



Revista Brasileira de Ciências Policiais
ISSN: 2178-0013
ISSN: 2318-6917
steniosantos.sss@pf.gov.br
Academia Nacional de Polícia
Brasil

Estudo de Tintas de Canetas Esferográficas: uma revisão para a abordagem pericial em Documentoscopia Forense

Gorziza, Roberta Petry; Carvalho, Carina Maria Bello de; González, Marina; Ortiz, Rafael Scorsatto; Limberger, Renata Pereira

Estudo de Tintas de Canetas Esferográficas: uma revisão para a abordagem pericial em Documentoscopia Forense

Revista Brasileira de Ciências Policiais, vol. 13, núm. 9, 2022

Academia Nacional de Polícia, Brasil

Disponível em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=673470948002>

Os direitos autorais dos trabalhos publicados pela RBCP permanecem com seus autores, os quais concedem exclusividade da primeira publicação, comprometendo-se a não reproduzir o texto, total ou parcialmente, em qualquer meio de divulgação, impresso ou eletrônico, em momento anterior, sem prévia autorização da Comissão Editorial da Revista, exceto nos repositórios digitais certificados de pré-print e pós-print, indicados no sítio oficial do periódico e de acordo com a licença Creative Commons atribuída.



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional.

Estudo de Tintas de Canetas Esferográficas: uma revisão para a abordagem pericial em Documentoscopia Forense

Ballpoint Pen Inks Study: a review for the Forensic Approach in Questioned Documents

Estudio de Las Tintas de Bolígrafo: una revisión del enfoque experto en Documentos Forenses

Roberta Petry Gorziza

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

robertapg@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-6617-0393>

Redalyc: [https://www.redalyc.org/articulo.oa?](https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=673470948002)

id=673470948002

Carina Maria Bello de Carvalho

Polícia Federal, Brasil

carina.cmbc@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1867-5757>

Marina González

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Tribunal de Justiça do Rio Grande do Sul, Brasil

nina.gonzalez@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-9445-5035>

Rafael Scorsatto Ortiz

Polícia Federal, Brasil

ortiz.rs@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-9272-3219>

Renata Pereira Limberger

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

renata.limberger@ufrgs.br

Recepción: 05 Julio 2021
Aprobación: 22 Marzo 2022

RESUMO:

Dentro da área da Documentoscopia Forense, a análise de tintas de canetas esferográficas requer o conhecimento de métodos analíticos e de interpretação de resultados. Esta revisão busca esclarecer sobre essas técnicas, bem como compilar estudos recentes na área, visando contribuir para o melhor entendimento e consequente abordagem do assunto em laudos periciais, por Peritos em Documentoscopia. O conhecimento em técnicas de separação, como a cromatografia; em técnicas de espectrometria de massas; em métodos espectroscópicos e em análise estatística multivariada são essenciais para a resolução de questões judiciais relativas à análise de tintas de canetas.

PALAVRAS-CHAVE: documentoscopia, tintas de canetas, espectrometria de massas, espectroscopia, estatística multivariada.

ABSTRACT:

Inside Questioned Documents scope, ballpoint pen inks analysis demands analytical methods knowledge, as well as data results interpretation. This review aims to clarify about these techniques, also presenting recent research studies in this area. It can contribute to a better understanding of these approaches and to support forensic reports by Questioned Documents Experts. The knowledge about separation techniques, like chromatography, mass spectrometry techniques, spectroscopy techniques and multivariate statistics are fundamental to solve judicial questions about pen inks analysis.

KEYWORDS: documentoscopia, pen inks, mass spectrometry, spectroscopy, multivariate analysis.

RESUMEN:

Dentro del área de Documentoscopia Forense, el análisis de tintas de bolígrafo requiere conocimiento de métodos analíticos e interpretación de resultados. Esta revisión busca aclarar estas técnicas, así como recopilar estudios recientes en el área, con el objetivo de contribuir a una mejor comprensión y consecuente aproximación al tema en los informes periciales, por parte de Expertos en Documentoscopia. Conocimiento de técnicas de separación como la cromatografía; en técnicas de espectrometría de masas; en los métodos espectroscópicos y en el análisis estadístico multivariado son fundamentales para la resolución de cuestiones legales relacionadas con el análisis de tintas de bolígrafo.

PALABRAS CLAVE: documentoscopia, tintas para bolígrafos, espectrometría de masas, espectroscopia, estadística multivariante.

1. INTRODUÇÃO

A Documentoscopia Forense é uma ciência que engloba uma série de conhecimentos, envolvendo diversas áreas, como o estudo do suporte documental (papel); digitação (carimbos e digitação); impressos eletrônicos; processos gráficos; os elementos presentes nos documentos gerais de segurança (bilhete de identidade, credenciais nacionais, passaportes, papel-moeda) e os escritos, área de enfoque da Grafoscopia (CÂMARA & SILVA; FUERHARMEL, 2014), com o objetivo específico de verificar a autenticidade ou determinar a autoria dos documentos” (DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, C.; DEL PICCHIA, A., 2016).

Outra área específica da Documentoscopia Forense trata do estudo de tintas de caneta, que aborda a caracterização e/ou diferenciação de tintas de diferentes marcas de canetas, a estimativa da idade da tinta no documento ou mesmo o cruzamento de linhas de tintas diferentes (CALCERRADA ; GARCIA-RUIZ, 2015; GORZIZA et al., 2019). Estes são comuns na avaliação de documentos potencialmente alterados e/ou falsificados no âmbito da justiça criminal e civil. As principais alterações analisadas incluem a adição com o uso de canetas diferentes (números, letras ou palavras adicionais em cheques ou atestados médicos, por exemplo), duvidosa se a assinatura do documento foi escrita ou não ao mesmo tempo. , ou mesmo o envelhecimento forjado de documentos, bem como situações em que é necessário descobrir qual escritura foi apostada primeiro, no caso de cruzamentos (CÂMARA & SILVA; FUERHARMEL, 2014; DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, C. ; DEL PICCHIA, A., 2016).

No Brasil, 80% dos casos que necessitam da análise de tintas de canetas envolvem canetas esferográficas (CÂMARA & SILVA; FEUERHARMEL, 2014), por isso, estes são os instrumentos escritores mais estudados. As canetas esferográficas começaram a ser comercializadas na década de 1940, sendo que se tornaram populares na década de 1950, pela sua eficiência, praticidade e baixo custo (CÂMARA & SILVA; FEUERHARMEL, 2014). Portanto, é possível afirmar que documentos anteriores a esse período não podem ter sido assinados com canetas esferográficas.

De modo geral, as tintas de canetas esferográficas são compostas por resinas, por corantes e por um veículo de dissolução. As resinas conferem à tinta viscosidade, aderência ao papel, propriedades lubrificantes e durabilidade. Quanto à coloração de tintas, existe a possibilidade de usar corantes que se dissolvem no veículo (do inglês, *dyes*) ou pigmentos que ficam suspensos no veículo (do inglês, *pigments*). Em canetas esferográficas são utilizados corantes solúveis. O veículo de dissolução é responsável pela homogeneização dos demais componentes da tinta, sendo constituído por solventes geralmente voláteis, como o 2-fenoxietanol. Ainda, aditivos especiais podem ser encontrados em formulações, para oferecer características específicas à tinta ou melhorar seu desempenho (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012).

