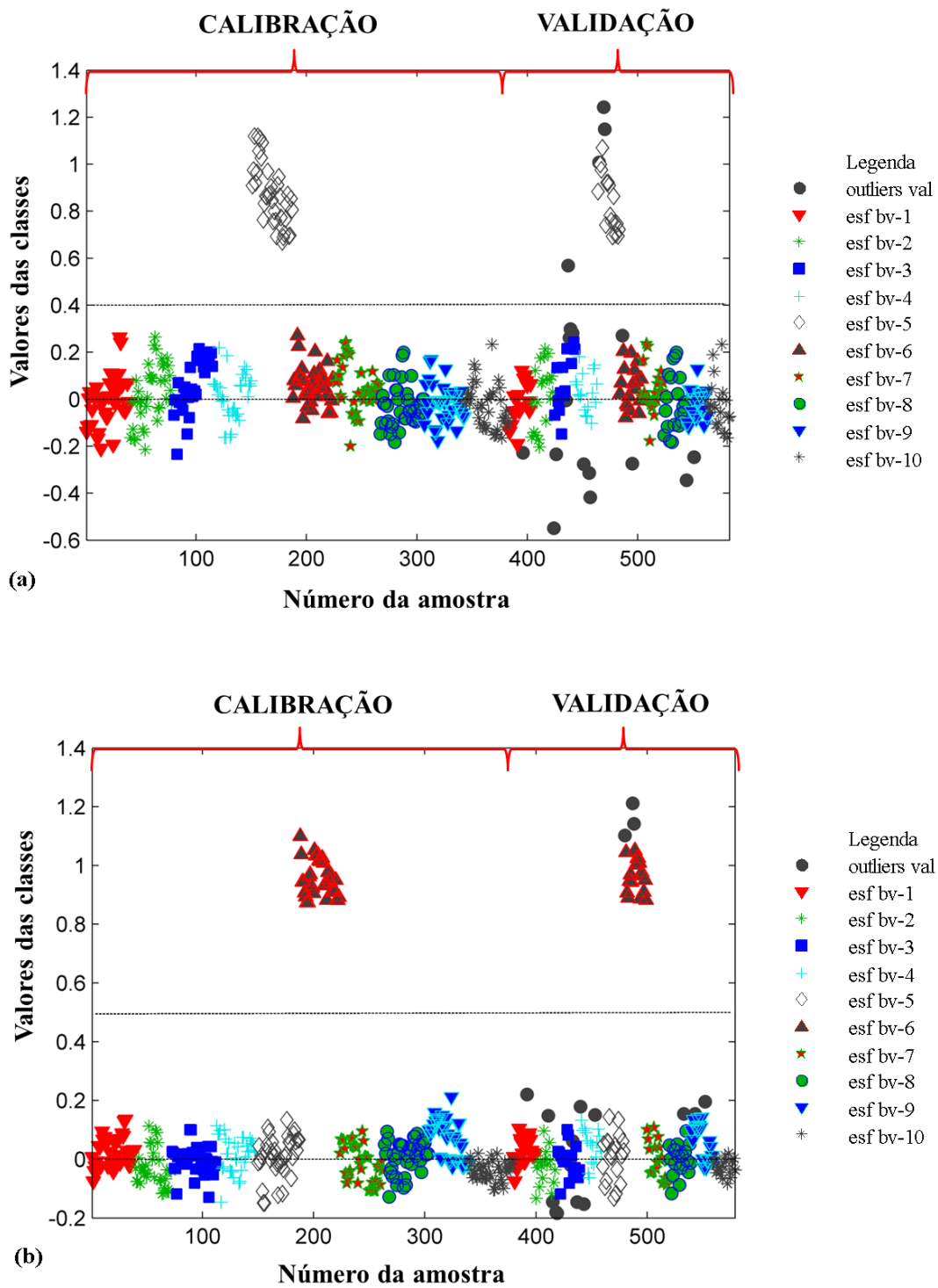
### Apêndice 1.3 - Resultados obtidos para os testes utilizando canetas vermelhas e PLS-DA



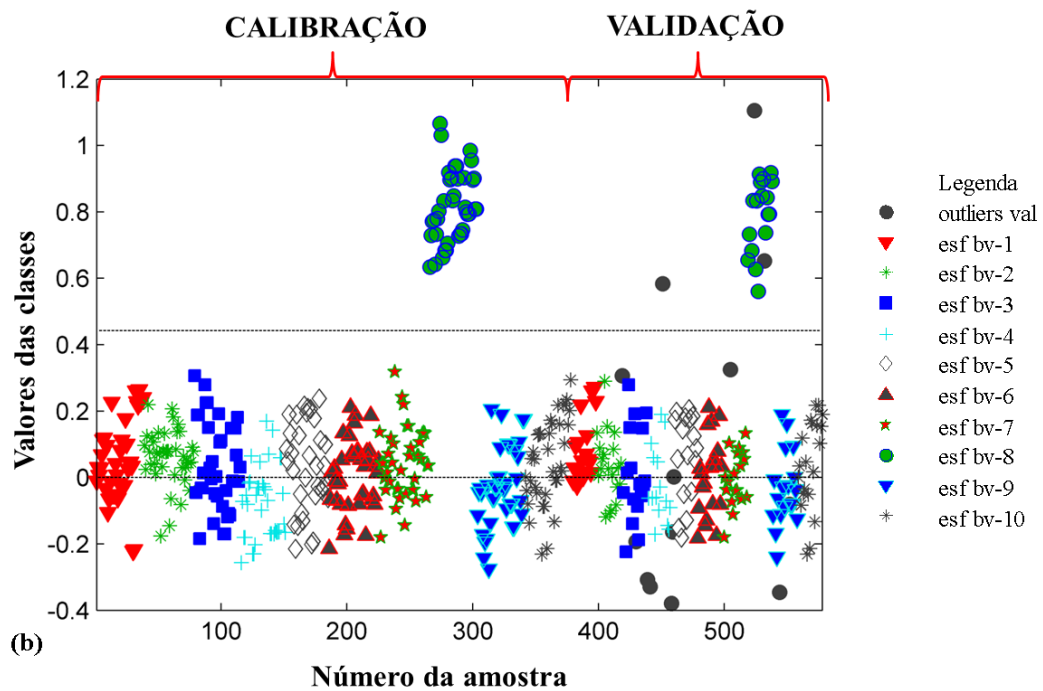
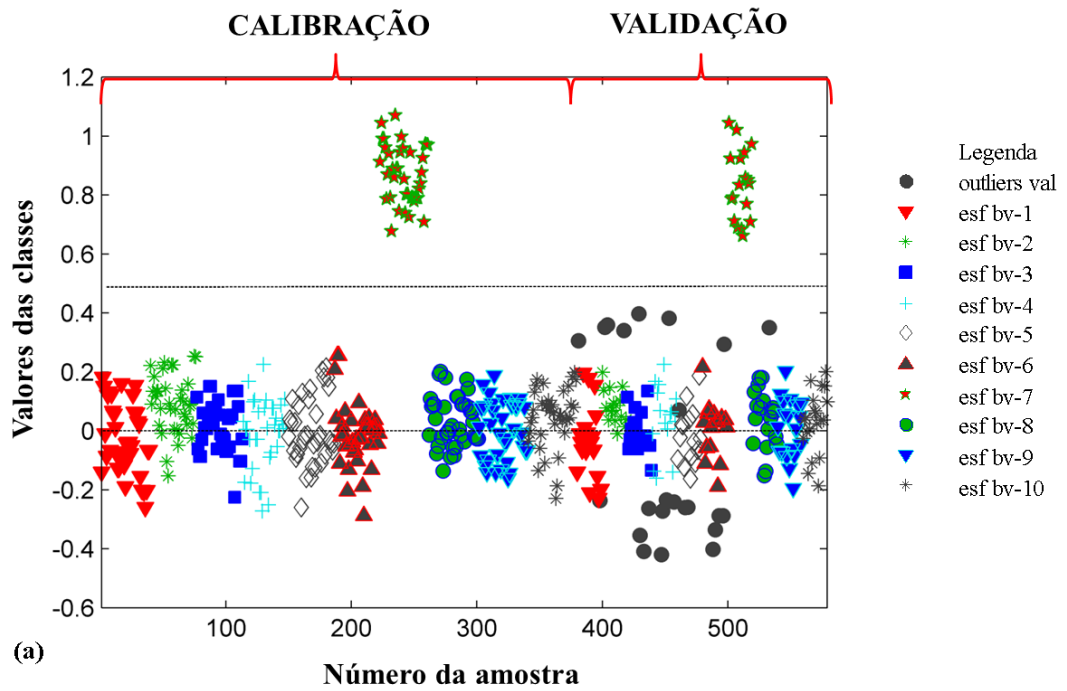
**Figura 86** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bv-1. (b) Caneta esferográfica bv-2.



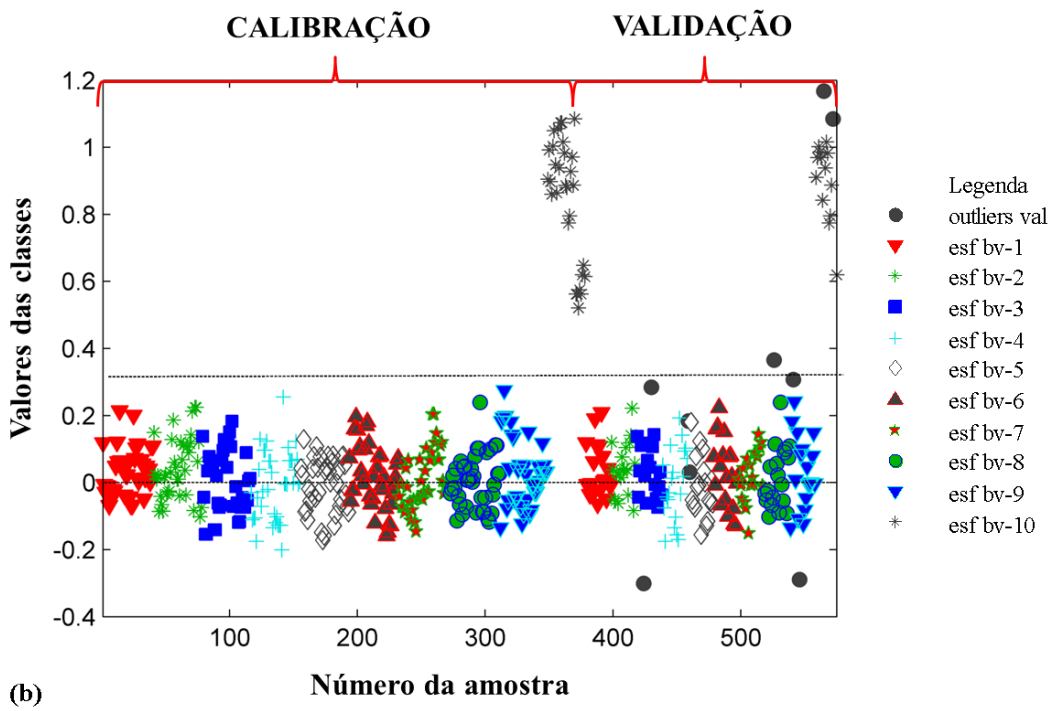
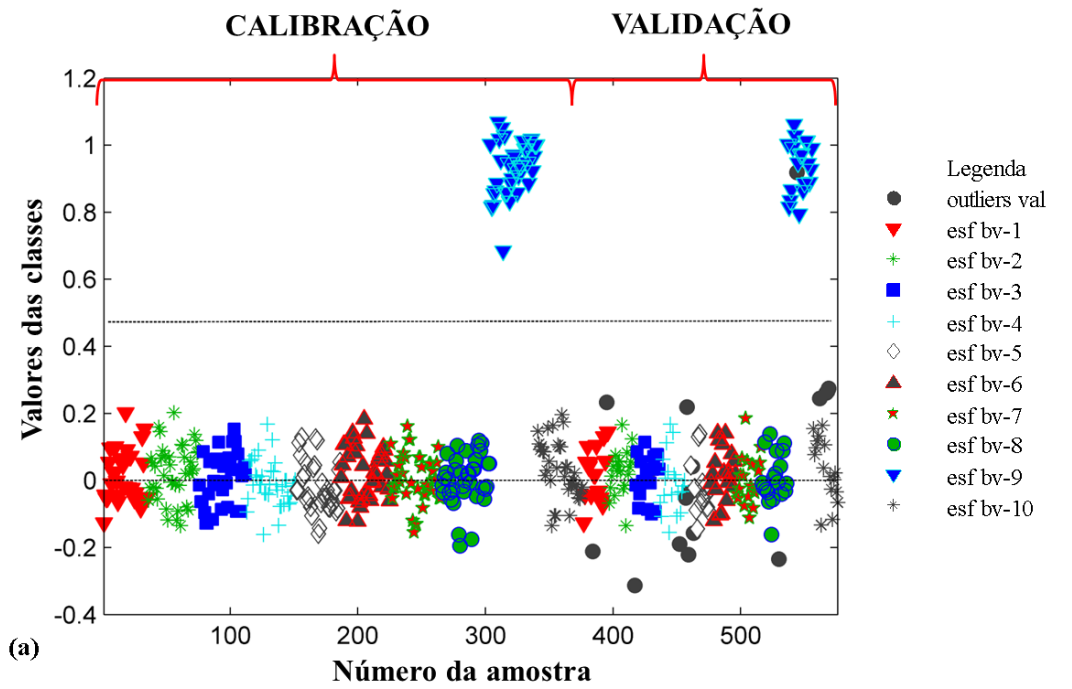
**Figura 87** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bv-3. (b) Caneta esferográfica bv-4.



**Figura 88** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bv-5. (b) Caneta esferográfica bv-6.



**Figura 89** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bv-7. (b) Caneta esferográfica bv-8.



**Figura 90** Estimativas dos valores das classes para os conjuntos de calibração e validação para discriminação das tintas das canetas de cor vermelha por marcas – esferográficas. (a) Caneta esferográfica bv-9. (b) Caneta esferográfica bv-10.



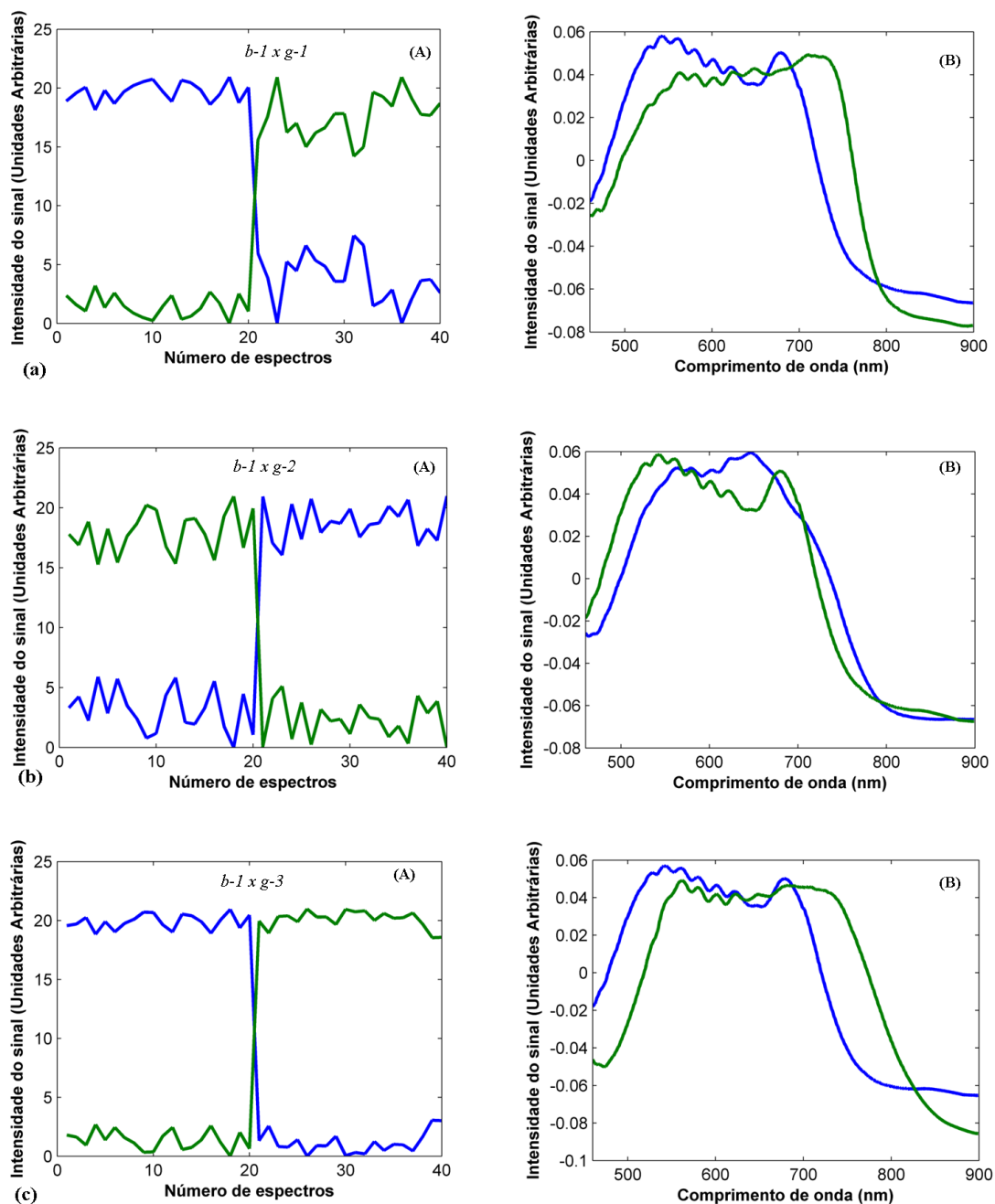
## *Apêndices*

---

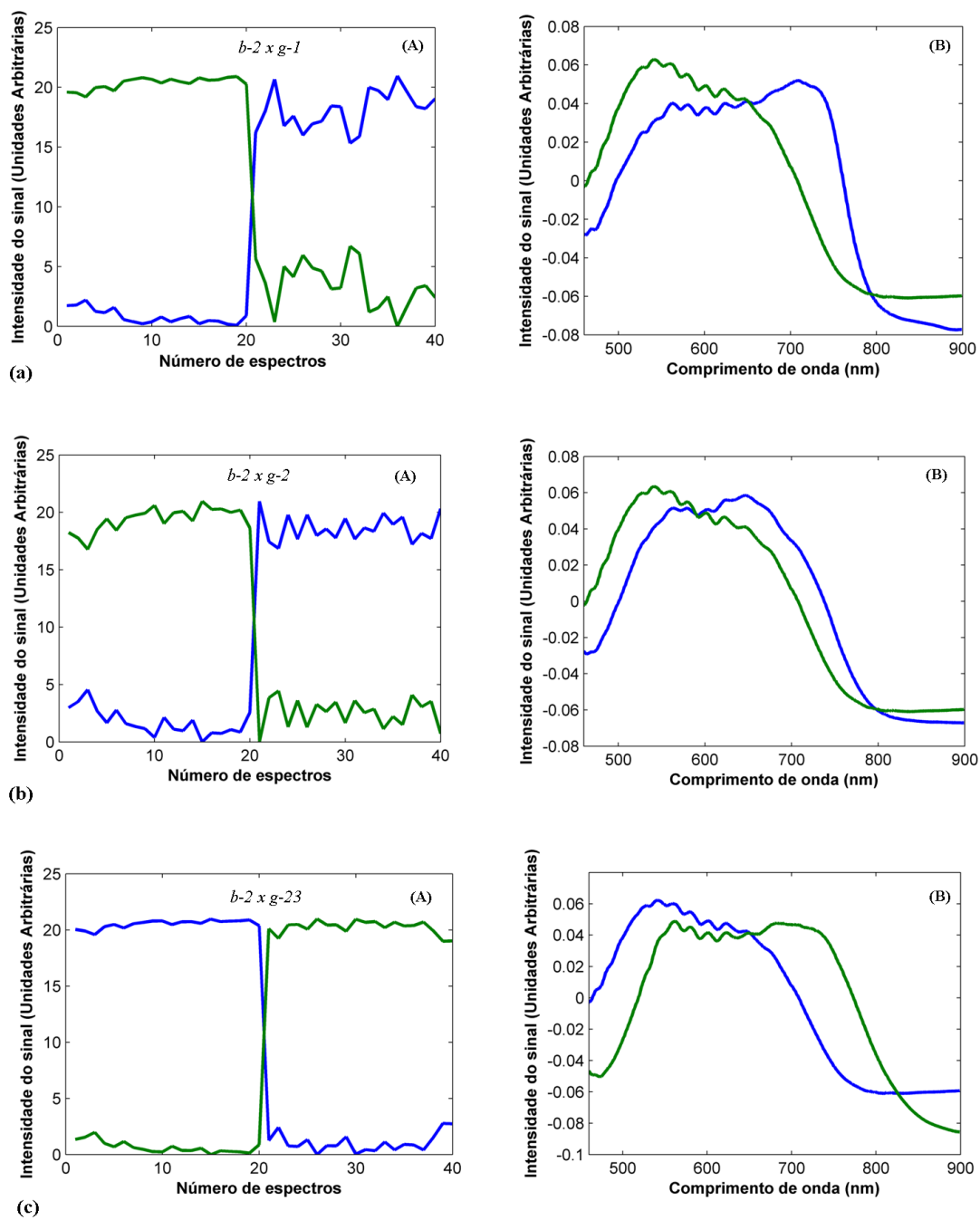
### *Apêndice 2*

## Apêndice 2.1 - Resultados obtidos para os testes utilizando canetas azuis e MCR-ALS

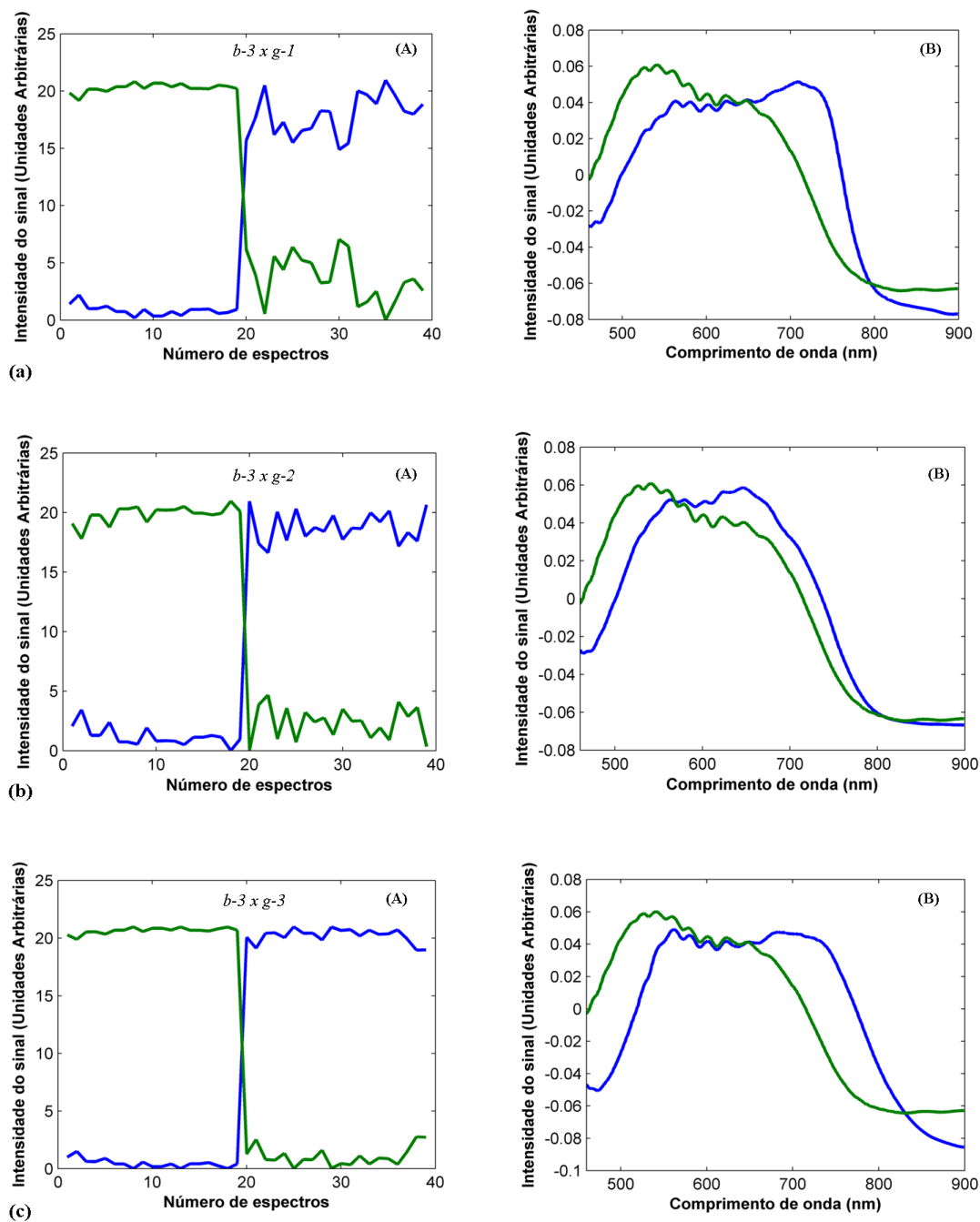
### 1 Verificação por tipos



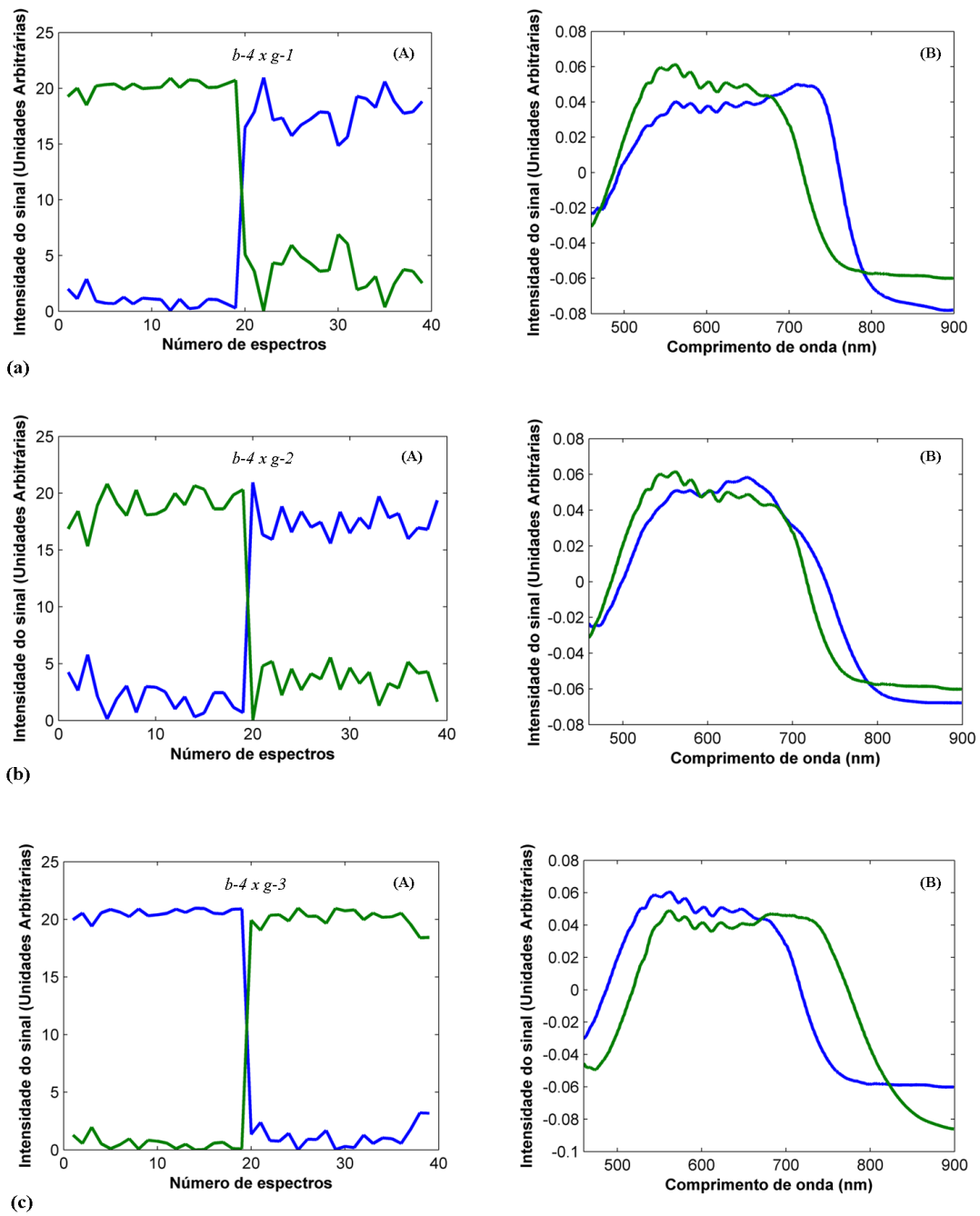
**Figura 91** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



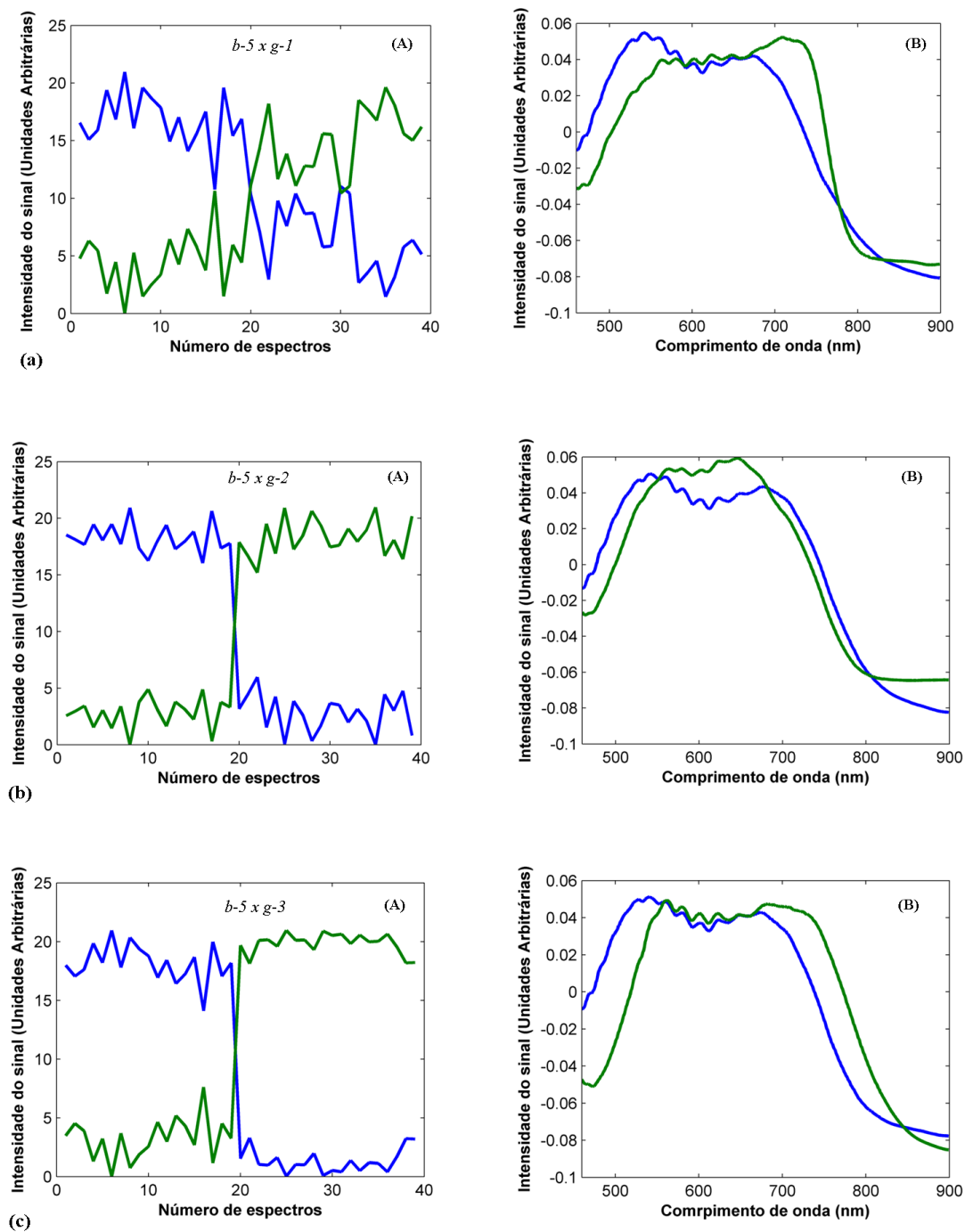
**Figura 92** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



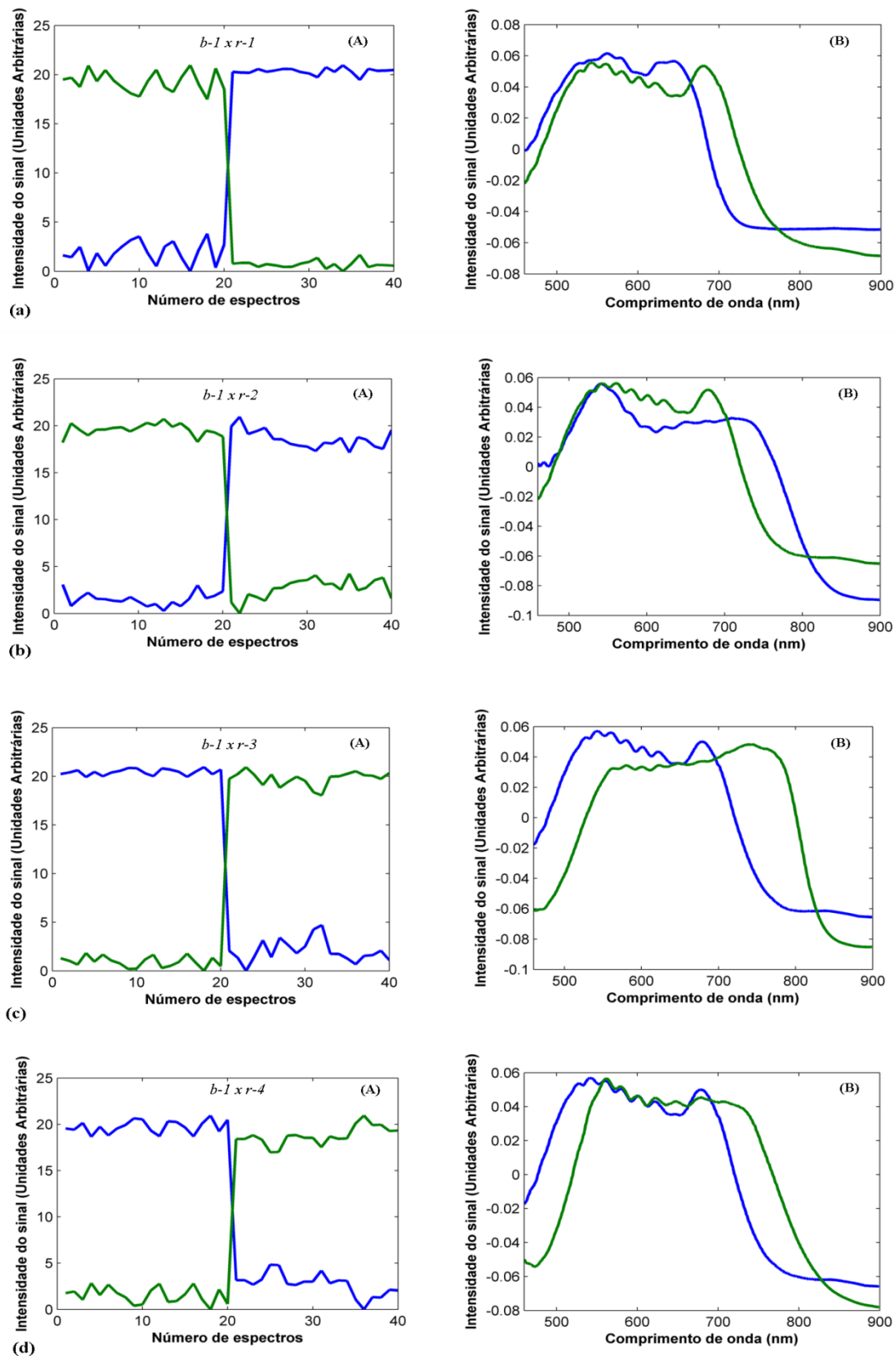
**Figura 93** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



