

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO BASAL DOS SOLVENTES DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

CARINA MARIA BELLO DE CARVALHO

DEPARTAMENTO DE POLÍCIA FEDERAL - BRASIL



RESUMO

No Brasil, peritos criminais e demais cientistas forenses frequentemente são solicitados a resolver diversos casos que requerem a análise de tintas de canetas esferográficas. Não há técnica em que a determinação da idade de uma tinta aposta sobre um documento seja conclusiva ou eficiente. A datação de um documento pode ser absoluta ou relativa e a literatura apresenta diversas abordagens para efetuar a datação relativa de um documento, partindo geralmente de uma curva padrão com documentos de diversas idades conhecidas, pressupondo que o questionado e o padrão foram submetidos às mesmas condições ambientais. Um dos métodos utilizados é a determinação da dinâmica de evaporação de solventes, entre eles o 2-fenoxietanol, após a aposição da tinta no papel, a qual poderia relacionar-se com a cronologia deste lançamento. Este trabalho buscou verificar se as canetas mais comumente utilizadas no Brasil possuem ou não semelhantes concentrações basais de 2-fenoxietanol na sua formulação, o que poderia, em tese, alterar o conteúdo deste entre canetas diferentes de mesma cronologia, modificando a conclusão do exame de datação de lançamentos. O método utilizado foi o de Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização de Chama e, após as análises, verificou-se que as canetas analisadas apresentavam diferença nas concentrações iniciais de 2-fenoxietanol e que canetas pretas apresentavam teores mais homogêneos entre si do que as canetas azuis, que apresentaram maior variabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Cronologia de Lançamentos. Datação de Documentos. Canetas Esferográficas. 2-fenoxietanol. Solventes de Canetas Esferográficas. Cromatografia Gasosa.

1. INTRODUÇÃO

A determinação da idade de um lançamento à tinta em um documento questionado é frequentemente um problema essencial e um assunto controverso no âmbito da ciência forense. Por essa razão, a determinação acurada da data em que os lançamentos foram efetuados tem sido objeto de grande interesse pelos peritos e grande número de métodos têm sido desenvolvidos através dos anos visando os processos de envelhecimento das substâncias contidas nas tintas, como resinas, corantes e solventes. (WEYERMANN *et al.*, 2007).

A datação de um documento pode ser absoluta ou relativa. Datação absoluta é a determinação da idade exata de um documento, avaliada tão somente através das características do suporte, da tinta utilizada nos escritos, da tecnologia de impressão utilizada. Excluindo a prova testemunhal, é praticamente impossível derivar de uma evidência física e/ou química o exato tempo no qual o documento foi preparado. A abordagem mais comum para a datação absoluta é a avaliação das características composicionais ou estáticas de um documento e como elas se relacionam com a provável data do documento. Se a data alegada do documento for anterior à data da criação, fabricação ou disponibilidade de qualquer material usado na sua confecção, então um anacronismo está presente, ou seja, a data do documento não é compatível com a data da confecção do mesmo. (BRAZEAU; GAUDREAU, 2007, WEYERMANN *et al.*, 2011).

Segundo Weyermann (2011), uma segunda abordagem é a “dinâmica absoluta”, na qual se assume que uma tinta não envelhece no cartucho da caneta, mas após a aposição da tinta no papel se inicia a degradação dos corantes, evaporação dos solventes e polimerização das resinas, que podem ser retardadas ou aceleradas devido a vários fatores: composição inicial das tintas, propriedades químicas e físicas do substrato e condições de estocagem (temperatura, luz, fluxo de ar, umidade, etc).

Esta abordagem na prática não é muito efetiva, pois dificilmente se terá conhecimento e controle de todos os fatores que influenciam o envelhecimento da tinta, ou seja, não há como realizar uma “curva padrão” de envelhecimento e extrapolar os resultados para o documento questionado. De forma a resolver este impasse, Weyermann (2011) aponta a abordagem

“dinâmica relativa”, que compara tintas comprovadamente iguais em formulação, em lançamentos diferentes dentro de um mesmo documento, partindo do princípio de que se estão no mesmo documento, as variações ambientais atuam de maneira homogênea sobre a tinta, sendo o único fator de mudança o próprio envelhecimento da tinta.

Outra forma de conceituar a datação relativa de um documento baseia-se na determinação da idade de um documento em relação a um padrão de idade conhecida com a mesma composição do questionado e mantido sob condições similares, ou então na determinação de idade de um lançamento manuscrito em relação a outro lançamento manuscrito de mesma formulação, estando eles no mesmo documento ou em documentos diferentes acondicionados sob condições similares. Este exame é possível se, por exemplo, no caso de datação pelas tintas dos instrumentos escritores, as tintas a serem comparadas ainda se encontram em processo de envelhecimento (BRUNELLE; CRAWFORD, 2003). A avaliação de certos componentes do documento que se modificam com o tempo é uma abordagem dinâmica e existem diversos métodos na literatura que medem a dinâmica do processo de envelhecimento. (BRAZEAU; GAUDREAU, 2007).

Existem diversas abordagens para efetuar a datação relativa de um documento (LOCICIRO *et al.*, 2004, WEYERMANN *et al.*, 2007, BERGER-KARIN *et al.*, 2008, WEYERMANN; SPENGLER, 2008, ANDRASKO, 2009) mas, na maioria das vezes parte-se de uma curva padrão com documentos de diversas idades conhecidas e geralmente pressupõe-se que o documento questionado e o padrão foram submetidos às mesmas condições ambientais. Sabe-se, na prática, que essas situações são muito difíceis de ocorrer e muitas vezes não há como avaliar em que condições o documento foi mantido. Se o comportamento de evaporação de um solvente em uma tinta padrão, por exemplo, é conhecido à temperatura de 25 °C, sem incidência de luz solar, como garantir que o documento questionado foi mantido nessas condições para se avaliar o comportamento da evaporação do solvente?

A datação relativa de uma tinta não consegue definir uma data precisa para o ato da escrita. Entretanto, se uma tinta é comprovada ter sido fabricada apenas após certa data, qualquer escrito confeccionado com esta tinta não pode ter sido feito antes desta data. (ELLEN, 2006).

No Brasil, peritos criminais e demais cientistas forenses frequentemente são solicitados a resolver diversos casos que requerem análise de tintas de canetas esferográficas, contudo, não há técnica em que a determinação da idade de uma tinta aposta sobre um documento seja conclusiva ou eficiente.

Na Perícia Criminal da Polícia Federal a produção anual de laudos periciais documentoscópicos, bem como a demanda dos mesmos têm sido crescente, desde 2006, quando foram produzidos 7.990 Laudos, culminando com o total de 13.409 Laudos produzidos em 2010, o que representa um aumento de cerca de 67%, como se observado na tabela 01 (DEPARTAMENTO DE POLÍCIA FEDERAL, 2014). Embora a produção de Laudos Documentoscópicos tenha declinado nos anos subsequentes, em 2013 ainda foi maior que a produção em 2006, e com o seguinte detalhe: até 2010, não havia nenhum Laudo produzido para solicitação de cronologia de lançamentos ou análise de tintas; já a partir de 2011 solicitações de Laudos incluindo questionamentos acerca da cronologia de lançamentos manuscritos com canetas esferográficas começaram a surgir e aumentaram com o passar do tempo, o que mostra o aumento do interesse das autoridades em determinar a cronologia dos documentos. Entretanto, as respostas a estes questionamentos acabam sendo prejudicadas pela ausência de técnicas efetivas para a determinação da idade da tinta aposta no documento. Isto pode ser devido à grande variedade de tintas que existem no mercado, à complexidade dos processos químicos que as tintas sofrem desde a hora em que são apostas no papel, quando inicia o envelhecimento, e aos inúmeros fatores externos que podem influenciar na dinâmica de envelhecimento da tinta (fatores ambientais como luz, umidade, temperatura). (EZCURRA *et al.*, 2010).

Tabela 01. Evolução da quantidade de Laudos Documentoscópicos produzidos pela Polícia Federal.

| Área de Perícia | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
|-----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Documentoscopia | 7.990 | 12.391 | 12.367 | 12.773 | 13.409 | 11.911 | 10.700 | 9.599 |

Fonte: Sistema de Criminalística – Diretoria Técnico-Científica – DPF, 2014.

A composição de qualquer tinta depende de sua função. Como os instrumentos escritores podem ser de vários tipos, tais como canetas esferográficas, rollerballs, canetas gel, canetas tinteiro, dentre outras, o mecanismo de aposição e distribuição da tinta no papel demanda propriedades específicas da massa de tinta. Como exemplo, a tinta das canetas

esferográficas é viscosa, de modo a conter altas concentrações de corantes orgânicos, enquanto a tinta das canetas rollerballs ou ponta porosa são fluidas. (ZLOTNICK; SMITH, 1999).