O estudo da análise de tintas de canetas pode ser dividido em um modelo estático e um modelo dinâmico. O modelo estático simplesmente avalia a composição de diferentes tintas de caneta, caracterizando-as, e é utilizado para identificar uma caneta específica, caso exista um banco de dados disponível, ou, mais frequentemente, para diferenciar duas ou mais canetas, por meio de um estudo comparativo. Já o modelo dinâmico aborda a interação das tintas com o ambiente, considerando as alterações ao contato com o ar, com a umidade e com diferentes temperaturas. Simplificadamente, no momento em que as tintas saem do cartucho

e entram em contato com o suporte, as resinas começam a endurecer, os corantes degradam em contato com a luz, e os solventes evaporam (EZCURRA et al., 2010). A figura 1 representa essas transformações das tintas de canetas esferográficas.

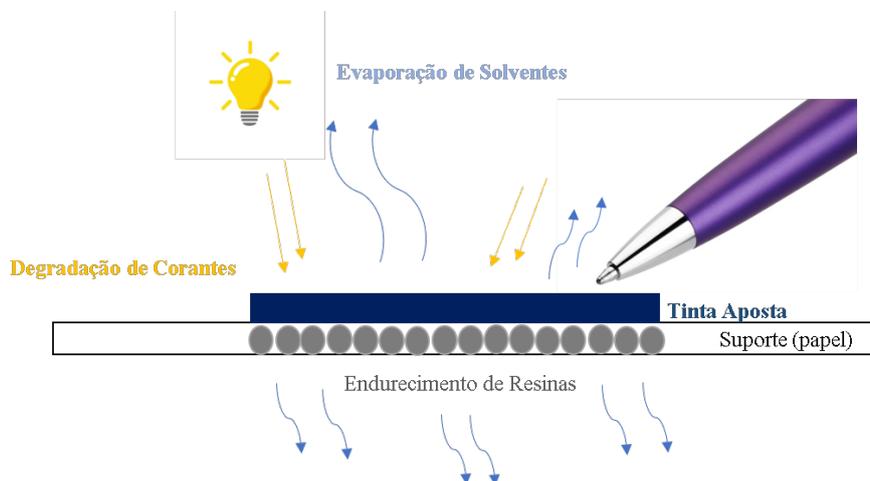


FIGURA 1

Representação das transformações que ocorrem com as tintas de caneta quando apostas no papel
autores

A simples inspeção visual das tintas de canetas não é recomendada, pois muitas cores, principalmente de canetas azuis e pretas, são visivelmente semelhantes em uma análise visual subjetiva (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012). Portanto, as abordagens para análise de tintas de canetas esferográficas demandam, necessariamente, o uso de conhecimentos da Química Forense. No Brasil, observam-se dificuldades para a realização de exames químicos de tintas de canetas, como a disponibilidade de instrumentos analíticos específicos e de alto custo, e a ausência de uma formação exclusiva para Peritos em Documentoscopia.

Ainda que a Documentoscopia possa ser tema de estudo de Peritos oficiais e cíveis de diferentes formações acadêmicas, os Peritos com formação nas áreas de Química, de Farmácia, de Toxicologia, de Biomedicina ou de Biologia, por exemplo, possuem maior familiaridade com a instrumentação analítica necessária para a análise de tintas de canetas do que profissionais formados em Contabilidade, Administração ou Direito, que não possuem disciplinas de química em sua formação. Isso pode dificultar o entendimento e/ou a condução de experimentos a respeito da análise de tintas de canetas.

Neste contexto, esta revisão busca trazer conhecimento sobre as técnicas utilizadas em análise de tintas de canetas esferográficas, além de compilar os resultados de pesquisas científicas realizadas na área, especialmente na última década. Com isso, objetiva facilitar a abordagem do assunto por Peritos Criminais e/ou Cíveis em seus laudos de Documentoscopia Forense no Brasil, e despertar o interesse para novos tópicos de pesquisa científica na área.

2. PRINCIPAIS METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

De maneira geral, existem três tipos de técnicas instrumentais utilizadas para a análise de tintas de canetas: as técnicas cromatográficas de separação, as técnicas de espectrometria de massas e as técnicas de espectroscopia (CALCERRADA; GARCIA-RUIZ, 2015; GORZIZA et al., 2019). Ainda, diversas técnicas produzem uma quantidade muito grande de dados, e requerem o uso de análise multivariada, ou quimiometria (quando se trata de dados químicos) (FERREIRA, 2015).

É importante destacar que muitas abordagens para a análise de tintas de canetas, como técnicas cromatográficas e muitos tipos de análises de espectrometria de massas, demandam o recorte do documento para a extração dos componentes da tinta (GORZIZA et al., 2019). Neste caso, a análise do documento deve ser previamente autorizada pelo juiz responsável. Técnicas de espectroscopia, e alguns tipos de análises de espectrometria de massas, são técnicas mais adequadas para a análise forense de tintas de canetas, pois permitem a manutenção da integridade dos documentos (GORZIZA et al., 2019). Entretanto, a análise também depende da disponibilidade da instrumentação analítica.

As técnicas de separação envolvem principalmente a cromatografia, que pode ser a líquida ou a gás. A cromatografia baseia-se no princípio de migração diferencial de compostos, considerando suas diferentes propriedades físico-químicas (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998). Após o preparo da amostra, esta é submetida a uma coluna de separação (chamada de fase estacionária). Para que a amostra passe por essa coluna, ela é arrastada com a ajuda de uma fase móvel, que pode ser líquida ou gasosa. Por exemplo, suponha-se que um método objetivo a separação dos corantes de uma determinada tinta de caneta. As formulações das tintas contêm muitos corantes diferentes, e cada um desses compostos possui uma massa molecular e propriedades específicas. Na cromatografia líquida, a tinta de caneta é submetida a um processo de extração desses corantes e é conduzida através de uma coluna com o auxílio de um meio líquido (fase móvel). Dependendo da interação de cada um dos corantes da tinta da caneta com a fase estacionária, alguns compostos conseguirão sair da coluna mais rapidamente, enquanto outros serão retidos por mais tempo. A figura 2 ilustra essa situação. Dessa forma, é possível obter-se a separação dos corantes de uma tinta, em condições padronizadas. No caso da cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás, ao invés de um líquido.