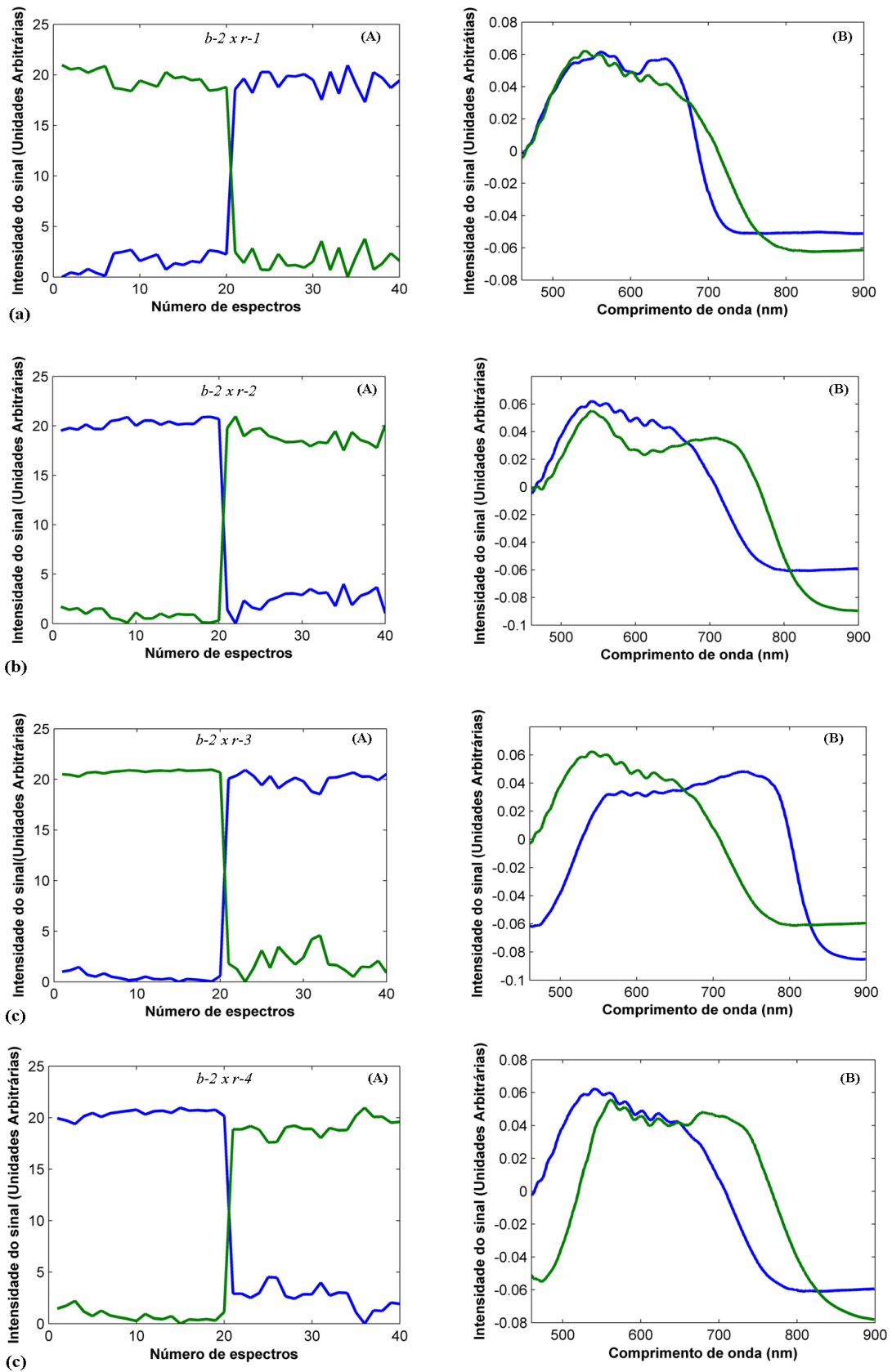
**Figura 94** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 95** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

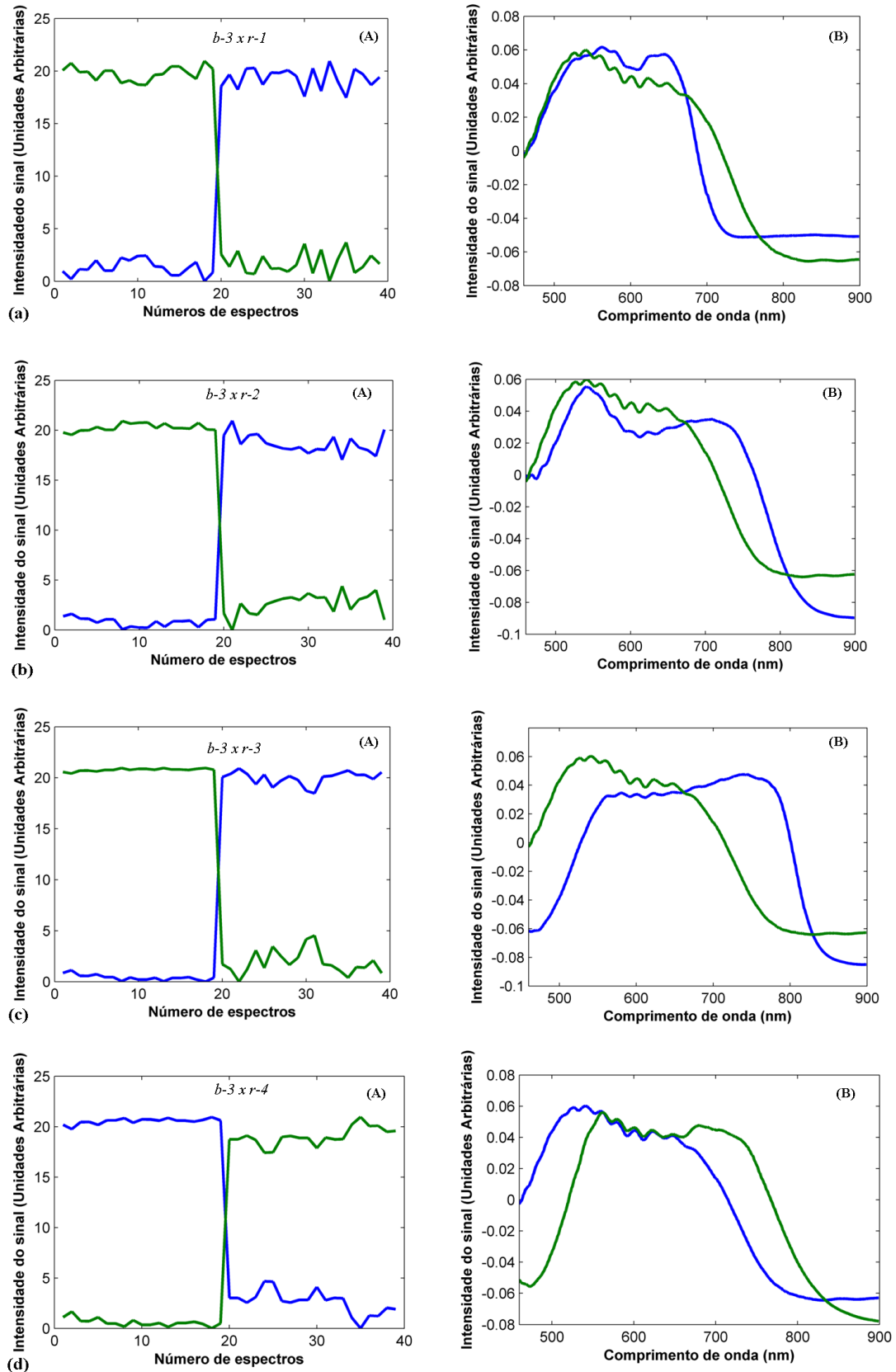


**Figura 96** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

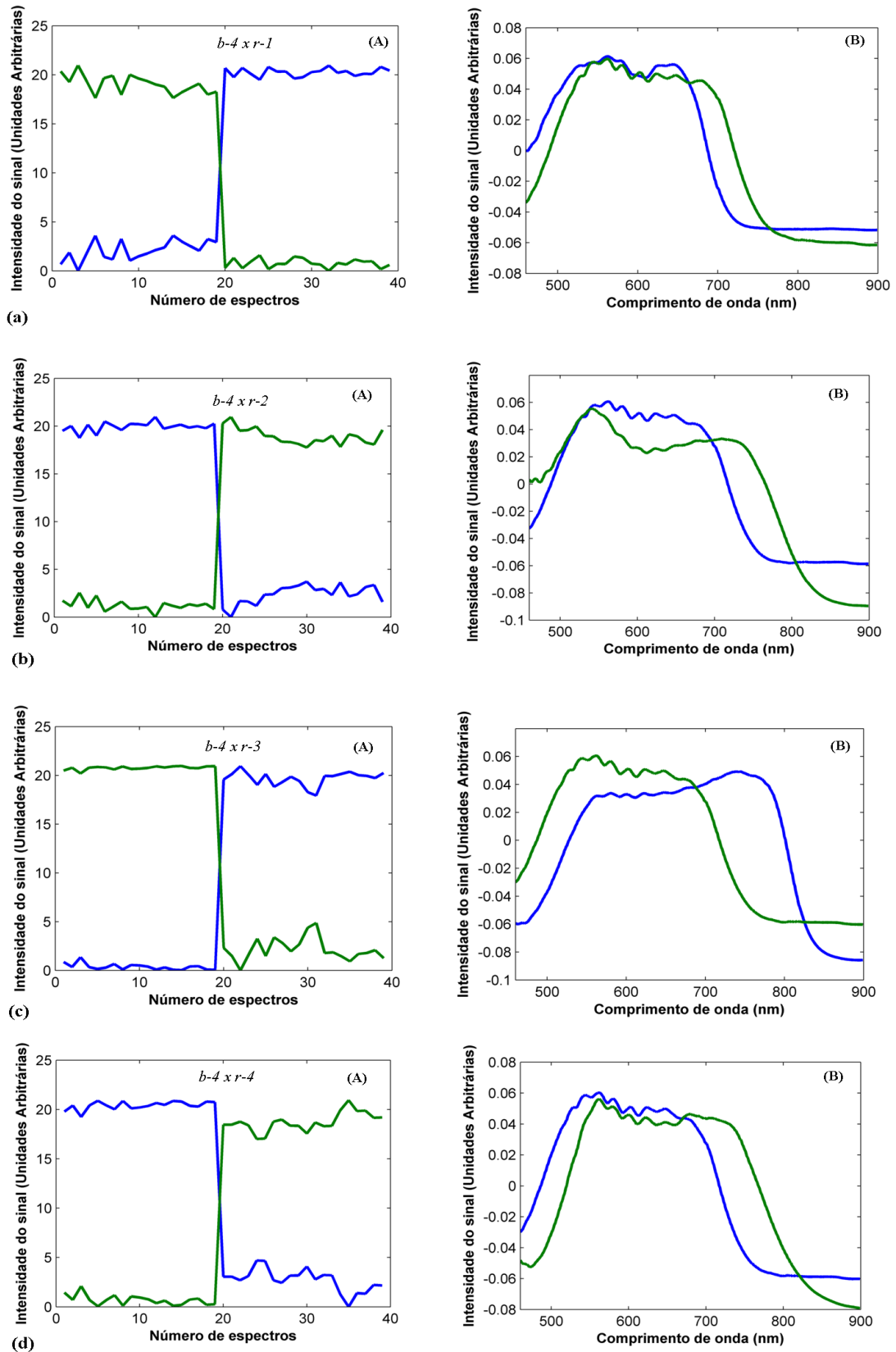


**Figura 97** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

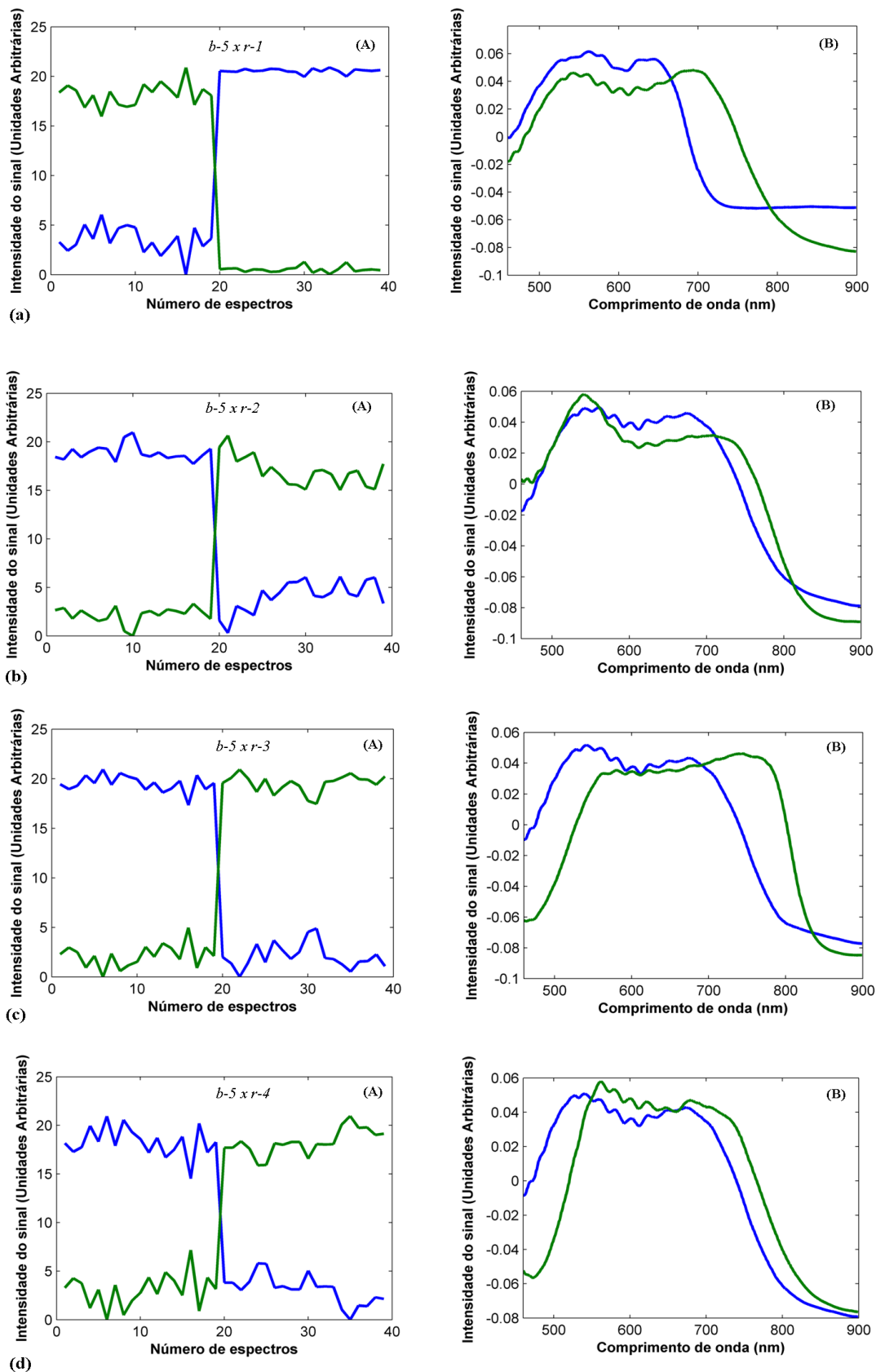




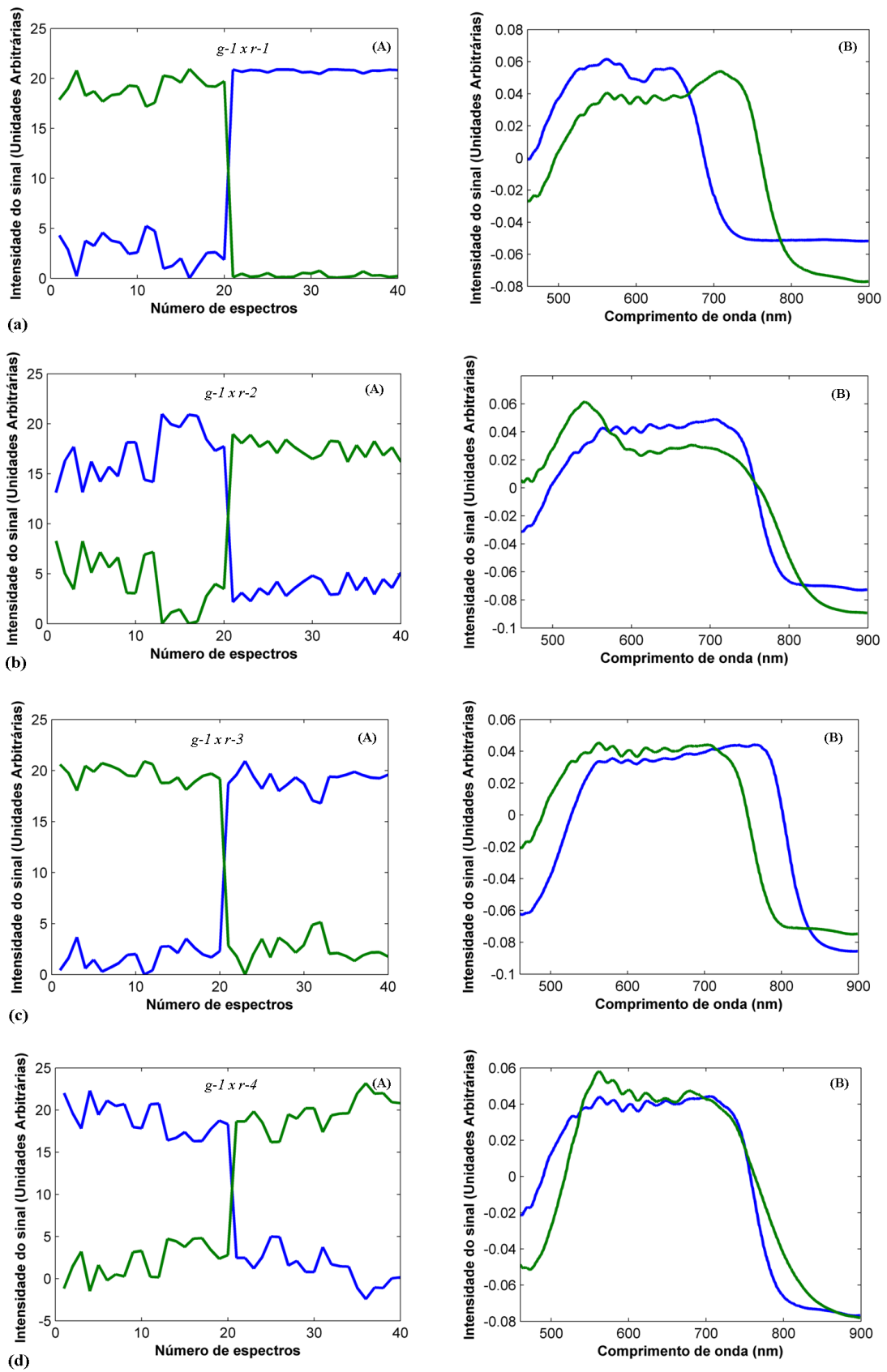
**Figura 98** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



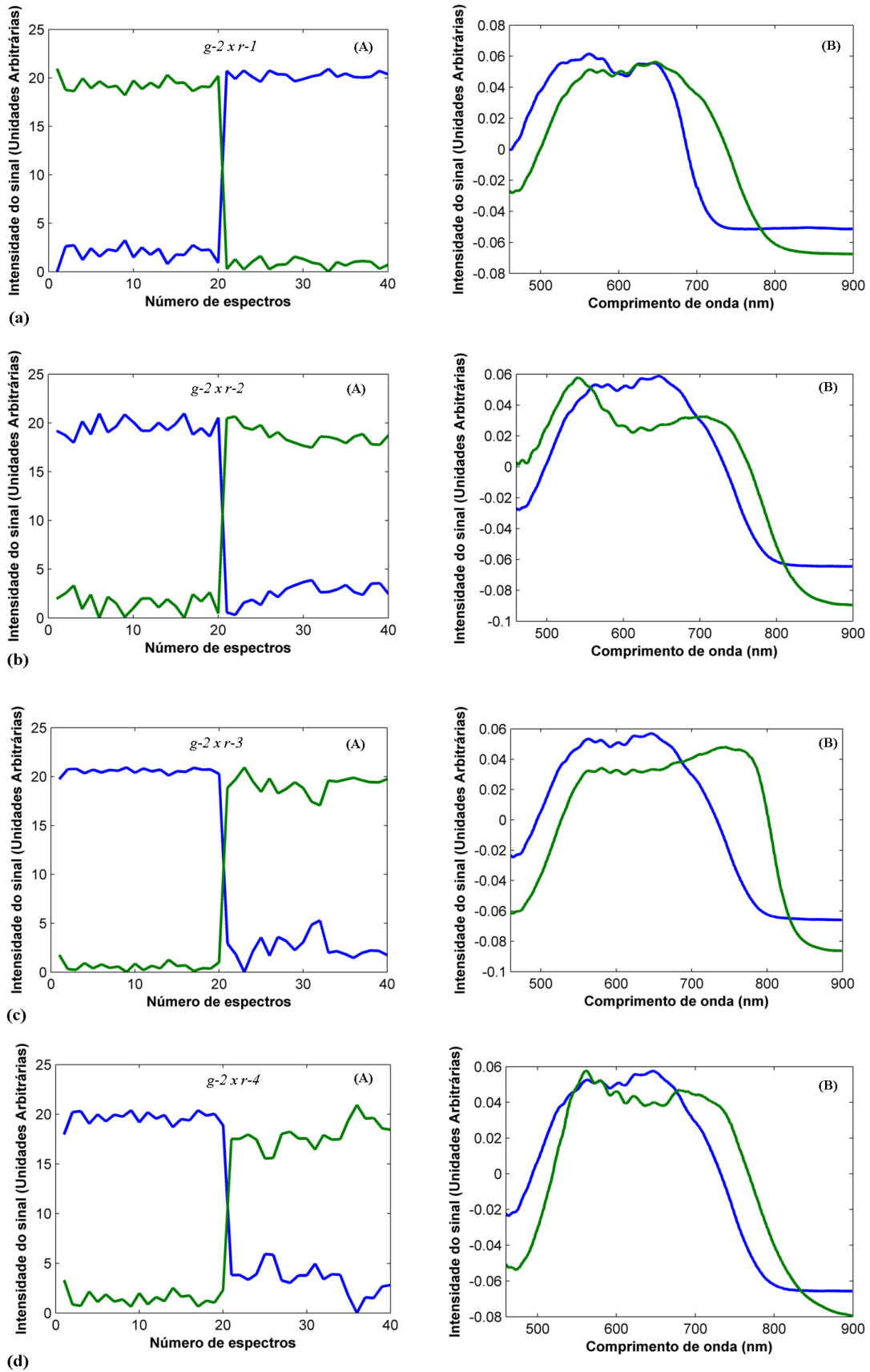
**Figura 99** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



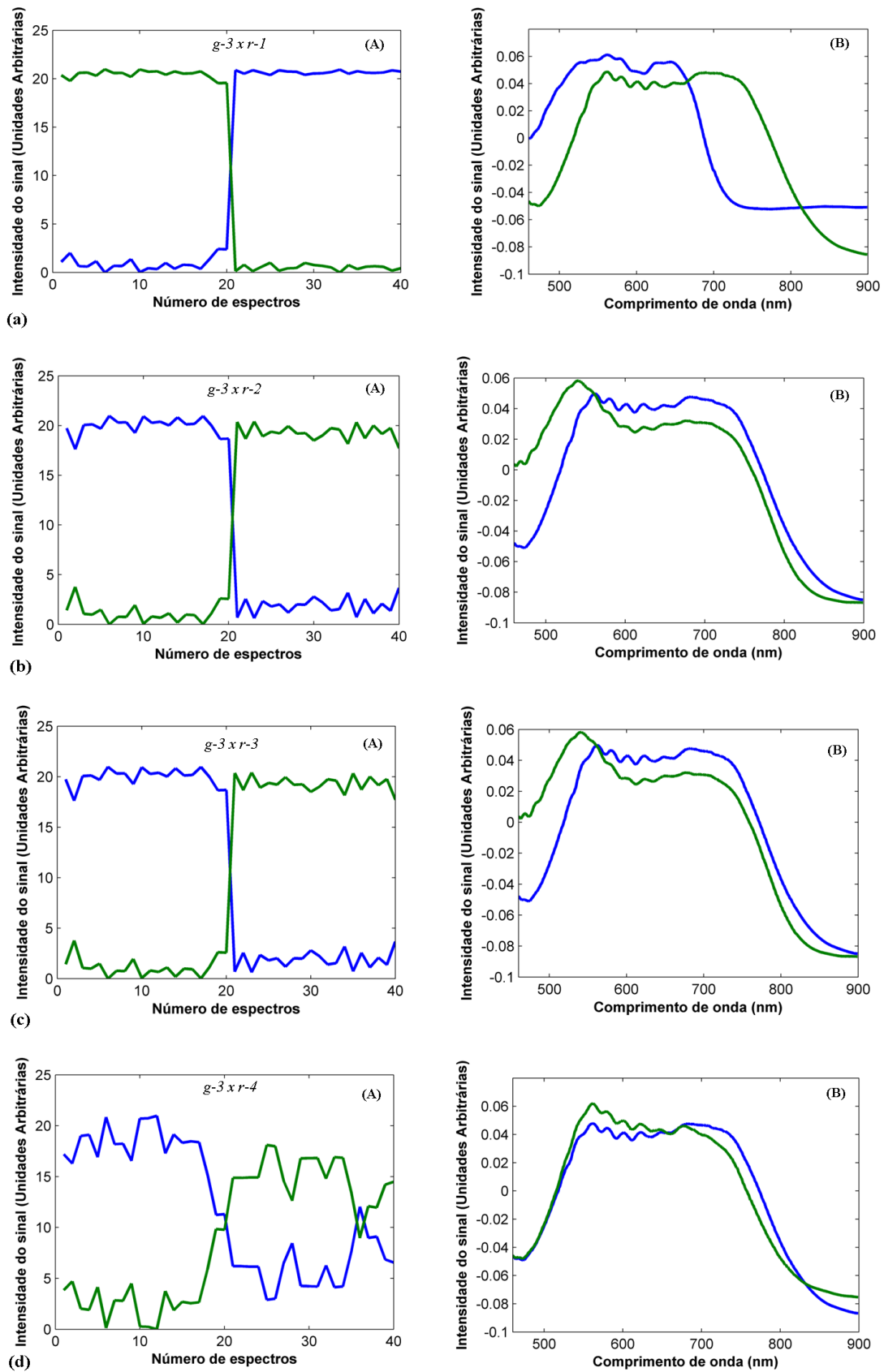
**Figura 100** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 101** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