Portanto, a tinta é um meio complexo, que envolve solventes, pigmentos, corantes, resinas, lubrificantes, surfactantes, dentre outras classes de compostos. Em função da natureza e solubilidade da substância colorante, as tintas podem ser designadas como tintas à base de corantes (coradas), à base de pigmentos (pigmentadas) e tintas à base dos dois tipos de substâncias colorantes (corantes e pigmentos). Os componentes que compõem as tintas podem ser classificados pela sua função na massa de tinta. Os componentes líquidos são coletivamente denominados de veículos e podem incluir óleos (minerais, vegetais ou ambos), solventes (qualquer solvente orgânico ou água) e resinas (naturais ou sintéticas). (ZLOTNICK; SMITH, 1999).

Os solventes são líquidos (ou mistura de líquidos) usados para solubilizar ou dissolver a resina e manter todos os componentes da tinta sob a forma de uma mistura homogênea. Eles proporcionam viscosidade adequada para a aplicação da tinta, promovem dispersão uniforme, nivelam o filme de tinta, controlam a taxa de evaporação e ainda influenciam parâmetros da aparência final, tal como brilho. (FAZENDA, 2005).

Os principais solventes utilizados em canetas esferográficas são os seguintes: propilenoglicol, 2-fenoxietanol, etoxietanol, fenoxietoxietanol, álcool benzílico, etilenoglicol, hexilenoglicol, etoxietoxietanol, anidrido ftálico entre outros. (BRUNELLE; CRAWFORD, 2003, BRAZEAU; GADREAU, 2007, FURLAN, 2008).

O primeiro pesquisador a publicar um método relacionando o conteúdo de solventes com a idade do lançamento a caneta foi Stewart, em 1985. (CANTU, 1996).

De acordo com a literatura, a principal substância volátil encontrada na maioria das canetas esferográficas utilizadas no mundo todo é o 2-fenoxietanol (LA PORTE *et al.*, 2004, WEYERMANN *et al.*, 2007, BÜGLER *et al.*, 2008, WEYERMANN *et al.*, 2011). Utilizando uma técnica de envelhecimento acelerado, se compara uma parte da tinta envelhecida artificialmente com outra parte da mesma tinta não submetida ao envelhecimento, com determinação da quanti-

dade de 2-fenoxietanol presente nos dois casos. Esta técnica elimina a necessidade de se conhecer a formulação específica de cada caneta, uma vez que compara a caneta com ela mesma. (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012).

Muitos dos componentes voláteis da tinta irão evaporar nos primeiros minutos de sua aplicação no papel, sendo esta perda em torno de 90%. Após um período de tempo, que costuma ser de um a dois anos, a quantidade de solventes, notadamente o 2-fenoxietanol, se estabiliza. (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012).

Um problema envolvendo medidas do conteúdo de solventes de uma tinta no papel é justamente a o desconhecimento da quantidade de tinta que é aposta (CANTU, 1996). Bügler (2008), citando Stewart e Fortunato (1996), afirma que para resolver este problema, deve-se fazer a razão entre o conteúdo de solvente com ponto de ebulição baixo e o conteúdo de solvente com ponto de ebulição relativamente mais alto, na mesma amostra. Lociciro e colaboradores (2004) realizaram um estudo semelhante, entretanto utilizaram um composto desconhecido que foi verificado ser estável com o tempo e estava presente na mesma amostra. Apesar disto, o resultado foi que era impossível determinar o conteúdo de 2-fenoxietanol por esta técnica, pois, após algumas horas, a diminuição do solvente foi inferior ao erro experimental.

De acordo com Cantu (1996), após a aposição de um lançamento gráfico manuscrito com caneta esferográfica, inicia-se o processo de evaporação dos compostos voláteis utilizados como solventes dos corantes e pigmentos da tinta, o qual faz com que a tinta se fixe no papel onde foi colocada. Isto representa o início do envelhecimento da tinta da caneta e a dinâmica deste processo é proporcional ao tempo em que esta tinta permanece no papel, até o momento em que absolutamente todos os compostos voláteis deixam de estar presentes na composição química da tinta aposta no papel, restando somente os demais compostos menos voláteis. Cantu (1996) afirma que o cartucho da caneta é um sistema fechado e o envelhecimento da tinta dentro deste invólucro é insignificante, enquanto que após a aposição no papel, o sistema passa a ser aberto e o envelhecimento se inicia.

Muitas vezes canetas que já estão sem uso durante algum tempo apresentam dificuldade em reiniciar a descarga de tinta pela esfera, e necessitam de fricção da ponta para que isto ocorra. Isto é devido a uma pe-

quena evaporação na ponta aberta da caneta, formando um filme de resina sobre a esfera, o que acaba por vedar a evaporação dos solventes (Cantu, 1996). Grim e colaboradores (2002) avaliaram a degradação dos corantes no interior dos cartuchos, por meio da observação da tinta presente em canetas com mais de 20 anos. Em muitos casos, a tinta foi suficientemente estável para se considerar que não há envelhecimento dentro do cartucho, entretanto algumas canetas demonstraram envelhecimento maior do que se a tinta tivesse sido aposta em um documento. Em conclusão, Grim e colaboradores (2002) afirmaram que se um lançamento gráfico questionado apresentar conteúdo de solventes que indique a recentidade do lançamento, mas os corantes apresentarem-se com substancial degradação, isto pode significar que o lançamento é recente, mas realizado com uma caneta antiga. Neste trabalho, os autores corroboram indiretamente a tese de que os solventes são estáveis dentro dos cartuchos das canetas.

Brunelle e Crawford (2003) afirmam que as tintas apostas no papel apresentam evaporação de solventes e endurecimento das resinas até mais ou menos um ano. Após este período, o endurecimento das resinas é o principal fenômeno de envelhecimento da tinta. Pelo método de extração da tinta por solventes, após a tinta estar totalmente seca (no que diz respeito às resinas) não é possível mais solubilizá-la no solvente. Para canetas com este comportamento, a idade seria em torno de cinco anos, e no que diz respeito aos solventes, que ficam aprisionados no interior da resina, após este período somente é possível detectar o resíduo de 2-fenoxietanol presente na tinta utilizando altas temperaturas para sua evaporação. Desta forma, a comparação da quantidade de 2-fenoxietanol evaporado de uma parte da tinta não submetida ao envelhecimento com uma parte da mesma tinta submetida ao envelhecimento com altas temperaturas, pode levar à determinação da recentidade ou não deste lançamento manuscrito. O envelhecimento acelerado nada mais é do que simular a idade da tinta como sendo maior do que cinco anos, e comparar com outra parte da mesma caneta. Se a parte não envelhecida artificialmente não contiver mais 2-fenoxietanol, certamente ela terá mais do que cinco anos de aposta. Se a parte envelhecida artificialmente ainda apresentar 2-fenoxietanol, certamente a caneta questionada terá menos que cinco anos de aposição no papel.

Como a formulação das tintas é muito importante no processo de evaporação dos solventes, conhecer também a quantidade inicial de solvente é fundamental para a análise, sendo que alguns tipos de resi-

nas (acetofenona-formaldeído) mantém mais tempo a concentração de 2-fenoxietanol (tintas de envelhecimento lento). Isto demonstra que o tipo de resina (e também a formulação da tinta) é um dos principais parâmetros que afetam a dinâmica de envelhecimento das esferográficas. (BÜGLER *et al.*, 2008).

A quantidade inicial do solvente aposta no traço é dependente da pressão da escrita e do tamanho da esfera da caneta, pois isto influencia na profundidade e largura do traço, liberando mais ou menos 2-fenoxietanol, além do que existem diferenças no conteúdo relativo de 2-fenoxietanol entre diferentes tipos de tintas de esferográficas. Alguns autores tentaram minimizar este problema trabalhando com a razão entre as concentrações de dois compostos diferentes no mesmo lançamento a caneta. Na prática, é impossível garantir a homogeneidade da tinta aplicada no papel, assim a datação só será possível se os erros provocados pelas diferenças de quantidades de 2-fenoxietanol devido aos fatores acima comentados forem menores do que as reais diferenças de quantidade de 2-fenoxietanol devido ao envelhecimento. (WEYERMANN *et al.*, 2011).

De acordo com Cantu (1996), se duas medições dependem linearmente da quantidade de amostra, então a razão entre estas duas medições é independente da quantidade de amostra.

De acordo com La Porte e colaboradores (2004), análises para a determinação da recentidade de um documento são feitas nos Estados Unidos, onde são analisados alguns compostos voláteis da tinta de caneta esferográfica pela técnica de CG-EM (Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massas), cuja metodologia foi empregada no presente artigo, conforme descrito na seção 2. A técnica de GC-EM para a análise de compostos voláteis de canetas esferográficas com o objetivo de datar documentos vem sendo utilizada por mais de uma década como sendo uma abordagem dinâmica para a determinação da idade de uma tinta. Isto se deve à técnica ser capaz de analisar misturas complexas, separando compostos e analisando compostos orgânicos da tinta. (FURLAN, 2008).

Muitos estudos já têm sido realizados em cima da composição das tintas de canetas esferográficas, tanto em relação aos corantes e pigmentos e seu

processo de envelhecimento (oxidação) quanto em relação aos tipos de resinas/polímeros utilizados e seu endurecimento com o tempo. Alguns autores afirmam que o estudo da degradação dos corantes pode ser mais efetivo na determinação da idade de um lançamento de caneta esferográfica. Entretanto, aliar este tipo de estudo ao estudo da evaporação dos solventes pode ter uma melhor eficácia, pois somente a análise das tintas não seria suficiente para a datação, pois cada corante tem uma extensão de degradação de acordo com o tipo de luz, umidade, calor, e até mesmo oxidação pelo oxigênio do ar. Estes fatores limitam muito o estudo da degradação dos corantes, então a associação com a evaporação dos solventes pode levar a resultados mais conclusivos.