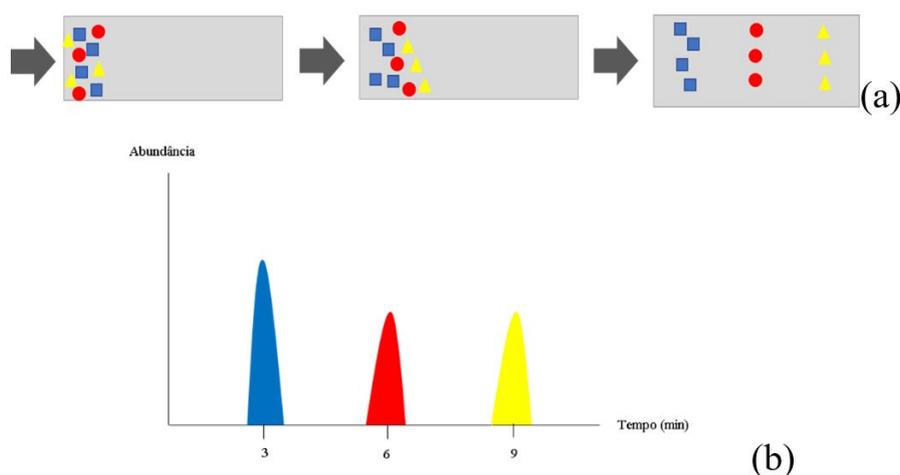


FIGURA 2
Representação esquemática da separação de diferentes compostos em uma coluna cromatográfica (a), bem como a separação em gráfico (b)
autores

Na espectrometria de massas, espécies químicas são ionizadas (processo em que um átomo ou molécula passa de seu estado neutro para um estado carregado, positivo ou negativo). Os fragmentos gerados são separados de acordo com a relação de sua massa/carga (m/z), produzida pela ionização. Em condições padronizadas, uma molécula apresenta fragmentação característica, tornando essa técnica muito específica para a identificação de compostos diversos. A espectrometria de massas apresenta uma grande versatilidade, pois existem diferentes fontes de ionização em instrumentos analíticos diversos (HOFFMAN; STROOBANT, 2007). Para exemplificar essa técnica, a figura 3 mostra o espectro de fragmentação do composto 2-fenoxietanol, um dos solventes mais utilizados em tintas de caneta. Como se observa na figura, o pico de m/z 138 representa o íon molecular do composto, no qual a molécula não sofreu fragmentação. Já

os fragmentos m/z 94 e m/z 77 possuem maior intensidade do gráfico do que as demais, indicando que são mais estáveis e abundantes, podendo ser utilizados para a caracterização e para a quantificação de moléculas em diferentes amostras.

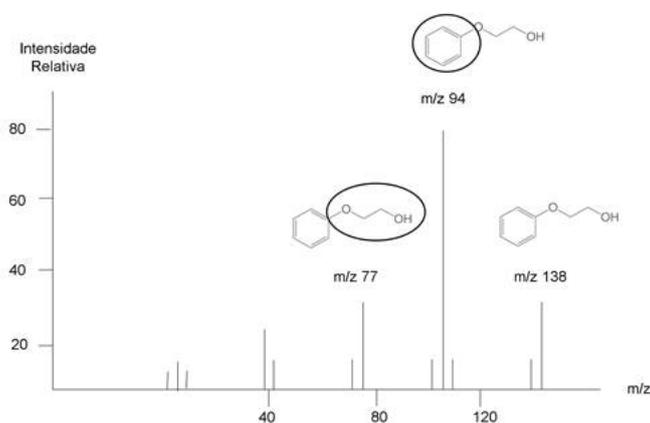


FIGURA 3

Padrão de fragmentação do composto 2-fenoxietanol, com representação de seu íon molecular (m/z 138) e de seus principais fragmentos (m/z 94 e m/z 77) autores

As técnicas de espectroscopia utilizam a capacidade da energia eletromagnética de levar moléculas de um estado estável para um estado excitado. As moléculas possuem uma tendência natural de voltar ao seu estado estável e, quando isso ocorre, liberam energia, que é captada por equipamentos na forma de gráficos específicos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). Neste contexto, técnicas como a Espectroscopia de Ultravioleta e Luz Visível (UV-Vis), a Espectroscopia do Infravermelho e a Espectroscopia de Raman são muito estudadas para a análise de tintas de canetas (GORZIZA et al., 2019), apresentando a vantagem de a análise ser feita diretamente no documento, sem necessidade de recortar uma porção do papel contendo a tinta.

Por fim, os métodos analíticos geram uma grande quantidade de dados, apresentando, por vezes, dificuldades na interpretação objetiva. Assim, a análise estatística multivariada, ou quimiometria, pode ser um recurso para extrair mais e melhores informações para a individualização de amostras a partir de ensaios químicos tradicionais, como tintas de canetas e suas classificações. A quimiometria compila e plota os dados químicos em matrizes. A análise dessas matrizes é realizada por *softwares* específicos, que geram os reconhecimentos de similaridades e de diferenças entre os dados (FERREIRA, 2015). Em Documentoscopia Forense, várias rotinas quimiométricas podem ser aplicadas, estando divididas em: métodos de classificação ou métodos supervisionados de reconhecimento de padrões, análise exploratória de dados e calibração - métodos de regressão (HELPER et al., 2015; KUMAR; SHARMA, 2018; GORZIZA et al., 2021). Nesta revisão, citaremos os três tipos mais utilizados, seguindo a divisão citada previamente.

A análise discriminante pelo Método de Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA) é um método supervisionado de reconhecimento de padrões e tem sido utilizado para uma ampla variedade de dados analíticos para a individualização, a classificação, a discriminação, o fingerprinting de amostras e a detecção de impurezas (FERREIRA, 2015; KUMAR; SHARMA, 2018). Nesse método, o modelo é construído com base em amostras de uma classe conhecida, por exemplo, para a diferenciação de tintas de canetas esferográficas azuis (GORZIZA et al., 2020). Ainda, esse modelo pode ser usado para prever uma classe de amostras desconhecidas (FERREIRA, 2015).

Os métodos de análise exploratória de dados podem ser classificados em supervisionados ou não supervisionados. Com eles, é possível identificar a origem ou a diferença entre amostras, e ainda auxiliar na identificação de quais picos cromatográficos ou sinais no espectro de infravermelho, por exemplo, contribuem para esta diferenciação (FERREIRA, 2015; KUMAR; SHARMA, 2018). Aqui, daremos

prioridade para os métodos não supervisionados, ou seja, aqueles que não requerem conhecimento prévio de informações acerca das amostras, incluindo a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA).

A PCA tem como principal objetivo reter a maior variação dos conjuntos de dados, ou seja, as informações que diferenciam variáveis (como as tintas de canetas), reduzindo o espaço dimensional. Consequentemente, as informações relevantes serão separadas e ampliadas, tornando mais evidente à inspeção visual (FERREIRA, 2015). Esse método também permite detectar amostras que apresentam comportamento distinto, ficando mais evidentes no conjunto amostral. Enquanto a PCA é focada nas variáveis, a HCA é um método não supervisionado que procura a similaridade entre amostras de tal modo que elas pertençam ao mesmo grupo. A ideia é maximizar a informação de homogeneidade interna, dentro dos grupos, e maximizar a heterogeneidade entre os grupos. Estudos de Gorziza et al. (2020) e Carvalho et al. (2018), por exemplo, demonstraram o uso de PCA e de HCA na diferenciação de tintas de canetas. Nestes estudos, mesmo utilizando o mesmo tipo de amostra (tintas de canetas esferográficas azuis e tintas de canetas esferográficas azuis e pretas, respectivamente), foi possível encontrar diferenças entre as diferentes marcas de canetas, e observou-se que canetas de mesma marca formaram agrupamentos próximos.