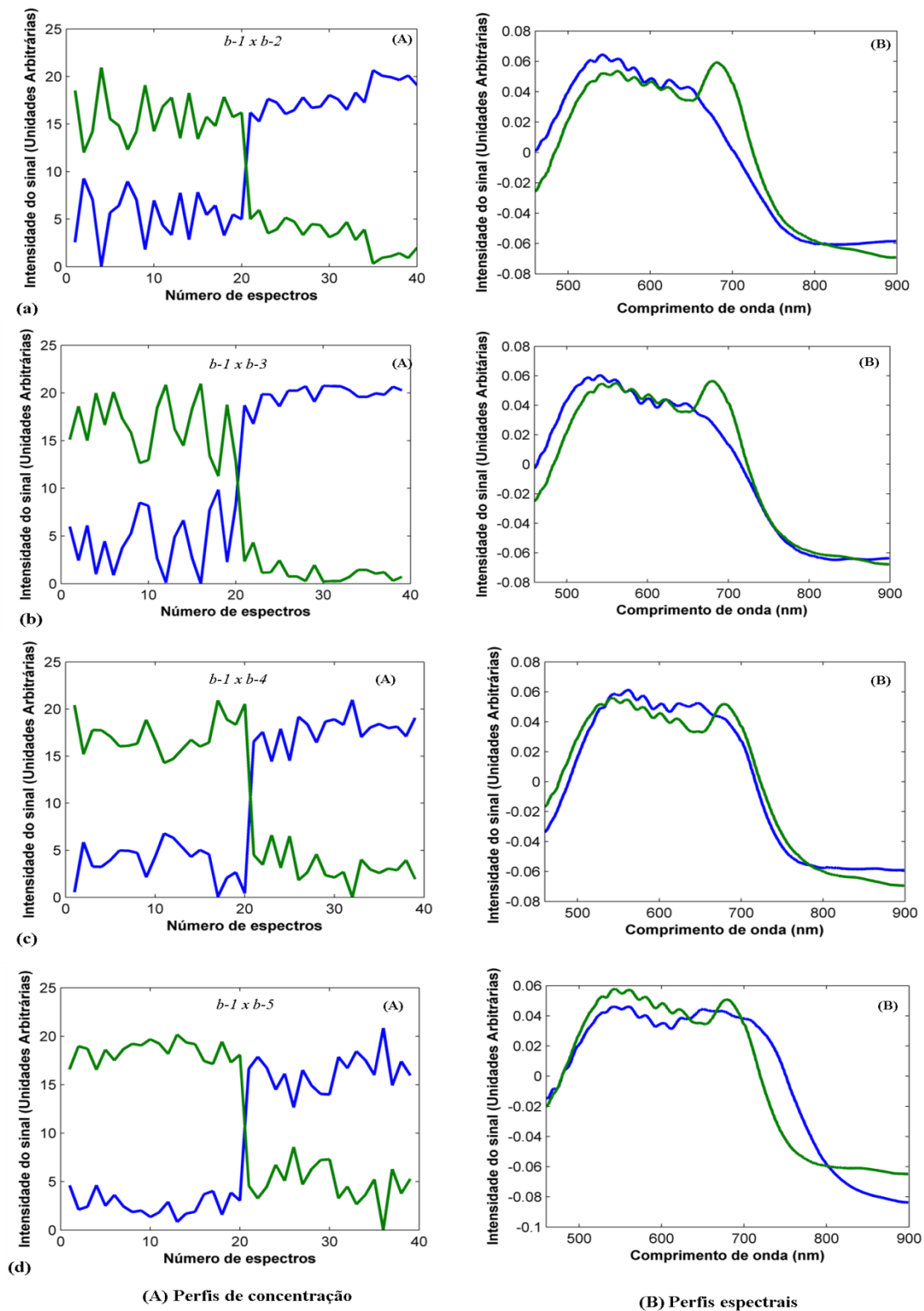


**Figura 102** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

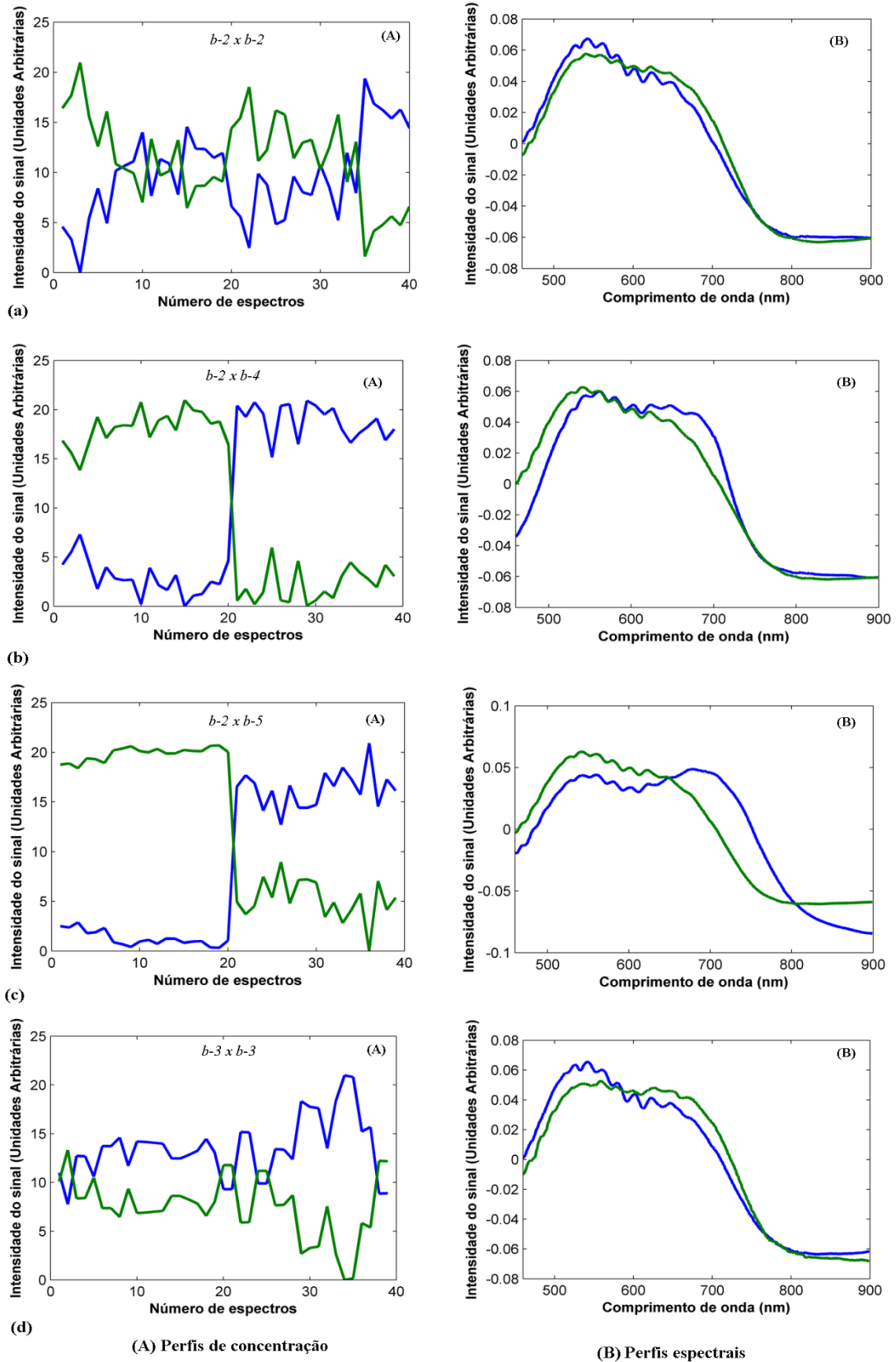


**Figura 103** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

## 2 Verificação por marcas

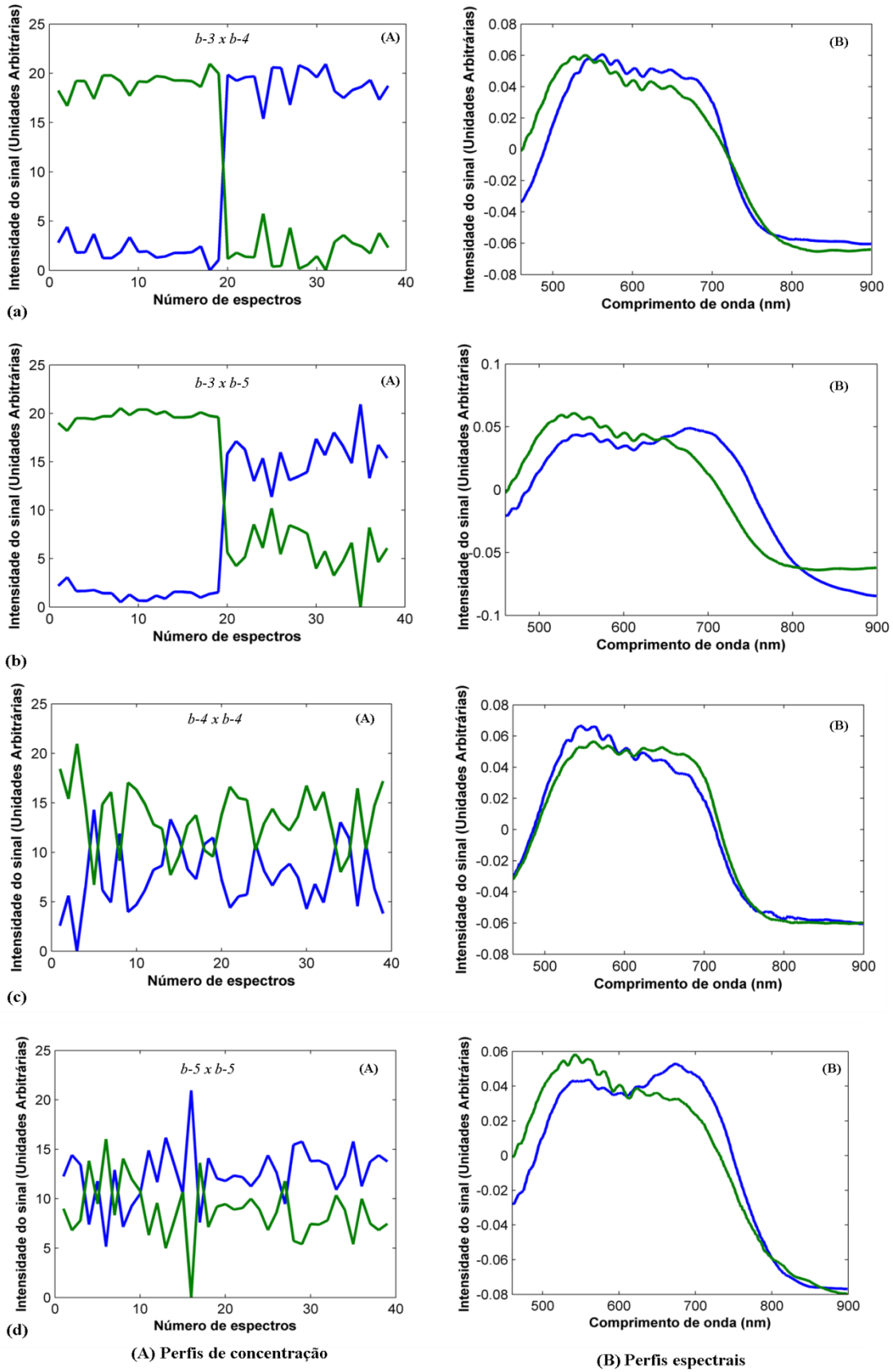


**Figura 104** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas da mesma marca e de marcas diferentes.

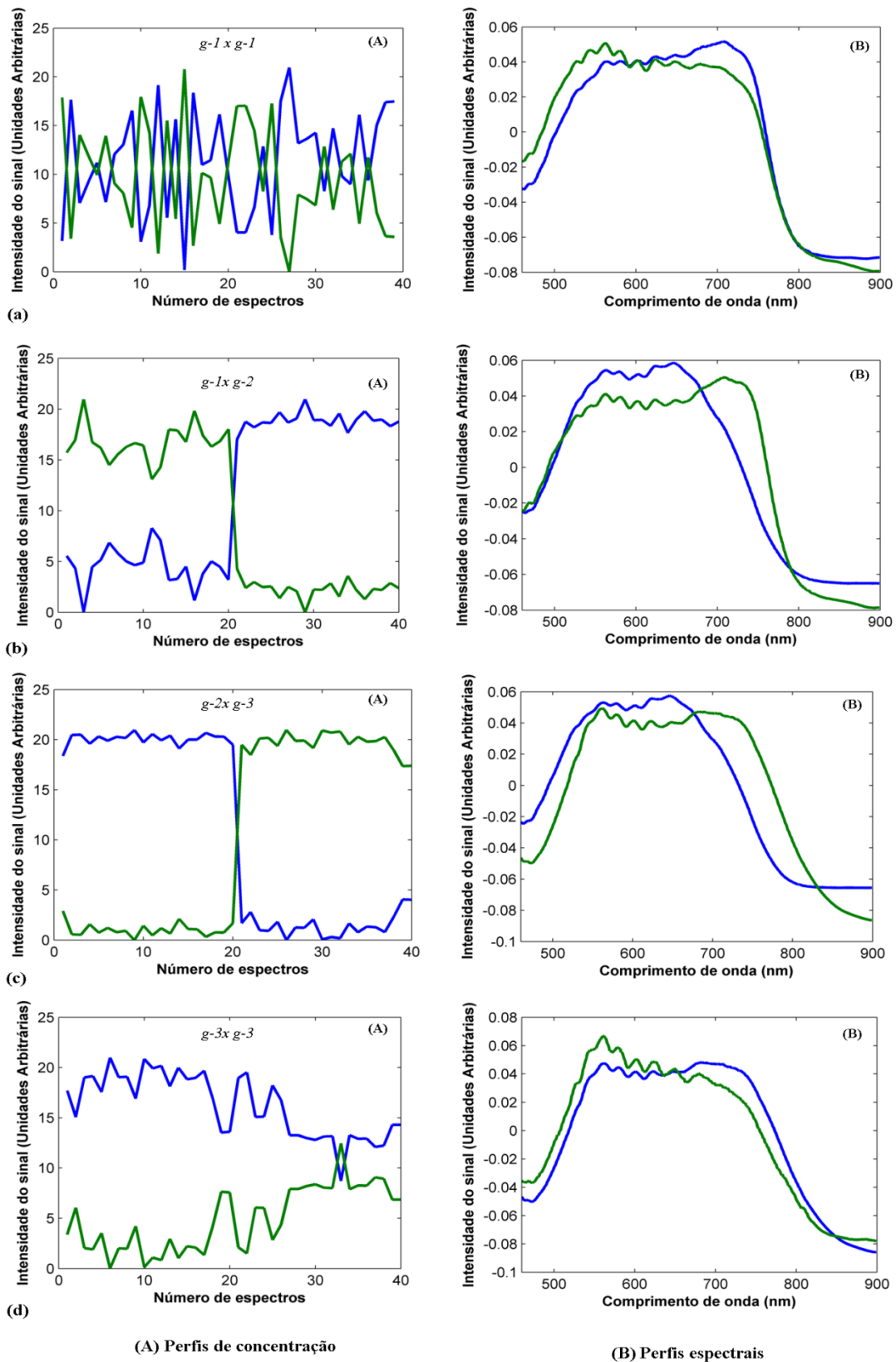


**Figura 105** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas da mesma marca e de marcas diferentes.



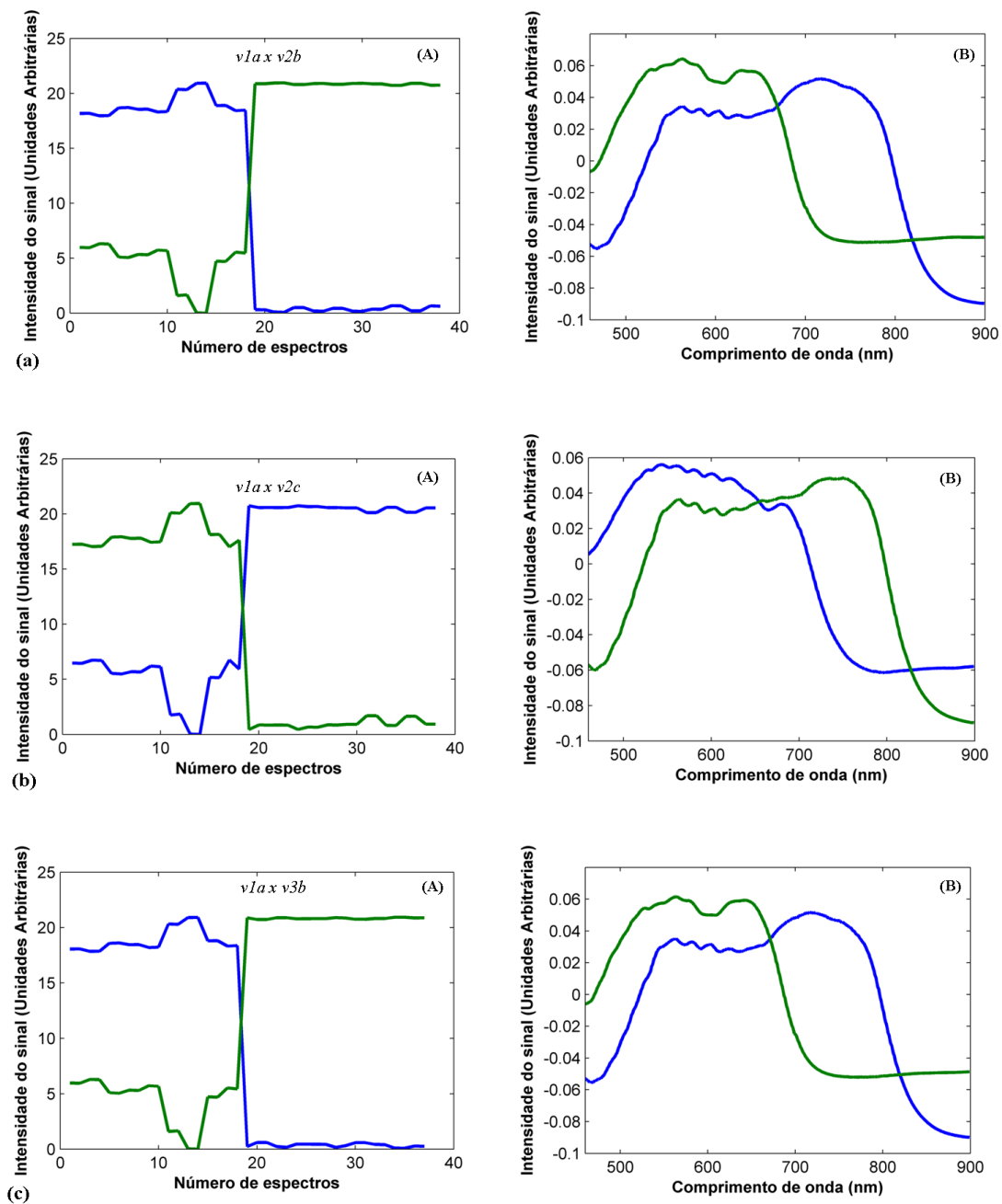


**Figura 106** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas da mesma marca e de marcas diferentes.

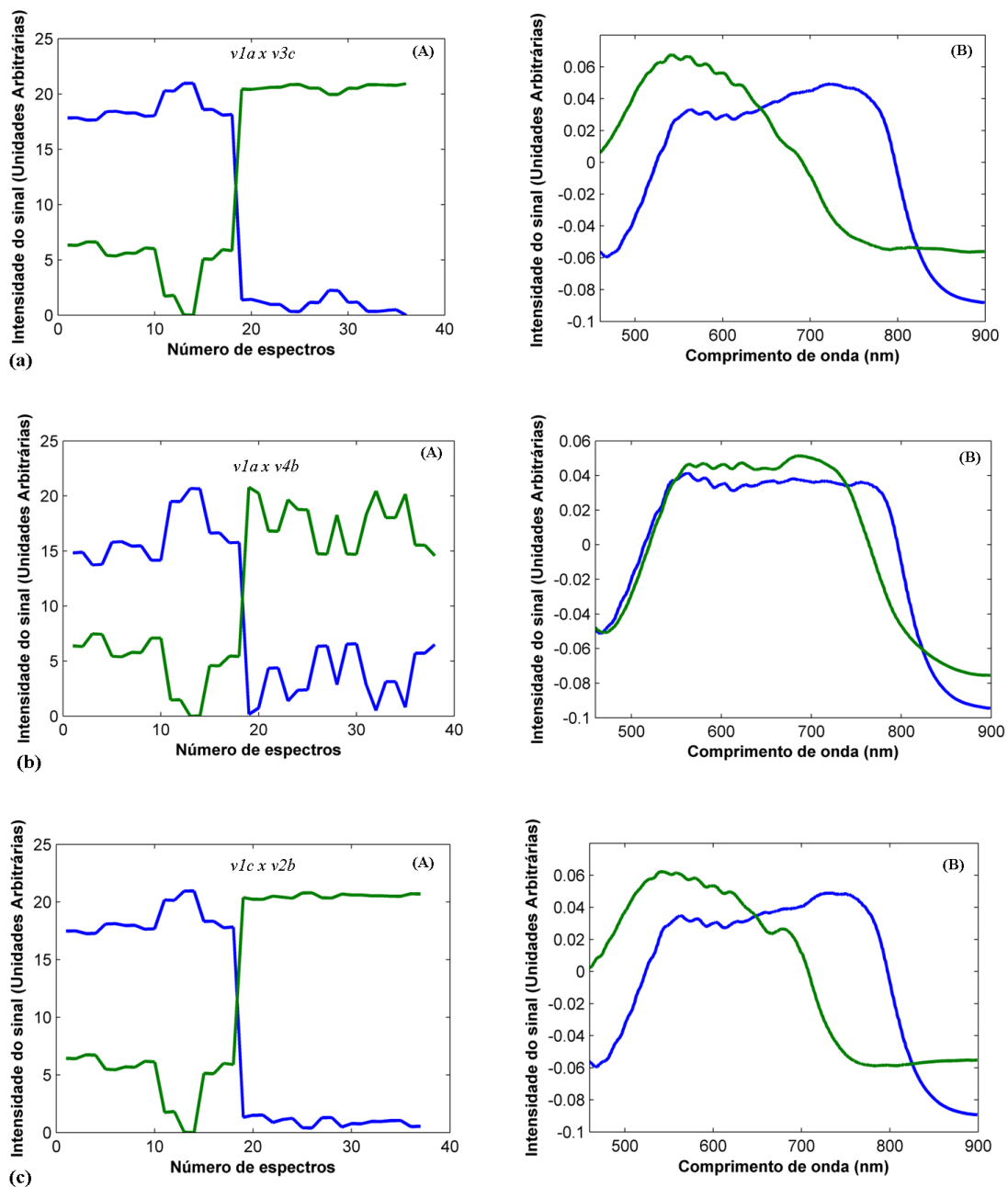


**Figura 107** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. (a) Canetas esferográficas da mesma marca e de marcas diferentes.

## 3 Teste cego por tipos

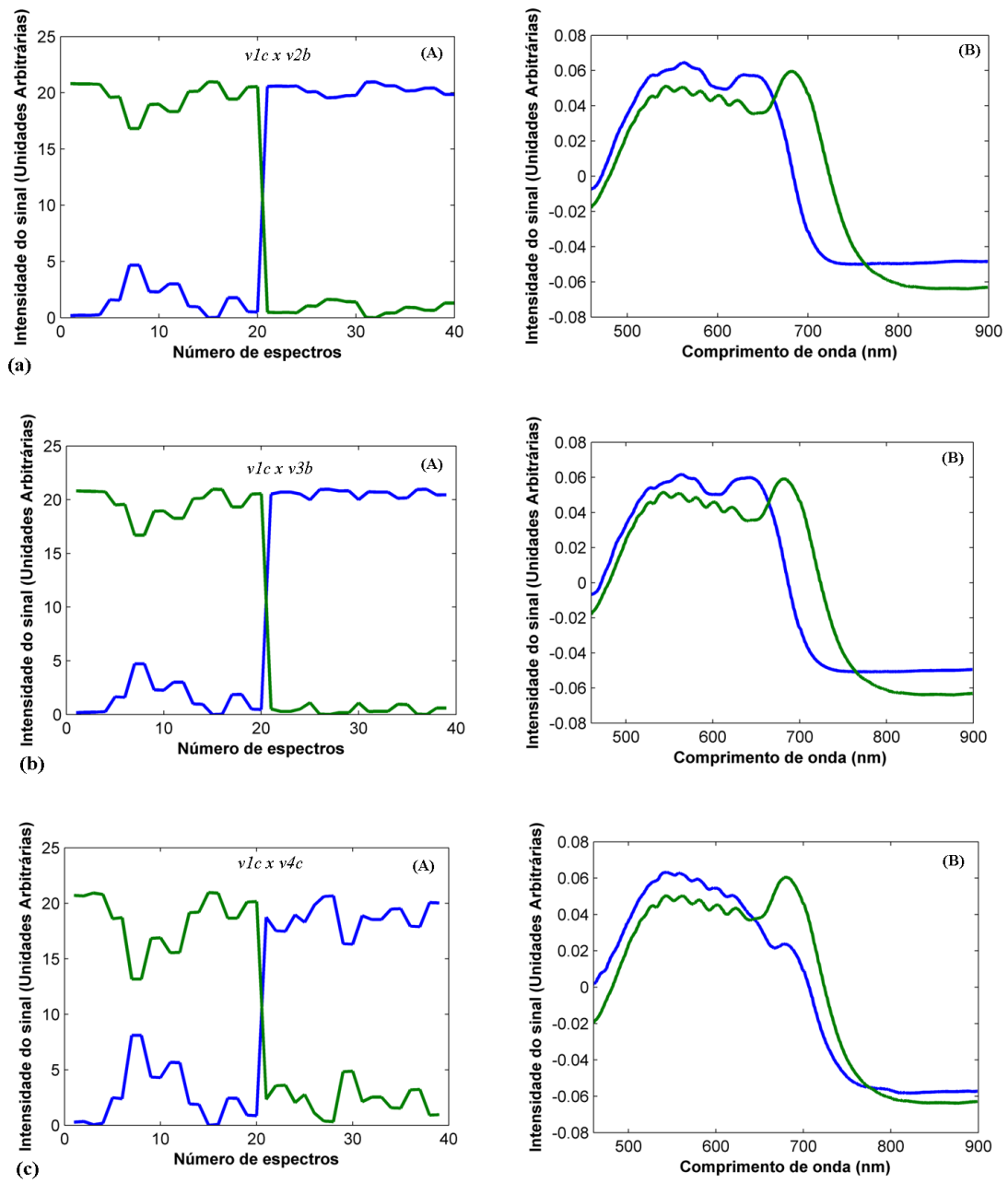


**Figura 108** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos usadas escolhidas no teste cego.

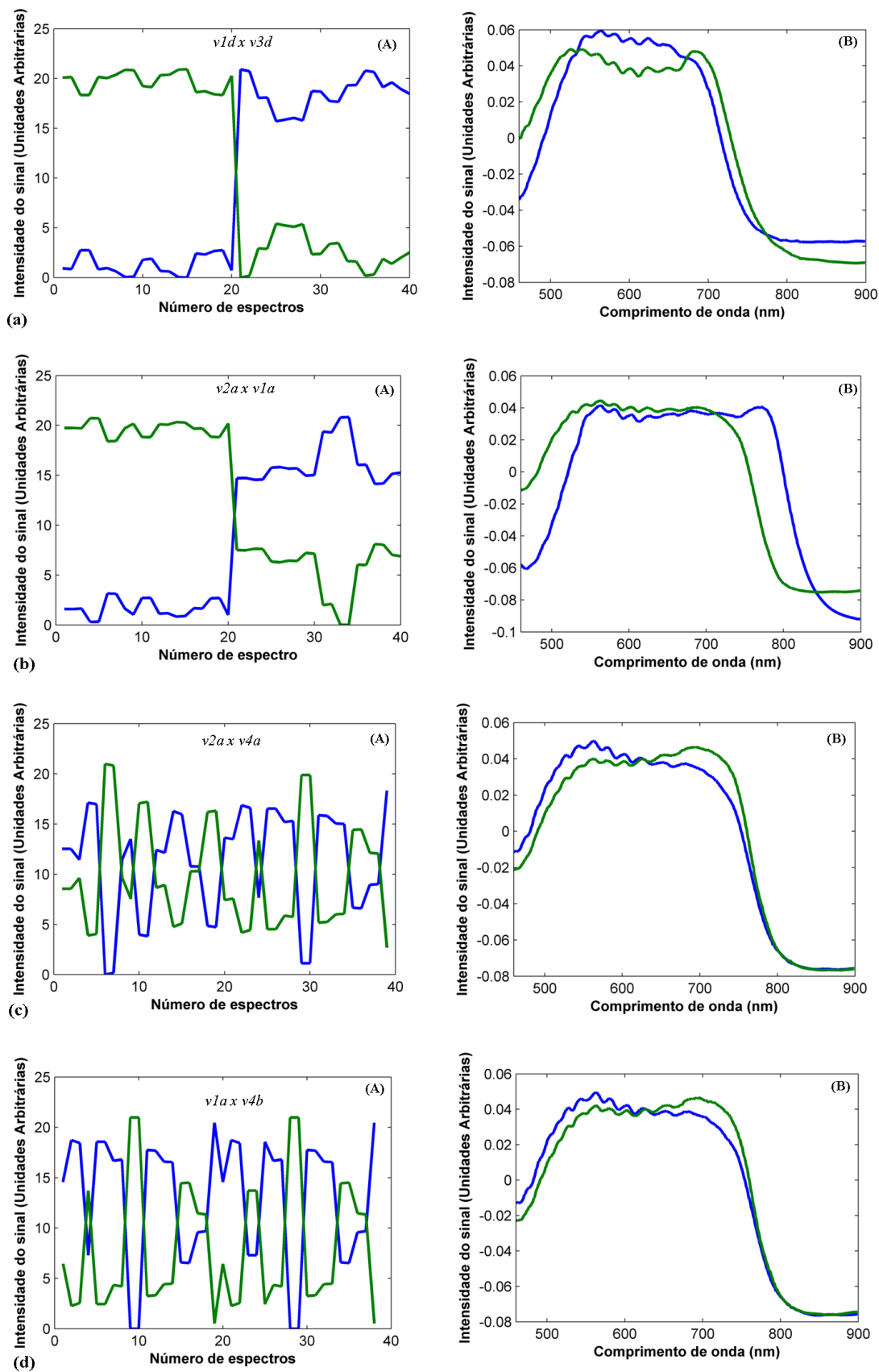


**Figura 109** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por tipos usadas escolhidas no teste cego.

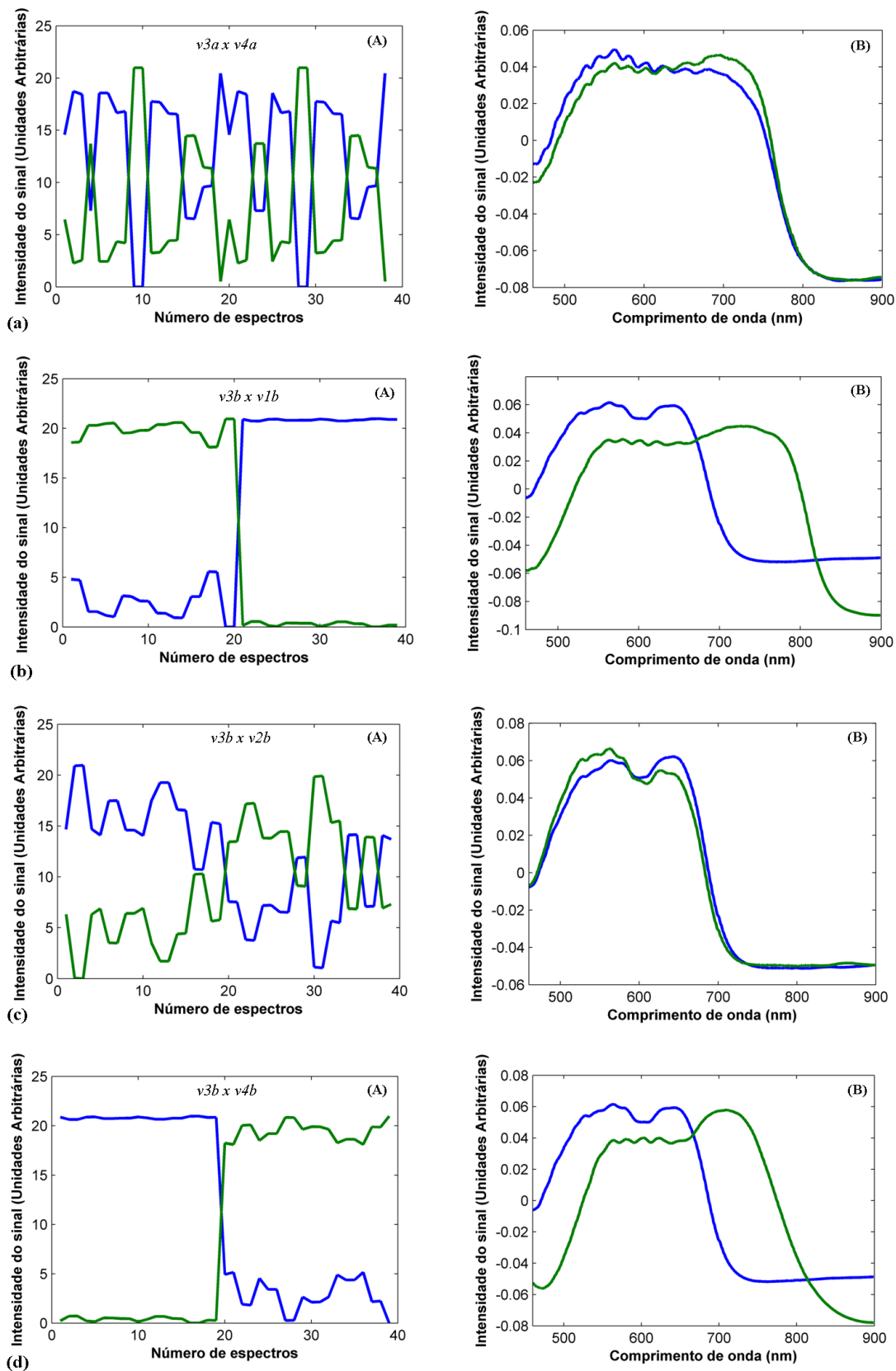
## 4 Teste cego por marcas



**Figura 110** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas usadas escolhidas no teste cego.

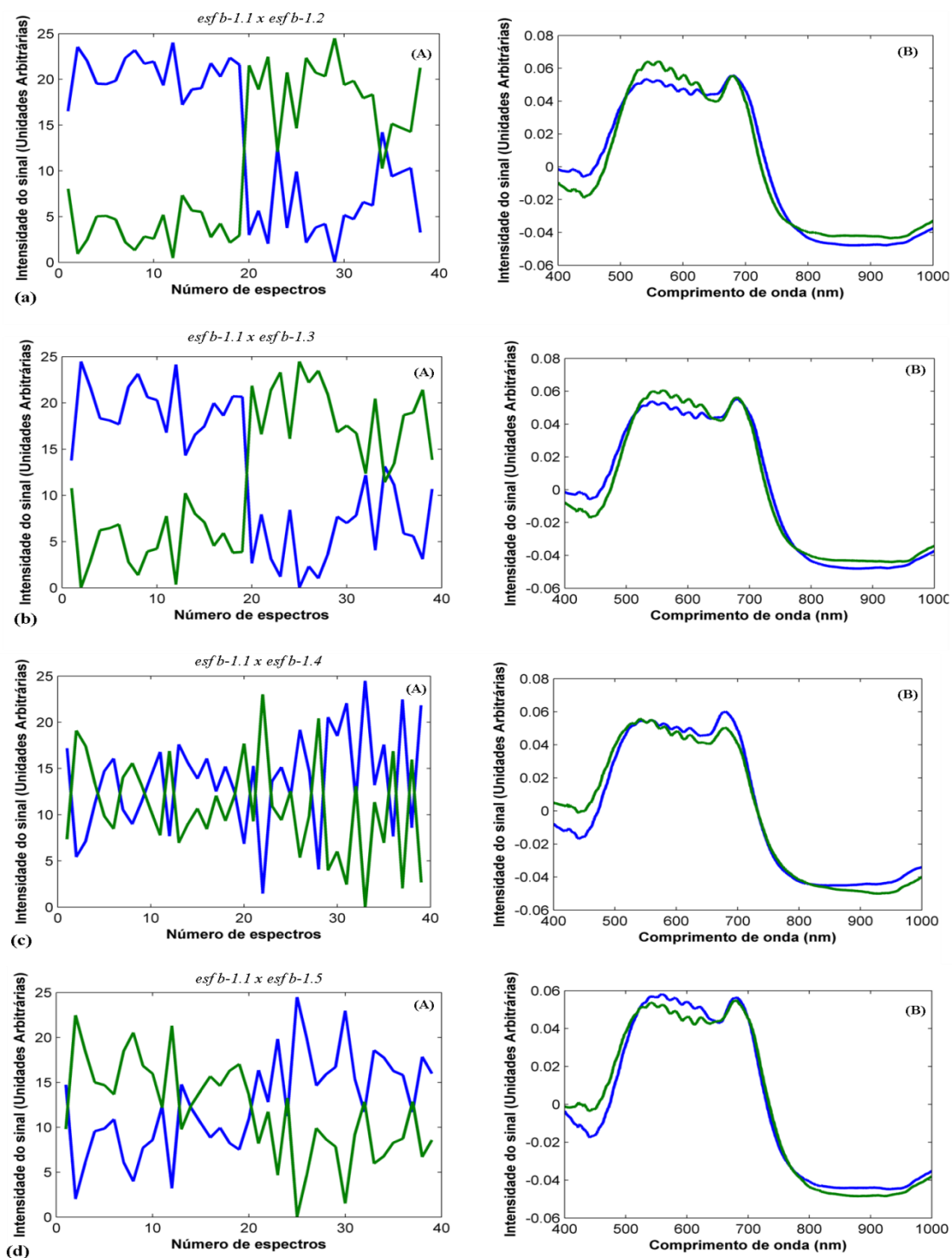


**Figura 111** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas usadas escolhidas no teste cego.



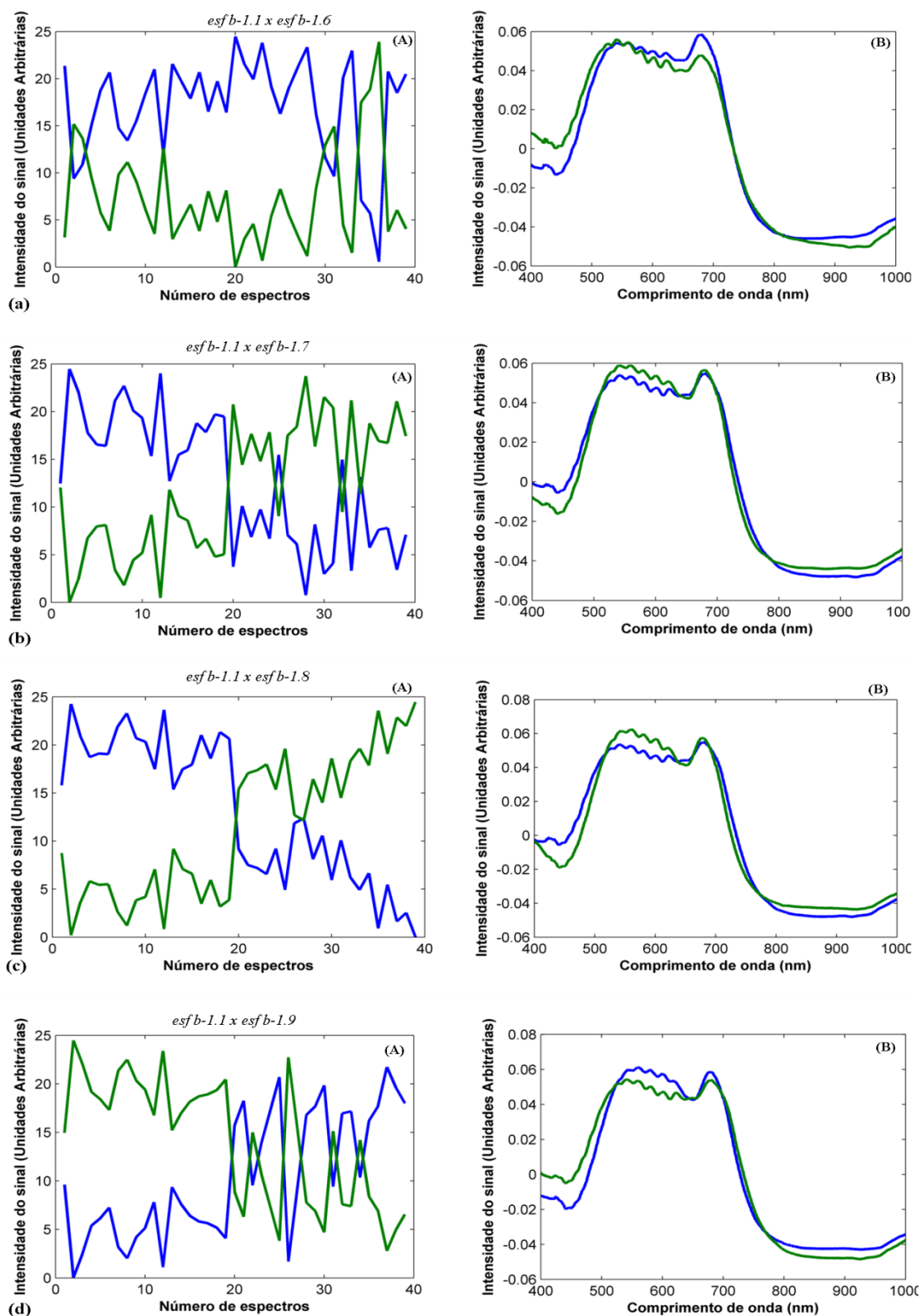
**Figura 112** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas usadas escolhidas no teste cego.