Outro fator de variabilidade são as condições ambientais de armazenamento dos documentos. Assim documentos estocados em condições de temperaturas elevadas e baixa umidade do ar terão evaporado, num mesmo intervalo de tempo, maior quantidade de 2-fenoxietanol que outro documento estocado em um local úmido, ou mesmo em um saco plástico, apertado entre uma dezena de outras folhas. Outra situação muito frequente é a migração/difusão do solvente de linhas frescas para folhas adjacentes em uma pilha de folhas de papel. Estudos afirmam que mesmo após duas semanas, ainda é possível detectar a contaminação com o solvente. Geralmente os estudos de datação de tintas realizam os experimentos sob condições laboratoriais de armazenamento, mas o ideal é que mais estudos contendo espécimes de casos reais fossem realizados, para que os efeitos destes fatores ambientais na concentração e evaporação de solventes pudessem ser testados (WEYERMANN *et al.*, 2011).

Um grande problema que ocorre durante a realização de exames de datação de tintas, na realidade da perícia documentoscópica brasileira, é que grande tempo se passa entre a realização do lançamento gráfico questionado e a chegada do documento para a realização da perícia, muitas vezes tornando inviável a realização de um exame conclusivo. Além disto, pouca informação é recebida pelo perito sobre as condições de armazenamento dos documentos analisados, sem contar as diferenças bruscas de temperatura e umidade que existem entre as diversas regiões do Brasil. Fatores de correção poderiam ser criados para normalizar os resultados encontrados, a depender da região onde o documento tenha sido confeccionado.

Alguns autores mencionam que a análise da degradação dos corantes das tintas de canetas esferográficas pode ser mais efetiva que a análise dos solventes pelo fato de que os corantes oferecem uma degradação mais lenta, enquanto que os solventes evaporam muito rápido e em pouco tempo estabilizam a evaporação. Outros afirmam que embora pequena, há uma evaporação dos solventes no interior do cartucho da caneta, e que no caso dos corantes, estes seriam estáveis, não sofreriam oxidação por não ter contato com o ar (HOFER, 2004), entretanto não se está considerando a degradação pela luz, o que torna a análise dos corantes tão susceptível a fatores externos quanto os solventes. O grande culpado pela instabilidade da formulação dos corantes é o violeta cristal, que é facilmente decomposto em violeta metílico. A razão entre as quantidades de violeta cristal e violeta metílico difere bastante de caneta para caneta, mesmo as do mesmo modelo e lote. Este fenômeno já não ocorre com o 2-fenoxietanol, seu teor não se modifica entre canetas do mesmo lote, ou até mesmo do mesmo modelo e marca.

I.1. MÉTODOS JÁ UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS NAS TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

Na década de 80, os métodos de análise de recentidade de tintas baseavam-se nas mudanças de extractibilidade de corantes, causadas pelo endurecimento das resinas. Nas últimas décadas, contudo, o interesse passou a ser a análise de componentes voláteis das tintas por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas, a qual demonstrou ser mais promissora em termos de reprodutibilidade. O método de CG é bastante efetivo em termos de quantificação de substâncias, já é sabido que a detecção através de FID (Detector de Ionização de Chama) é o que apresenta uma melhor repetibilidade e reprodutibilidade quando combinada à detecção por Espectrometria de Massas (WEYERMANN *et al.*, 2011). Uma vez que as substâncias alvo do presente estudo se tratam de compostos voláteis, os métodos mais indicados para a determinação das mesmas são baseados na técnica já mencionada de CG, associada à espectrometria de massas ou detecção por FID (Detector de Ionização de Chama).

O primeiro pesquisador a publicar um método utilizando a Cromatografia Gasosa para detecção de substâncias voláteis em tintas apostas

em documentos foi Stewart, em 1985. Ele realizou extração dos traços de caneta utilizando metanol e injetou no CG, detectando, por FID, pelo menos dois picos bem resolvidos. Então ele fez a razão entre as áreas destes dois picos, para obter uma determinação independente da quantidade de amostra. Esta razão apresentou o valor de 0,8 para lançamentos recentes e de 1,0 para lançamentos com 135 dias no papel. (CANTU, 1996).

Weyermann e colaboradores (2011), citando Aginsky (1996) e Gaudreau e Brazeau (2002), descrevem um método de análise de envelhecimento de tintas baseado na taxa de evaporação/diminuição da concentração de solventes (método 01) e na taxa de diminuição da extractibilidade de solventes (método 02). De acordo com Cantu (1996), Aginsky utilizou Cromatografia Gasosa com detecção por Espectrometria de Massas para caracterizar a tinta, identificar os componentes voláteis e assegurar que as tintas em comparação possuíam os mesmos componentes.

De acordo com Weyermann e colaboradores (2011), o método 01 consiste em realizar a extração da tinta de microdiscos de papel e quantificação do 2-fenoxietanol utilizando o método do padrão interno, por CG/MS em modo SIM (P) (*selected ion monitoring*). Após, utilizando outro pedaço do mesmo lançamento a tinta, realizar o aquecimento desta fração a 70 °C por 60 min, para só depois realizar os outros passos (Pt). A taxa de diminuição de componentes voláteis é calculada através da equação $R\% = [(P) - (Pt) / (P)] * 100$. Se o valor de R é 20% ou maior, isto mostra (contanto que o conteúdo de solvente analisado na tinta não seja menor que 1 ng por amostra) que o envelhecimento natural da tinta analisada ainda está ocorrendo, ou seja o lançamento é recente.

Este experimento necessita ser testado com amostras reais, com datas conhecidas e em condições diversas de armazenamento, para que o método seja validado.

De acordo com Weyermann e colaboradores (2011), ainda citando Aginsky (1996), o método 02 consiste na determinação de diminuição da extractibilidade dos solventes. O processo envolve a extração do fragmento de tinta de caneta com um solvente fraco de extração lenta, e depois da secagem do fragmento, uma nova extração com um solvente forte. Ambos os extratos são então analisados por CG/EM. Outro fragmento da mesma tinta é então

submetido ao envelhecimento acelerado utilizando aquecimento a 70°C por 60 min e depois é realizada a sequência de extrações. Para cada valor de (P) e (Pt) é realizada uma relação percentual entre as duas extrações. O valor da taxa de diminuição da extractibilidade é então medida diminuindo-se (P) de (Pt). Se o valor desta taxa for 15% ou mais, significa que a tinta da caneta é ainda fresca. Se o valor da taxa for menor que 10%, significa que a tinta da caneta é mais antiga, ou seja, já evaporou praticamente todos os solventes. A diferença entre o percentual de eficiência de extração antes e após a indução com aquecimento diminuiu conforme a idade do lançamento aumentou, entre 6 e 12 meses, dependendo do solvente analisado.

Nestas conclusões, se deve ter em mente também as condições ambientais do documento em análise, pois se o mesmo tiver sido armazenado em local muito quente e seco, a probabilidade da taxa de extractibilidade não representar a verdadeira idade do documento é grande.

Em 2005, Bügler, Buchner e Dallmayer descreveram a aplicação da técnica de dessorção térmica seguida de CG-EM para datar tintas de canetas esferográficas. A proporção da quantidade de compostos voláteis dessorvidos à baixa temperatura (70°C por 20 min) pela proporção de compostos voláteis dessorvidos em alta temperatura (200 °C por 5 min) foi estabelecida como a determinação da idade do lançamento à caneta estudado. Este método foi aplicável a traços de esferográficas com tintas de envelhecimento lento com idade superior à 1 ano e meio (EZCURRA *et al.*, 2010).

Berger-Karin e colaboradores (2008) realizaram uma dessorção térmica fracionada em três etapas, utilizando temperaturas de 100°C por 15 min, 140°C por 15 min e 200 °C por 10 min, em amostras submetidas a envelhecimento artificial acelerado ou envelhecimento normal, obtendo resultados bastante satisfatórios.

Andrasko (2006, 2007) desenvolveu um método barato e simples para realizar a dessorção térmica dos solventes em lançamentos manuscritos, utilizando uma seringa própria para análise por SPME (Micro-extração em fase sólida), entretanto sem a fibra de absorção. O espaço dentro da agulha da seringa onde originalmente se encaixaria a fibra é ocupado por um fino corte do traço manuscrito com caneta esferográfica, e essa amostra é inserida no injetor do GC-EM, e aquecida à temperatura adequada para

a dessorção térmica dos solventes, pelo tempo determinado. Após o tempo estabelecido, a seringa é retirada do cromatógrafo e os solventes evaporados são então inseridos na coluna para a análise. De acordo com Andrasko (2006) a melhor temperatura para dessorção, na qual a influência da degradação do papel é menor, é a temperatura de 200 °C por 3 min.