Assim, a quimiometria pode ser um recurso de triagem de amostras ou de robustez para análise em Documentoscopia Forense. No entanto, necessita de expertise adequada para sua manipulação. O emprego da quimiometria permite o uso de softwares livres (HELPER et al., 2015) ou pagos (KUMAR; SHARMA, 2018) e existe, inclusive, a possibilidade de análise de imagens digitais com aplicativos para smartphones (BOCK et al., 2020).

3. ESTUDOS DE DIFERENCIAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

Apesar das tintas de canetas esferográficas serem constituídas por resinas, corantes, solventes e aditivos, os compostos químicos específicos e suas quantidades não são uma fórmula padrão para todas as marcas de canetas produzidas no mercado (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012; GORZIZA et al., 2019). Ezcurra & Grávalos (2012) citam uma série de corantes que são mais comumente utilizados em tintas de canetas, como o azul victoria, a rodamina e as pararosnilinas (incluindo cristal violeta e metil violeta), porém a proporção destes corantes pode variar entre diferentes marcas. Em relação aos solventes, em um estudo prévio (CARVALHO, 2014) foi demonstrado que diferentes marcas de canetas brasileiras contêm quantidades iniciais distintas de solvente 2-fenoxietanol.

Essas diferenças são vantajosas quando é necessário demonstrar o uso de uma mesma caneta ou mais de uma caneta em um documento questionado. Em situações em que se questiona sobre o acréscimo de números ou palavras ou ainda a rasura e posterior reescrita com uma caneta de cor semelhante, a diferenciação das tintas de canetas é fundamental para a resolução do caso. Para isso, existem diferentes métodos analíticos (GORZIZA et al., 2019) e a escolha do método mais adequado deve incluir a disponibilidade do instrumento analítico e o treinamento adequado do Perito para a interpretação dos resultados.

Embora não seja o ideal na prática forense, muitas metodologias demandam o recorte de uma parte do documento contendo a tinta questionada, com posterior extração dos componentes utilizando um solvente orgânico, danificando o documento questionado. Entre essas técnicas, encontram-se a cromatografia em camada delgada de alta performance (HPTLC) (HOSU; POP; CIMPOIU, 2015; SHARMA; KUMAR, 2017), a espectrometria de massas com o equipamento Orbitrap (CARVALHO et al., 2018), a espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) (WILLIAMS et al., 2009), a espectrometria de massas com ionização/dessorção por laser (LDI-MS) (GALLIDABINO; WEYERMANN; MARQUIS, 2011), a eletroforese capilar (COPPER et al., 2020) e a espectroscopia de UV-Vis (ISMAIL; AUSTAD; DESA, 2014).

Outras técnicas demonstraram a diferenciação de canetas utilizando a análise das tintas sem danificar os documentos, analisando a tinta diretamente no papel. Entre essas técnicas, destacam-se ferramentas como a espectroscopia de infravermelho (SHARMA; KUMAR, 2017), a espectroscopia de Raman (BORBA; HONORATO; JUAN, 2015), a análise com o equipamento VSC*6000 (Video Spectral Comparator) (SILVA et al., 2014), a comparação de imagens digitais de tintas de canetas com auxílio de um smartphone (GORZIZA et al., 2020), a espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS) (KULA et al., 2014) e alguns equipamentos de espectrometria de massas, como a espectrometria de massas por tempo de voo (ToF-SIMS) (DENMAN et al., 2010) e a espectrometria de massas por paper spray (PS-MS) (FERREIRA et al., 2015). Essas técnicas apresentam vantagens na prática forense, pois possibilitam a manutenção da integridade dos documentos.

Em relação à análise dos dados produzidos nessas metodologias analíticas, algumas técnicas permitem a comparação do padrão de fingerprinting produzido pelos dados (tabela 1). Neste caso, cada amostra de tinta de caneta produz um conjunto de dados específico que permite identificá-la e compará-la a outras tintas. Ainda, observa-se que a análise estatística multivariada é amplamente utilizada nos estudos de diferenciação de tintas (tabela 1), especialmente as análises de PLS-DA, de PCA e de HCA. Isso evidencia a necessidade de que os Peritos em Documentoscopia precisam ter conhecimento da possibilidade de utilização deste recurso após o emprego de métodos analíticos nos documentos questionados. Isso pode auxiliar na interpretação de resultados e fornecer mais um recurso robusto para argumentação no laudo pericial.

TABELA 1
Análise de dados nos métodos utilizados em diferenciação de tintas, descritos na literatura

Método	Análise de Dados	Ref.
HPTLC	PF ¹	SHARMA, KUMAR, 2017; HOSU, POP, CIMPOIU, 2015
Eletroforese capilar	PF ¹	COPPER <i>et al.</i> , 2020
Espectroscopia de UV-Vis	PCA ² /HCA ³	ISMAIL, AUSTAD, DESA, 2014
Espectroscopia de Infravermelho	PCA ²	SHARMA, KUMAR, 2017
Espectroscopia de Raman	PCA ² /HCA ³ / PLS-DA ⁴	BORBA, HONORATO, JUAN, 2015
VSC*6000	PLS-DA ⁴	SILVA <i>et al.</i> , 2014
Imagens Digitais/ <i>Smartphone</i>	PCA ² /HCA ³ / PLS-DA ⁴	GORZIZA <i>et al.</i> , 2020
LIBS	PD ⁵	KULA <i>et al.</i> , 2014
Orbitrap	PCA ² /HCA ³	CARVALHO <i>et al.</i> , 2018
ESI-MS	PF ²	WILLIAMS <i>et al.</i> , 2009
LDI-MS	PD ⁵	GALLIDABINO, WEYERMANN, MARQUIS, 2011
ToF-SIMS	PCA ²	DENMAN <i>et al.</i> , 2010
PS-MS	PF ²	FERREIRA <i>et al.</i> , 2015

¹ PF: Padrão de fingerprinting e comparação

² PCA: análise de componentes principais

³ HCA: análise de agrupamentos hierárquicos

⁴ PLS-DA: análise discriminante pelo método de quadrados mínimos parciais

⁵ PD: Poder de discriminação

4. ESTUDOS DE DATAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

Muitas abordagens para o estabelecimento de uma data estimada da produção de um documento são recomendadas pela literatura em Documentoscopia (CÂMARA & SILVA; FEUERHARMEL, 2014; DEL

PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, C.; DEL PICCHIA, A., 2016). Alguns exemplos incluem: (i) o estudo dos elementos presentes em documentos impressos, para verificar se os processos gráficos são compatíveis à época mencionada no texto; (ii) o estudo de marcas de sulcos de assinaturas em documentos questionados passíveis de assinaturas em sequência diária ou mensal (como registros ponto ou recibos de pagamentos diversos); (iii) o estudo de temporalidade de assinaturas (como no caso de indivíduos que modificam sua assinatura ao longo dos anos, passando a não utilizar mais um modelo antigo); (iv) o estudo das informações contidas no documento, como a ortografia e a análise tipológica (CÂMARA & SILVA; FEUERHARMEL, 2014; DEL PICCHIA FILHO; DEL PICCHIA, C.; DEL PICCHIA, A., 2016). Entretanto, muitos casos só podem ser solucionados com a análise química do documento. A estimativa da idade do papel (SILVA et al., 2018) ou a detecção de cafeína por cromatografia gasosa em papéis envelhecidos artificialmente (CARVALHO et al., 2018a) são alguns exemplos, além do estudo da idade de tintas de canetas.