## 5 Teste: variabilidade entre diferentes lotes

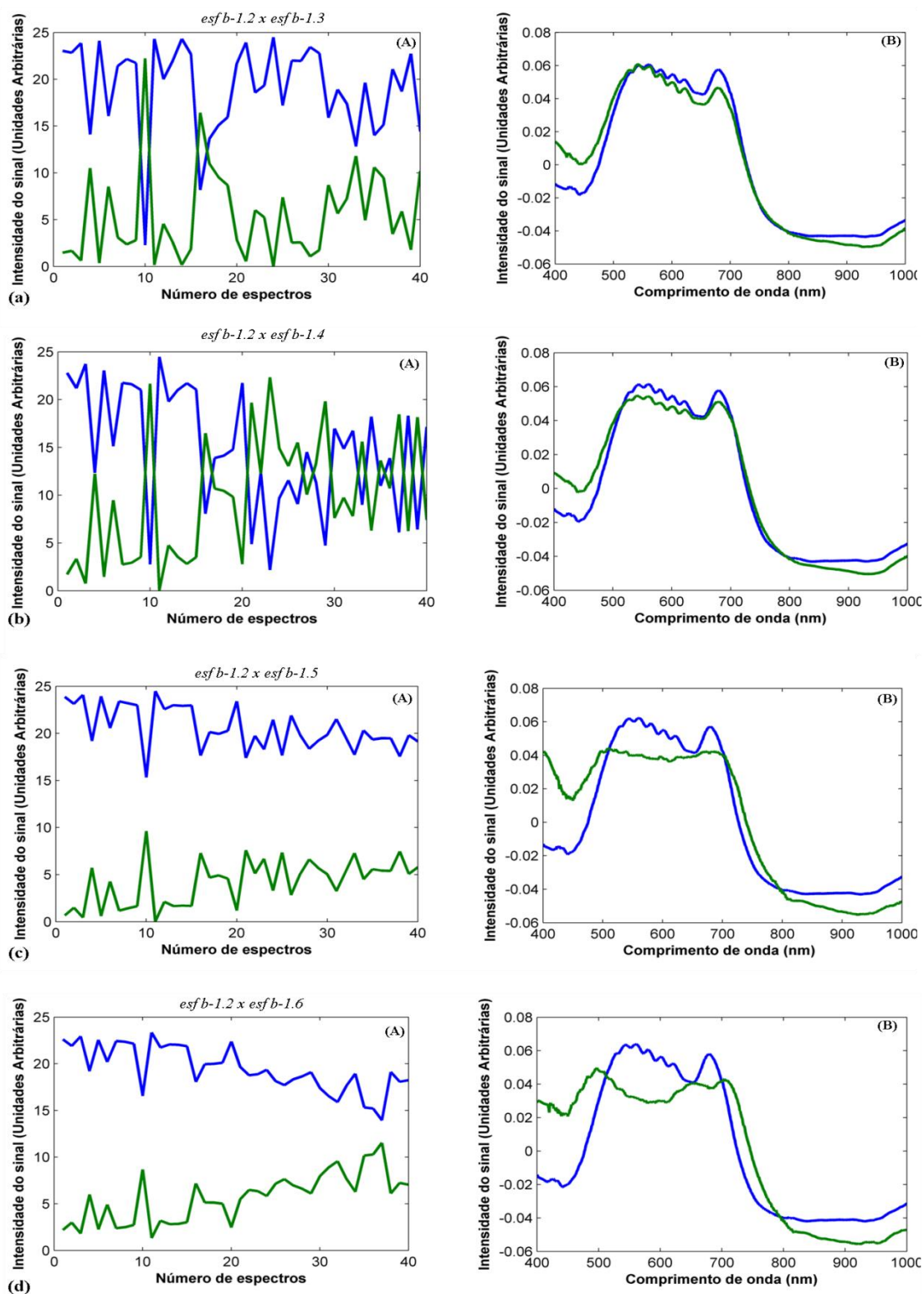


**Figura 113** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 2. (b) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 3. (c) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 4. (d) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 5. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

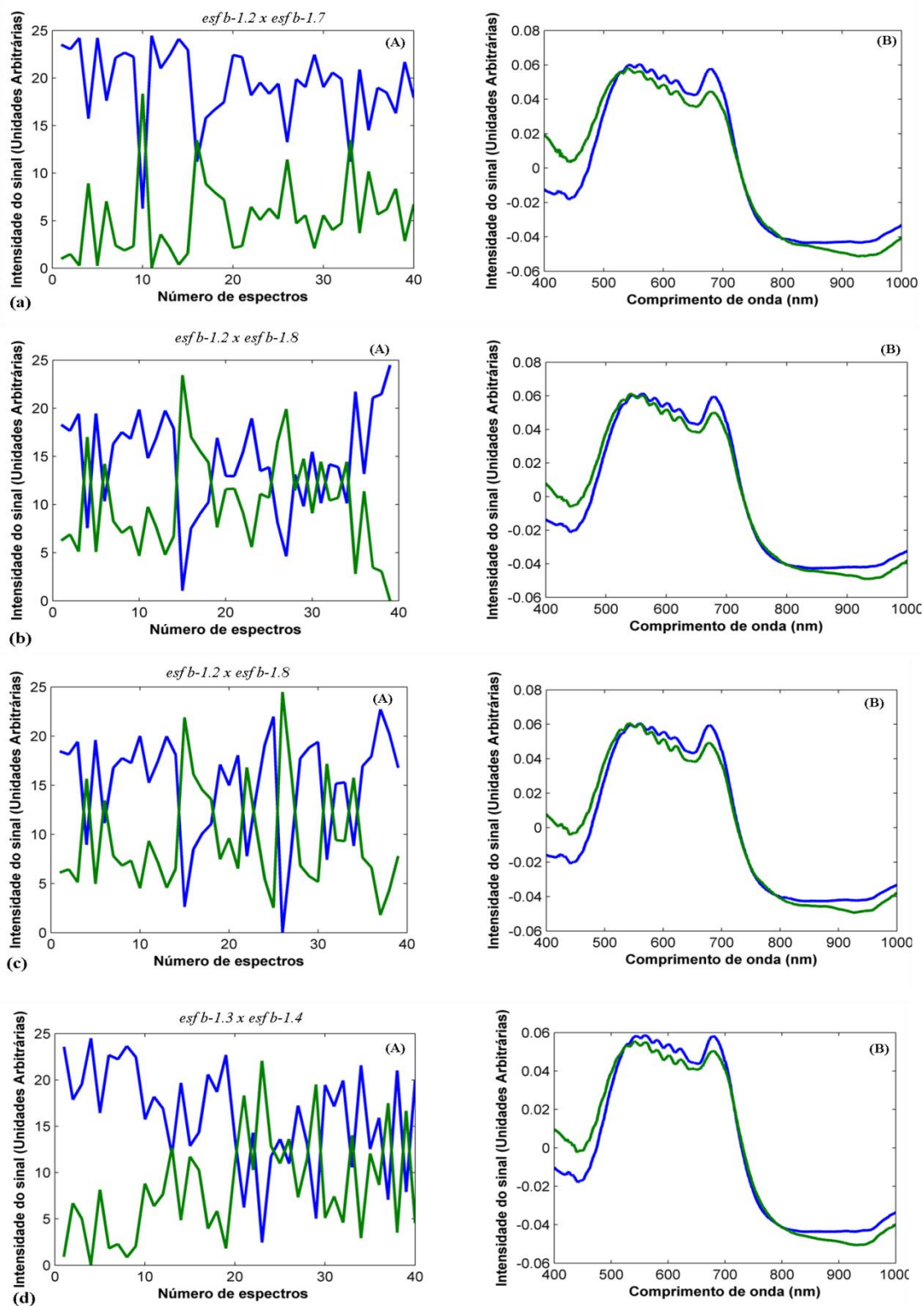




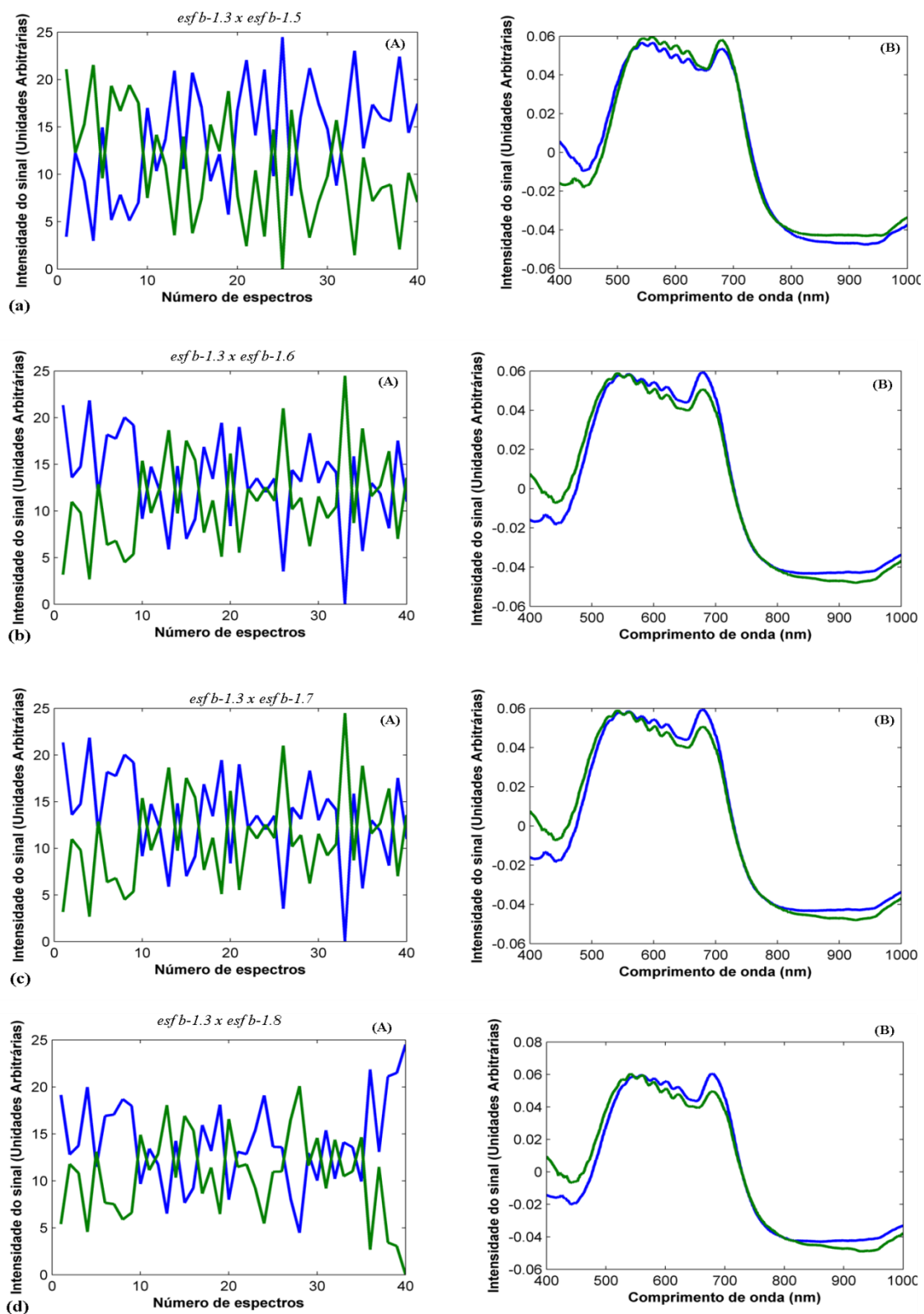
**Figura 114** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 6. (b) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 7. (c) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 8. (d) Esferográfica b-1 lote 1 vs Esferográfica b-1 lote 9. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



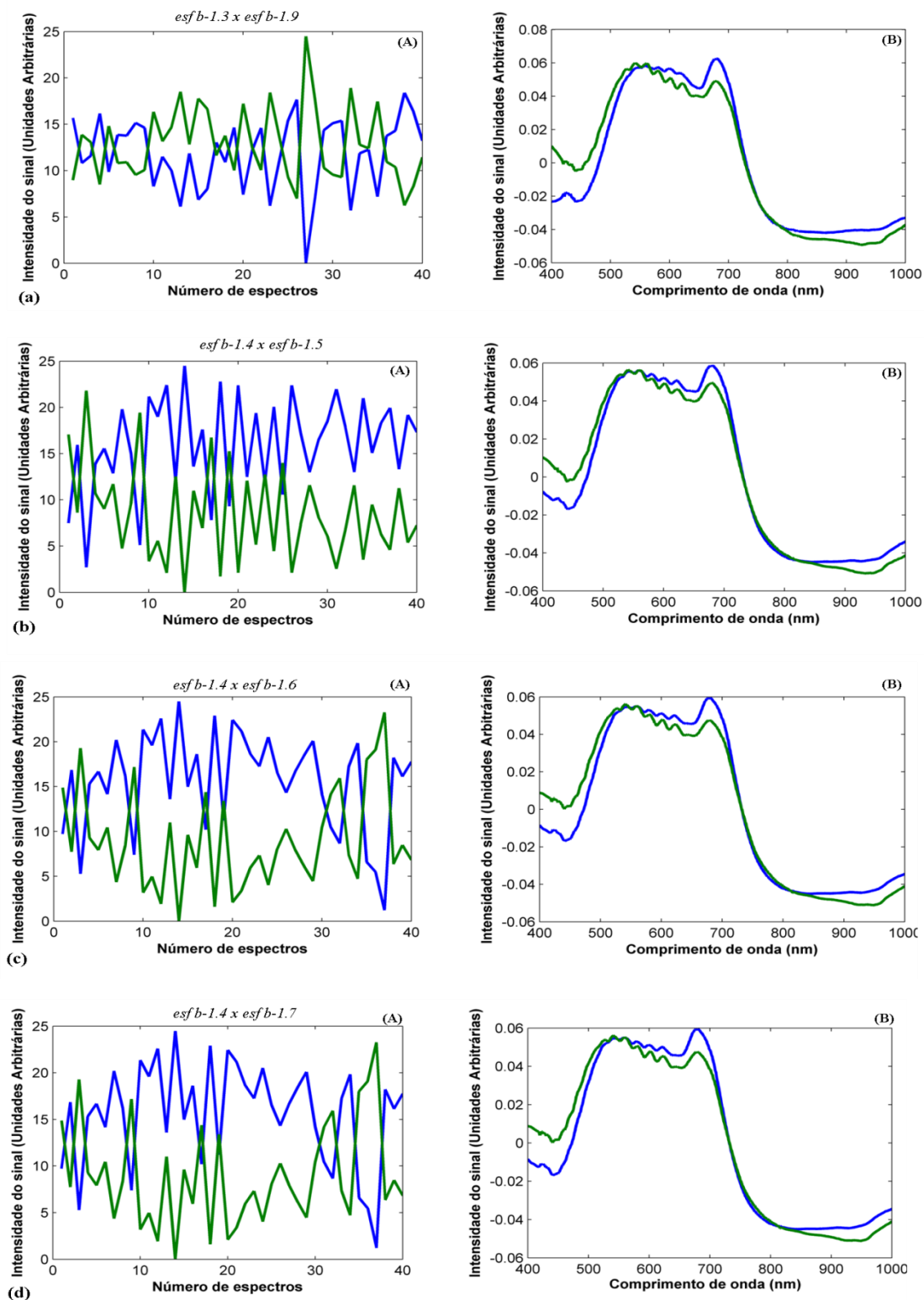
**Figura 115** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 3. (b) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 4. (c) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 5. (d) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 6. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



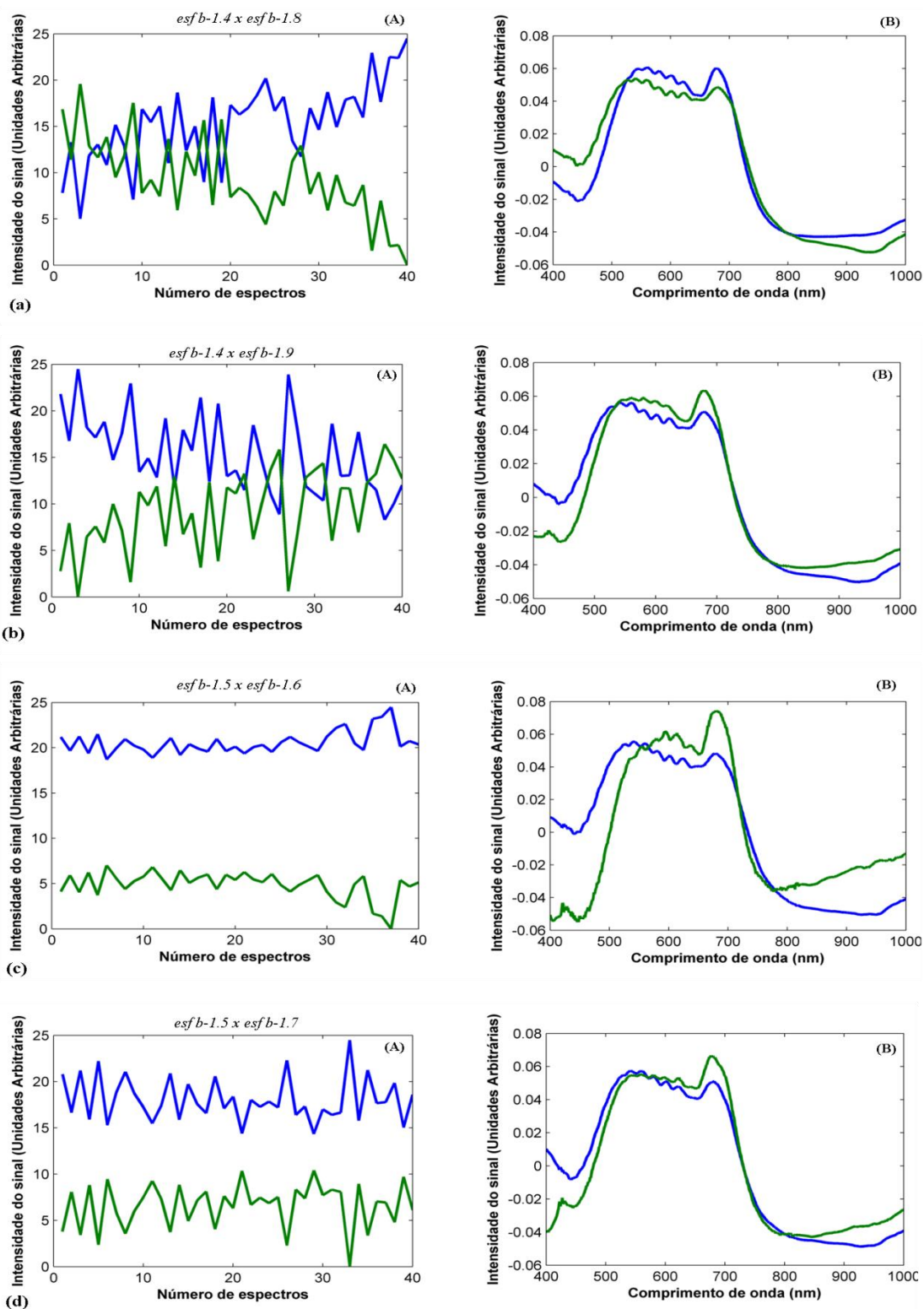
**Figura 116** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 7. (b) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 8. (c) Esferográfica b-1 lote 2 vs Esferográfica b-1 lote 9. (d) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 4. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



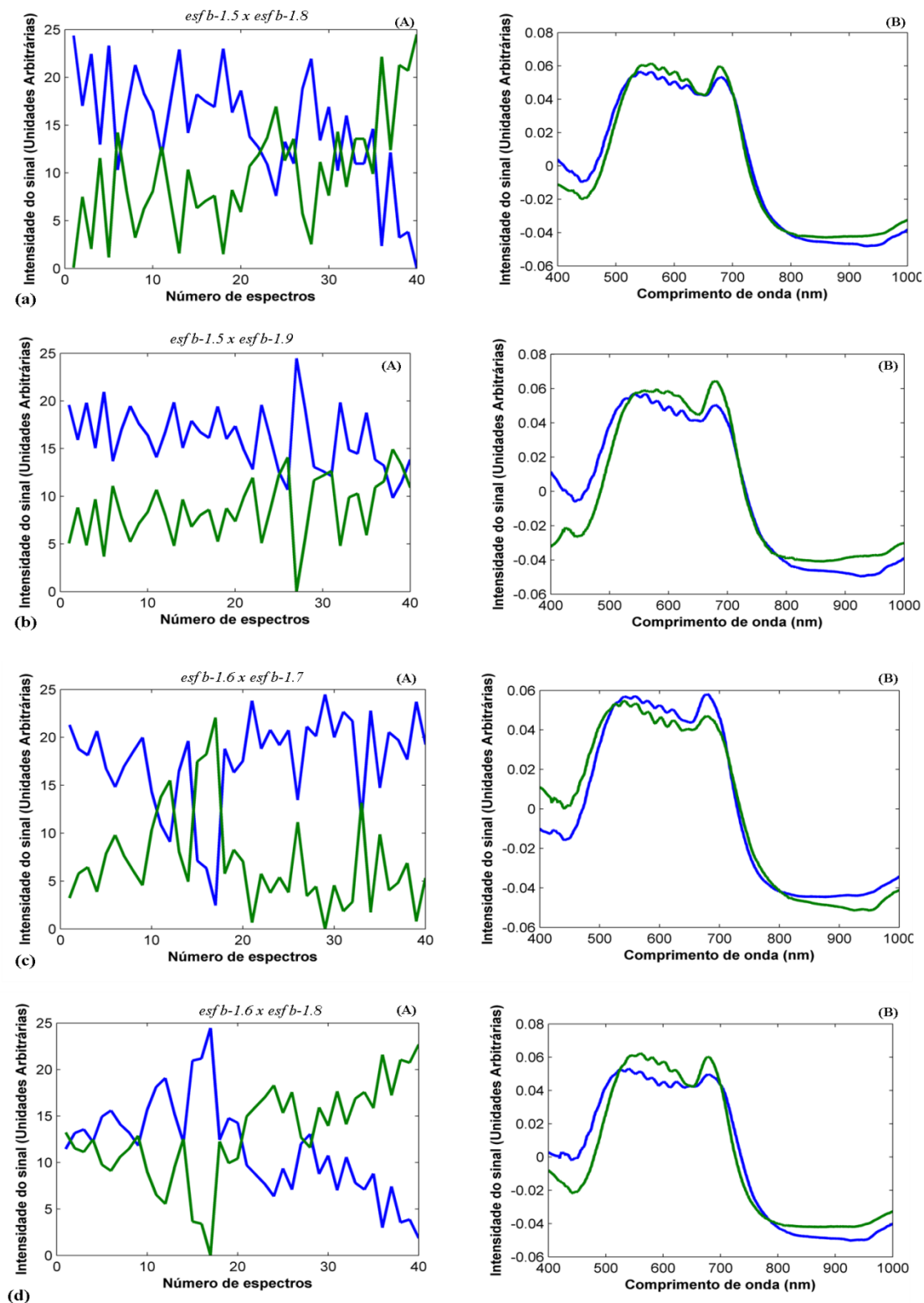
**Figura 117** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 5. (b) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 6. (c) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 7. (d) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 8. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



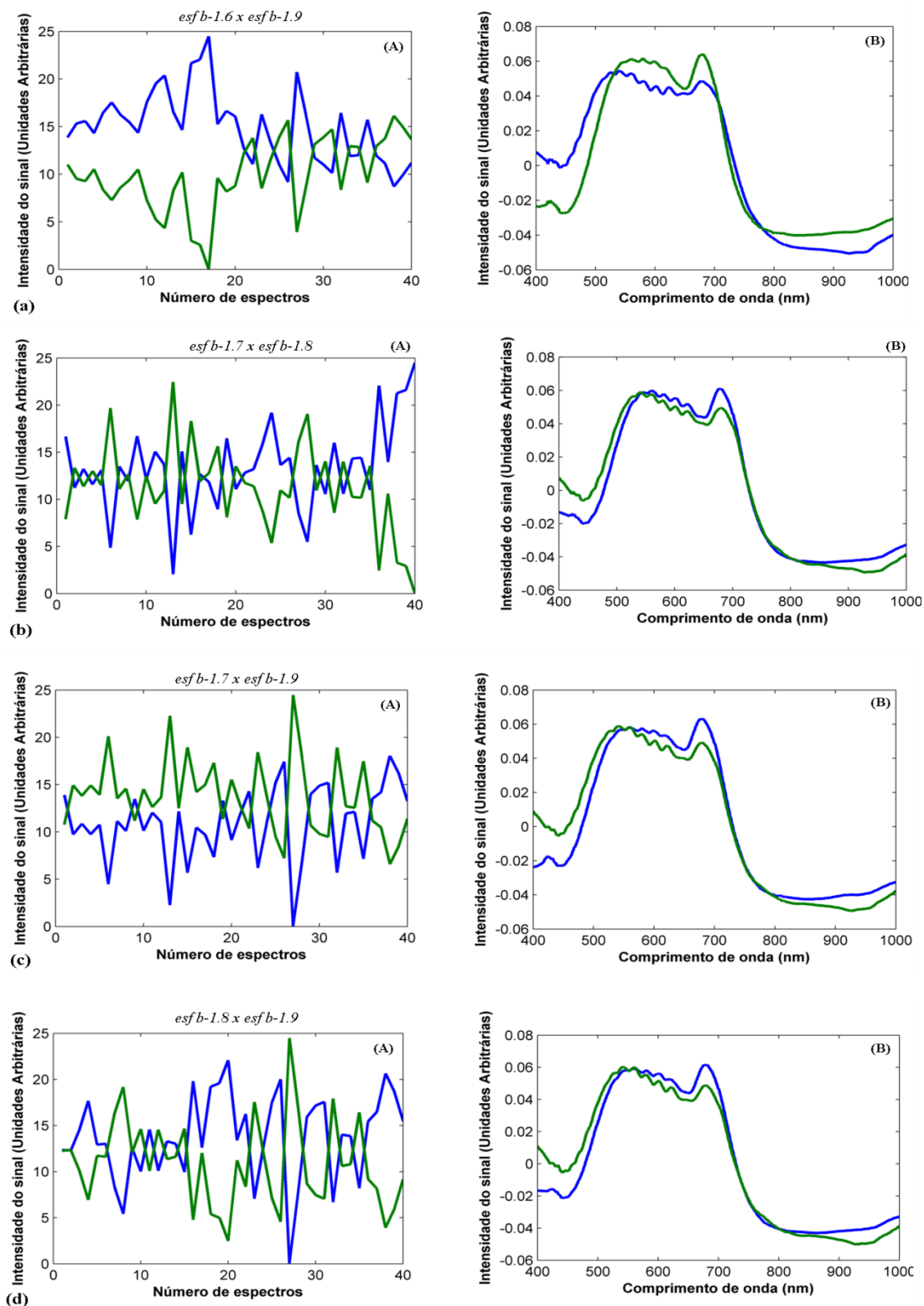
**Figura 118** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 3 vs Esferográfica b-1 lote 9. (b) Esferográfica b-1 lote 4 vs Esferográfica b-1 lote 5. (c) Esferográfica b-1 lote 4 vs Esferográfica b-1 lote 6. (d) Esferográfica b-1 lote 4 vs Esferográfica b-1 lote 7. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 119** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 4 vs Esferográfica b-1 lote 8. (b) Esferográfica b-1 lote 4 vs Esferográfica b-1 lote 9. (c) Esferográfica b-1 lote 5 vs Esferográfica b-1 lote 6. (d) Esferográfica b-1 lote 5 vs Esferográfica b-1 lote 7. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



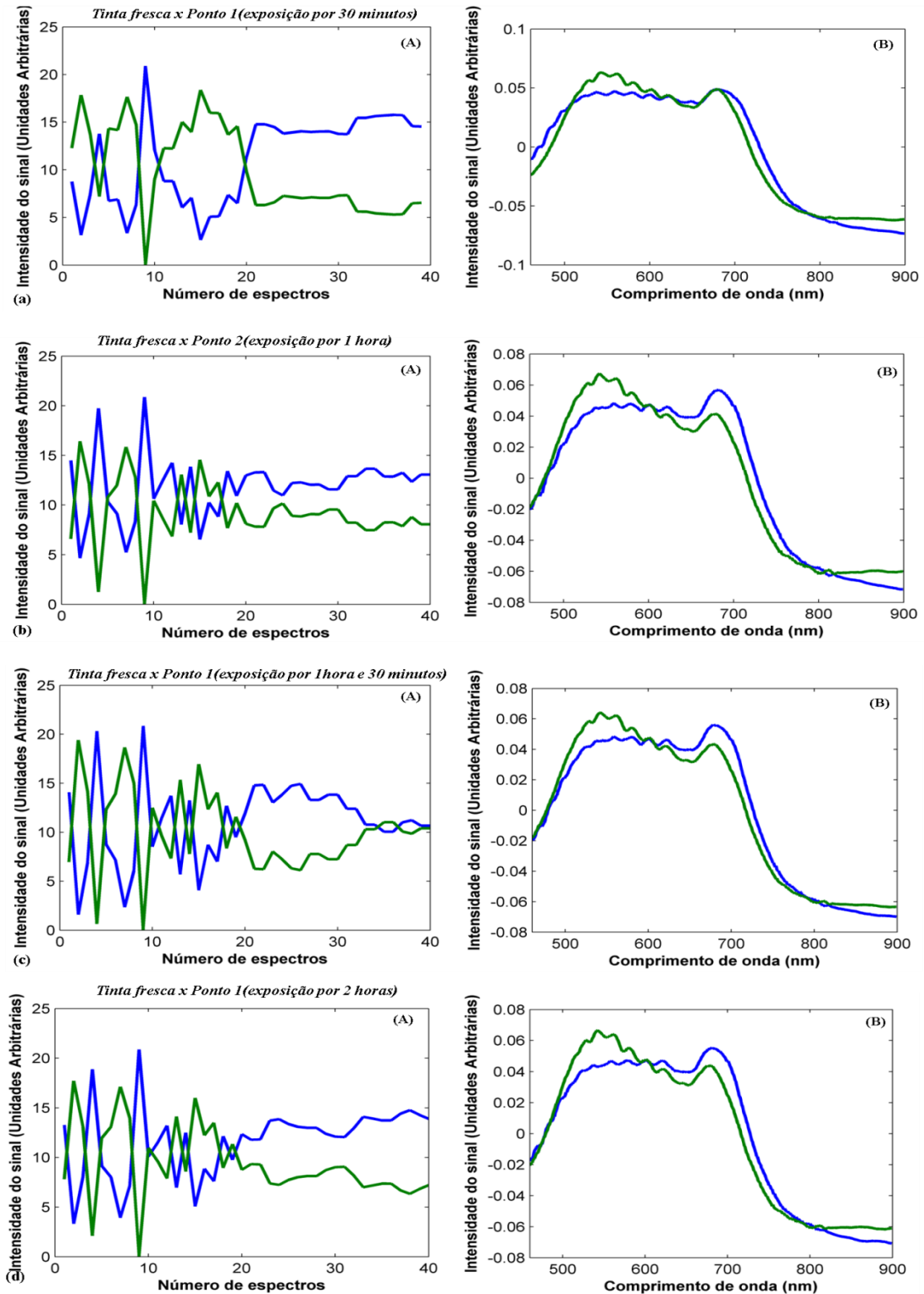
**Figura 120** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 5 vs Esferográfica b-1 lote 8. (b) Esferográfica b-1 lote 5 vs Esferográfica b-1 lote 9. (c) Esferográfica b-1 lote 6 vs Esferográfica b-1 lote 7. (d) Esferográfica b-1 lote 6 vs Esferográfica b-1 lote 8. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



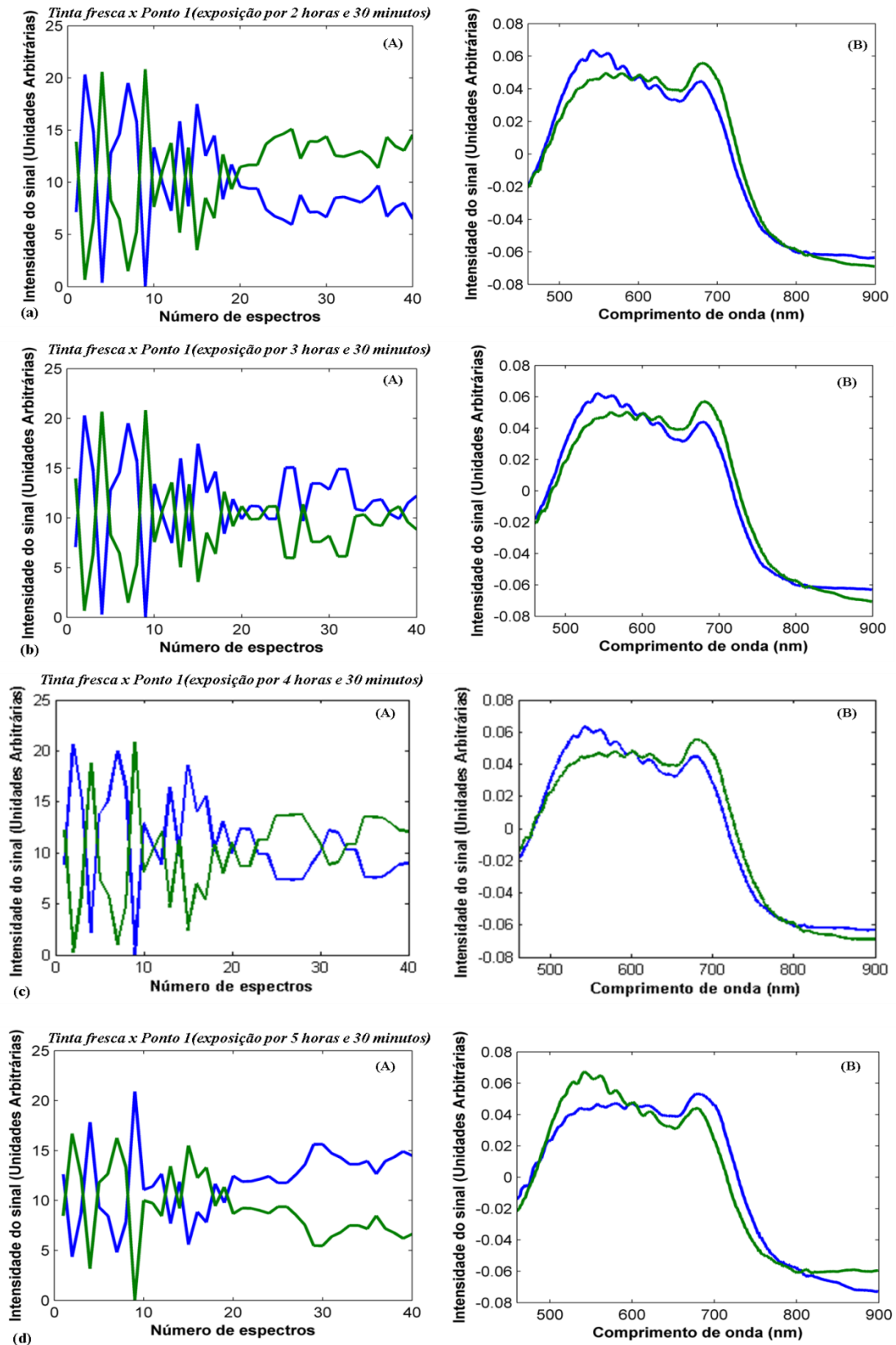
**Figura 121** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação da variabilidade entre diferentes lotes de tintas de canetas de cor azul da mesma marca. (a) Esferográfica b-1 lote 6 vs Esferográfica b-1 lote 9. (b) Esferográfica b-1 lote 7 vs Esferográfica b-1 lote 8. (c) Esferográfica b-1 lote 7 vs Esferográfica b-1 lote 9. (d) Esferográfica b-1 lote 8 vs Esferográfica b-1 lote 9. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