Brazeau e Gaudreau (2007) também fizeram uso da técnica de SPME para a análise de tintas de canetas esferográficas, entretanto, a seringa foi utilizada com a fibra de absorção e criou-se um aparato que não destruía o documento, e realizava a dessorção térmica dentro de um frasco de vidro especial para injeção em GC-MS e os compostos voláteis eram concentrados na fibra de absorção e dessorvidos no interior do injetor do cromatógrafo, com posterior análise em coluna cromatográfica. Estes mesmos autores já tinham estabelecido que a evaporação do 2-fenoxietanol era maior nos primeiros 6 a 8 meses, deixando de ser significativa após dois anos. (EZCURRA *et al.*, 2010).

Weyermann e colaboradores (2007), baseando-se nos trabalhos de Aginsky (1996, 1998), bem como Furlan (2008) também efetuaram a determinação de 2-fenoxietanol, fenoxietoxietanol e dipropilenoglicol utilizando a técnica de GC-EM, entretanto a forma de obtenção do conteúdo volátil da tinta das canetas foi por extração com solvente, utilizando um padrão interno de concentração determinada para validação da quantificação. Lociciro e colaboradores (2004) também realizaram a extração com solvente, com subsequente derivatização dos compostos voláteis com MSTFA (metil-trimetilsilil-trifluoroacetamida) com o fito de diminuir a polaridade, aumentar a estabilidade térmica e a volatilidade dos compostos de interesse. No referido trabalho, o padrão interno utilizado foi o nonadecano, mas este foi escolhido entre vários testados (dodecano, tetradecano, éster metílico do ácido dodecanóico, heptadecano, octadecano e tetracosano). Yan e colaboradores (2006), bem como Furlan (2008) utilizaram o o-cresol como padrão interno nas análises por CG-MS, em datação de tintas de canetas esferográficas. Brunelle e Crawford (2006) recomendam o uso de m-cresol como padrão interno, durante as análises de 2-fenoxietanol com extração por acetonitrila.

Bügler e colaboradores (2008) propuseram um terceiro método de datação de tintas. Em vez da extractibilidade por solventes, utilizaram uma dessorção térmica fracionada dos solventes, em duas temperaturas diferentes

(90°C e 200°C). A relação percentual dos conteúdos de 2-fenoxietanol evaporados nestas duas temperaturas (V%) corresponde a uma taxa análoga às descritas anteriormente. Se V% for maior que 10%, a tinta é fresca, se o valor for menor que 10%, o resultado é inconclusivo, pois de acordo com os autores, existem tintas que envelhecem muito rapidamente, então sendo menor não se pode concluir que a tinta é antiga. Os autores também afirmam que este método não deve ser conclusivo para tintas com mais de um ano e meio de aposição no papel.

Furlan (2008) afirma que as canetas comercializadas no mercado brasileiro não apresentam o 2-fenoxietanol na sua composição. Assim, um dos objetivos do presente trabalho foi verificar se este solvente estava presente nas amostras de canetas estudadas, o que se confirmou para todas as canetas, diferentemente do encontrado por Furlan (2008).

Procurou-se verificar também se a curva de calibração do 2-fenoxietanol, utilizando o método de escolha, apresenta linearidade, precisão e repetitividade para viabilizar a análise quantitativa do 2-fenoxietanol presente nas tintas de canetas esferográficas.

O questionamento que se levantou em sequência foi se as canetas mais comumente utilizadas no Brasil possuem ou não semelhantes concentrações basais de 2-fenoxietanol na sua formulação, o que poderia, em tese alterar o conteúdo de 2-fenoxietanol entre canetas diferentes de mesma cronologia e, em consequência, a conclusão do exame de datação de lançamentos. Partindo-se desta premissa, realizou-se um doseamento das concentrações iniciais deste solvente nas canetas escolhidas como amostra.

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. REAGENTES

Para a realização das análises foi utilizado como suporte para os traços manuscritos das canetas esferográficas papel branco do tipo escritório (tamanho A4), com gramatura 75 g/m². Os reagentes utilizados foram metanol P. A. da *Nuclear* (Brasil), 2-fenoxietanol da *Sigma Aldrich* (Estados Unidos), (Pureza 99%) e o-cresol da *Merck* (Pureza 99%), (Alemanha).

2.2. SOLUÇÕES PADRÕES E BRANCO

Foi elaborada uma solução de 2-fenoxietanol em metanol, na concentração de 110 $\mu\text{g/mL}$, para ser utilizada na produção da curva de calibração, bem como uma solução de o-cresol na concentração de 104 $\mu\text{g/mL}$, para ser utilizada como padrão interno. Entre as análises de cada amostra, foi realizada a análise de um branco composto por metanol puro. Também se realizou a extração e análise do suporte de papel, para garantir a neutralidade do mesmo (branco do suporte).

2.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

A curva de calibração de 2-fenoxietanol foi confeccionada, a partir da solução mãe na concentração de 110 $\mu\text{g/mL}$, com seis pontos, nas concentrações 0,785; 2,2; 4,4; 11; 22; e 33 $\mu\text{g/mL}$, contendo como padrão interno o-cresol na concentração final de 10,4 $\mu\text{g/mL}$.

Foram realizadas análises de oito canetas esferográficas pretas e oito canetas esferográficas azuis, de diversas marcas comercializadas em papelarias de Porto Alegre, RS, Brasil, conforme abaixo relacionadas (tabela 01). Foram realizados, para cada caneta três traços retilíneos com 1,5 cm de comprimento no papel utilizado como suporte, sendo que cada traço foi cuidadosamente cortado com o auxílio de um bisturi, dividido em 3 partes, e submetido à extração com 0,5 mL de metanol, diretamente dentro de um vial próprio para análises por Cromatografia Gasosa. Após a extração, que se deu utilizando agitação manual por um minuto, o volume do vial foi completado com o padrão interno de forma que tanto o padrão de 2-fenoxietanol quanto o padrão interno o-cresol estivessem na concentração desejada para cada ponto da curva de calibração. Os procedimentos de extração foram realizados em laboratório climatizado, com temperatura em torno de 23 °C, umidade relativa em torno de 35% e com iluminação artificial com lâmpadas fluorescentes.

Cada traço de cada uma das canetas esferográficas examinadas corresponde a uma repetição, sendo assim realizadas três repetições para cada caneta.

Tabela 01. Marcas das canetas utilizadas nos exames.

| Canetas analisadas | | | |
|--------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|
| | Pretas | | Azuis |
| 1 | <i>Uni Laknock 0.7 Ponta Fina</i> | 1 | <i>Uni Laknock 1.4</i> |
| 2 | <i>Stabilo Excel 828M</i> | 2 | <i>Faber Castell Ponta Fina</i> |
| 3 | <i>Pilot BP-S 0,7 mm Ponta Fina</i> | 3 | <i>Pilot BPS 0,7 mm Ponta Fina</i> |
| 4 | <i>Faber Castell Ponta Fina</i> | 4 | <i>Bic Cristal Pocket</i> |
| 5 | <i>BRW</i> | 5 | <i>Pentel Star V Ponta Fina</i> |
| 6 | <i>Paper Mate Kilometrica</i> | 6 | <i>Paper Mate Kilometrica</i> |
| 7 | <i>Bic Cristal Pocket</i> | 7 | <i>BRW</i> |
| 8 | <i>Pentel Star V Ponta Fina</i> | 8 | <i>Stabilo Excel 828M</i> |

2.4. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA E DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO DE CHAMA

As análises foram conduzidas utilizando Cromatógrafo Gasoso Agilent, modelo 6890, equipado com coluna capilar *DB-WAX* (30 m, diâmetro interno 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm ; marca *JeW Scientifics*) e detector de Ionização de Chama (FID) *Agilent*. O injetor foi programado a uma temperatura de 180 °C, no modo *splitless* (com suspensão da purga do injetor por 5 minutos). Foi utilizado injetor automático da *Agilent*, compatível com o modelo do CG utilizado, o qual comportava uma seringa de vidro com agulha fixa com capacidade para 10 μL . O volume de injeção de cada amostra foi de 2 μL .

O forno foi ajustado a uma temperatura inicial de 45 °C, com a rampa de temperatura de 15 °C por minuto até a temperatura de 204 °C (mantendo por 1 min) e 5 °C por minuto até 230 °C. A temperatura do detector FID foi ajustada em 250 °C.

Nas condições cromatográficas mencionadas, o tempo de retenção observado para o composto de interesse, 2-fenoxietanol, foi de 12,928 minutos e para o padrão interno, o-cresol, o tempo de retenção foi 11,595 minutos.

Adicionalmente, realizou-se a análise por Cromatografia Gasosa e detecção por Espectrometria de Massas, para a confirmação da identidade do 2-fenoxietanol bem como do o-cresol.

2.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A curva de calibração foi definida a partir das três repetições de cada ponto da curva. Os resultados em termos de quantidade de 2-fenoxietanol foram expressos através da razão entre a área do pico do 2-fenoxietanol dividida pela área do pico do padrão interno (o-cresol). Foi realizada uma análise de regressão desta curva de calibração, com o fito de verificar a linearidade e a precisão dos resultados, através do cálculo do coeficiente de variação percentual de cada repetição em relação à média. Realizou-se a análise dos resíduos para avaliação da normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos. O intervalo de confiança utilizado foi de 95%.