Para os estudos de datação de tintas de canetas esferográficas, existem três possibilidades de análise: o modelo estático, o modelo dinâmico relativo e o modelo dinâmico absoluto (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012; DÍAZ-SANTANA; CONDE-HARDISSON; VEGA-MORENO, 2018).

O modelo estático pode ser aplicado em casos de caracterização de tintas de canetas, nos quais instrumentos de escrita antigos foram utilizados, não estando mais presentes no mercado atual. Neste caso, é necessário demonstrar a presença de compostos nas tintas que não são mais utilizados, estabelecendo o período de data possível para um documento contendo esses compostos (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012; DÍAZ-SANTANA; CONDE-HARDISSON; VEGA-MORENO, 2018).

O modelo de datação dinâmica relativa compara o perfil de degradação de tintas de canetas ao longo do tempo, podendo ser entre tintas constantes em um mesmo documento (quando se suspeita que uma parte do documento tenha sido alterada) ou comparando a tinta questionada com uma tinta de idade comprovadamente conhecida (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012; DÍAZ-SANTANA; CONDE-HARDISSON; VEGA-MORENO, 2018). A comparação de tintas de um mesmo documento apresenta maior confiabilidade, uma vez que ambas as tintas foram submetidas às mesmas condições de temperatura, luminosidade e umidade.

O modelo dinâmico absoluto, por sua vez, aborda unicamente as transformações que ocorreram em uma dada tinta de caneta, sem compará-la a outra tinta (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012; DÍAZ-SANTANA; CONDE-HARDISSON; VEGA-MORENO, 2018). Neste caso, é feito apenas um estudo de quantificação da quantidade de solvente restante em um dado escrito, por exemplo, ou a quantificação da porcentagem da degradação de corantes. Esse modelo, porém, é bastante arriscado considerando as variações da concentração inicial dos componentes entre diferentes marcas de canetas, e a influência da temperatura, da luminosidade e da umidade sobre a tinta no papel, que podem conduzir a conclusões equivocadas a respeito da idade do documento.

Os modelos dinâmicos de datação de tintas são amplamente estudados com respeito à degradação de corantes e à evaporação de solventes (GORZIZA et al., 2019), sendo o solvente 2-fenoxietanol o composto mais estudado por ser mais abundante entre as marcas de canetas (CARVALHO, 2014).

As técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (DÍAZ-SANTANA; VEGA-MORENO; CONDE-HARDISSON, 2017; BAYGILDIEVA et al., 2019), de espectrometria de massas por paper spray (AMADOR et al., 2017), de espectrometria de massas com análise direta (DART-MS) (JONES; MCCLELLAND, 2013), de ESI-MS (LALLI et al., 2010), de LDI-MS (WEYERMANN et al., 2009) e de espectrometria de massas com ionização por tempo de voo (TOF-MS) (COSTA et al., 2009) demonstraram bons resultados na detecção da degradação de corantes. Ainda, também já foram descritas técnicas de espectroscopia de UV-Vis (WEYERMANN et al., 2009) e de Raman (SAVIELLO et al., 2019). Contudo, apesar dos bons resultados apresentados nessas metodologias, é preciso considerar que, como os corantes degradam em contato com a luz e com altas temperaturas, as condições de armazenamento dos documentos

podem influenciar nas conclusões de uma análise. Nesse aspecto, há ainda a possibilidade de que o documento possa ter sido submetido ao envelhecimento artificial (WEYERMANN; SPENGLER, 2008).

Em relação à evaporação de solventes, muitos estudos têm sido realizados para a quantificação de 2-fenoxietanol, utilizando principalmente a técnica de cromatografia gasosa acoplada à detecção de ionização por chama (GC-FID) (CARVALHO, 2014) ou à espectrometria de massas (GC-MS) (BÜGLER; BUCHNER; DALLMAYER, 2008; KOENIG; MAGNOLON; WEYERMANN; 2015; ROMAN et al., 2015; DÍAZ-SANTANA; VEGA-MORENO; CONDE-HARDISSON, 2017; CARVALHO; ORTIZ; LIMBERGER, 2018; KOENIG, WEYERMANN, 2018). A espectroscopia de infravermelho (FTIR), com análise de estatística multivariada (PCA e HCA), também foi estudada (CARVALHO et al., 2019) como uma alternativa não-destrutiva para datação de tintas de canetas, baseada na evaporação de solventes. Há de se ressaltar que, da mesma maneira que os corantes, a evaporação de solventes também pode variar dependendo do ambiente de armazenamento dos documentos. Carvalho, Ortiz e Limberger (2019) estudaram o perfil de evaporação de canetas brasileiras e concluíram que tintas de canetas contidas em documentos expostos à umidade e à variação de temperatura envelheceram mais rapidamente do que tintas de canetas de documentos guardados em uma gaveta, no escuro e em condições controladas de laboratório.

As resinas são substâncias de alto peso molecular, por isso, menos estudadas, porém as transformações que ocorrem com sua polimerização também podem ser analisadas (ORTIZ-HERRERO et al., 2018). Neste contexto, Ortiz-Herrero et al. (2018) utilizaram a espectroscopia de UV-Vis e de infravermelho (UV-Vis-NIR), combinada com análise estatística multivariada (PLS), para avaliar as modificações nas reflectâncias de tintas de canetas esferográficas enquanto envelhecem, avaliando tanto a degradação de corantes e a evaporação de solventes, como a polimerização de resinas.

Em síntese, os estudos de datação de tintas de canetas vêm evoluindo nos últimos anos, porém ainda apresentam limitações e necessitam mais pesquisas científicas. Em relação à degradação de corantes, deve-se levar em conta o comportamento destes com o ambiente em que o documento foi exposto. Para a evaporação de solventes, é preciso considerar que cerca de 90% dos solventes evaporam nos primeiros minutos após o contato da tinta com o papel (EZCURRA; GRÁVALOS, 2012) e o restante em cerca de 2-5 anos (WEYERMANN; SCHIFFER; MARGOT, 2008; CARVALHO, 2014), dificultando a análise de documentos mais antigos. Ainda, a maioria das pesquisas envolvendo datação de tintas não abrangem tempos maiores do que 5 anos de envelhecimento, de modo geral. As tabelas 2 e 3 mostram o período avaliado em trabalhos do estudo de degradação de corantes e de quantificação de 2-fenóxi-etanol, respectivamente.