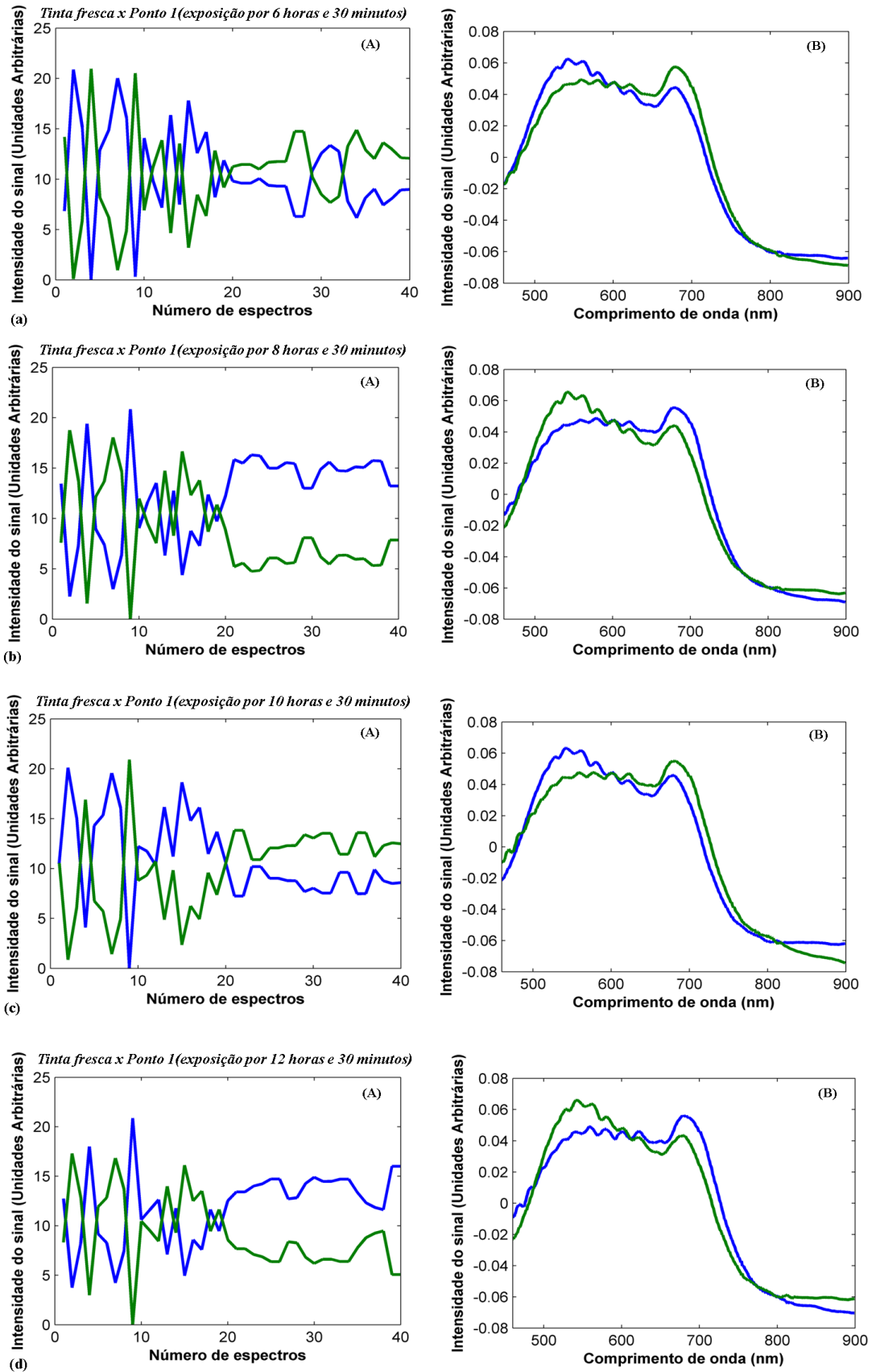
## 6 Teste: envelhecimento artificial



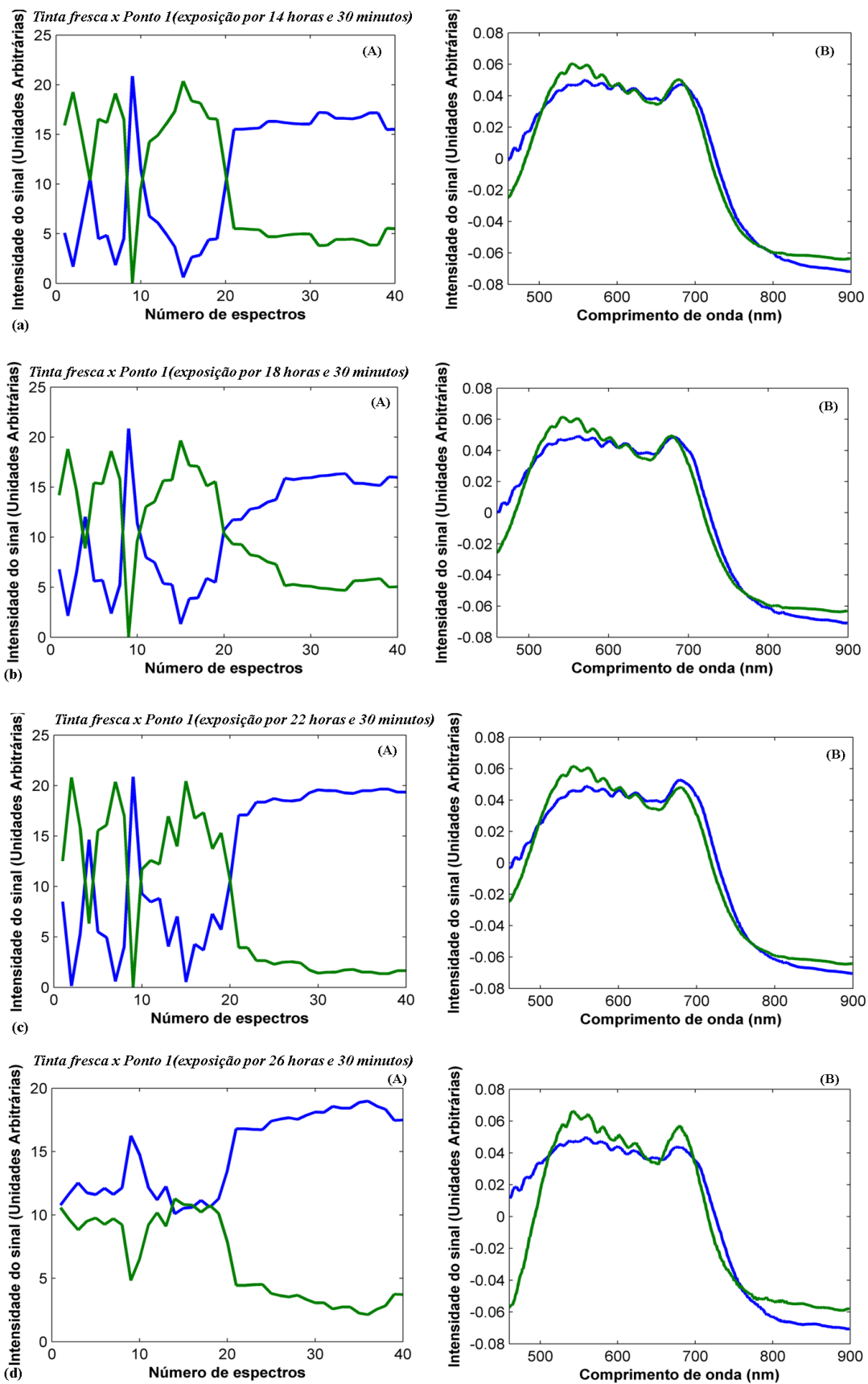
**Figura 122** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



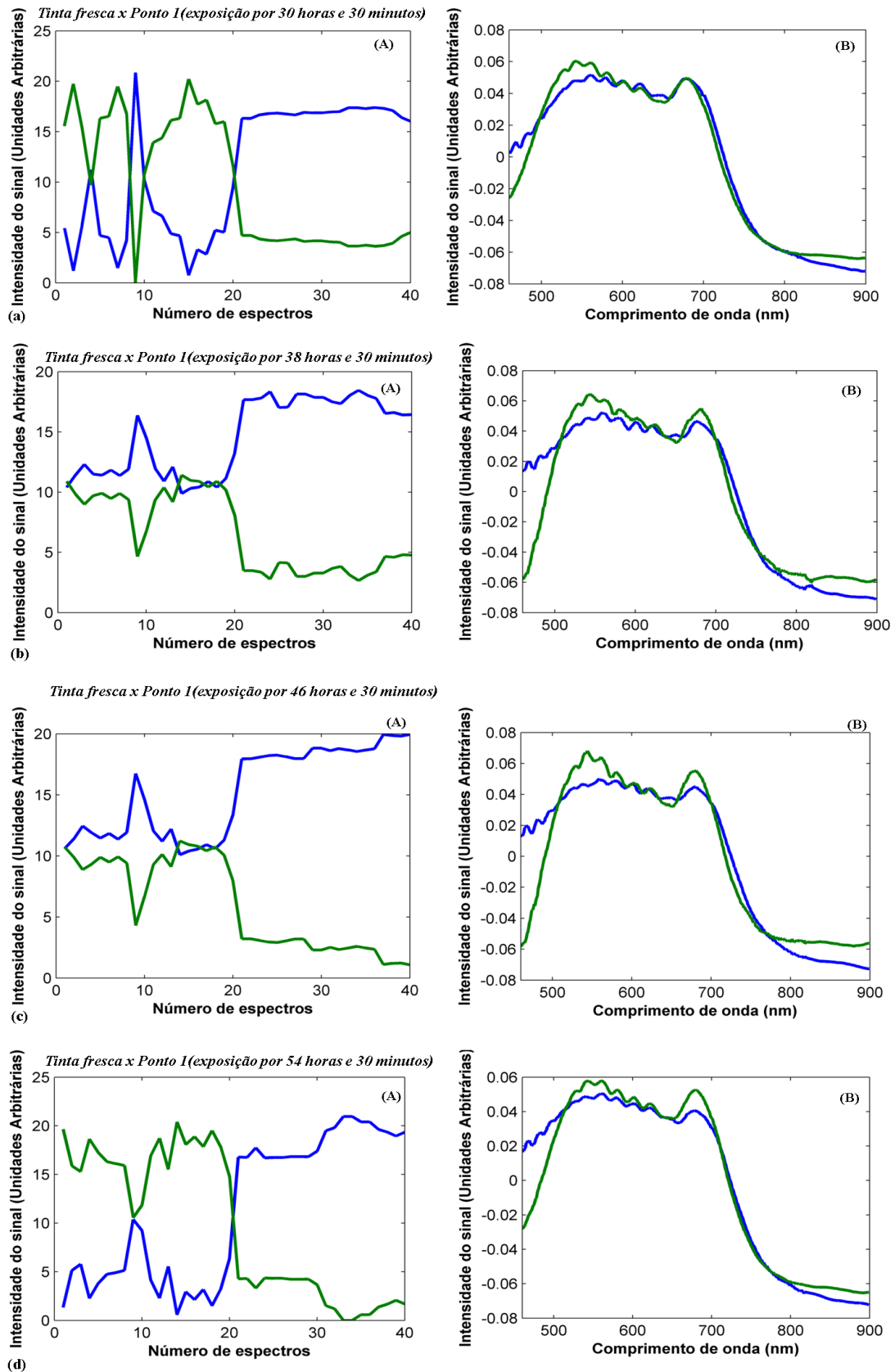
**Figura 123** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



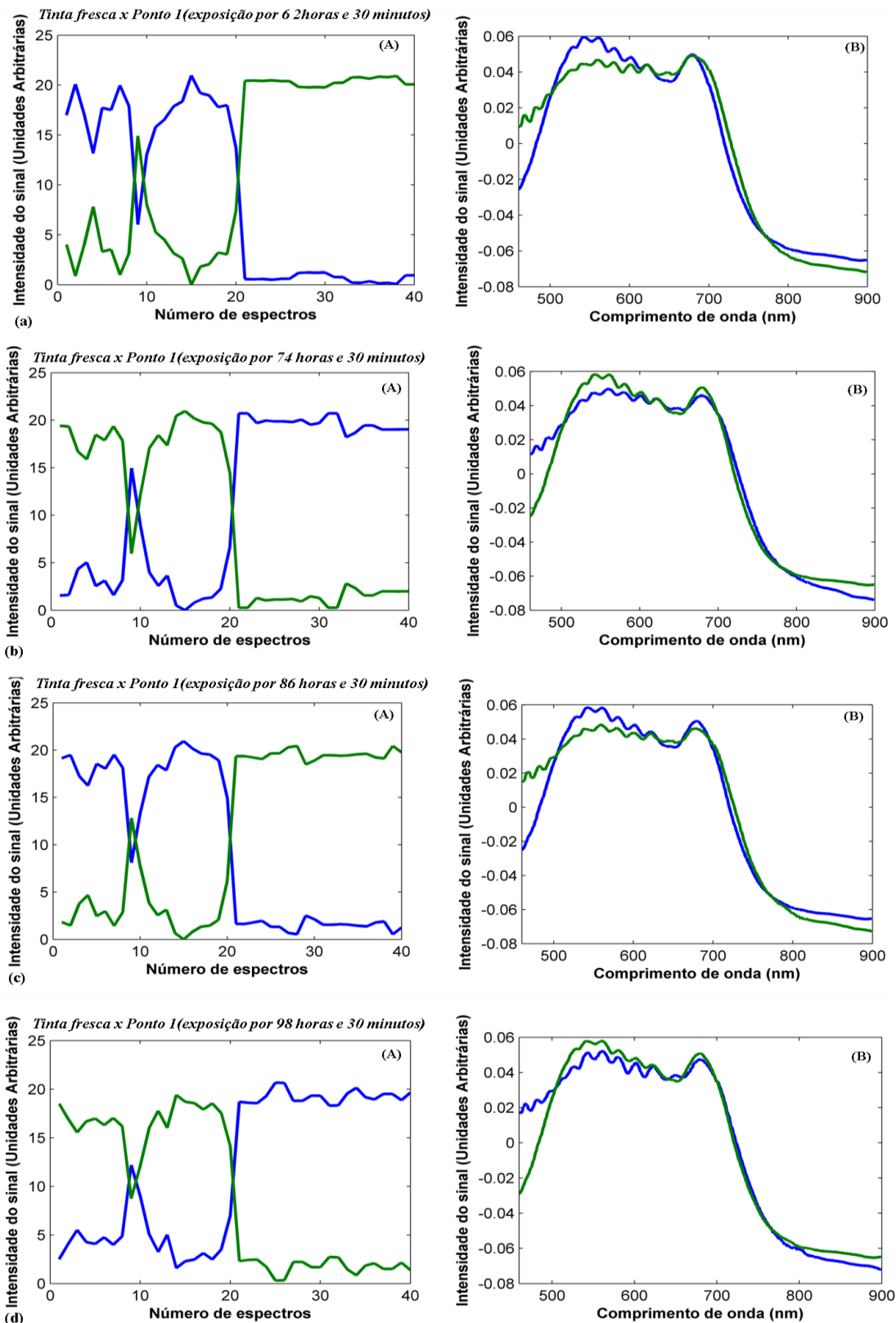
**Figura 124** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



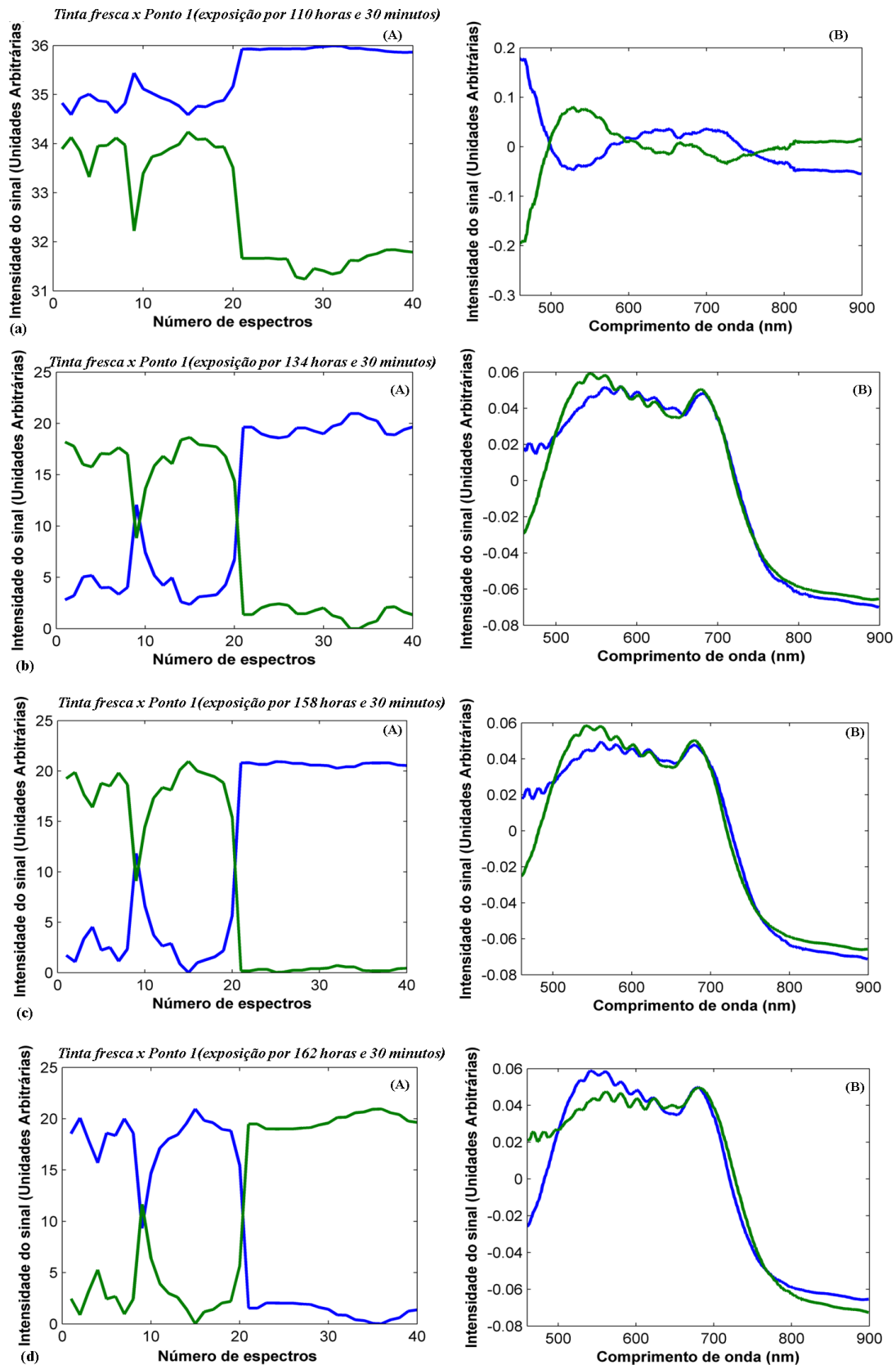
**Figura 125** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 126** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

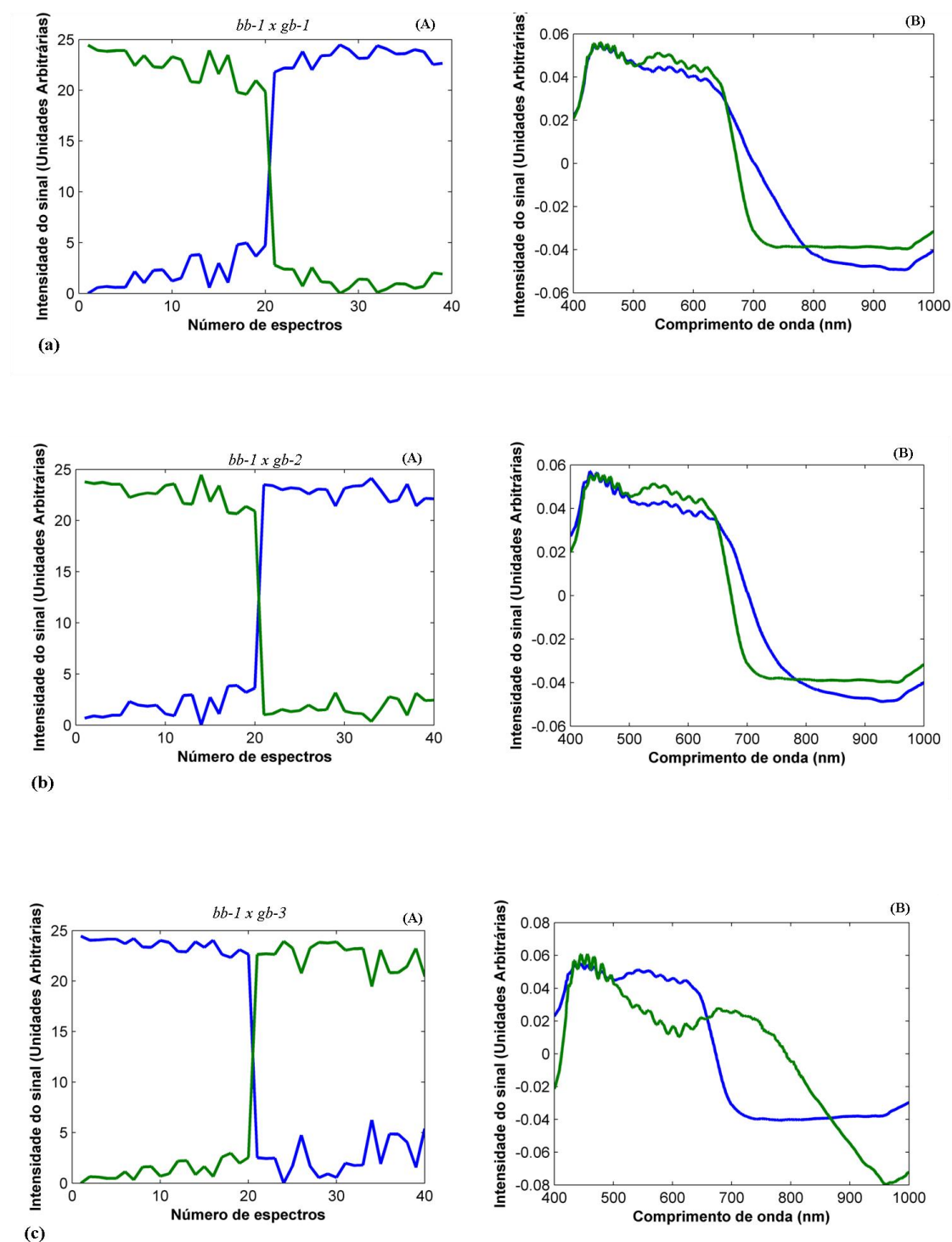


**Figura 127** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



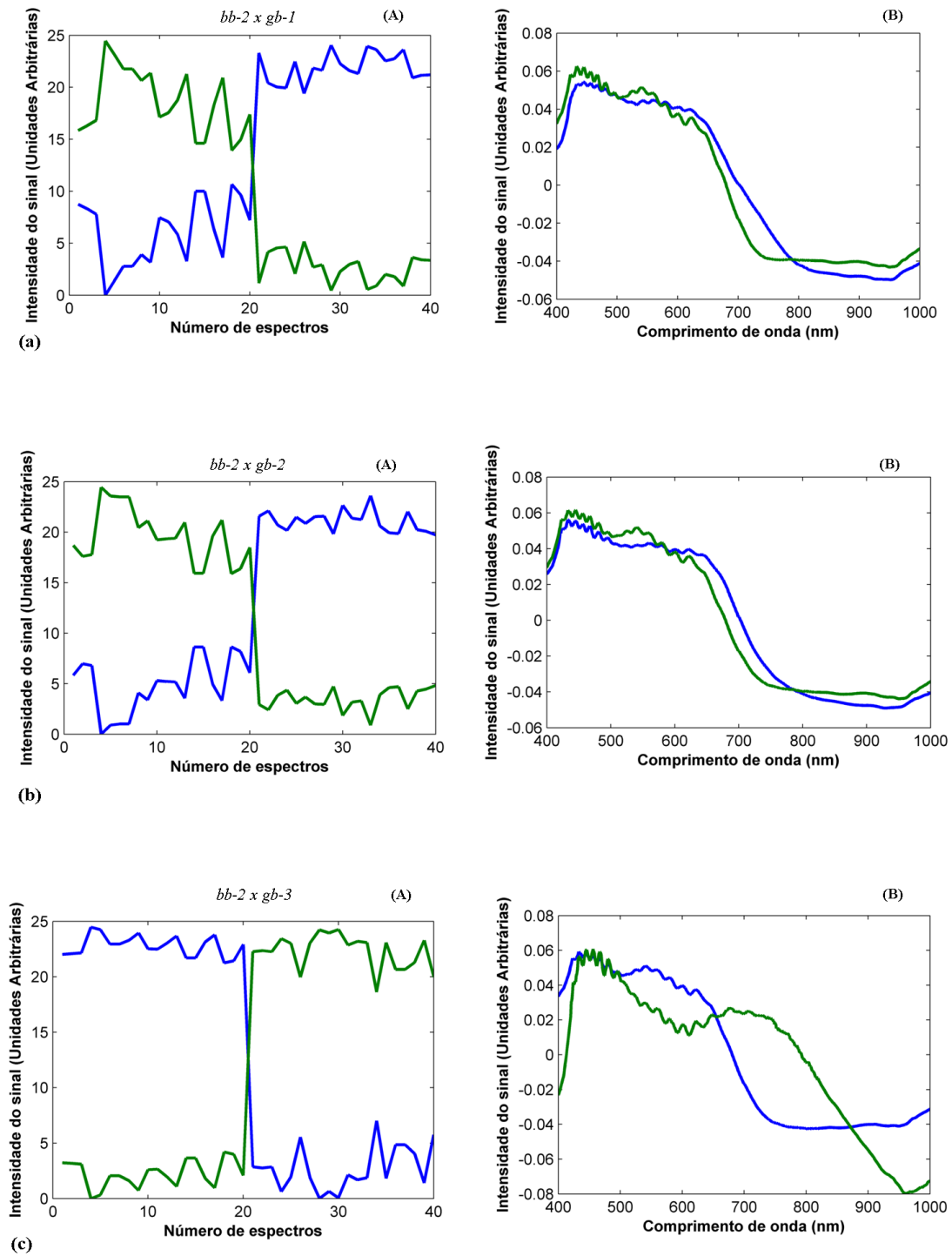
**Figura 128** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação do teste de envelhecimento artificial da tinta de caneta esferográfica da marca Bic. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

## Resultados obtidos para os testes utilizando canetas pretas e MCR-ALS

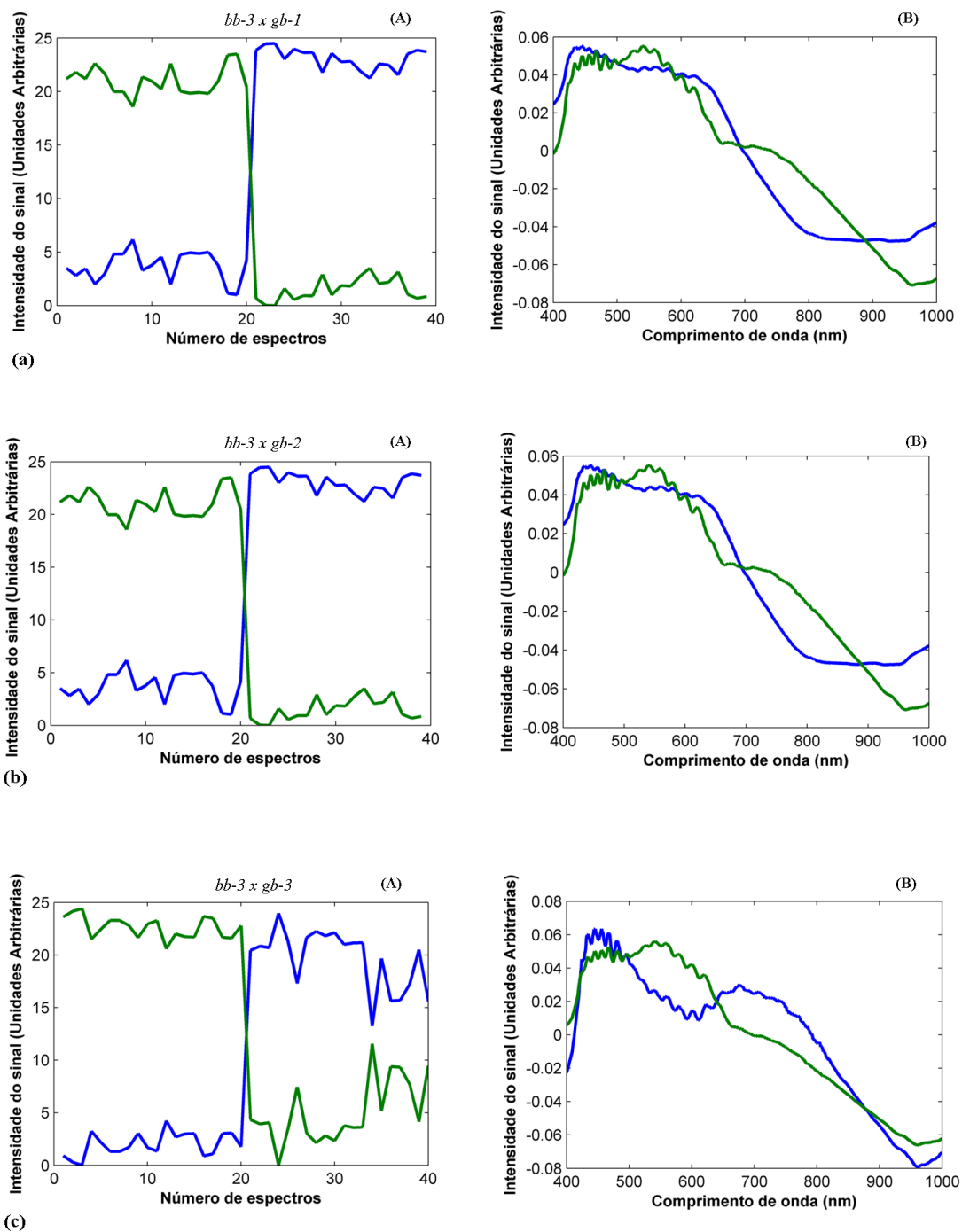


**Figura 129** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

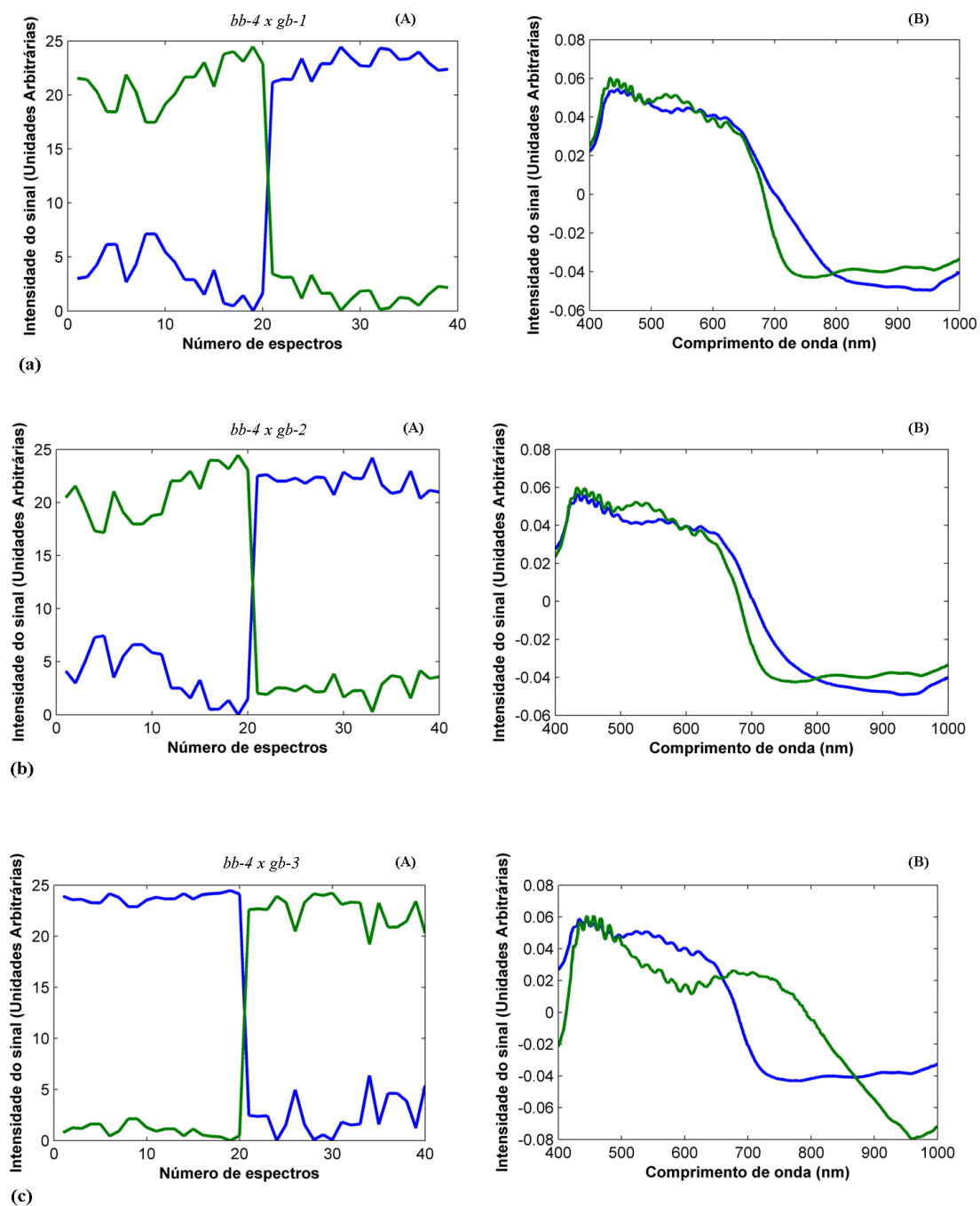




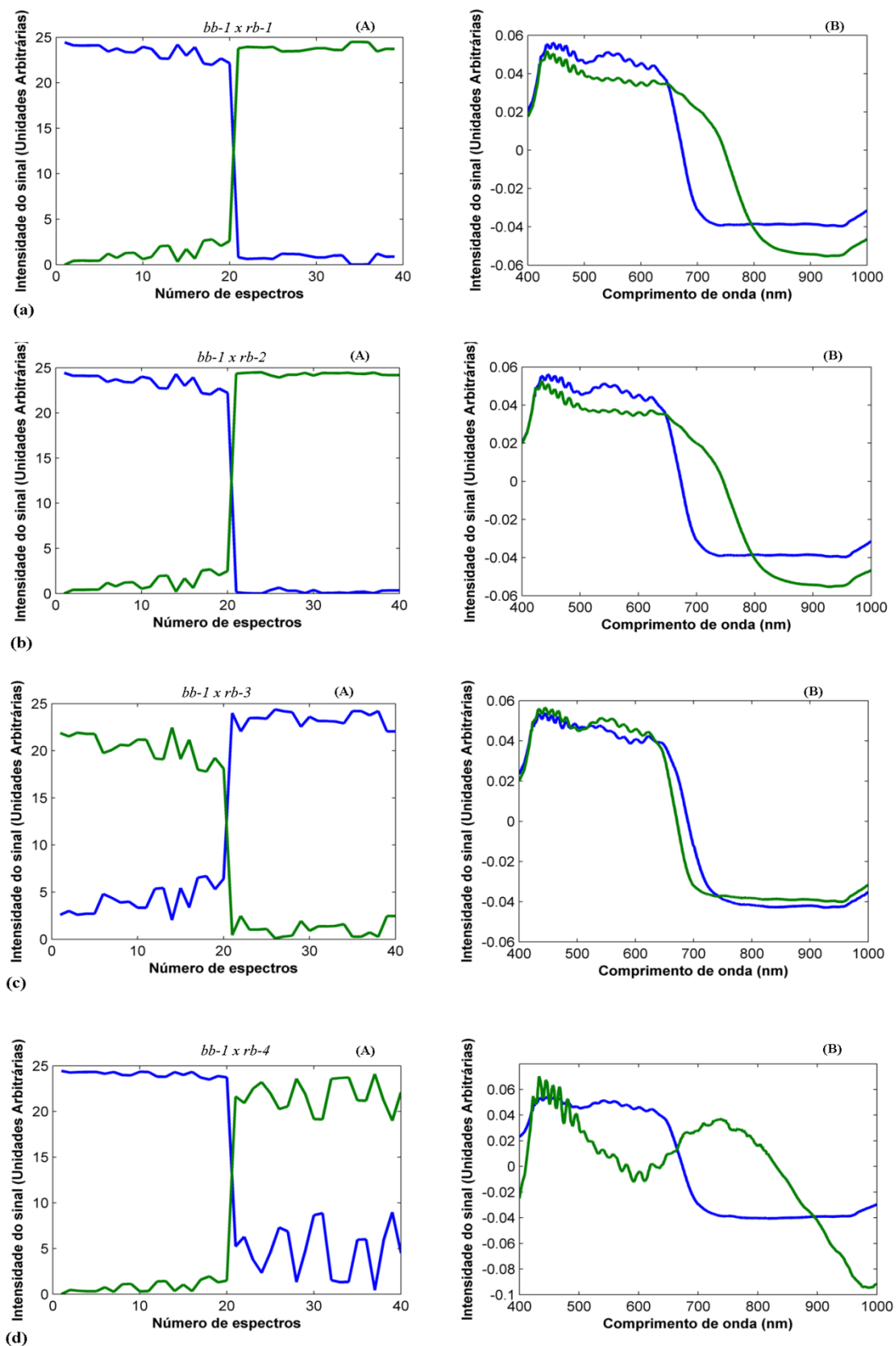
**Figura 130** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