Em relação aos resultados obtidos para as canetas azuis e canetas pretas, foi realizada uma Análise de Variância (ANOVA) das médias das concentrações de 2-fenoxietanol obtidas a partir das três replicatas das canetas analisadas. Foi calculada a Diferença Mínima Significativa para cada classe de canetas (azuis e pretas) utilizando médias pareadas, e as médias que não apresentavam diferença estatística foram nomeadas com a mesma letra, organizadas em tabelas. O intervalo de confiança utilizado foi de 95%. Foi utilizado o teste de Dixon para a identificação de possíveis resultados outliers (valor discrepante dos demais encontrados).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para análise de compostos voláteis, partindo de matrizes complexas, um método de injeção da amostra muito utilizado no sistema de CG/EM é o de evaporação por headspace. No presente trabalho testou-se preliminarmente, então, se o método de evaporação por headspace seria adequado para determinar a recentidade de um lançamento com tinta de caneta esferográfica após a aposição no documento, baseado na evaporação do solvente utilizado como veículo, qual seja, o 2-fenoxietanol. Como o Cromatógrafo Gasoso disponível no Setor Técnico-Científico da Superintendência de Polícia Federal no RS, onde foi realizado o estudo, não possui o acessório que realiza a injeção por headspace, tentou-se simular esta forma de aplicação através de aquecimento com manta e injeção manual com seringa apropriada para injeção de amostras gasosas. Os resultados obtidos, porém, de forma manual, não apresentaram repetitividade suficientemente

adequada, provavelmente pela associação de vários fatores de variabilidade, desde a condensação do vapor no interior da seringa até a própria variabilidade do operador, na injeção manual.

Desta forma, o método de escolha utilizado neste trabalho foi o de extração por solvente, com injeção automática no CG, com detecção e identificação dos componentes das canetas por Espectrometria de Massas e quantificação do 2-fenoxietanol por FID. O o-cresol foi escolhido como padrão interno pelo fato de possuir estrutura química semelhante ao 2-fenoxietanol e tempo de retenção suficientemente diferente deste, além de ter sido utilizado também por outros autores em quantificação de 2-fenoxietanol.

A curva de calibração realizada para o 2-fenoxietanol apresentou-se linear, com coeficiente de correlação de Pearson (r) no valor de 0,9995 (Gráfico 01).

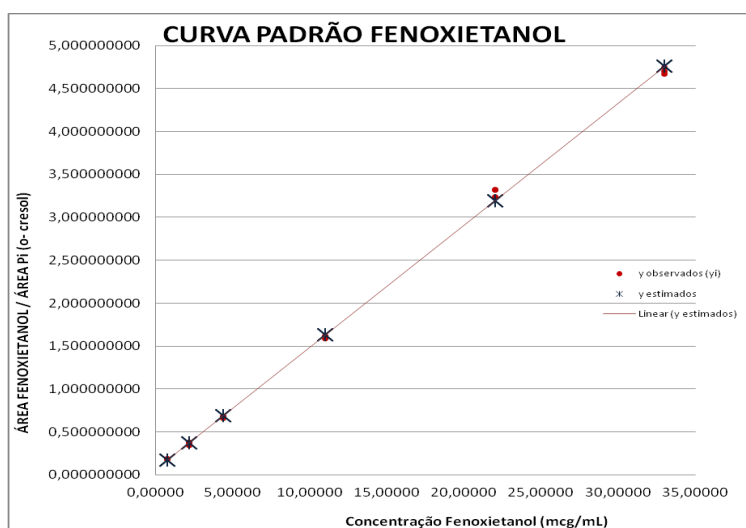


Gráfico 01. Curva de calibração do padrão de 2-fenoxietanol (I.C. = 95%, $r = 0,9995$).

A análise por plotagem dos resíduos versus concentração demonstrou que os resultados para cada concentração de 2-fenoxietanol analisada apresentaram homocedasticidade (a distribuição dos resíduos mostrou-se homogênea, sem apresentar tendência) e a plotagem da probabilidade normal apresentou resultados compatíveis com um comportamento normal (Gráficos 02 e 03).

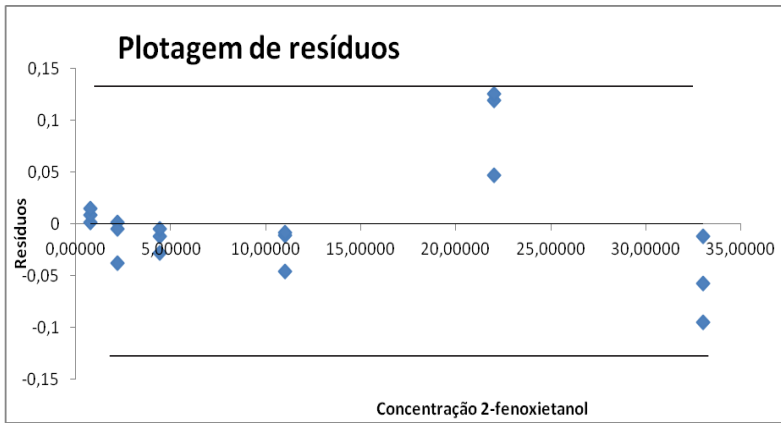


Gráfico 02. Plotagem de resíduos da curva de calibração de 2-fenoxietanol.

Plotagem de probabilidade normal

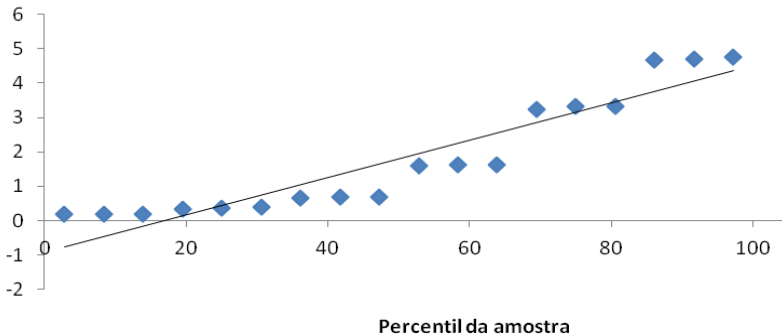


Gráfico 03. Plotagem de probabilidade normal da curva de calibração de 2-fenoxietanol.

A análise por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas confirmou a identidade do 2-fenoxietanol, conforme pode ser observado nas Figuras 01 e 02. Todas as canetas analisadas apresentaram 2-fenoxietanol na sua composição. Estes resultados foram compatíveis com os obtidos por diversos autores (LA PORTE *et al.*, 2004; WEYERMANN *et al.*, 2007; BÜGLER *et al.*, 2008), e mais recentemente por Silva (2012), contrariando os resultados de Furlan (2008).

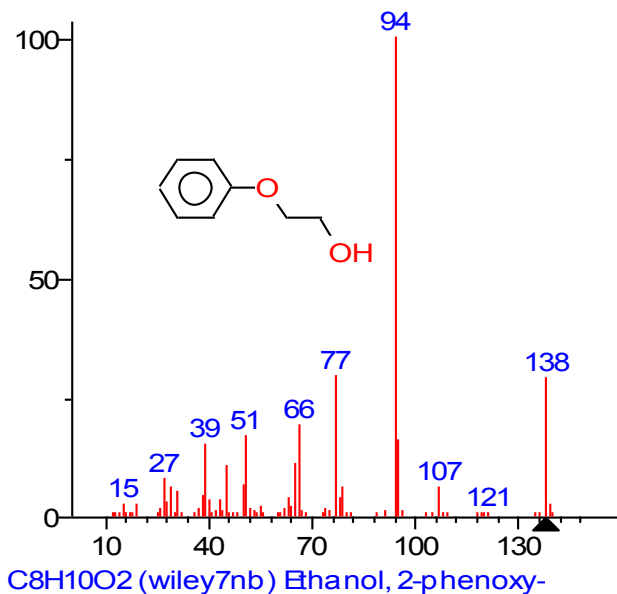


Figura 01. Espectro de Massas do pico cromatográfico referente ao 2-fenoxietanol (tempo de retenção = 12,928 min).

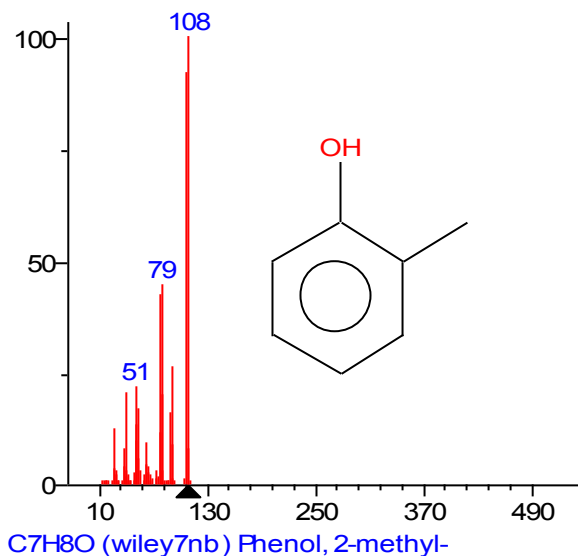


Figura 02. Espectro de Massas do pico cromatográfico referente ao o-cresol (2-metil-fenol) (tempo de retenção = 11,595 min).