TABELA 2
Métodos utilizados para estudo da idade da tinta de canetas esferográficas, baseando-se na degradação de corantes, e idade máxima estudada

Método	Idade Máxima Estudada	Referência
HPLC	Envelhecimento Artificial	BAYGILDIEVA <i>et al.</i> , 2019
HPLC <i>Paper spray</i> MS	4 anos Envelhecimento Artificial	DÍAZ-SANTANA, VEGA-MORENO, CONDE-HARDISSON, 2017 AMADOR <i>et al.</i> , 2017
DART-MS ESI-MS	1 ano Envelhecimento Artificial	JONES, MCCLELLAND, 2013 LALLI <i>et al.</i> , 2010
LDI-MS e UV-Vis TOF-MS	2 anos Documentos de 1962 a 2014	WEYERMANN <i>et al.</i> , 2009 COSTA <i>et al.</i> , 2019
Espectroscopia de Raman	Envelhecimento Artificial	SAVIELLO <i>et al.</i> , 2019

TABELA 3
Métodos utilizados para estudo da idade da tinta de canetas esferográficas, baseando-se na quantificação de 2-fenóxi-etanol, e idade máxima estudada

Método	Idade Máxima Estudada	Referência
GC-MS	3 anos	CARVALHO, ORTIZ, LIMBERGER, 2019
FTIR	3 anos	CARVALHO <i>et al.</i> , 2019
GC-MS	304 dias	KOENIG, WEYERMANN, 2018
GC-MS	4 anos	DÍAZ-SANTANA, VEGA-MORENO, CONDE-HARDISSON, 2017
GC-MS	Envelhecimento Artificial	KOENIG, MAGNOLON, WEYERMANN, 2015
GC-MS	5 anos	ROMAN <i>et al.</i> , 2015
GC-FID	Quantidade Inicial	CARVALHO, 2014
GC-MS	1 ano e meio	BÜGLER, BUCHNER, DALLMAYER, 2008

Entre os estudos de degradação de corantes, apenas um (COSTA et al., 2019) avaliou documentos antigos, entre 1962 e 2014. Observa-se, ainda, que muitos estudos utilizaram o envelhecimento artificial na condução da pesquisa, e o tempo máximo de envelhecimento natural foi de 4 anos. Em estudos de quantificação do 2-fenóxi-etanol, o tempo máximo de envelhecimento reportado foi de 5 anos nestes trabalhos.

Adicionalmente, deve-se levar em conta a variação dos componentes das tintas em diferentes marcas de canetas, quando se trabalha com métodos quantitativos, pois as variações entre marcas podem interferir na conclusão de análises (CARVALHO, 2014).

Weyermann et al. (2008) e Koenig et al. (2018) discutiram os desafios que ainda existem na área de datação de tintas, salientando que um método deve passar pelo processo de validação analítica, com estabelecimento adequado dos parâmetros de envelhecimento, e deve considerar a possibilidade de muitos fatores de variação no armazenamento de documentos (luminosidade, umidade e temperatura). Ainda, o método deve proporcionar a correta interpretação dos resultados, para apresentação dos dados de uma forma legalmente aceita em Documentoscopia Forense.

5. ESTUDO DE CRUZAMENTO DE TRAÇOS DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS

Os cruzamentos de traços podem ocorrer entre lançamentos mecanográficos, entre lançamentos mecanográficos e canetas ou ainda entre canetas (CÂMARA & SILVA; FEUERHARMEL, 2014). Em 2017, Brito et al. (2017) publicaram uma revisão bibliográfica demonstrando que muitos métodos analíticos têm sido estudados para cruzamentos de traços diversos.

Especificamente para o cruzamento de traços entre duas canetas esferográficas, métodos como a espectrometria de massas por LDI-MS (ALMEIDA et al., 2019), a espectroscopia de infravermelho (BRITO et al., 2019), a espectroscopia de Raman (BORBA et al., 2017) e a análise por VSC®6000 (MARTINS et al., 2019), também com análise estatística multivariada, têm sido estudados recentemente para determinar a ordem cronológica dos traços apostos no cruzamento. Entretanto, mesmo com diversas técnicas sendo estudadas, a determinação de prioridade de cruzamento de traços entre duas canetas esferográficas é ainda um desafio para a perícia, pois é muito difícil determinar a prioridade quando as tintas das canetas se misturam.

6. CONCLUSÕES

Essa revisão demonstrou a necessidade de se conhecer métodos analíticos de separação, como a cromatografia, de espectrometria de massas e de espectroscopia, bem como o conhecimento em estatística multivariada, para aplicação em análises de tintas de canetas esferográficas em Documentoscopia Forense. Esses conhecimentos podem ajudar na resolução de quesitos judiciais envolvendo análise de tintas de canetas esferográficas. São apresentadas diferentes possibilidades de métodos analíticos para diferenciação das tintas, bem como o estado da arte em datação de tintas, incluindo métodos de análise de evaporação de solventes, degradação de corantes e polimerização de resinas. Ainda, são discutidas as limitações quanto aos estudos de datação de tintas de canetas, considerando aspectos como a composição inicial de tintas de diferentes marcas, a variação nas condições de armazenamento dos documentos (temperatura, umidade e exposição à luz), o envelhecimento artificial, e a análise e interpretação dos resultados de experimentos analíticos. Por fim, considerando essas limitações, mais pesquisas ainda são necessárias na área de análise de tintas de canetas.

BIOGRAFIA DOS AUTORES

Roberta Petry Gorziza - Doutora em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde também concluiu o Mestrado em Genética e Biologia Molecular e o Bacharelado em Biomedicina. Pós-Graduada em Perícia Criminal e Ciências Forenses pelo Instituto de Pós-Graduação (IPOG). Possui experiência em Genética Humana, Hematologia, Patologia, Oncologia e Pesquisa Clínica. Perita Judicial cadastrada no Tribunal de Justiça do Rio Grande do Sul desde 2015, atuando em perícias relacionadas à área biomédica (análises clínicas e toxicológicas, genética e biologia molecular) e à área de documentoscopia forense. Atualmente, é pesquisadora de Pós Doutorado na Florida International University, atuando na área de Toxicologia Forense.

Carina Maria Bello de Carvalho - Possui Doutorado e Mestrado do Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas pela Faculdade de Farmácia Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Graduação na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2001). Tem experiência na área de Farmácia, com ênfase em Ciências Farmacêuticas, atuando principalmente nos seguintes temas: informação sobre medicamentos, bulas, epidemiologia, valepotriatos e valeriana. Possui experiência em Perícia Criminal, atuando principalmente nas áreas de Química Forense e Toxicologia, Genética Forense e Documentoscopia.

Marina González - Mestre em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (2018). Especialista em Perícia Criminal e Ciências Forenses pelo Instituto de Pós-Graduação - IPOG (2016). Graduada em Toxicologia Analítica pela Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre - UFCSPA (2014). Atualmente, é membro da Sociedade Brasileira de Ciências Forenses, afiliada à Academia Brasileira de Ciências Forenses e Perita Judicial do Tribunal de Justiça do Rio Grande do Sul. Defendeu Doutorado pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da UFRGS em 29 de março de 2022. Possui experiência nas áreas de Ciências Forenses, Química Analítica, Química Forense, Toxicologia Analítica, Toxicologia Forense, Toxicologia Clínica e Papiloscopia.