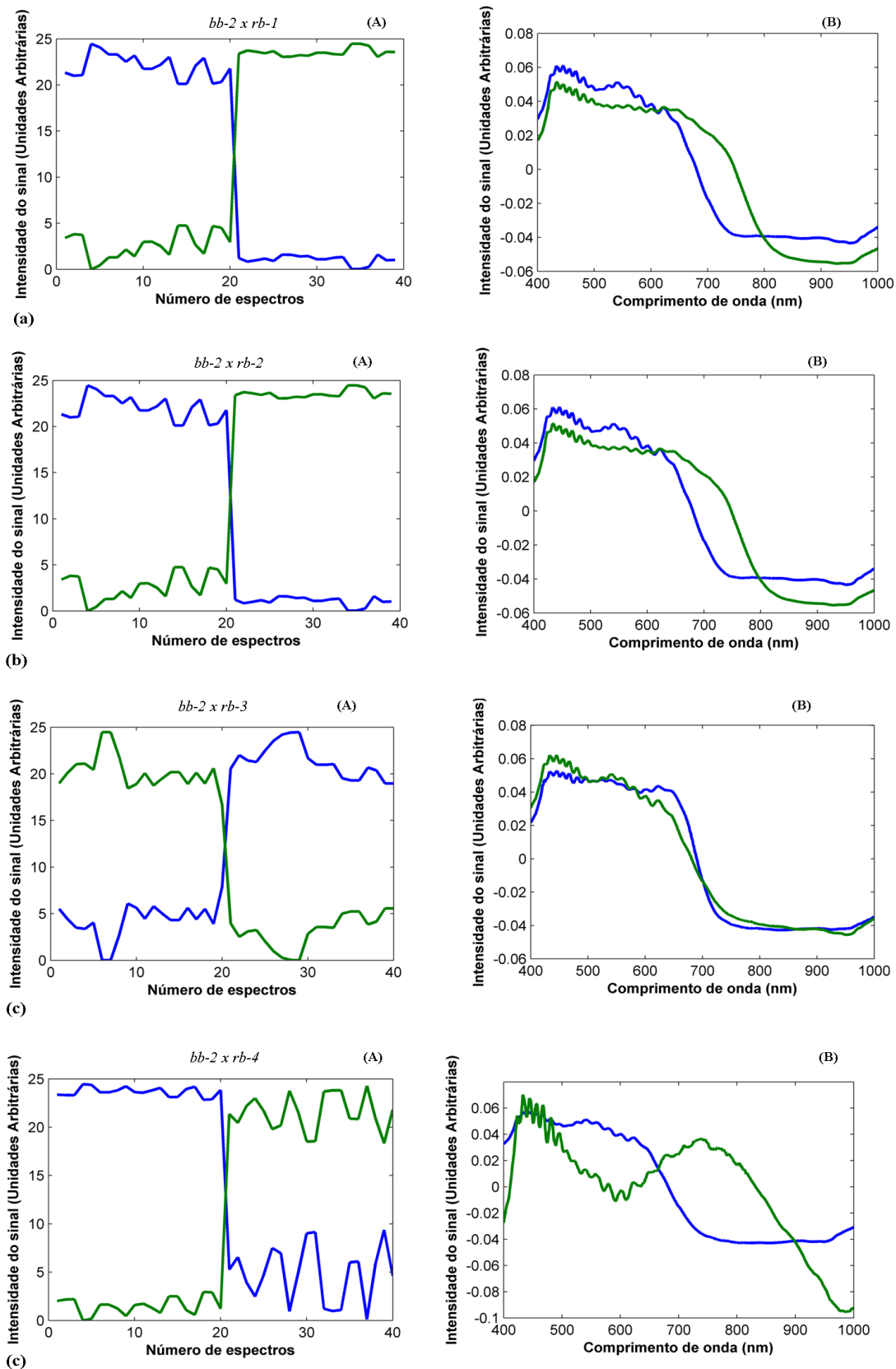
**Figura 131** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



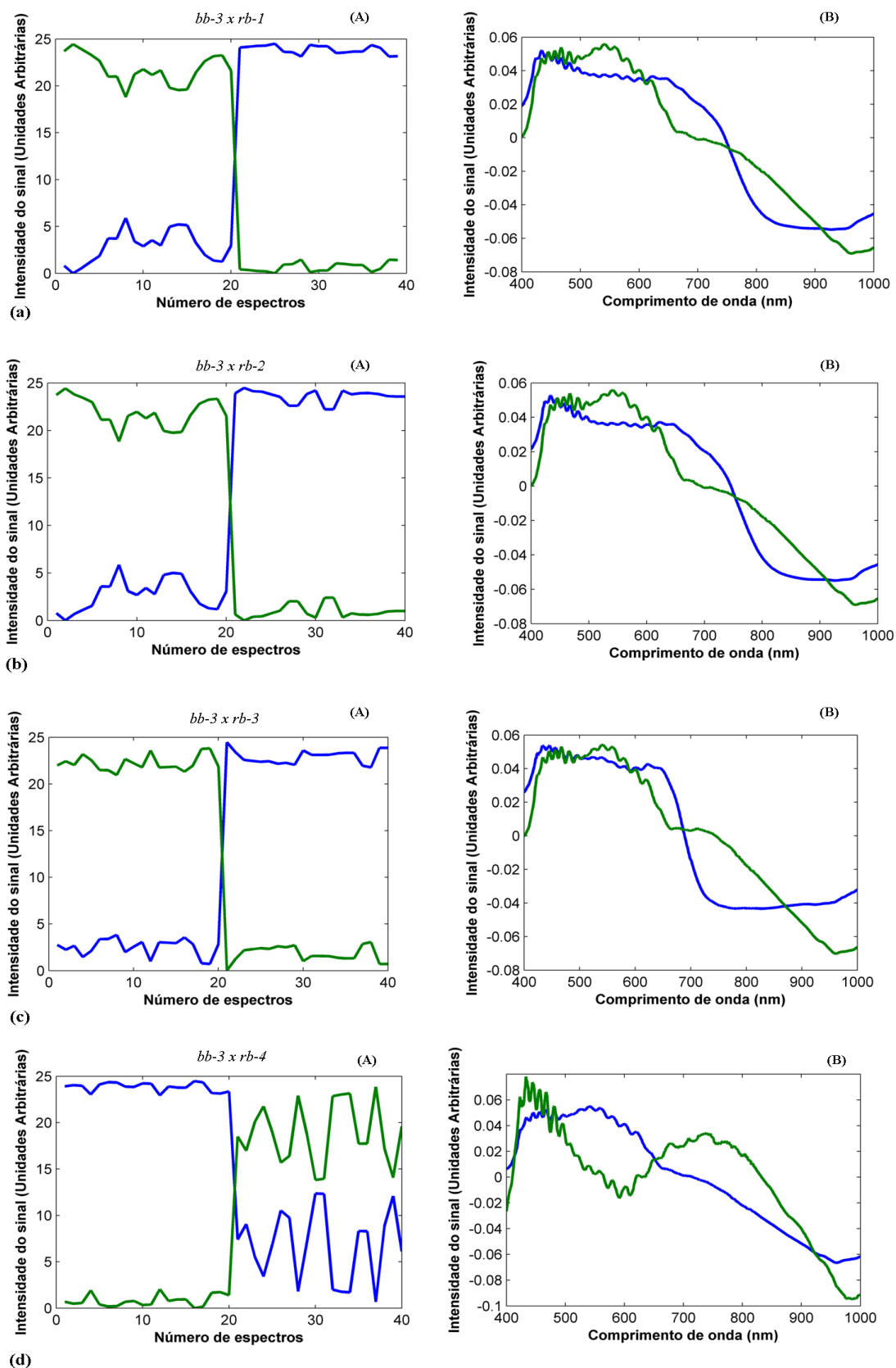
**Figura 132** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Gel. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



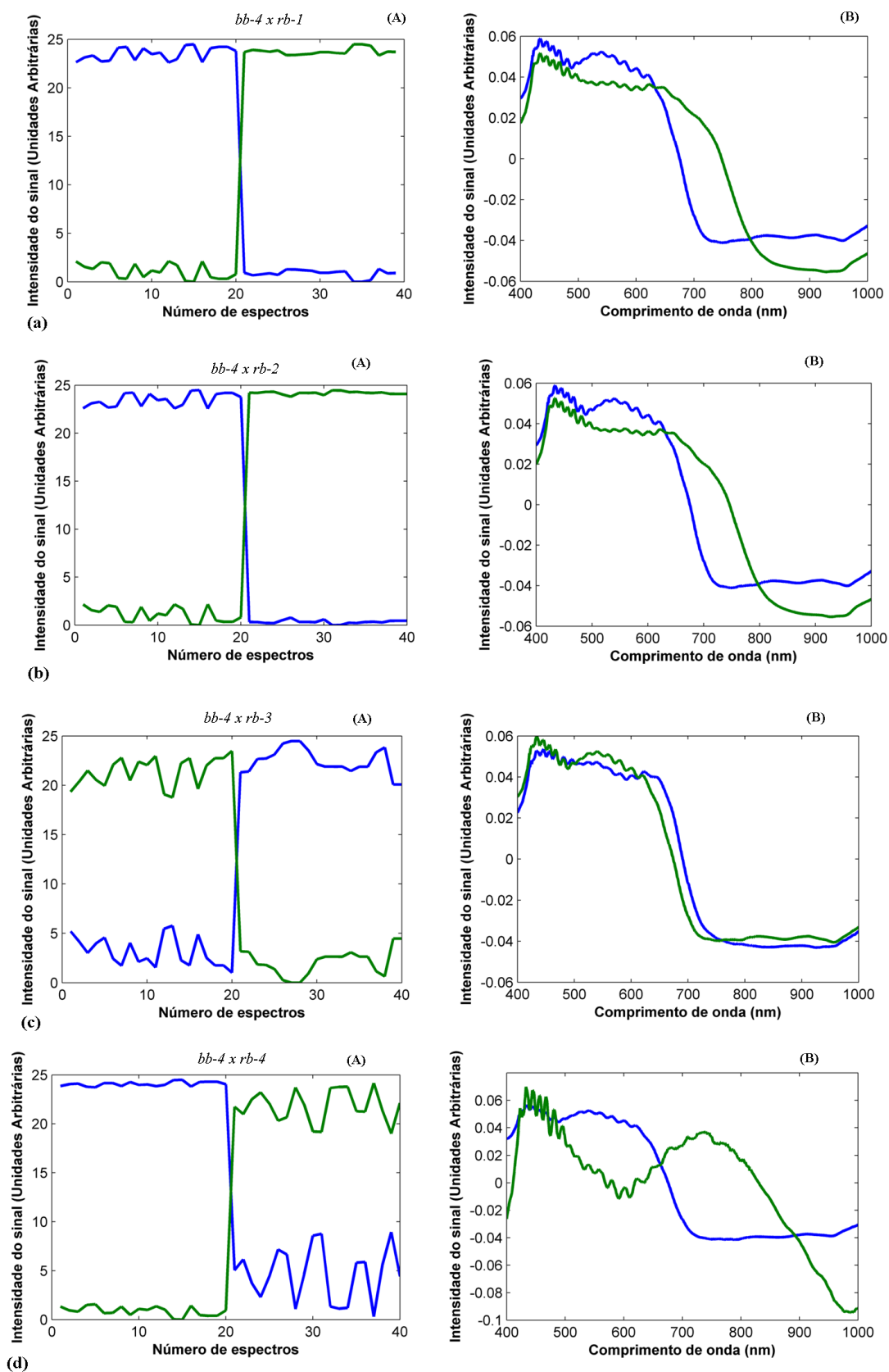
**Figura 133** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



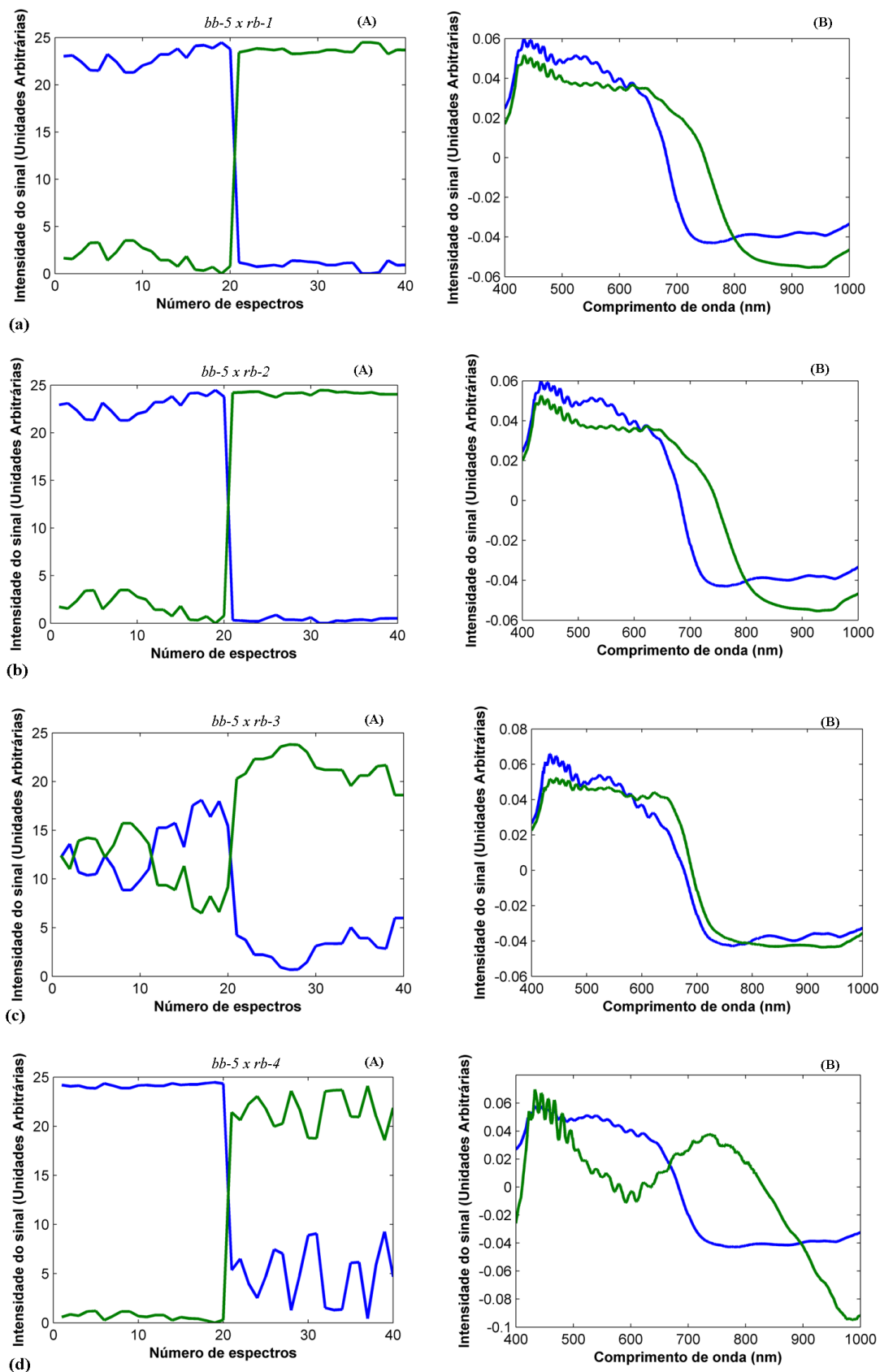
**Figura 134** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 135** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

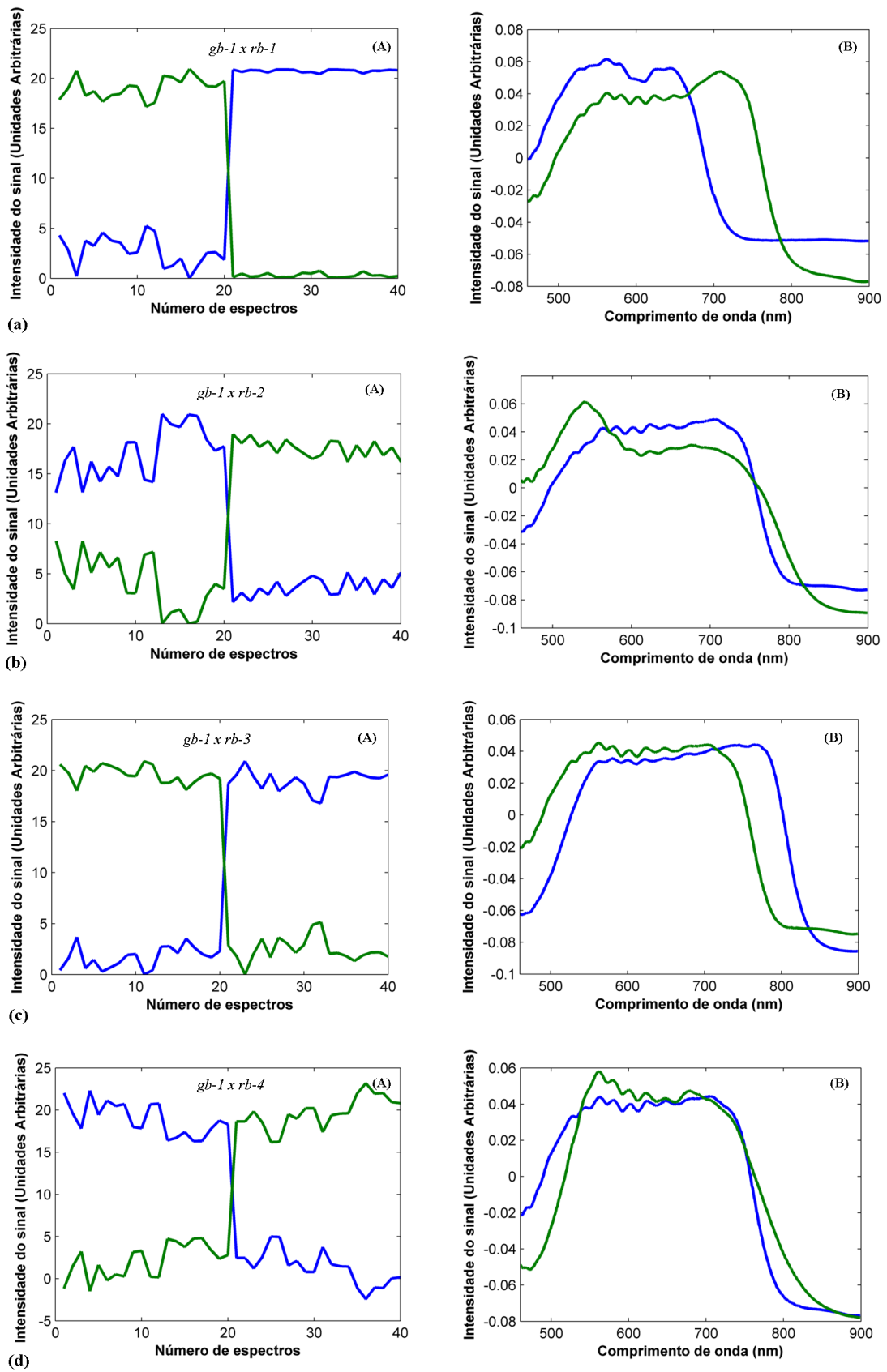


**Figura 136** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

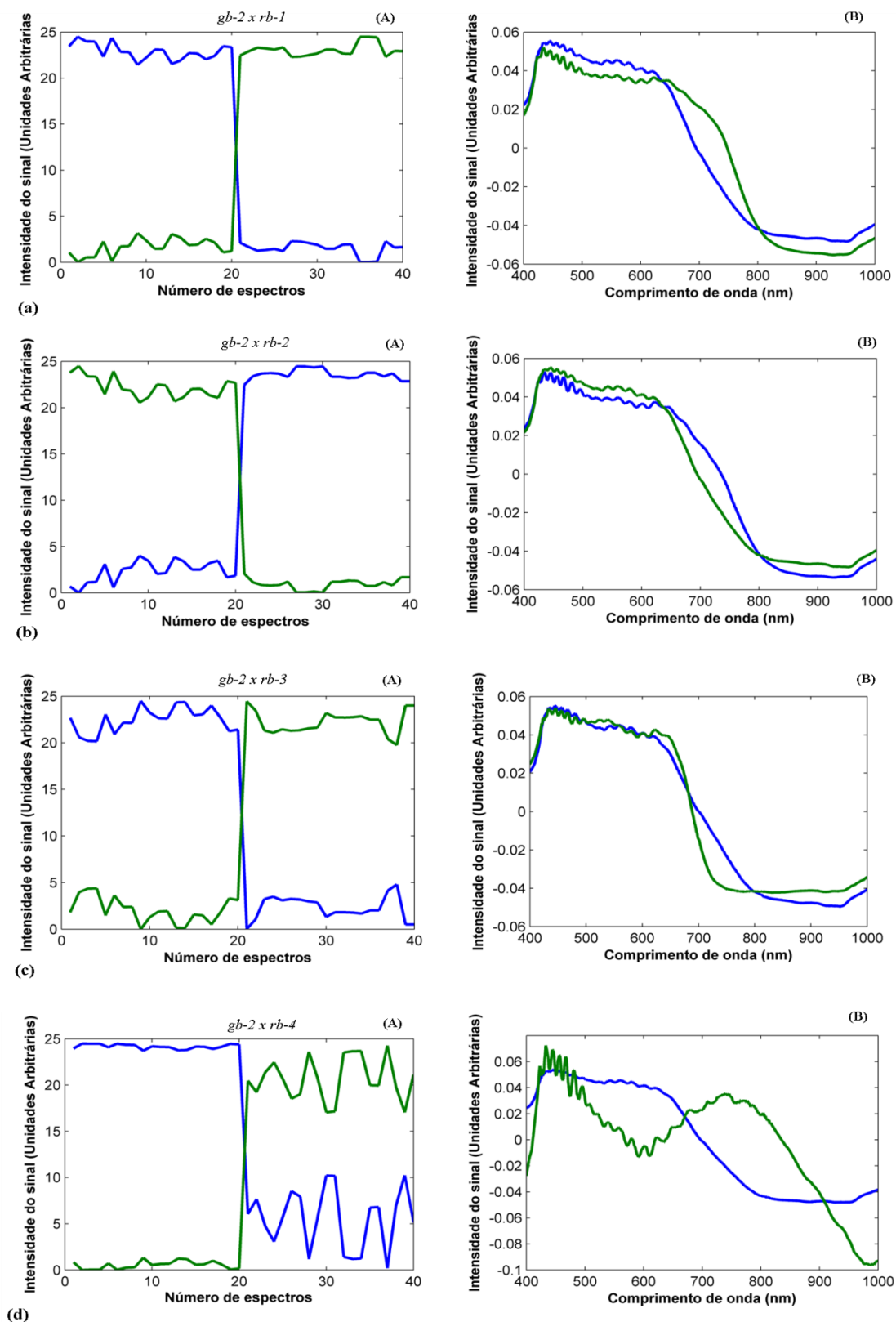


**Figura 137** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Esferográfica em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

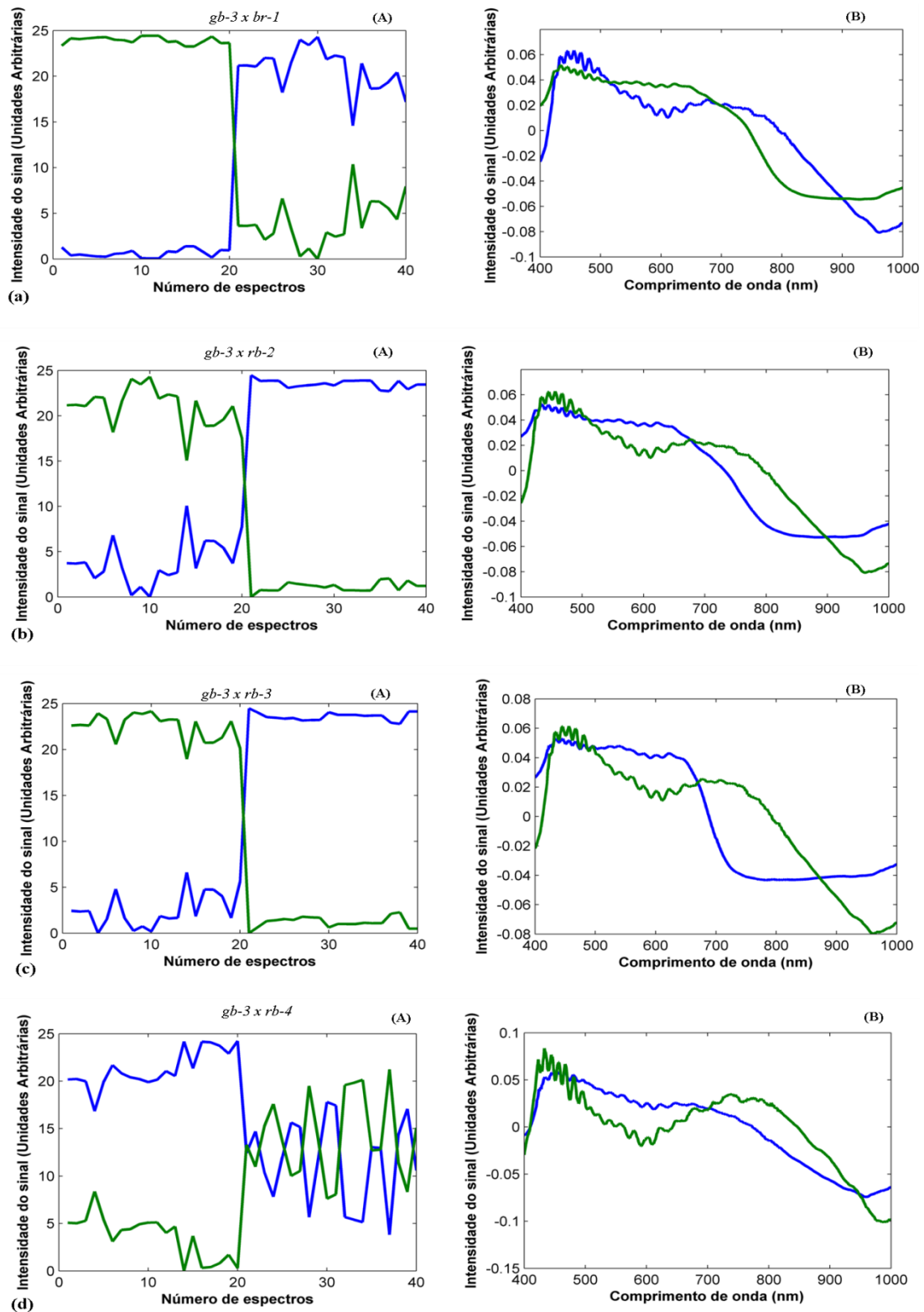




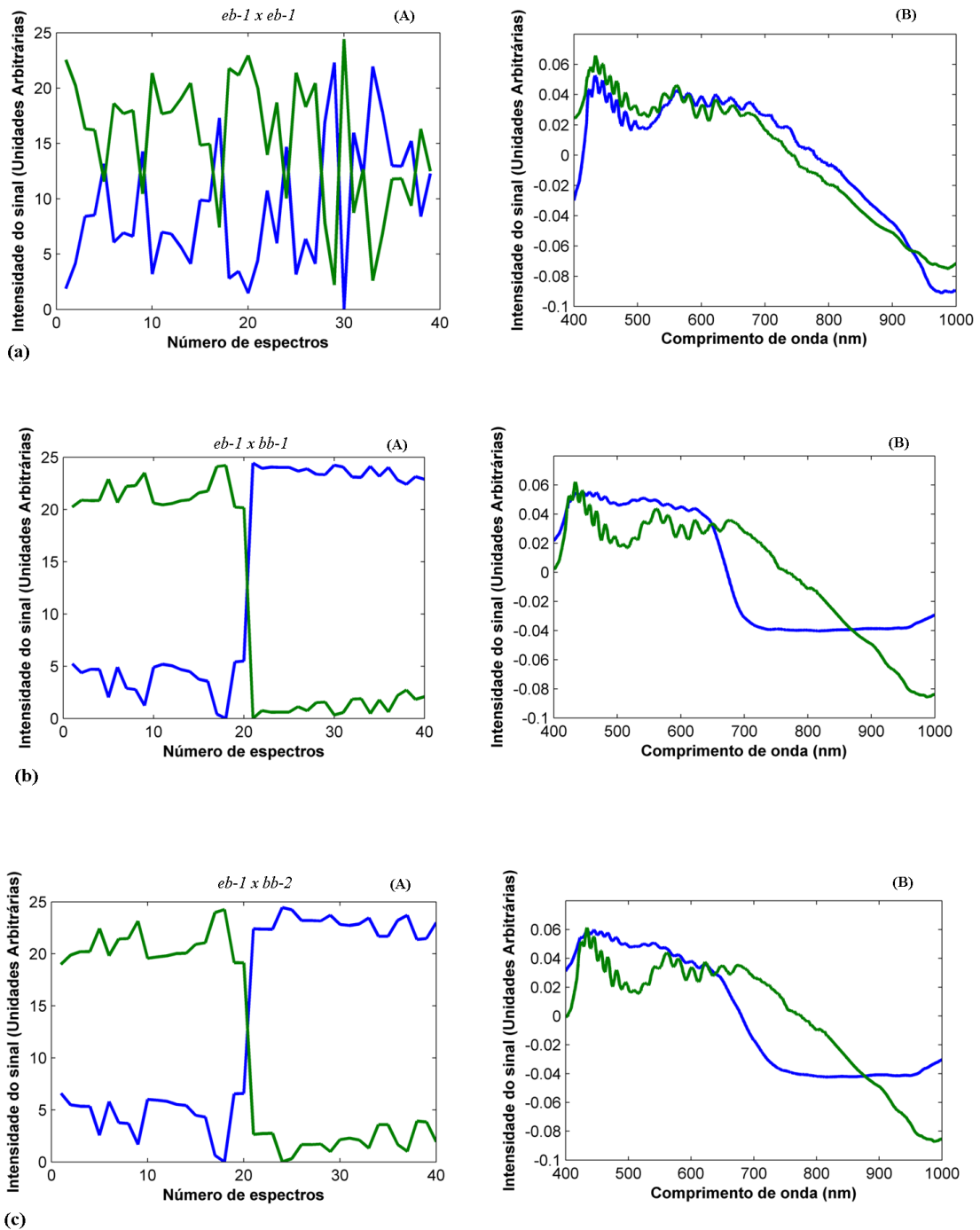
**Figura 138** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



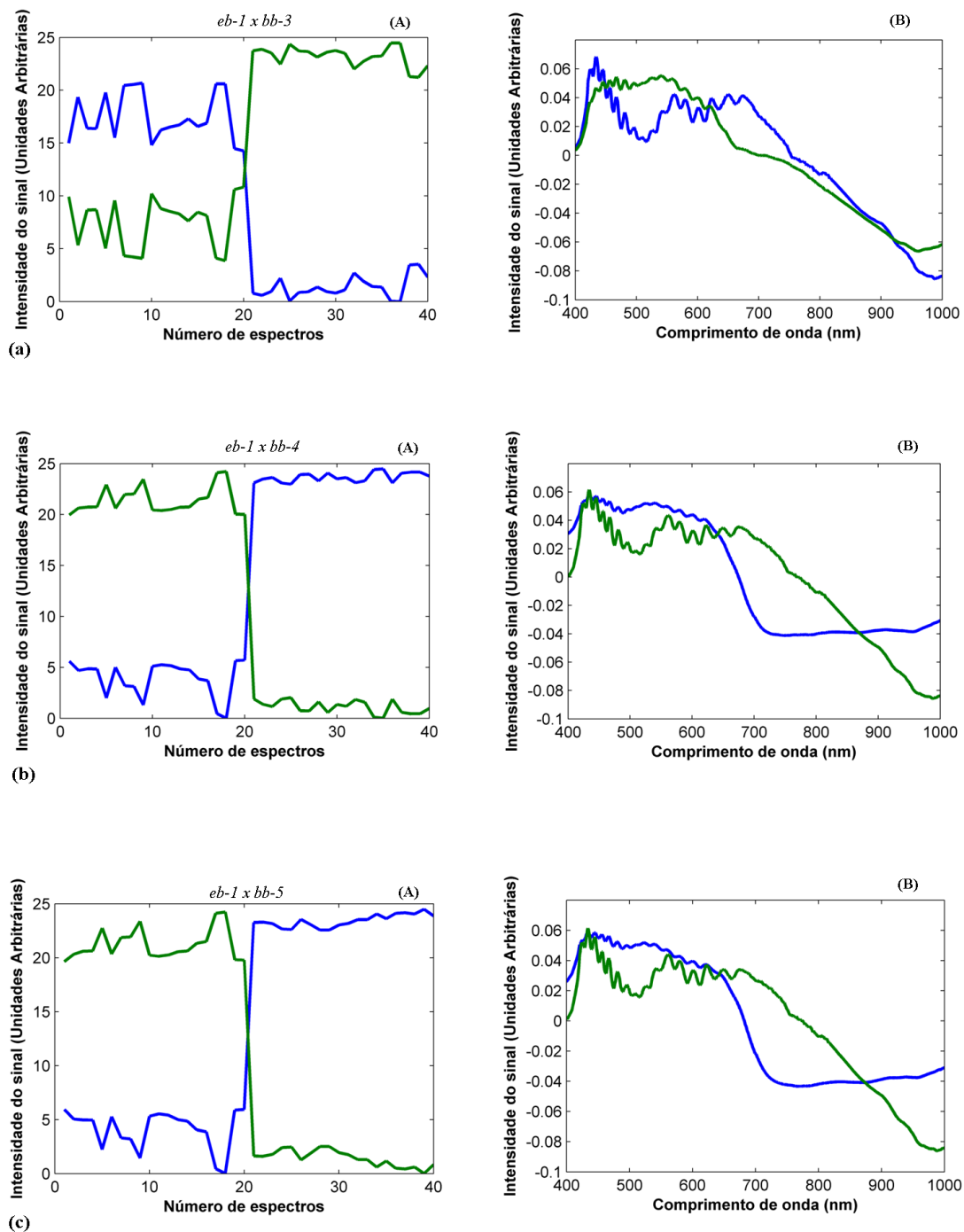
**Figura 139** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



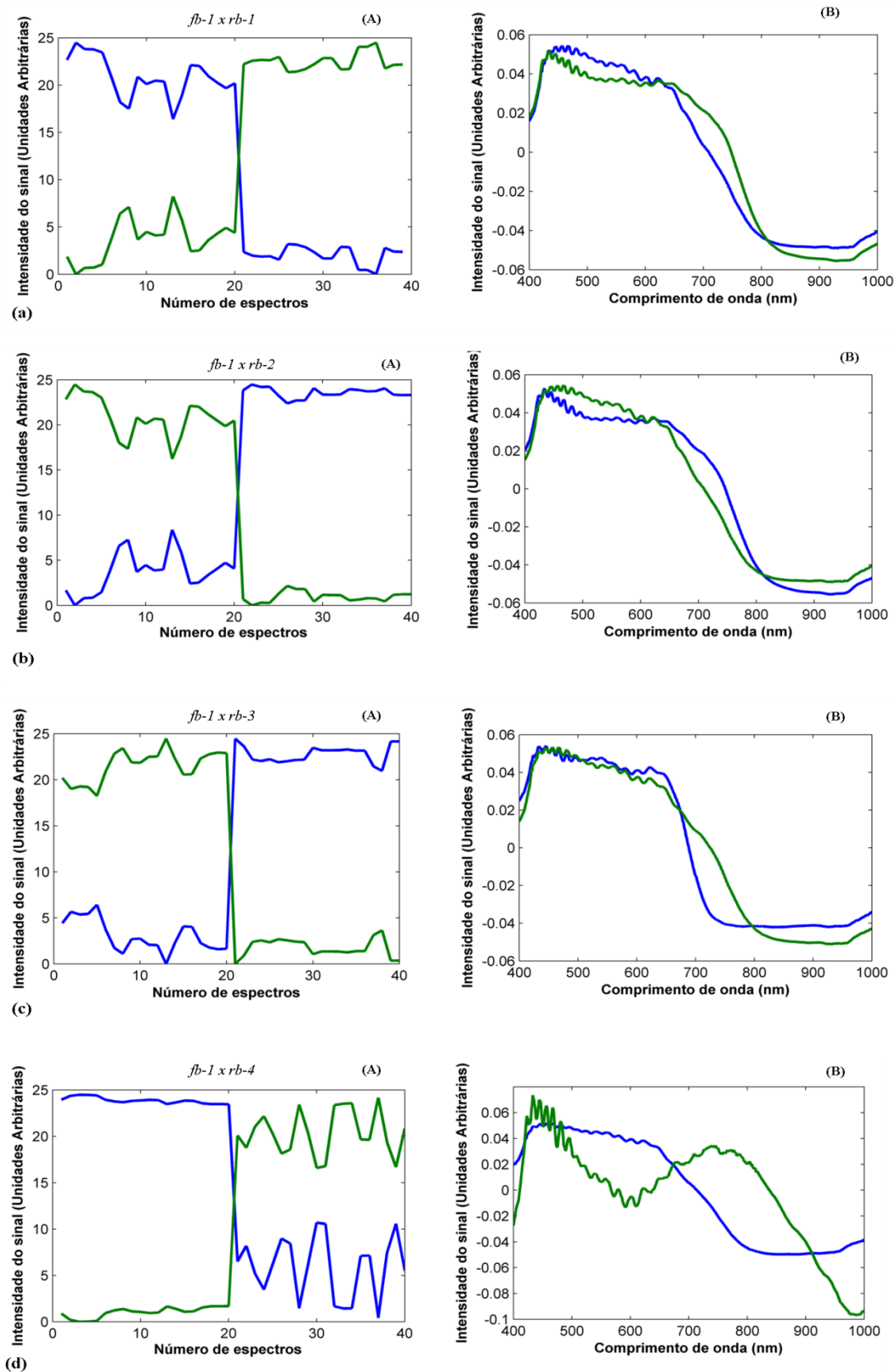
**Figura 140** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Gel em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