As canetas analisadas foram nomeadas da seguinte forma, para facilitar o entendimento: as canetas azuis foram numeradas conforme a Tabela 01, seguidas da letra A, e as canetas pretas foram numeradas e seguidas da letra P.

As concentrações basais de 2-fenoxietanol obtidas para as canetas pretas e azuis estão discriminadas nas Tabelas 02 e 03, a seguir. A ANOVA realizada apresentou diferença estatística significativa entre médias de algumas canetas, tanto para as canetas azuis quanto para as canetas pretas. Nas Tabelas 02 e 03, após a realização do cálculo da DMS (médias pareadas), as médias seguidas de mesma letra não apresentam diferença estatística.

Tabela 02. Concentração Basal Média de 2-fenoxietanol nas canetas azuis testadas*.

| Canetas Azuis | Concentração basal média ($\mu\text{g/mL}$) | Desvio Padrão |
|---------------|---|---------------|
| Caneta 1A | 1,55 a | $\pm 0,030$ |
| Caneta 2A | 0,27 b | $\pm 0,037$ |
| Caneta 3A | 1,62 a | $\pm 0,880$ |
| Caneta 4A | 0,43 b | $\pm 0,194$ |
| Caneta 5A | 0,55 b | $\pm 0,106$ |
| Caneta 6A | 1,62 a | $\pm 0,305$ |
| Caneta 7A | 0,31 b | $\pm 0,049$ |
| Caneta 8A | 0,43 b | $\pm 0,112$ |

*médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatística ($n = 3$, $F_{\text{CALC}} = 10,16$, $F_{\text{CRÍTICO}} = 2,65$, $\alpha = 0,05$).

Tabela 03. Concentração Basal Média de 2-fenoxietanol nas canetas pretas testadas*.

| Canetas Pretas | Concentração basal média ($\mu\text{g/mL}$) | Desvio Padrão |
|----------------|---|---------------|
| Caneta 1P | 0,85 a | $\pm 0,008$ |
| Caneta 2P | 0,70 a | $\pm 0,063$ |
| Caneta 3P | 0,71 a | $\pm 0,059$ |
| Caneta 4P | 0,86 a | $\pm 0,165$ |
| Caneta 5P | 0,58 a | $\pm 0,220$ |
| Caneta 6P | 1,99 b | $\pm 0,349$ |
| Caneta 7P | 0,73 a | $\pm 0,076$ |
| Caneta 8P | 0,94 a | $\pm 0,116$ |

*médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatística ($n = 3$, $F_{\text{CALC}} = 21,45$, $F_{\text{CRÍTICO}} = 2,65$, $\alpha = 0,05$).

As canetas de cor preta testadas apresentaram concentrações basais de 2-fenoxietanol mais homogêneas que as canetas de cor azul testadas, independente do tipo de ponta da caneta (fina ou normal). A única caneta preta cuja concentração apresentou diferença estatística das demais foi a denominada 6P (*Paper Mate Kilometrica*, de ponta normal) e o teor de 2-fenoxietanol foi bastante superior as demais canetas.

As canetas de cor azul testadas apresentaram maior variabilidade em termos da concentração basal de 2-fenoxietanol, com as canetas 1A, 3A e 6A destacando-se em relação ao maior teor deste solvente, sendo que estas canetas não apresentaram diferença estatística entre si (*Uni Laknok 1.4*, *Pilot BPS 0,7 Ponta Fina* e *Paper Mate Kilometrica*, respectivamente). A caneta 3A, apesar de apresentar ponta fina, manteve o teor mais elevado de 2-fenoxietanol, enquanto as demais canetas azuis de ponta fina testadas apresentaram um teor menor deste solvente. Os Gráficos 04 e 05 ilustram adequadamente estas conclusões.

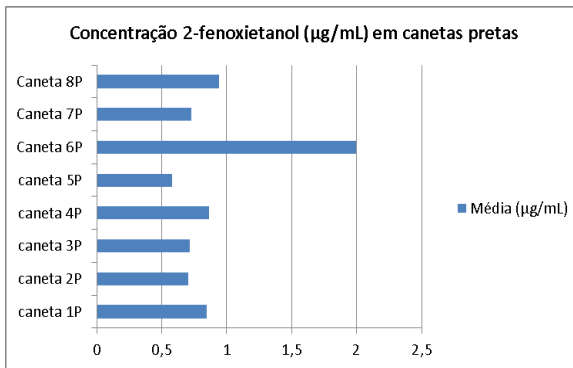


Gráfico 04. Concentração média basal de 2-fenoxietanol em canetas pretas testadas.

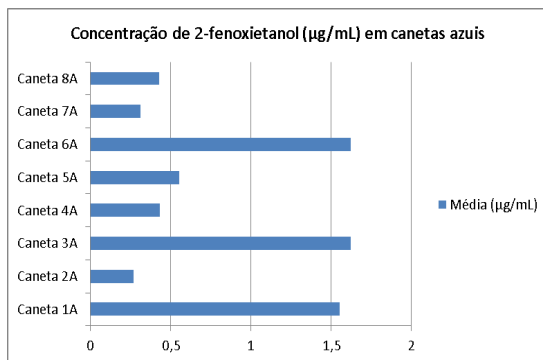


Gráfico 05. Concentração média basal de 2-fenoxietanol em canetas azuis testadas.

Apesar de canetas de cor azul terem apresentado alguns exemplares com concentrações basais de 2-fenoxietanol em torno de $1,6 \mu\text{g/mL}$, o restante apresentou teores em torno de $0,35 \mu\text{g/mL}$, menores que os teores basais obtidos para praticamente todas as canetas de cor preta testadas, que ficaram em torno de $0,8 \mu\text{g/mL}$. Uma explicação para esta diferença pode ser devida à composição química dos pigmentos e resinas utilizados nas canetas pretas, que acabam apresentando diferença na formulação em relação às canetas azuis, e por isto podem necessitar de maior quantidade de solventes para obter a fluidez/viscosidade ideal para canetas esferográficas.

Nas Figuras 03 e 04, a seguir, é ilustrada uma sobreposição dos cromatogramas das canetas testadas, apresentando os picos obtidos para o 2-fenoxietanol e para o padrão interno o-cresol. Nestas figuras, é possível ter-se uma ideia mais concreta do comportamento do teor basal de 2-fenoxietanol.

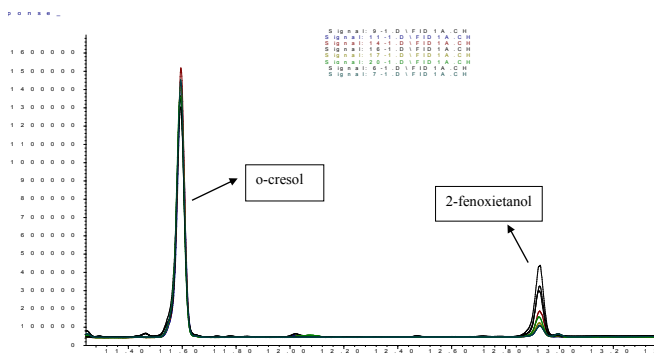


Figura 03. Sobreposição de cromatogramas obtidos para as canetas de cor azul.

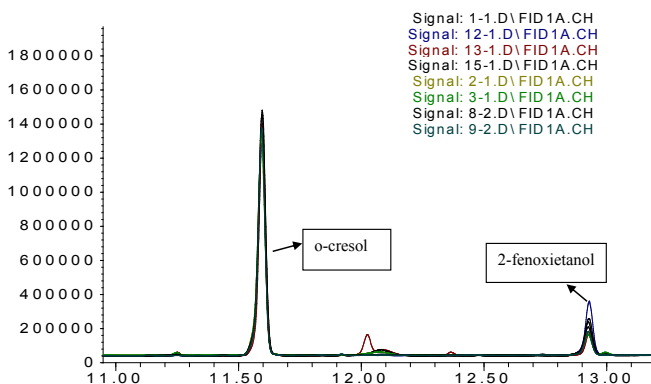


Figura 04. Sobreposição de cromatogramas obtidos para as canetas de cor preta.

Realizou-se também uma ANOVA com todas as canetas testadas, para se verificar se estes teores de 2-fenoxietanol apresentavam de fato diferença estatística, e comprovou-se que sim, a ANOVA apresentou diferença estatística com $F_{\text{CALC}} = 11,6$, bem superior ao $F_{\text{CRÍTICO}} = 1,99$. A tabela 04, a seguir, apresenta adequadamente as conclusões observadas.

Com esta ANOVA, observou-se que algumas canetas pretas e azuis, embora da mesma marca, apresentavam concentrações basais diferentes de 2-fenoxietanol. A caneta 1P (*Uni Laknok 0,7 Ponta Fina*) apresentou inclusive teor basal menor que a 1A, da mesma marca, porém com ponta normal, o que teoricamente seria esperado visto que a ponta fina promove uma descarga menor de tinta e um traço mais fino, com a mesma pressão de aplicação.