Rafael Scorsatto Ortiz - Pós doutor em Ciências Farmacêuticas pela UFRGS com pesquisas no tema da falsificação de medicamentos e toxicologia de drogas de abuso, desenvolvendo metodologias analíticas que permitam detecção e rastreabilidade, buscando embasar a criação de inteligência forense. Perito Criminal Federal da Polícia Federal (desde 2004) atuando na área de perícias de laboratório (drogas, medicamentos, agrotóxicos, etc.) e de local de crime. Possui graduação em Farmácia pela UFRGS (1998), com ênfase em Indústria de Medicamentos (2000). Possui Mestrado em Ciências Farmacêuticas pela UFRGS (2003) e Especialização em Toxicologia Forense pelo Centro Universitário Feevale (2009). Sua Tese de Doutorado "Perfil químico e tecnológico de medicamentos falsificados: uma abordagem estatística multivariada para os

casos do Viagra e do Cialis? foi classificada em primeiro lugar no 4º Encontro Nacional de Química Forense (ENQFor), em 2014, recebendo o Prêmio Destaque Forense. É coautor do livro "Toxicologia Forense", o qual foi premiado como Melhor Livro na área de Ciências Forenses (2014/2015), recebendo o Prêmio Destaque Forense, em 2016. É membro do Comitê Gestor do INCT Forense, da Unidade de Gestão Estratégica e da Equipe de Treinamento de Desenvolvimento da Superintendência da Polícia Federal no Rio Grande do Sul. Possui mais de 70 artigos publicados na área forense.

Renata Pereira Limberger - Farmacêutica (UFRGS, 1994) com especialização em Toxicologia (PUCRS, 2003), Mestrado (PPGCF/UFRGS, 1996) e Doutorado (PPGCF/UFRGS, 2001) em Ciências Farmacêuticas e Pós-Doutorado em Química (IQ/UNICAMP, 2004). Professora aposentada da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Departamento de Análises, UFRGS), onde atuou como orientadora de mestrado, doutorado e supervisora de pós-doutorado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGCF/UFRGS), membro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT-Forense), membro da Rede Acadêmica das Ciências da Saúde da Lusofonia (Coimbra, Portugal) e Coeditora de Ciências Farmacêuticas da Revista Científica Internacional da Rede Acadêmica das Ciências da Saúde da Lusofonia (RevSALUS).

ESTUDO DE TINTAS DE CANETAS ESFEROGRÁFICAS: UMA REVISÃO PARA A ABORDAGEM PERICIAL EM DOCUMENTOSCOPIA FORENSE

ALMEIDA, Camila M. et al. Study of chemical profile and of lines crossing using blue and black ink pens by LDI (+) MS and LDI (+) imaging. *Microchemical Journal*, v. 148, p. 220–229, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.05.002.

AMADOR, Victoria Silva; et al. Paper Spray Mass Spectrometry for the Forensic Analysis of Black Ballpoint Pen Inks. *Journal of American Society of Mass Spectrometry*, v. 28, 1965Y1976, 2017. DOI: 10.1007/s13361-017-1686-z.

BAYGILDIEVA, D.I.; et al. Studying of Handwritten Strokes Aging Kinetics by High-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 74(13), p. 1263-1270, 2019. DOI: 10.1134/S1061934819130033.

BÖCK, Fernanda Carla. et al. Photometric and colorimetric image analysis using smartphones. *Journal of Chemometrics*, v. 34, p. e3251, 2020. DOI: 10.1002/cem.3251.

BORBA, Flávia de Souza Lins. et al. Confocal Raman imaging and chemometrics applied to solve forensic document examination involving crossed lines and obliteration cases by a depth profiling study. *Analyst*, v. 142, p. 1106-1118, 2017. DOI: 10.1039/c6an02340a.

BORBA, Flávia de Souza Lins; HONORATO, Ricardo Saldanha; JUAN, Ana de. Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks. *Forensic Science International*, v. 249, p. 73-82, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2015.01.027.

BRITO, Livia Rodrigues. et al. Evaluating the potential of near infrared hyperspectral imaging associated with multivariate data analysis for examining crossing ink lines. *Forensic Science International*, v. 298, p. 169–176, 2019. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.02.043.

BRITO, Livia Rodrigues. et al. Critical review and trends in forensic investigations of crossing ink lines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 94, p. 54-69, 2017. DOI:10.1016/J.TRAC.2017.07.005.

BÜGLER, Jürgen H.; BUCHNER, Hans; DALLMAYER, Anton. Age Determination of Ballpoint Pen Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Forensic Science*, v. 53 (4), p. 982-988, 2008. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00745.x.

CALCERRADA, Matias; GARCIA-RUIZ, Carmen. Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 853, n. 1, p. 143–166, 2015. DOI: 10.1016/j.aca.2014.10.057.

CÂMARA & SILVA, Erick Simões; FEUERHARMEL, Samuel. *Documentoscopia: Aspectos Científicos, Técnicos e Jurídicos*. São Paulo: Millenium, 2014.

- CARVALHO, Carina Maria Bello de. *et al.* Application of Multivariate Statistics (PCA and HCA) on Ballpoint Pen Inks Infrared Spectra for Dating of Forensic Relevant Documents. *Journal of American Society of Questioned Documents Examiners*, v. 22(1), p. 19-35, 2019.
- CARVALHO, Carina Maria Bello de; ORTIZ, Rafael Scorsatto; LIMBERGER, Renata Pereira. Manuscripts from Different Brands of Ballpoint Pens – GC/MS Ageing Profile in Brazilian Tropical Weather. *Current Chromatography*, v. 6(1), p.1-20, 2019. DOI: 10.2174/2213240606666190410152956.
- CARVALHO, Carina Maria Bello de. *et al.* Characterization and Differentiation of Ballpoint Pen Ink Strokes on Paper Using Orbitrap Mass Spectrometry and Multivariate Statistic. *Forensic Science & Addiction Research*, v. 2, n. 2, p. 1-8, 2018. DOI: 10.31031/FSAR.2018.02.000537.
- CARVALHO, Carina Maria Bello de; *et al.* Using GC/MS to Detect Caffeine in Real Case of Artificially Aged Forged Documents and Method Optimization. *Current Chromatography*, v. 5, p. 53-64, 2018a. DOI: 10.2174/2213240605666180216145033.
- CARVALHO, Carina Maria Bello de; ORTIZ, Rafael Scorsatto; LIMBERGER, Renata Pereira. Figures of Merit Evaluation of GC/MS Method for Quantification of 2- Phenoxyethanol from Ballpoint Pen Ink Lines and Determination of the Influence of Support Paper on Solvent Extraction. *Química Nova*, v. 42, n. 1, p. 42-48, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170308.
- CARVALHO, Carina Maria Bello de. Análise da concentração basal dos solventes de tintas de canetas esferográficas. *Revista Brasileira de Ciências Policiais*, v. 5, n.1, p.65-96, 2014.
- COPPER, Christine. *et al.* Analysis of ballpoint pen inks directly from paper using capillary Electrophoresis. *Forensic Chemistry*, v. 13, e100145, 2020. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.04.036.
- COSTA, Karina F.F. *et al.* Document ink dye age estimation by direct injection-mass spectrometry and correlation analysis. *Microchemical Journal*, v. 147, p. 1123–1132, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.034.
- DEL PICCHIA FILHO, José; DEL PICCHIA, Celso Mauro Ribeiro; DEL PICCHIA, Ana Maura Gonçalves. *Tratado de Documentoscopia: da falsidade documental*. 3. ed. São Paulo: Editora Pillares, 2016.
- DEGANI, Ana Luiza; CASS, Quezia; VIEIRA, Paulo. Cromatografia: um breve ensaio. *Química Nova na Escola*, v. 7, p. 21-25, 1998.
- DENMAN, John; *et al.* Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 2155-2163, 2010. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.09.066.
- DÍAZ-SANTANA, Oscar; CONDE-HARDISSON, Francisco; VEGA-MORENO, Daura. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. *Microchemical Journal*, v. 138, p. 550–561, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170308.
- DÍAZ-SANTANA, Francisco; VEGA-MORENO, Daura; CONDE-HARDISSON, Oscar. Gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-diode array detection for dating of paper ink. *Journal of Chromatography A*, v. 1515, p. 187–195, 2017. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.07.093.
- EZCURRA Magdalena; GRÁVALOS, Goyo R. *Análise Forense de Documentos: instrumentos de escrita manual e suas tintas*: v. 1. São Paulo: Millenium, 2012.
- EZCURRA Magdalena. *et al.* Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*, v. 197, p.1-20, 2010. DOI: 10.1016/j.forsciint.2009.11.013.
- FERREIRA, Márcia Miguel Castro. *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*. São Paulo: Editora Unicamp, 2015.
- FERREIRA, Priscila da Silva; *et al.* Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry. *Analyst*, v. 140, p. 811-819, 2015. DOI:10.1039/c4an01617c.
- GALLIDABINO, Matteo; WEYERMANN, Celine; MARQUIS, Raymond. Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS. *Forensic Science International*, v. 204, p. 169-178, 2011. DOI: 10.1016/j.forsciint.2010.05.027.
- GORZIZA, Roberta Petry *et al.* Chemometric Approaches in Questioned Documents. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. Pre-publication – Accepted after peer review. DOI: 10.30744/brjac.2179-3425.RV-32-2021.