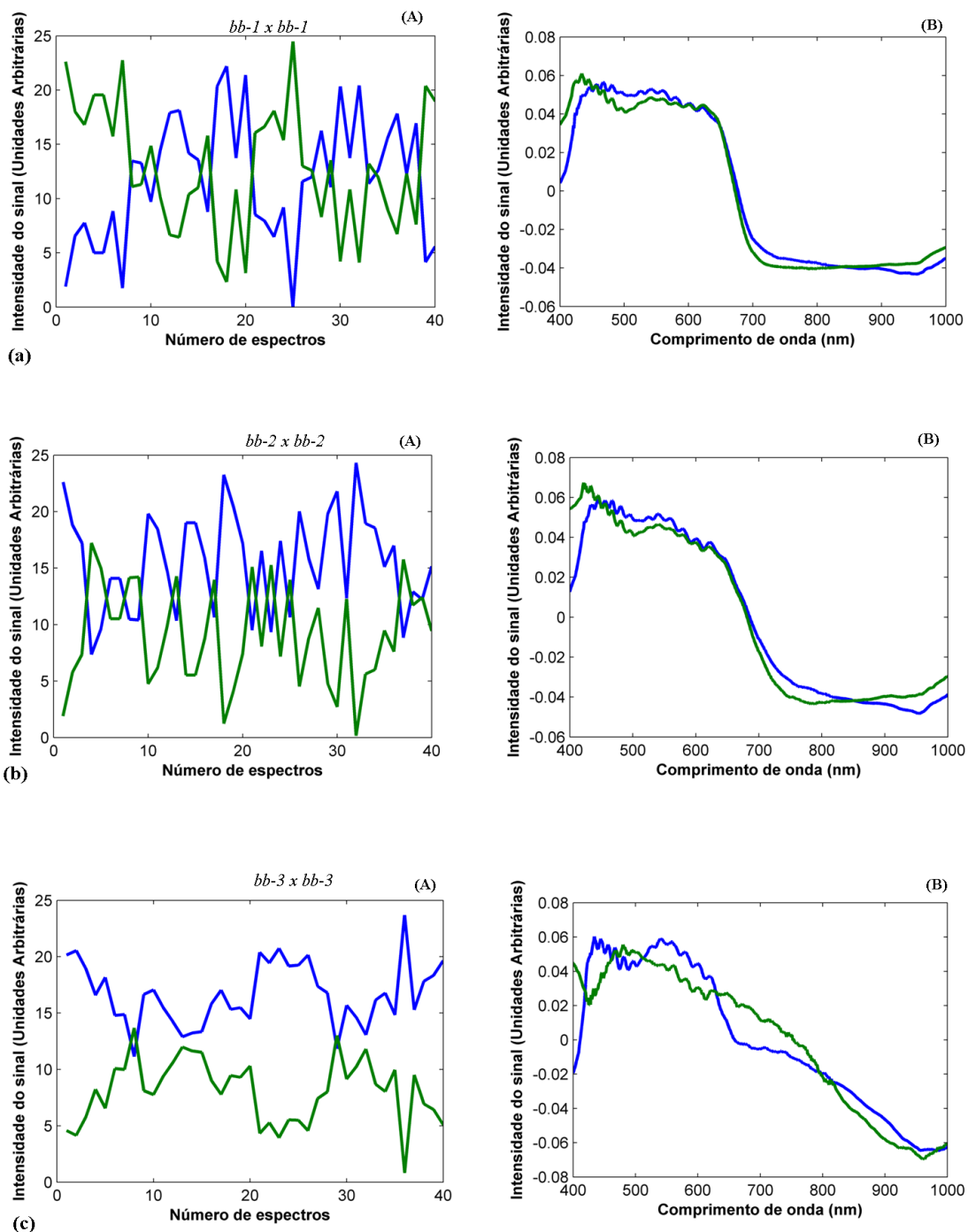
**Figura 141** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Apagável em relação à caneta do tipo Esferográfica. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



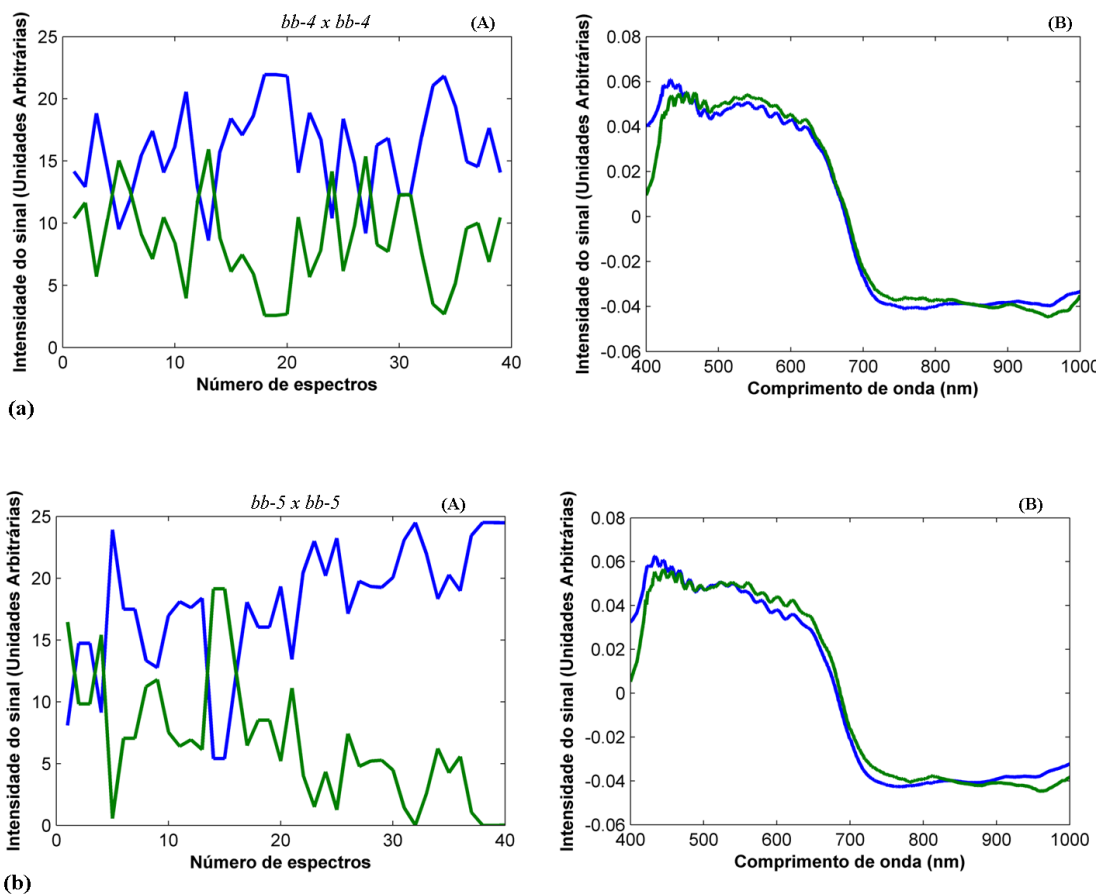
**Figura 142** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Apagável em relação à caneta do tipo Esferográfica. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 143** Estimativas dos perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor pretas por tipos. Caneta do tipo Apagável em relação à caneta do tipo Rollerball. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

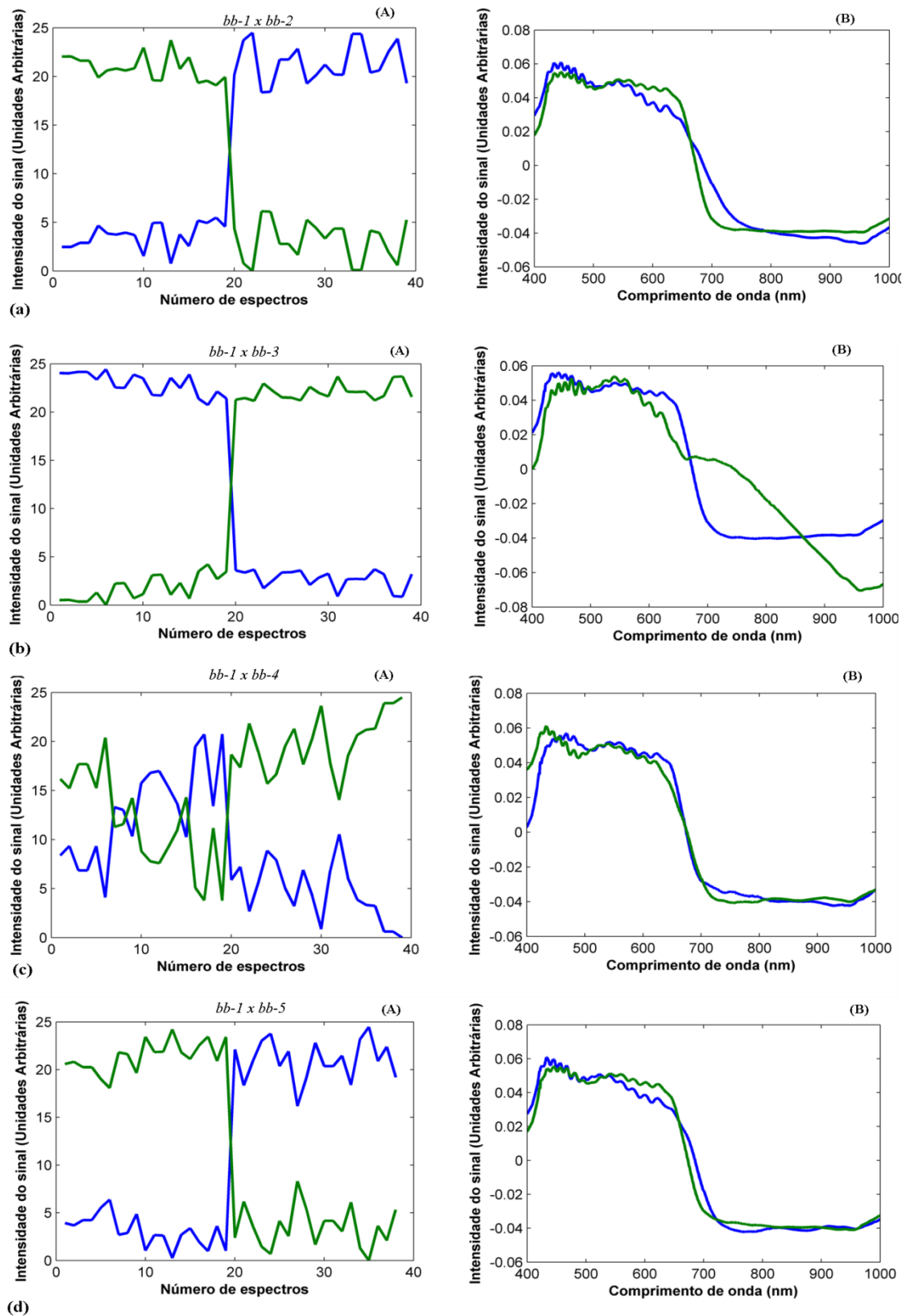


**Figura 144** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas esferográficas da mesma marca. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

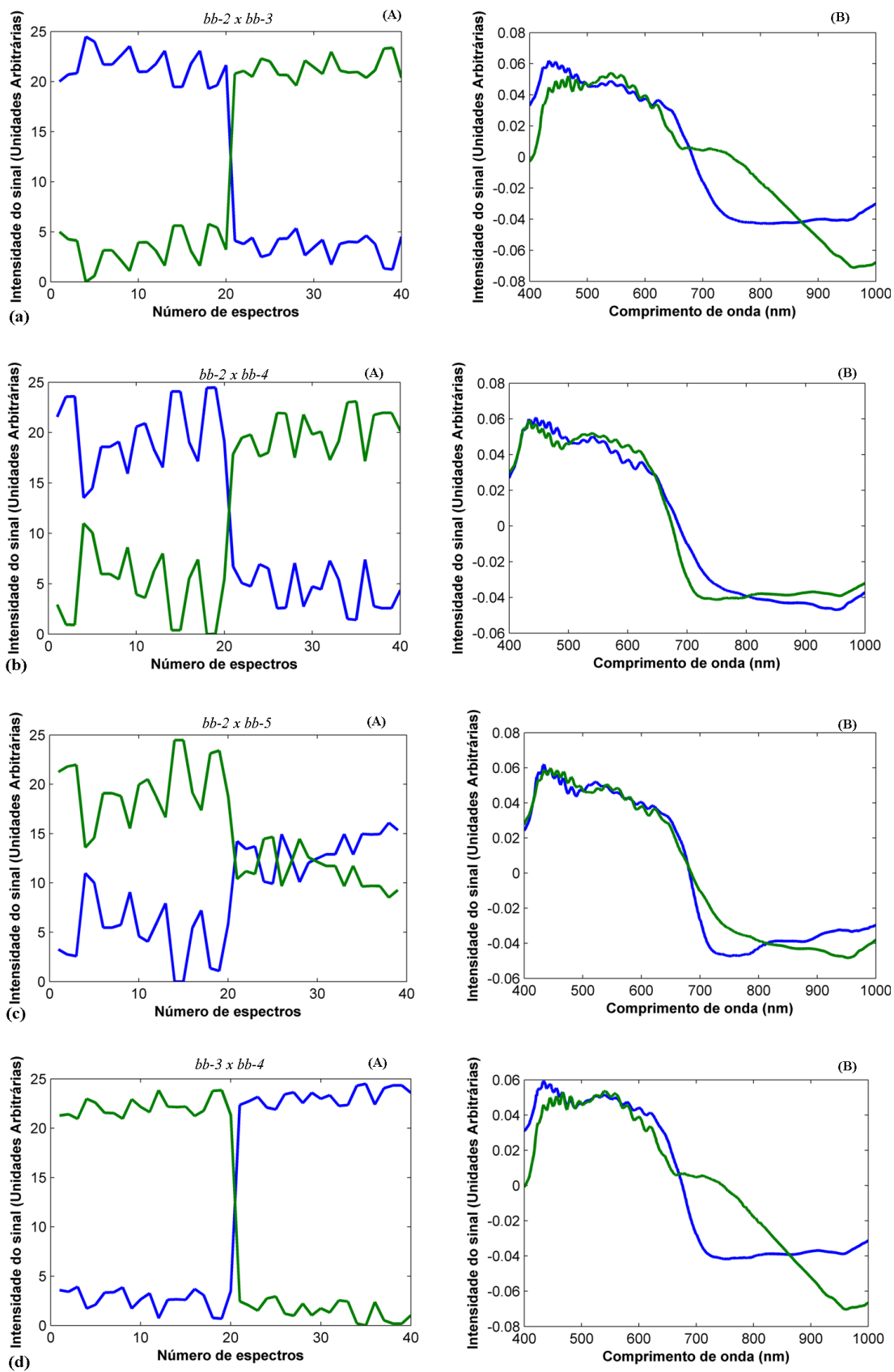


**Figura 145** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas esferográficas da mesma marca. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

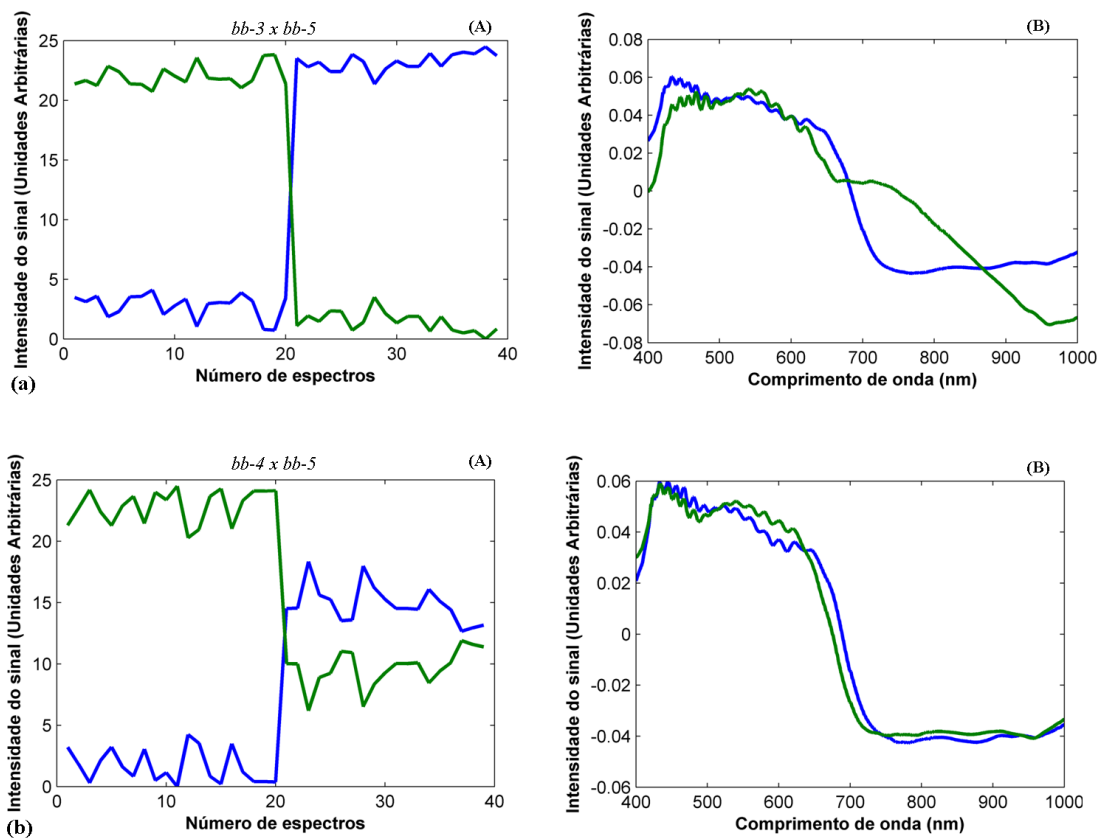




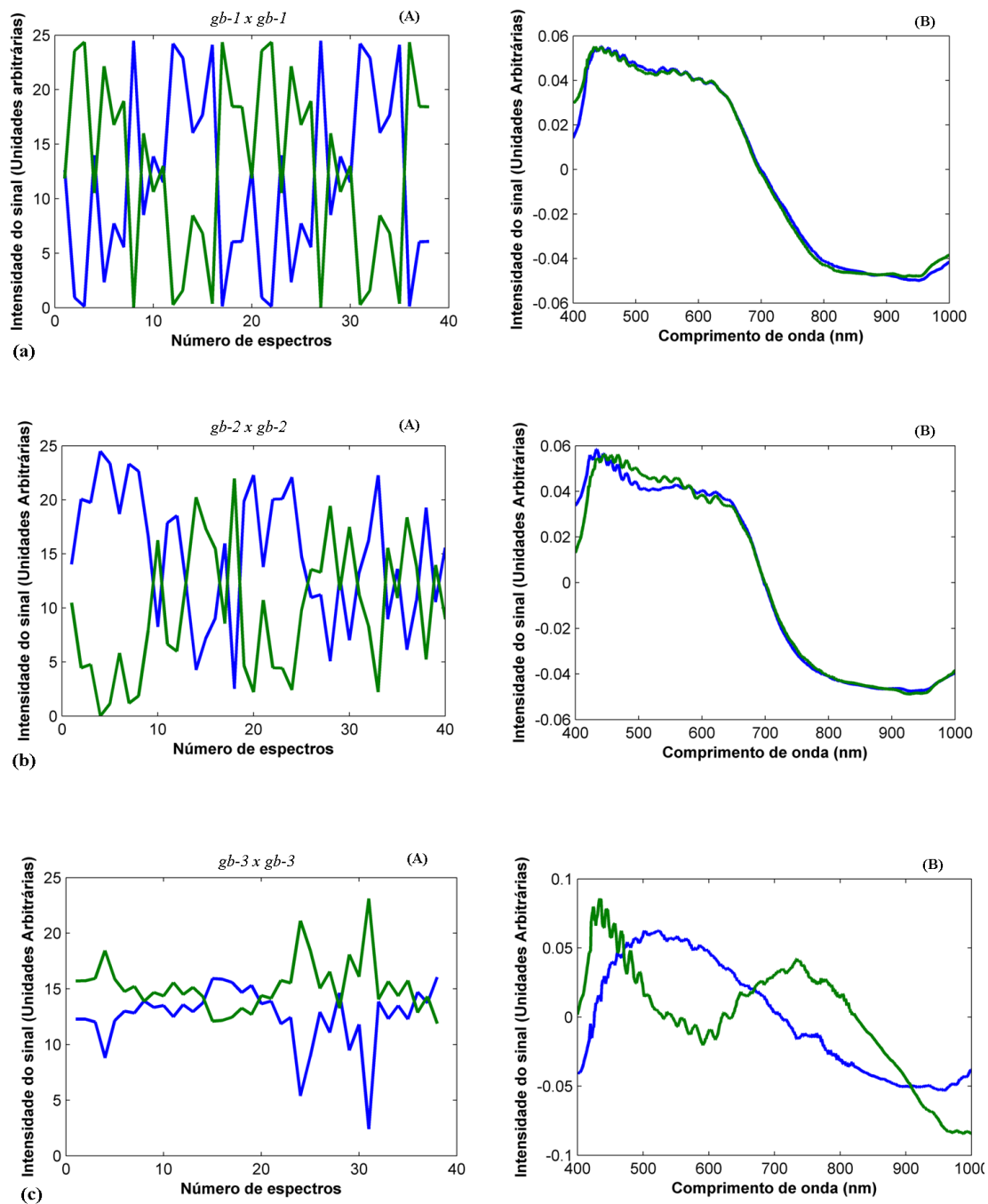
**Figura 146** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas esferográficas de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



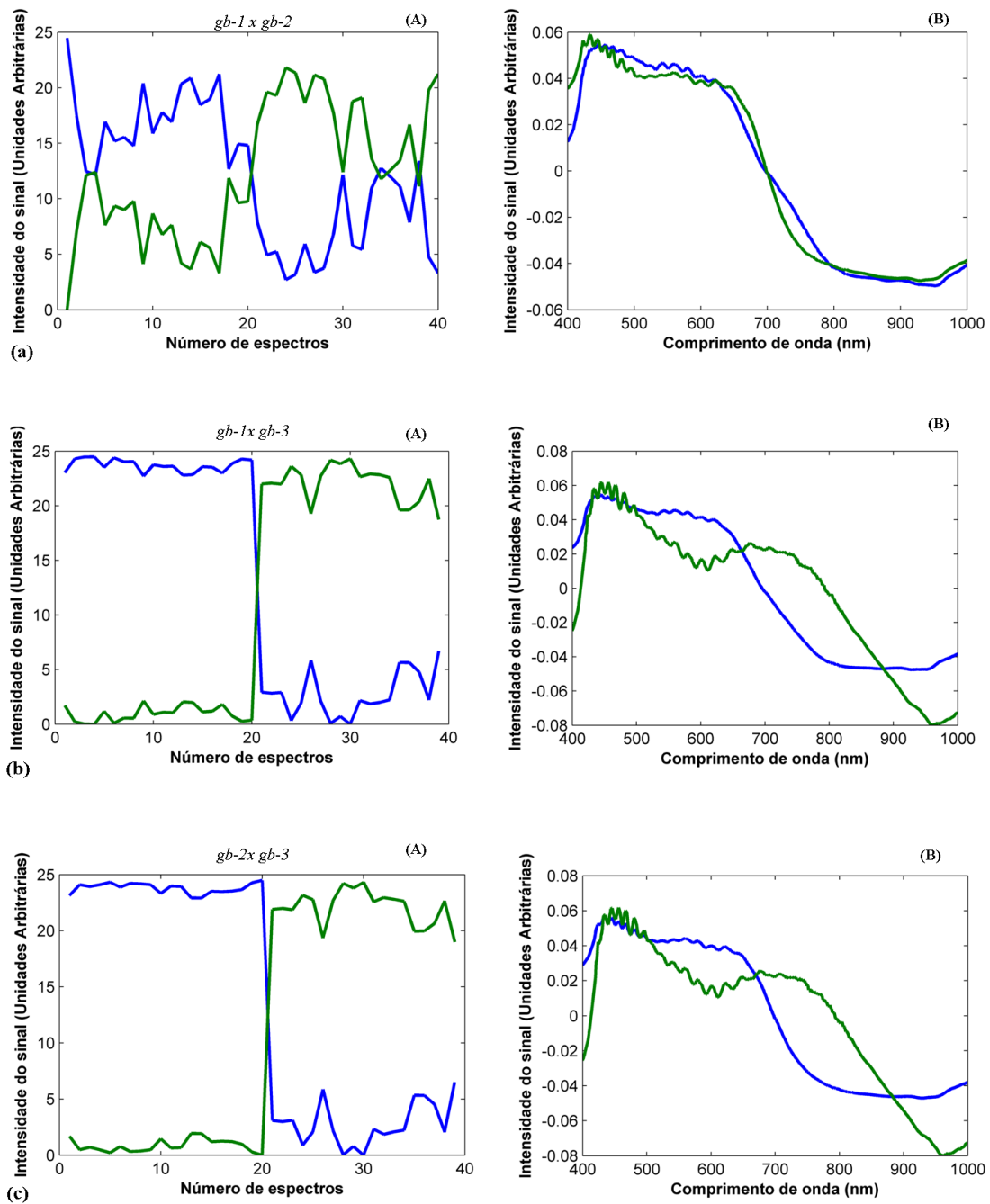
**Figura 147** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas esferográficas de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



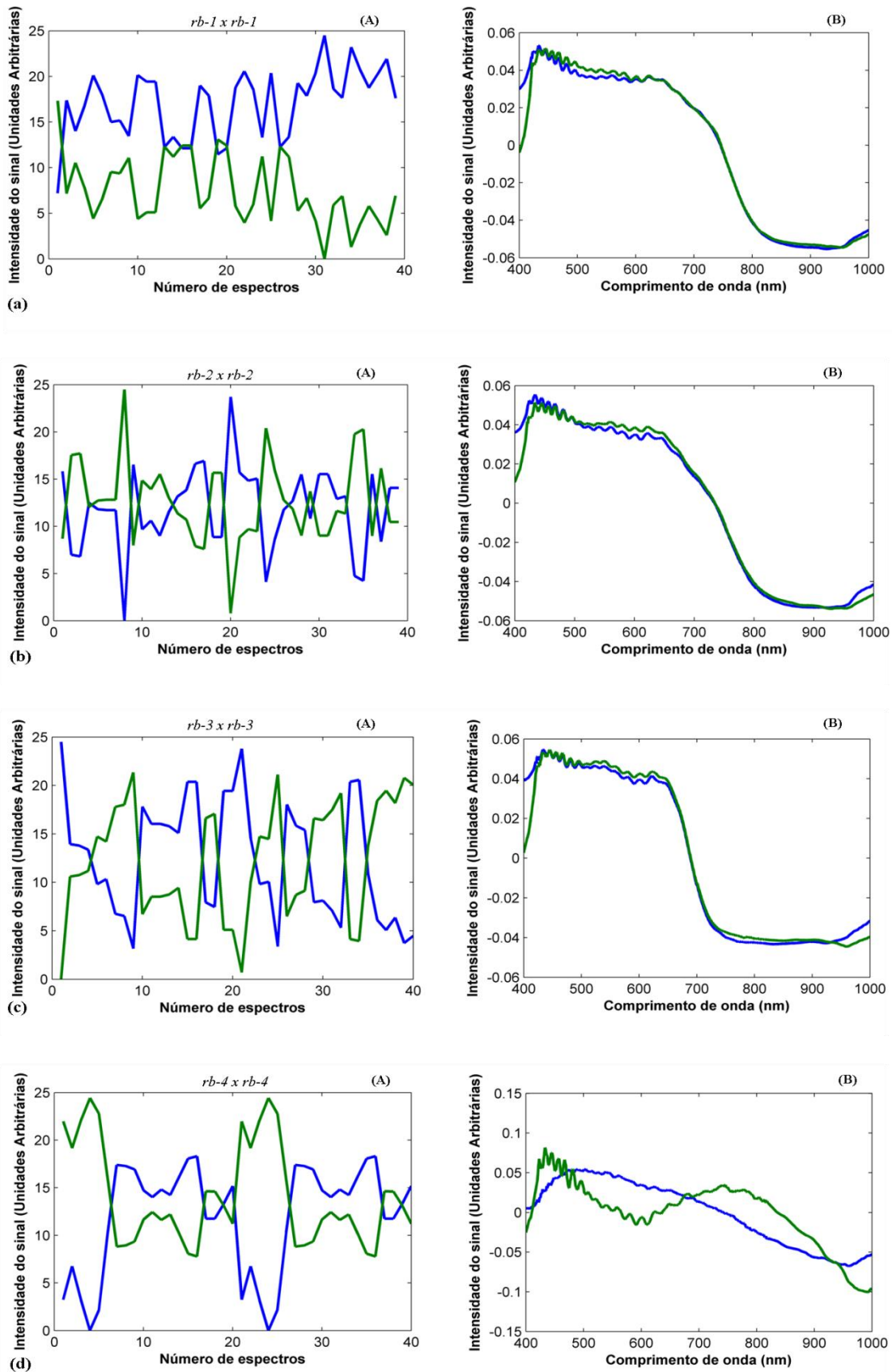
**Figura 148** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas esferográficas de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



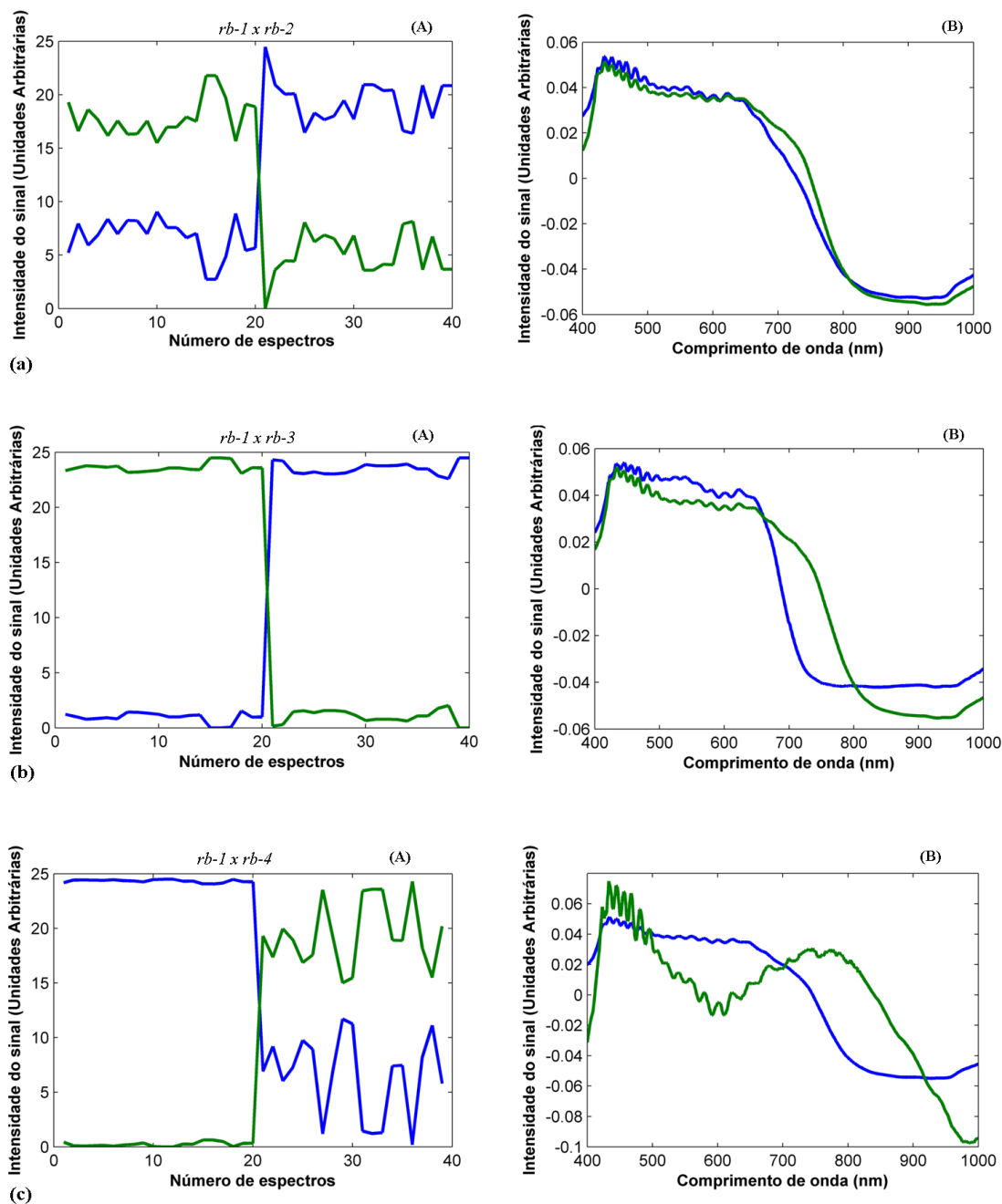
**Figura 149** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas gel da mesma marca. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



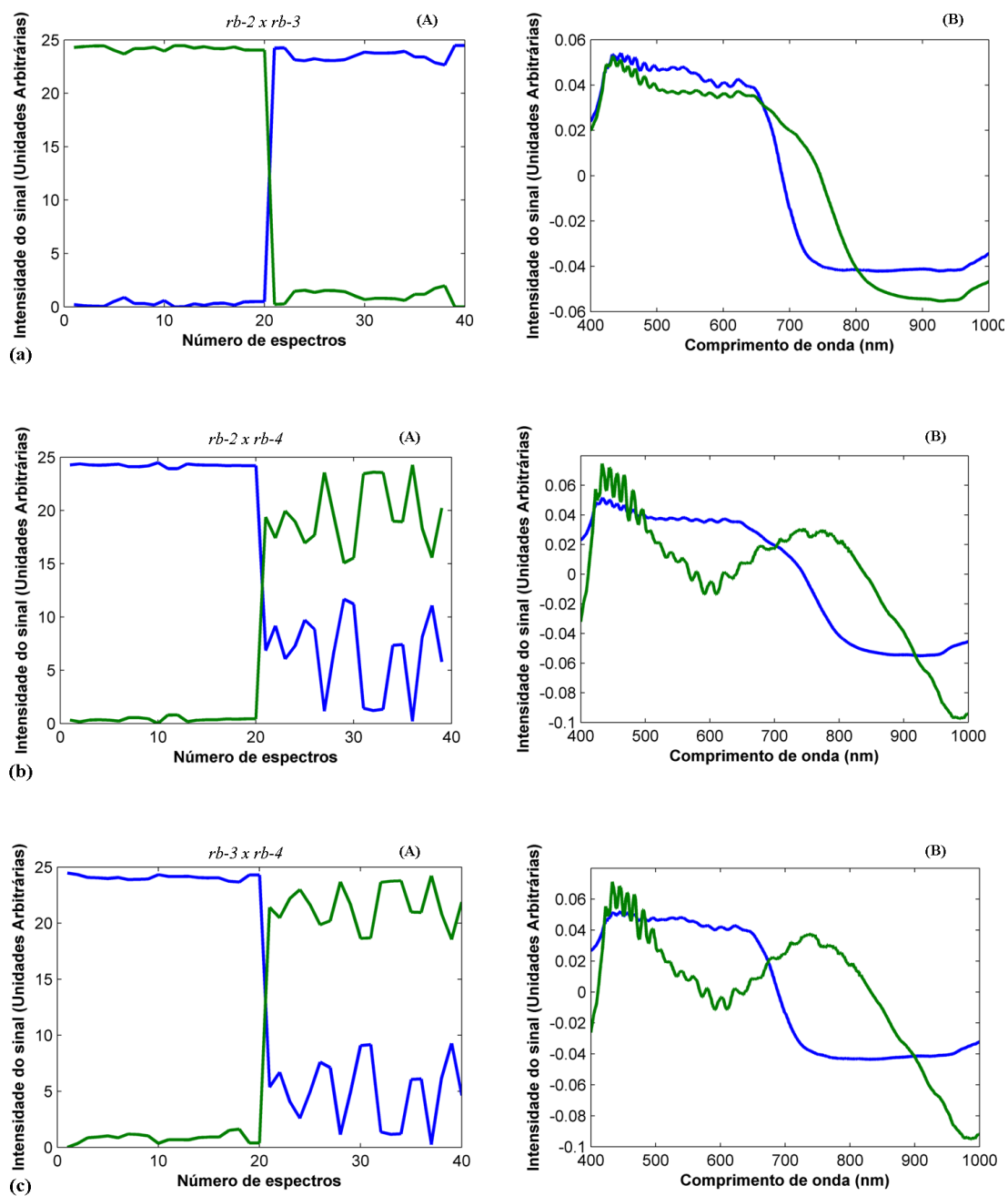
**Figura 150** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas gel de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 151** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas rollerball de mesma marca. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