Tabela 04. ANOVA da Concentração Basal Média de 2-fenoxietanol entre todas as canetas testadas*.

| Canetas | Concentração basal média ($\mu\text{g/mL}$) |
|-----------|---|
| Caneta 1A | 1,55 a f |
| Caneta 2A | 0,27 b g |
| Caneta 3A | 1,62 a h |
| Caneta 4A | 0,43 b i |
| Caneta 5A | 0,55 b j |
| Caneta 6A | 1,62 a h |
| Caneta 7A | 0,31 b k |
| Caneta 8A | 0,43 b i |
| Caneta 1P | 0,85 c e i j |
| Caneta 2P | 0,70 c e h i j k |
| Caneta 3P | 0,71 c e h i j k |
| Caneta 4P | 0,86 c e i j |
| Caneta 5P | 0,58 c g i j k |
| Caneta 6P | 1,99 d f h |
| Caneta 7P | 0,73 c e g i j k |
| Caneta 8P | 0,94 c e j |

*médias seguidas da mesma letra não apresentam diferença estatística ($F_{\text{CALC}} = 11,6$, $F_{\text{CRÍTICO}} = 1,99$, $\alpha = 0,05$).

Apesar de a concentração basal de 2-fenoxietanol nas canetas azuis ter sido observada como inferior às canetas pretas, pela ANOVA, boa parte

destas canetas azuis não apresentou diferença estatística da maioria das canetas pretas. As canetas das marcas *Bic Cristal*, *Pentel*, *Paper Mate*, *BRW* e *Stabilo Excel* apresentaram teor de 2-fenoxietanol praticamente igual entre as cores preta e azul, sem diferença estatística. Isso pode demonstrar que pelo menos para os modelos de canetas analisados, o teor basal deste solvente não varia de uma formulação para outra, e pode ser que não haja variação substancial entre um lote e outro, por consequência.

A caneta 6A (*Paper Mate Kilometrica*) apresentou diferença estatística de todas as demais canetas, exceto da sua versão na cor preta, 6P.

As canetas 4A (ponta normal) e 5A (ponta fina) apesar de possuírem pontas diferentes, não diferiram estatisticamente da maioria das canetas pretas, além de não diferirem entre si, o que demonstra que neste caso, o tipo de ponta não foi determinante do teor de 2-fenoxietanol basal descarregado no papel no momento da aplicação.

Um detalhe importante a ser observado é que, conforme citado na literatura (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012), os solventes das tintas de caneta começam a evaporar/migrar assim que são lançados no papel, entretanto, para algumas formulações, esta quantidade de solvente se estabiliza (cessa a evaporação) após 1 a 2 anos após ser aposto no suporte. Isso quer dizer que, após 2 anos, um determinado teor de 2-fenoxietanol será invariavelmente detectado dependendo do método empregado e, independente da idade do lançamento, este teor será o mesmo. A questão é se diferentes canetas, com concentrações basais de 2-fenoxietanol diferentes, apresentarão o mesmo teor final deste solvente após os 2 anos citados.

Brazeau e Gaudreau (2007) não citam de forma clara em sua publicação, mas é possível inferir que o objeto de estudo foi várias amostras de canetas pretas. Estas canetas foram analisadas por até 700 dias (aproximadamente 2 anos), apresentando após este período uma quantidade semelhante de solvente, cuja uma intensidade de sinal foi considerada fraca, ou seja, uma concentração baixa. Até 300 dias, a queda na quantidade de solvente nos lançamentos foi substancial, depois diminuiu drasticamente a variação, até praticamente estabilizar em torno de 2 anos.

A avaliação da idade de uma tinta sobre o suporte seria eficiente se fosse possível realizar o acompanhamento do comportamento de um dos

componentes da tinta (corantes, solventes ou resinas) através do tempo. São basicamente três processos que ocorrem: polimerização e endurecimento das resinas, evaporação dos solventes e degradação dos corantes. O problema é que geralmente estes processos estão inter-relacionados, e não há como desvincular a evaporação do solvente do processo de polimerização e endurecimento das resinas. A evaporação dos solventes tem uma perda de cerca de 90% no início e depois de 2 anos se estabiliza, enquanto que as resinas se polimerizam, endurecem e diminuem a solubilidade, aprisionando o solvente e os colorantes em “micelas”, estabilizando este processo em um intervalo entre oito meses e 2 anos (EZCURRA *et al.*, 2010, EZCURRA; GRÁVALOS, 2012). Aginsky (1993) realizou a extração de 2-fenoxietanol de traços de caneta com várias idades, e quantificou este solvente por CG/FID. A curva de variação da concentração de 2-fenoxietanol x tempo mostrou um envelhecimento significativo até 3 meses, após este período até a idade de 15 anos, o teor de 2-fenoxietanol foi mantido em um nível de 20%. Este fenômeno que ocorre, especialmente para solventes de alto ponto de ebulição, como 2-fenoxietanol, foi considerado ser derivado deste processo de polimerização das resinas. Aginsky conclui então que a única maneira de libertar o veículo “aprisionado” é por aquecimento ou extração com um solvente forte (capaz de dissolver as resinas), o que faz com que o 2-fenoxietanol seja detectado mesmo em traços de canetas muito antigas. No caso de um solvente fraco (do ponto de vista das resinas), o teor de 2-fenoxietanol extraído de traços recentes é muito maior do que de traços antigos, pois o solvente fraco irá extrair apenas o 2-fenoxietanol presente nas camadas mais superficiais de tinta, não conseguindo dissolver a resina no caso de traços antigos.

A formulação das tintas de canetas esferográficas pode ser generalizada na seguinte proporção: veículos (solventes como 2-fenoxietanol) 50%, corantes e pigmentos 25% e resinas/polímeros 25% (STEWART, 1985, CANTU, 2012). Cantu (2012), baseado no trabalho de Lociciro e colaboradores (2004), simulou a dinâmica de evaporação do 2-fenoxietanol, prevendo diversas situações – diluído puro, 2-fenoxietanol com os corantes, 2-fenoxietanol com as resinas e corantes. Ele também propõe a caracterização da cinética de evaporação em dois modos distintos, o modo rápido e o modo lento. No primeiro momento, a concentração do veículo é tão grande e a tinta se encontra tão diluída, que o fluxo de difusão é enorme, causando uma rápida evaporação. À medida que a tinta vai ficando mais concentrada, com menos veículo, a evaporação deste também diminui seu fluxo, até ficar quase insignificante, o que seria o modo lento. Assim, quanto maior a concentração

e a viscosidade das resinas, corantes e pigmentos, mais lento é o processo de evaporação do 2-fenoxietanol, e isto varia de uma caneta para a outra.

Duas publicações versando sobre a quantificação de 2-fenoxietanol em lançamentos manuscritos de canetas esféricas também verificaram que as quantidades basais de solventes presentes na formulação das canetas divergiam significativamente. Ambos estudos identificaram 2-fenoxietanol em mais de 80% das canetas estudadas (LA PORTE *et al.*, 2004, WEYER-MANN *et al.*, 2007). Bügler e colaboradores (2008) também afirmam que existe uma variação significativa no conteúdo de solventes em tintas da mesma idade, mas de fabricantes diferentes. Uma proposta que estes autores fazem para resolver este problema é a determinação da formulação possível da tinta em questão para obter dados sobre sua composição e comportamento de envelhecimento. Estes mesmos autores também concluem que mesmo assim, não parece ser efetivo derivar conclusões sobre datação de tintas baseada na quantidade absoluta de 2-fenoxietanol. A determinação relativa dos solventes pode ser uma boa resposta para estes questionamentos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os exames realizados verificaram que as canetas de cor preta testadas apresentaram concentrações basais de 2-fenoxietanol mais homogêneas que as canetas de cor azul testadas, independente do tipo de ponta da caneta (fina ou normal). As canetas de cor azul testadas apresentaram maior variabilidade em termos da concentração basal de 2-fenoxietanol, com as canetas 1A, 3A e 6A destacando-se em relação ao maior teor deste solvente, sendo que estas canetas não apresentaram diferença estatística entre si. Em relação ao teor de 2-fenoxietanol apesar de canetas de cor azul terem apresentado alguns exemplares com concentrações basais maiores, o restante apresentou teores em torno de 0,35 µg/mL, menores que os teores basais obtidos para praticamente todas as canetas de cor preta testadas, que ficaram em torno de 0,8 µg/mL.

Pelos exames, pode-se depreender que, pelo menos para as canetas analisadas, o tipo de ponta parece não ter relação com maior ou menor quantidade inicial de 2-fenoxietanol descarregada no suporte, no momento da escrita.

O que se pode concluir com certeza é que, para a amostra de canetas analisadas, tanto para canetas pretas quanto para canetas azuis, existem diferenças na concentração inicial de 2-fenoxietanol, de acordo com o já verificado por outros autores (LA PORTE *et al.*, 2004, WEYERMANN *et al.*, 2007, BÜGLER *et al.*, 2008). Permanece, portanto, a seguinte dúvida: embora as canetas apresentem diferentes concentrações de 2-fenoxietanol, as propriedades químicas das substâncias componentes de suas formulações apresentariam comportamento de envelhecimento semelhante, o que levaria a igualar e estabilizar as concentrações deste solvente após determinado tempo?