- GORZIZA, Roberta Petry. *et al.* Blue Ballpoint Pen Inks Differentiation using Multivariate Image Analysis of Digital Images Captured with PhotoMetrix PRO®. *Brazilian Journal of Forensic Science, Medical Law & Bioethics*, v. 9(3), p. 331-355, 2020. DOI: 10.17063/bjfs9(3)y2020331.
- GORZIZA, Roberta Petry. *et al.* Blue and Black Ballpoint Pen Inks: a Systematic Review for Ink Characterization and Dating Analysis. *Brazilian Journal of Forensic Science, Medical Law & Bioethics*, v. 8(3), p. 113-138, 2019. DOI: [https://doi.org/10.17063/bjfs8\(3\)y2019113](https://doi.org/10.17063/bjfs8(3)y2019113).
- HELFER, Gilson A. *et al.* Chemostat, um Software Gratuito para Análise Exploratória de Dados Multivariados. *Química Nova*, v. 38, n. 4, p. 575-579, 2015. DOI: 10.5935/2F0100-4042.20150063.
- HOFFMAN, Edmond; STROOBANT, Vincent. *Mass Spectrometry Principles and Applications*. 3. ed. Inglaterra: John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- HOSU, Anamaria; POP, Bianca; CIMPOIU, Claudia. The Forensic Analysis of Pigments from Some Inks by HPTLC. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v. 38, p. 1109–1112, 2015. DOI: 10.1080/10826076.2015.1028289.
- ISMAIL, Dzulkiflee; AUSTAD, Zulkefli; DESA, Wan Nur Syuhaila Desaa. Ultra-Violet and Visible (UV-VIS) Spectroscopy and Chemometrics Techniques for Forensic Analysis of Ballpoint Pen Inks: A Preliminary Study. *Malaysian Journal of Forensic Sciences*, v. 5, p. 47-52, 2014.
- JONES, Roger W.; MCCLELLAND, John F. Analysis of Writing Inks on Paper Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry. *Forensic Science International*, v. 231, p. 1-15, 2013. DOI: 10.1016/j.forsciint.2013.04.016.
- KOENIG, Àgnes; WEYERMANN, Celine. Ink Dating, Part I: Statistical Distribution of Selected Ageing Parameters in a Ballpoint Inks Reference Population. *Science and Justice*, v. 58, n. 1, p. 17–30, 2018. DOI: 10.1016/j.scijus.2017.08.002.
- KOENIG, Àgnes; MAGNOLON, Sophie; WEYERMANN, Celine. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International*, v. 252, p. 93–106, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2015.03.027.
- KULA, Agnieszka. *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes. *Science and Justice*, v. 54, p. 118-125, 2014. DOI: 10.1016/j.scijus.2013.09.008.
- KUMAR, Raj; SHARMA, Vishal. Chemometrics in Forensic Science. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 105, p. 191-201, 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2018.05.010.
- ORTIZ-HERRERO, Laura. *et al.* DATUVINK pilot study: A potential non-invasive methodology for dating ballpoint pen inks using multivariate chemometrics based on their UV–vis-NIR reflectance spectra. *Microchemical Journal*, v. 140, p. 158-166, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.04.019.
- PAVIA, Donald; LAMPMAN, Gary; KRIZ, George. *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 3. ed. Estados Unidos: Thomson Learning Inc., 2001.
- LALLI, Priscila M. *et al.* Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *Analyst*, v. 135(4), p. 745-750, 2010. doi: 10.1039/b923398a.
- MARTINS, Angélica Rocha *et al.* Determination of chronological order of crossed lines of ballpoint pens by hyperspectral image in the visible region and multivariate analysis. *Forensic Science Internacional*, v. 296, p. 91–100, 2019. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.01.021.
- ROMAN, I. San. *et al.* DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents. *Analytica Chimica Acta*, v. 892, p. 105-114, 2015. DOI: 10.1016/j.aca.2015.08.038.
- SAVIELLO, Daniela *et al.* Raman Spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the Analysis of Blue and Black Writing Inks: Identification of Dye Content and Degradation Processes. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, p. 727, 2019. DOI: 10.3389/fchem.2019.00727.
- SHARMA Vishal; KUMAR, Raj. Fourier transform infrared spectroscopy and high-performance thin layer chromatography for characterization and multivariate discrimination of blue ballpoint pen ink for forensic applications. *Vibrational Spectroscopy*, v. 92, p. 96–104, 2017. DOI: 10.1016/j.vibspec.2017.05.006.
- SILVA, Carolina *et al.* Chemometric approaches for document dating: Handling paper variability. *Analytica Chimica Acta*, v. 1031, p. 28-37, 2018. DOI: 10.1016/j.aca.2018.06.03.

- SILVA, Veronica *et al.* Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. *Microchemical Journal*, v. 116, p. 235-243, 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20140140.
- WEYERMANN, Celine. *et al.* Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. *Journal of Forensic Science*, v. 54(2), p. 339-345, 2009. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00975.x.
- WEYERMANN, Celine; SPENGLER, Berhardnt. The potential of artificial aging for modeling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Science International*, v. 180, p.23-31, 2008. DOI: 10.1016/j.forsciint.2008.06.012.
- WEYERMANN, Celine; SCHIFFER, Beatrice; MARGOT, Pierre. A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science and Justice*, v. 48, p. 118–125, 2008. DOI: 10.1016/j.scijus.2007.10.009.
- WILLIAMS, Mary. *et al.* Analysis of black writing ink by electrospray ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*, v. 191, p. 97-103, 2009. DOI: 10.1016/j.forsciint.2009.07.003.