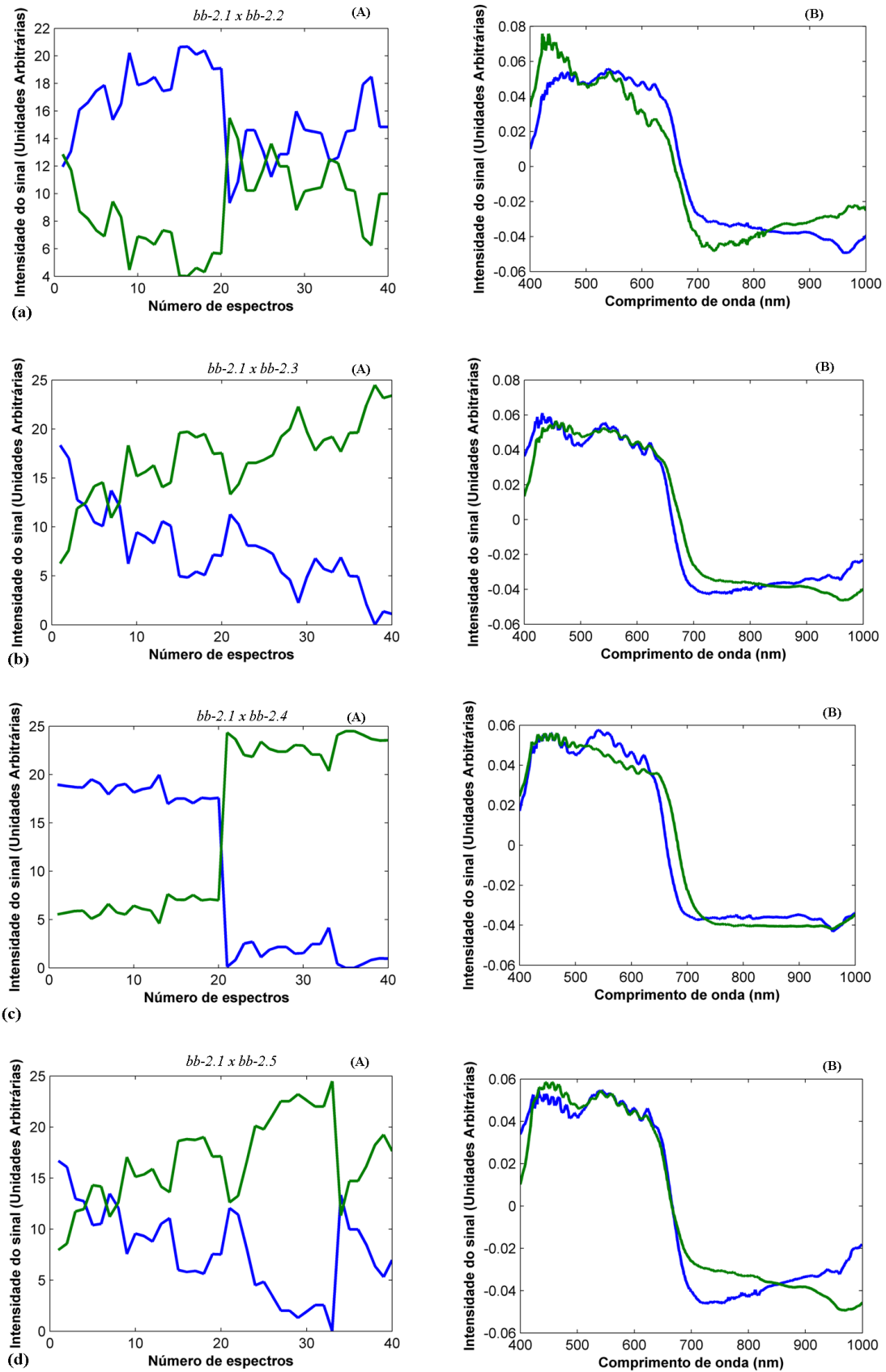


**Figura 152** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas rollerball de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

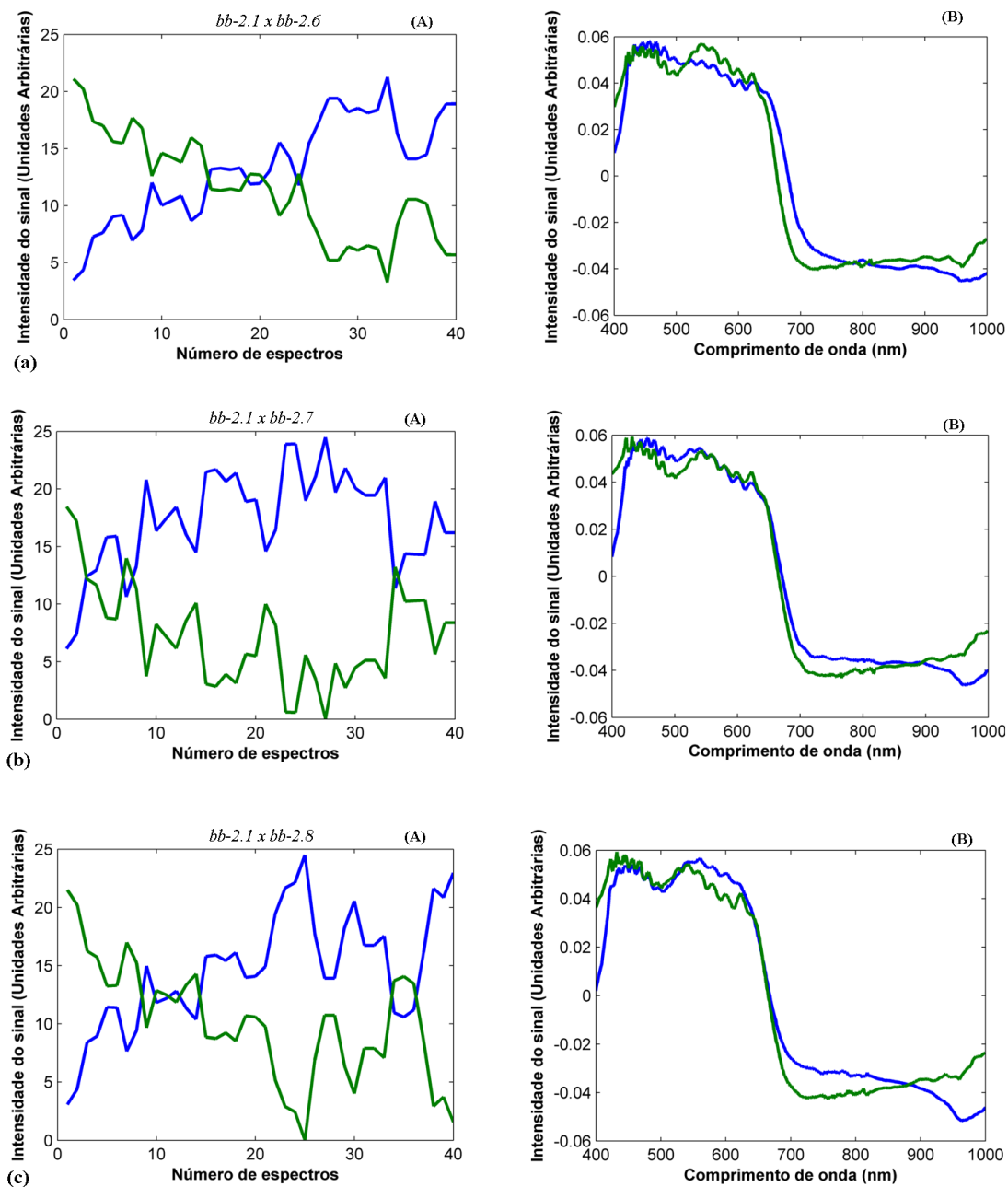


**Figura 153** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas rollerball de marcas diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

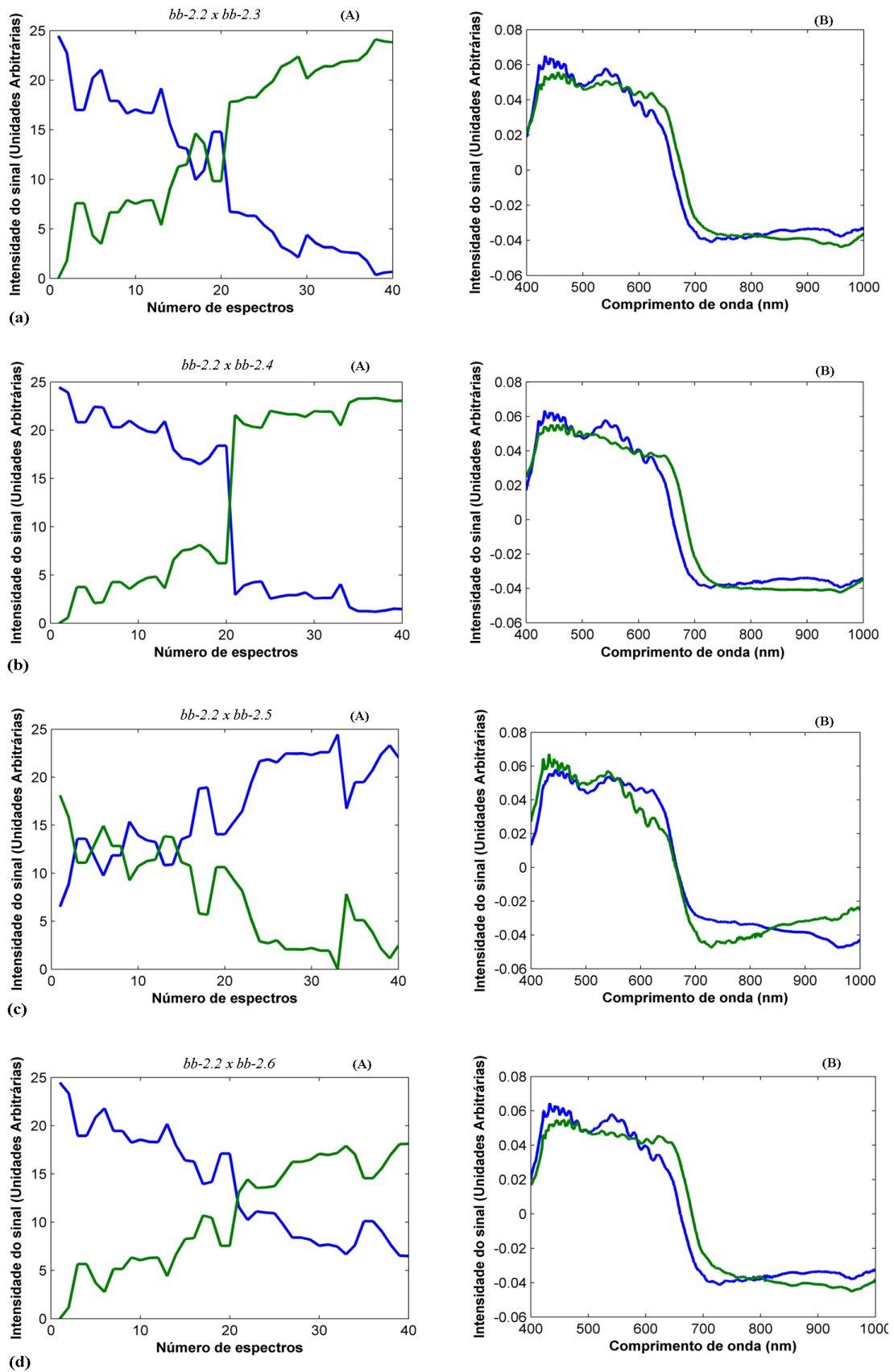




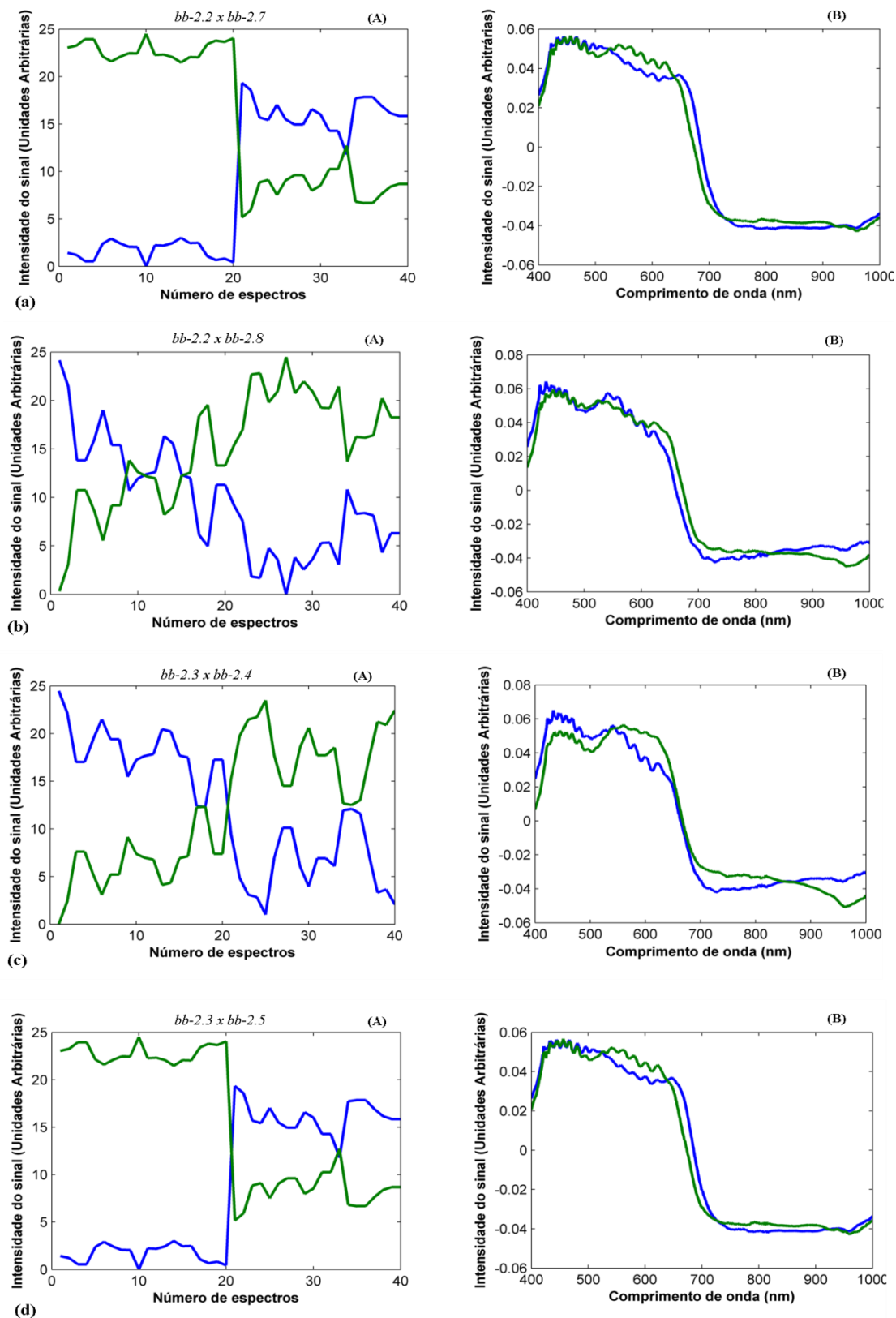
**Figura 154** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



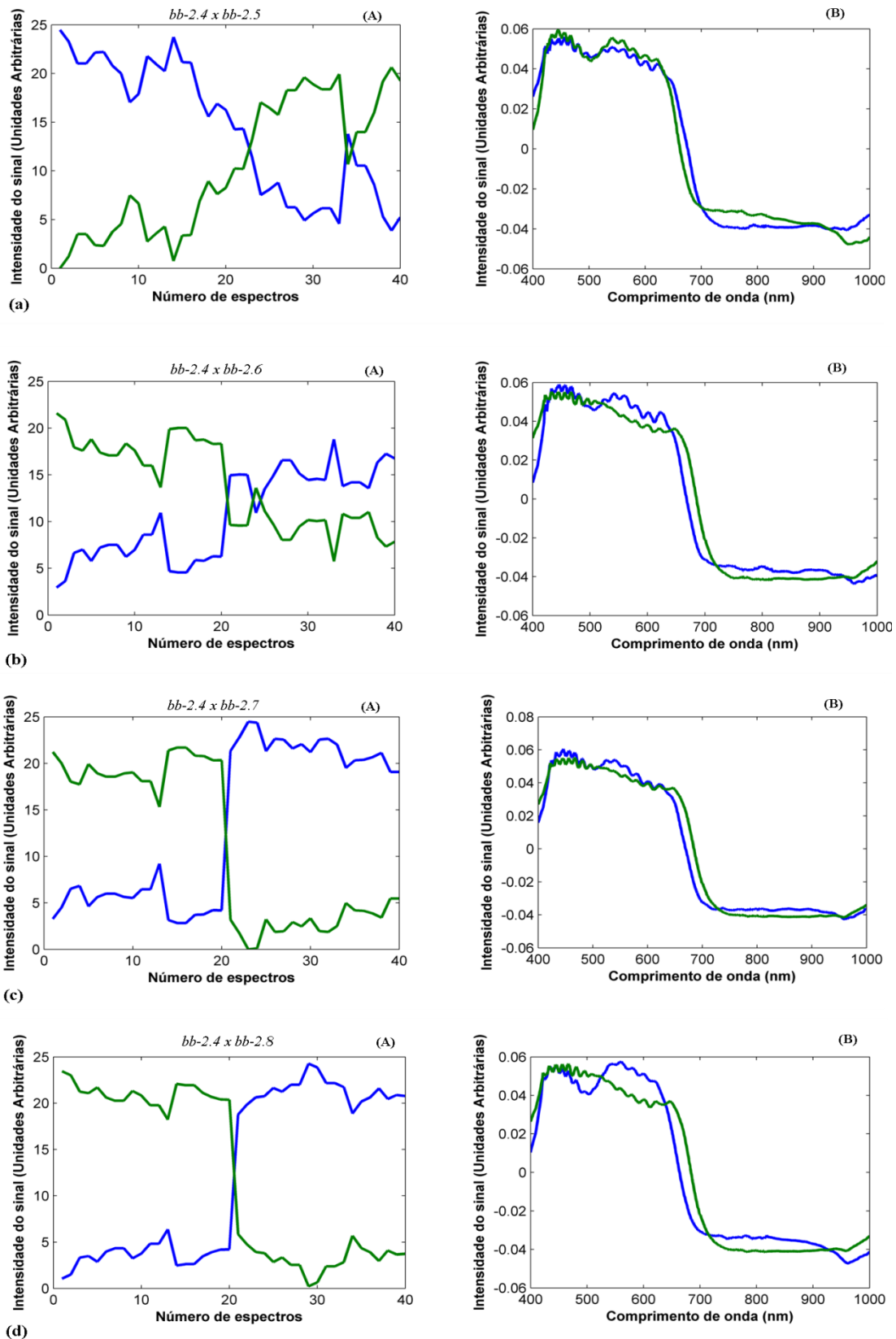
**Figura 155** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



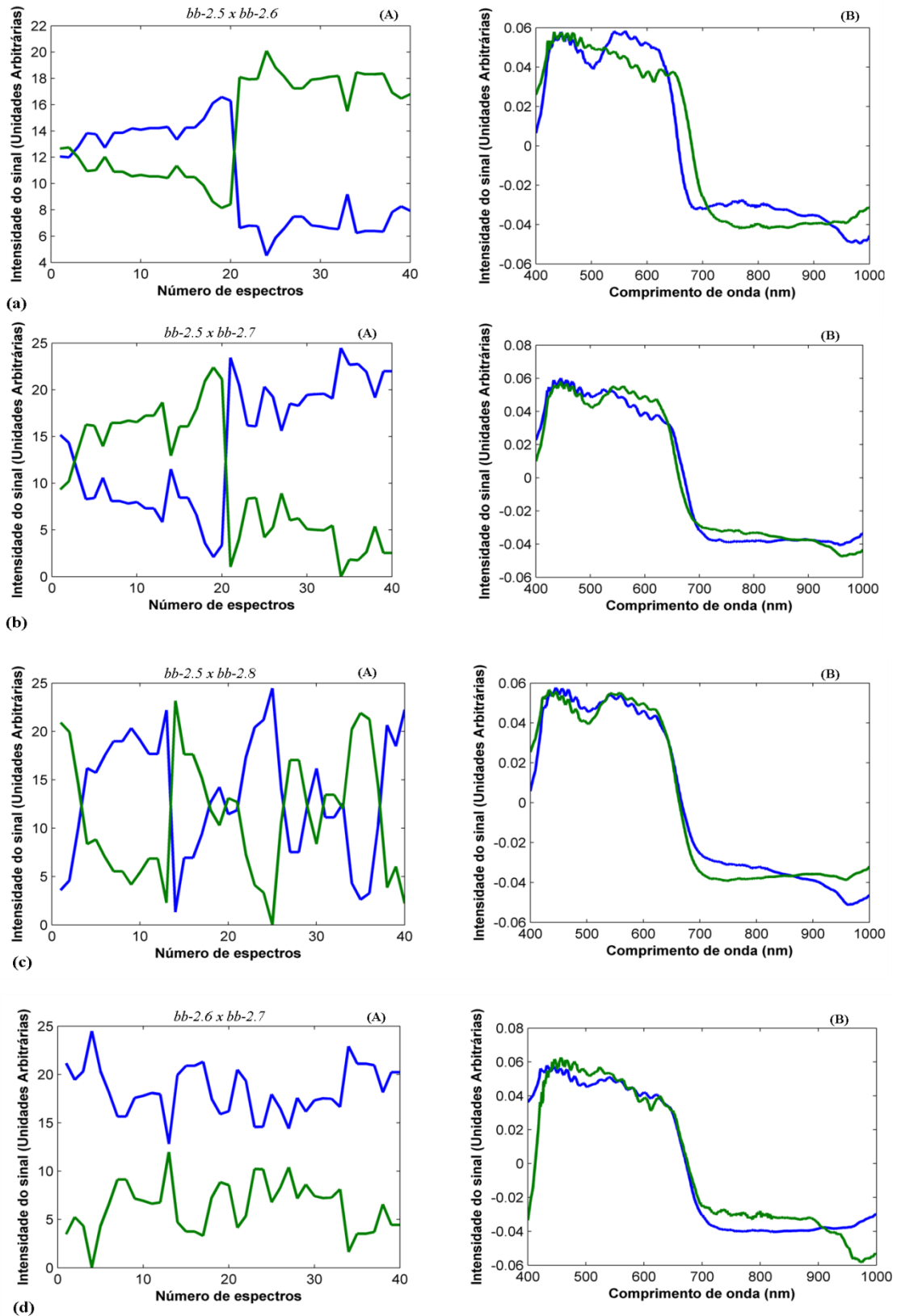
**Figura 156** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



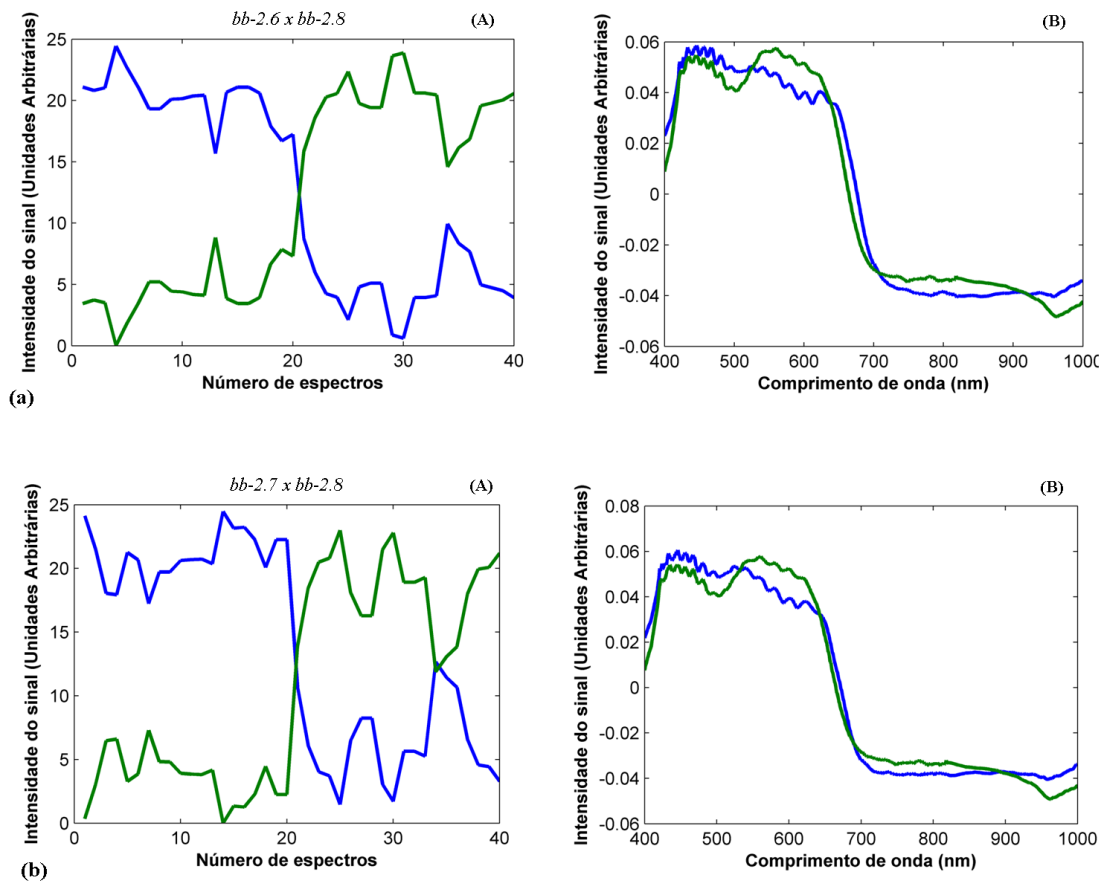
**Figura 157** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 158** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 159** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.



**Figura 160** Estimativas perfis espectrais e intensidade relativa pelo MCR-ALS para a avaliação das tintas de canetas de cor azul por marcas. Canetas tipo Esferográfica da marca Bic de modelos diferentes. (A) Perfis de concentração (B) Perfis espectrais.

### Apêndice 3.1

Programa: correção do viés na calibração

```
% [out,XMout,yout]=outliers_viesy(mod,XM,VL,yref);

function [out,XMout,yout]=outliers_viesy(mod,XM,VL,yref);

% Entradas
T2=mod.tsqs{1};
Q=mod.ssqresiduals{1};
T2lim=mod.detail.tsqlim{1};
Qlim=mod.detail.reslim{1};
h=mod.detail.leverage;
ypred=mod.pred{2};
e=mod.detail.res{2};
n=size(yref,1);
rmsec=mod.detail.rmsec(VL);
rmsecv=mod.detail.rmsecv(VL);

% Cálculos

a1=find(yref==1);
a0=find(yref==0);
vies1=mean(ypred(a1));
svies1=std(ypred(a1));
nvies1=size(ypred(a1),1);
vies0=mean(ypred(a0));
Vies(a1,1)=1-vies1;
Vies(a0,1)=0-vies0;
e_vies=e+Vies;

% Teste para os residuos em y calibracao
fi=e_vies;

df2=n-(VL+1);
pdf=n-n*(1-sqrt(rmsec^2/rmsecv^2));
Rtoly=abs(tinv(0.025,pdf));

di=fi./sqrt(df2/n);
for i=1:n
    fi_i=delsamps(fi,[i]);
    MSEC_i(i,1)=(fi_i'*fi_i)/(pdf-1);
end

RZy=abs(di)./sqrt(MSEC_i);
outcY=find(RZy>Rtoly);
```



```
Ylim=Rtoly.*sqrt(mean(MSEC_i));

[I3,K3]=size(outcY);
rmsec_vies=sqrt(sum((e+Vies).^2)/(df2));
rmsec=sqrt(sum(e.^2)/(df2));

Ylim2(1:1000)=Ylim;

plot(di,'o')
hold on;plot(Ylim2,'-r')
hold on;plot(-Ylim2,'-r')

outcT2=find(T2>T2lim);
outcQ=find(Q>Qlim);

out_TQ=intersect(outcT2,outcQ);
out_TQY=union(out_TQ,outcY);

classes=XM.class{ 1 };
X=delsamps(XM.data,out_TQY);
yout=delsamps(yref,out_TQY);
ypred_out=delsamps(ypred,out_TQY);
classes_out=delsamps(classes',out_TQY);
XMout=dataset(X);
XMout.class{ 1 }=classes_out;

% Saidas

out.rmsec=rmsec;
out.rmsec_vies=rmsec_vies;
out.outcT2=outcT2;
out.outcQ=outcQ;
out.outcY=outcY;
out.T2lim=T2lim;
out.Qlim=Qlim;
out.Ylim=Ylim;
out.out_TQ=out_TQ;
out.out_TQY=out_TQY;
out.vies1=vies1;
out.vies0=vies0;
out.nvies1=nvies1;
out.yref_out=yout;
```

## Apêndice 3.2

Programa: correção do viés na previsão

```
function [out,XTout,yout]=outliers_vies_predy(modpred,VL,XT,yrefp,outliers_fim);
```

```
    % Entradas
```

```
T2=modpred.tsqs{1};
Q=modpred.ssqresiduals{1};
T2lim=modpred.detail.tsqlim{1};
Qlim=modpred.detail.reslim{1};
h=modpred.detail.leverage;
ypred=modpred.pred{2};
e=modpred.detail.res{2};
n=size(yrefp,1);
rmsep=modpred.detail.rmsep(VL);
```

```
    % Cálculos
```

```
a1=find(yrefp==1);
a0=find(yrefp==0);
```

```
Vies(a1,1)=1-outliers_fim.vies1;
Vies(a0,1)=0-outliers_fim.vies0;
```

```
rmsep_vies=sqrt(sum((e+Vies).^2)/(n-1));
e_vies=e+Vies;
ylim=outliers_fim.Ylim;
Ylim(1:1000)=ylim;
```

```
plot(e_vies,'o')
hold on;plot(Ylim,'--r')
hold on;plot(-Ylim,'--r')
```

```
outpT2=find(T2>T2lim);
outpQ=find(Q>Qlim);
outpY=find(abs(e_vies)>ylim);
outpY(:,2)=e_vies(outpY(:,1));
out_TQ=intersect(outpT2,outpQ);
out_TQY=union(out_TQ,outpY(:,1));
nout=size(out_TQY,1);
```

```
yout=delsamps(yrefp,out_TQY);
ypred_out=delsamps(ypred,out_TQY);
```

```
a1p=find(yout==1);
a0p=find(yout==0);
```

```
Viesp(a1p,1)=1-outliers_fim.vies1;
Viesp(a0p,1)=0-outliers_fim.vies0;
rmsep_out_vies=sqrt(sum((ypred_out-yout+Viesp).^2)/(n-nout));
classes=XT.class{1};
X=delsamps(XT.data,out_TQY);
classes_out=delsamps(classes',out_TQY);
```

---

```
XTout=dataset(X);
XTout.class{1}=classes_out;

% Saidas

out.rmsep=rmsep;
out.rmsep_vies=rmsep_vies;
out.rmsep_out_vies=rmsep_out_vies;
out.outpT2=outpT2;
out.outpQ=outpQ;
out.outpY=outpY;
out.T2lim=T2lim;
out.Qlim=Qlim;
out.Ylim=ylim;
out.out_TQ=out_TQ;
out.out_TQY=out_TQY;
out.ypred_out=ypred_out;
out.yref_out=yout;
```

### Apêndice 3.3

Programa: calculo da percentagem de amostras que seriam classificadas de forma errada/ calculo da taxa

```
function saidas=taxa(mod,pred,yref,yrefp,threshold);

% Entradas

n_cal=size(yref,1);
n_val=size(yrefp,1);

ypred_cal=mod.pred{2};
ypred_val=pred.pred{2};

% Cálculos

a1_cal=find(yref==1);
a0_cal=find(yref==0);

a1_val=find(yrefp==1);
a0_val=find(yrefp==0);

e_class0cal=find(ypred_cal(a0_cal)>threshold);if size (e_class0cal,1)==0; e_class0cal=[];end
e_class1cal=find(ypred_cal(a1_cal)<threshold);if size (e_class1cal,1)==0; e_class1cal=[];end

e_class0val=find(ypred_val(a0_val)>threshold);if size (e_class0val,1)==0; e_class0val=[];end
e_class1val=find(ypred_val(a1_val)<threshold);if size (e_class1val,1)==0; e_class1val=[];end

e_classcal=union(e_class0cal,e_class1cal)
e_classval=union(e_class0val,e_class1val)

% Saidas

ne_cal=size(e_classcal,1)
ne_val=size(e_classval,1)

taxaerro_cal=ne_cal/n_cal*100
taxaerro_val=ne_val/n_val*100

saidas.ne_cal=ne_cal;
saidas.ne_val=ne_val;
saidas.taxaerro_cal=taxaerro_cal;
saidas.taxaerro_val=taxaerro_val;
```

### Apêndice 3.4

Programa: calcula o teste de significância - teste t para comparação dos resultados do mcr para 2 páginas

```
function saidas=teste_t_pg(c1,c2);

% Entradas

c1m=mean(c1);
c2m=mean(c2);
c1s=var(c1);
c2s=var(c2);
n1=size(c1,1);
n2=size(c2,1);

% Calculos

if c1s>c2s
    fcal=c1s/c2s;

    ftab=finv(0.975,n1-1,n2-1);

else
    fcal=c2s/c1s;
    ftab=finv(0.975,n2-1,n1-1);

end
fcal
ftab

if fcal<ftab

    s=((n1-1)*c1s + (n2-1)*c2s)/((n1-1)+(n2-1));
    s=sqrt(s);
    ni=(n1-1)+(n2-1);

    tcal=abs(c1m-c2m)/(s*sqrt(1/n1 + 1/n2));

    p=tcdf(tcal,ni);
    p=1-p;
    p=p*2;
    ttab=abs(tinv(0.025,ni));
else
    fcal>ftab

    a=n1.^2*(n1-1);
    b=n2.^2*(n2-1);

    ni=((c1s+c2s)^2)/(c1s^2/(n1-1) + c2s^2/(n2-1))

    ni=round(ni) %para arredondar o valor fracionário
    tcal= abs(c1m-c2m)/(sqrt(c1s/n1 + c2s/n2));

    p=tcdf(tcal,ni);
```

---

```
p=1-p;  
p=p*2;  
ttab=abs(tinv(0.025,ni));  
end
```

```
% Saldas
```

```
saldas.confianca=95;  
saldas.tcal=tcal;  
saldas.ttab=ttab;  
saldas.p=p;  
saldas.c1m=c1m;  
saldas.c2m=c2m;  
saldas.c1s=sqrt(c1s);  
saldas.c2s=sqrt(c2s);
```