As variações na composição das tintas de canetas esferográficas podem ser tanto em relação aos corantes e pigmentos e seu processo de envelhecimento (oxidação) quanto em relação aos tipos de resinas/polímeros utilizados e seu endurecimento com o tempo. Uma abordagem interessante seria o estudo da degradação dos corantes ao estudo da evaporação dos solventes pois a análise das tintas de forma isolada não seria suficiente para a datação, pois cada corante tem uma extensão de degradação de acordo os fatores ambientais.

Em relação aos fatores ambientais, é sabido que documentos estocados em condições de temperaturas elevadas e baixa umidade do ar terão evaporado, num mesmo intervalo de tempo, maior quantidade de 2-fenoxietanol que outro documento estocado em um local úmido, ou mesmo em um saco plástico, apertado entre uma dezena de outras folhas. Por isto é importante que mais estudos contendo espécimes de casos reais sejam realizados, para que os efeitos destes fatores ambientais na concentração e evaporação de solventes possam ser testados (WEYERMANN *et al.*, 2011).

O grande tempo que se passa entre a realização do lançamento gráfico questionado e a chegada do documento para a realização da perícia, muitas vezes torna inviável a realização de um exame conclusivo. Além disto, pouca informação é recebida pelo perito sobre as condições de armazenamento dos documentos analisados, sem contar as diferenças bruscas de temperatura e umidade que existem entre as diversas regiões do Brasil. Fatores de correção poderiam ser criados para normalizar os resultados encontrados, a depender da região onde o documento tenha sido confeccionado.

Os corantes oferecem uma degradação mais lenta, enquanto que os solventes evaporam muito rápido e em pouco tempo estabilizam a evaporação. No interior do cartucho da caneta os corantes, estes seriam estáveis, não sofreriam oxidação por não ter contato com o ar mas são degradados pela luz, o que torna a análise dos corantes tão susceptível a fatores externos quanto os solventes. Já o teor de 2-fenoxietanol não se modifica entre canetas do mesmo lote, ou até mesmo do mesmo modelo e marca.

O que importa é que quanto maior a concentração e a viscosidade das resinas, corantes e pigmentos, mais lento é o processo de evaporação do 2-fenoxietanol, e é isto que varia de uma caneta para a outra. Até que ponto as características químicas do polímero/resina presente na formulação influenciarão no seu próprio endurecimento e também na evaporação do veículo pode se configurar em um próximo passo na pesquisa das tintas de canetas esferográficas.

CARINA MARIA BELLO DE CARVALHO

FARMACÊUTICA E MESTRE EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS PELA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. PERITA CRIMINAL
FEDERAL NO SERVIÇO TÉCNICO CIENTÍFICO NO RIO GRANDE DO SUL.

E-MAIL: CARINA.CMBC@DPF.GOV.BR

ABSTRACT

Solvent evaporation dynamic of ballpoint pen strokes and document dating

Brazilian Forensic Scientists are frequently asked about ballpoint strokes chronology, but until now, there isn't effective tests that give a reliable result. Document dating has two approaches, the static profile and the dynamic profile. In the dynamic profile there is the establishing of relative age and/or absolute age. Relative age approach uses calibration curves, of inks with different ages, and maintained under the same environmental conditions. One of the most applied methods is determining solvent evaporation, specially 2-phenoxyethanol. The present work aimed to know about 2-phenoxyethanol concentration in the brazilian's ballpoint pens. Different concentrations could, in tesis, change the dating of ballpoint pen strokes. It was used Gas Chromatography and Flame Ionization Detector for 2-phenoxyethanol quantifications, resulting in different concentrations between the pens tested. The black pens seemed to be more homogeneous than blue pens.

KEYWORDS: Ballpoint pen. Document Dating. 2-phenoxyethanol. Gas Chromatography. Flame Ionization Detector.

5. REFERÊNCIAS

- AGINSKY, V. N. Comparative examination of inks by using instrumental thin-layer chromatography and microspectrophotometry. **Journal of Forensic Sciences**, v. 38, n. 5, p. 1111-1130, 1993.
- _____. Some new ideas for dating ballpoint inks – a feasibility study. **Journal of Forensic Sciences**, v. 38, n. 5, p. 1134-1150, 1993.
- ANDRASKO, J. A simple microthermal desorption device. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 4, p. 925-928, 2006.
- _____. Some examples of applications of a microthermal desorption device in the forensic laboratory. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 5, p. 1055-1058, 2009.
- BERGER-KARIN, C.; HENDRIKS, U.; GEYER-LIPPMANN, J.. Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 4, p. 989-992, 2008.
- BRAZEAU, L.; GAUDREAU, M. Ballpoint Pen Inks: The Quantitative Anaysis of Ink Solvents on Paper by Solid-Phase Microextraction. **Journal of Forensic Sciences**, v. 52, n. 1, jan., 2007.
- BRUNELLE, R. L.; CRAWFORD, B. A. **Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink**. Springfield: Editora Charles C. Thomas, 2003.
- BÜGLER, J. H.; BUCHNER, H.; DALLMAYER, A. Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 4, jul., 2008.
- CANTU, A. A. A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. **International Journal of Forensic Document Examiners**, v. 2, n. 3, jul/set, 1996.
- _____. A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. **International Journal of Forensic Document Examiners**, v. 219, p. 119-128, 2012.
- _____. A study of the evaporation of a solvent from a solution –

application to writing ink aging. **Forensic Science International**, v. 2, n. 3, jul/set, 1996.

DEPARTAMENTO DE POLÍCIA FEDERAL. Diretoria Técnico-Científica. **Banco de dados Sistema de Criminalística**. Disponível em <<https://ditec.dpf.gov.br/sistemas/criminalistica>>. Acessado em 10/02/2014.

ELLEN, D. **Scientific Examination of Documents: methods and techniques**. 3ª Ed. Boca Raton (Florida): Editora CRC Press, 2006.

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

EZCURRA M.; GRÁVALOS, G. R. . **Análise Forense de Documentos – Instrumentos de Escrita Manual e suas Tintas. Volume I**. Série Tratado de perícias criminalísticas/organizador Domingos Tochetto. Campinas: Millenium Editora, 2012. 216 p.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. 3 ed. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI). São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2005. 1044 p.

FURLAN, N. S.. **Estudos sobre a Recentidade de Documentos Utilizando-se a Técnica de Cromatografia à Gás acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)**. São Paulo, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP).

GRIM, D. M.; SIEGEL, J.; ALLISON, J. Evaluation of laser desorption mass spectrometry and UV accelerated aging of dyes on paper as tools for the evaluation of a questioned document. **Journal of Forensic Sciences**, v. 47, n. 6, p. 1-9, 2002.

_____. Does ink age inside of a pen cartridge? **Journal of Forensic Sciences**, v. 47, n. 6, Technical Note, 2002.

HOFER, R. Dating of Ballpoint Pen Ink. **Journal of Forensic Sciences**, v.49, n. 6, set., 2004.

LAPORTE, G. M.; WILSON, J. D.; CANTU, A. A.; MANCKE, A.; FORTUNATO, S.L. The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using Gas Chromatography/Mass Spectrometry –

- Relevance to ink dating. **Journal of Forensic Sciences**, v. 49, n. 1, p. 155-159, 2004.
- LOCICIRO, S.; DUJOURDY, L.; MAZZELLA, W.; MARGOT, P. Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. **Science & Justice**, v. 44, n. 3, p. 165-171, 2004.
- SIEGEL, J.; ALLISON, J.; MOHR, D.; DUNN, J. The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents. **Talanta**, v. 67, p. 425-429, 2005.
- SILVA, R.L. **Análise de tinta de caneta esferográfica azul por VSC 5000 e CG/EM**. Trabalho de Conclusão de Curso de Especialização em Ciências Policiais e Documentoscopia. Brasília: Departamento de Polícia Federal, Academia Nacional de Polícia, 2012.
- STEWART, L. F. Ballpoint ink age determination by volatile component comparison – a preliminary study. **Journal of Forensic Sciences**, v. 30, n. 2, p. 405-411, abr., 1985.
- WANG, Y.; YAO L.; ZHAO, P.; WANG, J.; WANG, Y. Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography. **Front. Chem. China**, v. 2, p. 223-226, 2006.
- WEYERMANN, C.; KIRSCH, D.; VERA, C. C.; SPENGLER, B. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. **Forensic Science International**, v. 168, p. 119-127, 2007.
- WEYERMANN, C.; SPENGLER, B. The potential of artificial aging for modeling of natural aging processes of ballpoint ink. **Forensic Science International**, v. 180, p. 23-31, 2008.
- WEYERMANN, C.; ALMOG, J.; BÜGLER, J.; CANTU, A. A. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis casework. **Forensic Science International**, v. 210, p. 52-62, 2011.
- ZLOTNICK, J. A.; SMITH, F. P. Chromatographic and electrophoretic approaches in ink analysis. **Journal of Chromatography B.**, v. 733, n. 1, p. 265-272, 1999.

