

# ANÁLISE DE TONERS REMANUFATURADOS POR ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Telmo Filipe Rocha Gomes

Mestrado em Química Forense  
Departamento de Química  
FCTUC

Junho de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Telmo Filipe Rocha Gomes

**ANÁLISE DE *TONERS*  
REMANUFATURADOS POR  
ESPETROSCOPIA DE  
INFRAVERMELHO COM  
TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

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

Orientadores:

Mestre Ana Cristina Almeida Assis

Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço

**Junho de 2015**

**Universidade de Coimbra**



*“It always seems  
impossible until it's done”*

Nelson Mandela



# Agradecimentos

Este projeto científico é o culminar de seis anos de grandes aventuras, de altos e baixos, algumas derrotas mas principalmente muitas vitórias, de muito suor e algumas (muitas) lágrimas, mas principalmente de uma enorme vontade de esboçar um gigantesco sorriso pelo sentimento de dever cumprido nesta grande cidade que já me faz falta, porque afinal de contas “Uma vez Coimbra, para sempre saudade”.

Assim, não poderia deixar de agradecer a todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra, me ajudaram a construir este caminho e contribuíram para a escrita e realização deste projeto.

À Mestre Ana Cristina Assis e ao Professor Doutor Rui Fausto, quero agradecer por todo o apoio, orientação e ensinamentos prestados ao longo da realização deste projeto.

À Professora Doutora Ermelinda Eusébio, obrigado por todo o apoio e paciência ao longo deste Mestrado, pela disponibilidade para ensinar e principalmente por ter sempre algo motivador para dizer.

Ao Dr. Carlos Farinha, Diretor do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, agradeço a oportunidade que me concedeu para realizar um estágio no Laboratório de Polícia Científica.

Ao Luís Veríssimo, por todo o companheirismo, ensinamentos e longas conversas fundamentalmente sobre Química, que muito ajudaram neste projeto.

À Andreia Alves, que apesar de um Oceano nos separar, provar que “longe da vista mas perto do coração”. Obrigado por todos os sábios conselhos, pelas longas conversas e, acima de tudo, por nunca deixares de estar “aquí”! Um dia quero ser como tu, GIGANTE!

“La Família”! Aqueles que me acompanharam ao longo destes últimos seis anos, do primeiro ao último dia, e que apesar de todas as circunstâncias, nunca deixaram de estar lá, fosse para o que fosse. Obrigado pela vossa amizade. Realmente é um orgulho pertencer a esta família que a magnífica Cidade de Coimbra uniu, não de sempre, mas PARA SEMPRE!

A todos os meus amigos, aos mais recentes e aos mais antigos, obrigado pelo companheirismo e por todos os bons e maus momentos que irei sempre recordar. Um especial obrigado aos que nunca me deixaram desistir.

À Eliana, um agradecimento muito especial pelo apoio incondicional, pela força e determinação necessária para me ajudar a ultrapassar os obstáculos mais difíceis; e também pela paciência, principalmente nesta última fase.

“Àquela estrela”, que sei que nunca me abandonou.

Por último, à minha família e um grande agradecimento aos mais importantes, ao meu pai Luís e à minha mãe Guida, tudo o que aqui escrevo não chega para vos agradecer. Obrigado por acreditarem e confiarem em mim, por sempre me apoiarem em todas as minhas decisões, por nunca me deixarem baixar os braços, mesmo quando a vontade era essa. Obrigado por serem uma força da Natureza e me transmitirem, para ultrapassar todos os obstáculos. Obrigado por esta oportunidade e por todo o vosso esforço ao longo destes anos.

# Índice

Agradecimentos	v
Índice	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
Abreviaturas	xiv
Resumo	xv
Abstract	xvii
<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
1. Introdução	3
1.1 Processo Xerográfico	5
1.2 <i>Toners</i> Remanufaturados	9
1.3 Aceitação e Controlo Normativo em <i>Toners</i> Remanufaturados	11
1.4 Consumo de <i>Toners</i> Remanufaturados em Portugal	12
1.5 Características e Composição dos <i>Toners</i>	18
1.6 Revisão da Literatura	20
<b>Capítulo 2 - Parte Experimental</b>	<b>25</b>
2. Materiais e Métodos Utilizados	27
2.1 Materiais	27
2.2 Métodos Utilizados	34
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho	34
2.2.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
2.2.2 Célula de Diamante	40
<b>Capítulo 3 - Resultados</b>	<b>43</b>
3.1 Identificação de Grupos Funcionais e Componentes dos <i>Toners</i>	45
3.2 Diferenças Entre Modelos Iguais de <i>Toners</i>	47
3.3 Agrupamento das amostras	51
3.4 Comparação Entre <i>Toners</i> Remanufaturados e Respetivos Originais	53
3.5 Análise Qualitativa de Resinas Poliméricas nos <i>Toners</i>	58
3.6 Criação da Base de Dados	59
3.7 Validação da Base de Dados	63
3.8 Testes Adicionais	66
3.8.1 Influência das Fibras de Papel na Análise	66
<b>Capítulo 4 - Conclusão</b>	<b>69</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>79</b>



# Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Xerox 914.	5
<b>Figura 2</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	6
<b>Figura 3</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	6
<b>Figura 4</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	7
<b>Figura 5</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	7
<b>Figura 6</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	8
<b>Figura 7</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	8
<b>Figura 8</b> - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].	9
<b>Figura 9</b> - Distribuição geográfica da sede de empresas de toners remanufaturados em Portugal.	12
<b>Figura 10</b> - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por <i>toners</i> , relativos ao ano de 2012.	14
<b>Figura 11</b> - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por <i>toners</i> , relativos ao ano de 2013.	14
<b>Figura 12</b> - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por <i>toners</i> , relativos ao ano de 2014.	15
<b>Figura 13</b> - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2012.	16
<b>Figura 14</b> - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2013.	16
<b>Figura 15</b> - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2014.	17
<b>Figura 16</b> - Modos vibracionais da molécula de um grupo metileno (CH <sub>2</sub> ).	35
<b>Figura 17</b> - Esquema de um FTIR.	36
<b>Figura 18</b> - Esquema de um interferómetro de Michelson.	37
<b>Figura 19</b> - Interferogramas e respetivos espetros. Na Figura, A corresponde a uma radiação monocromática (uma única frequência), B corresponde a duas frequências e C a múltiplas frequências.	38
<b>Figura 20</b> - Espetrómetro ThermoNicolet com detector MCT acoplado a microscópio Nicolet modelo Continuum.	39
<b>Figura 21</b> - Lupa Stemi SV6 (lentes Zeiss).	40
<b>Figura 22</b> - Célula de diamante Thermo Spetra-Tech.	41
<b>Figura 23</b> - Letra “N” antes (a) e depois (b) da remoção de partículas de toner com auxílio da sonda (ampliação 18x). Adaptado de [2].	41
<b>Figura 24</b> - Comparação de espetros entre o modelo de cartucho HP 61A.	48
<b>Figura 25</b> - Comparação de espetros entre o modelo de cartucho HP 53A.	49
<b>Figura 26</b> - Comparação de espetros entre o modelo de cartucho Samsung MLT-105L.	49
<b>Figura 27</b> - Comparação de espetros entre o modelo de cartucho Samsung MLT-111S.	50
<b>Figura 28</b> - Fluxograma baseado nas principais características espectrais. Adaptado de [2].	52
<b>Figura 29</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 12A.	53
<b>Figura 30</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo Kyocera TK-55.	54
<b>Figura 31</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 61A.	55
<b>Figura 32</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo OKI B6200/B6250.	56
<b>Figura 33</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo OKI C5100.	57
<b>Figura 34</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados.	61
<b>Figura 35</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 2).	61
<b>Figura 36</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 3).	61

<b>Figura 37</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 4).	61
<b>Figura 38</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 5).	62
<b>Figura 39</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 6).	62
<b>Figura 40</b> - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 7).	62
<b>Figura 41</b> - Correspondências da Base de dados.	65
<b>Figura 42</b> - Número de matchings ou falhas observadas.	65
<b>Figura 43</b> - Janela de diamante com presença de <i>toner</i> e fibras de papel. Ampliação de 62x.	66
<b>Figura 44</b> - Influência de fibras de papel na análise.	67
<b>Figura A 1</b> - Espectro da amostra Dr1.	84
<b>Figura A 2</b> - Espectro da amostra Dr2.	84
<b>Figura A 3</b> - Espectro da amostra Br1.	84
<b>Figura A 4</b> - Espectro da amostra Br2.	84
<b>Figura A 5</b> - Espectro da amostra Br3.	84
<b>Figura A 6</b> - Espectro da amostra Br4.	84
<b>Figura A 7</b> - Espectro da amostra Brother TN2220_amostra2.	85
<b>Figura A 8</b> - Espectro da amostra Br5.	85
<b>Figura A 9</b> - Espectro da amostra Cr1.	85
<b>Figura A 10</b> - Espectro da amostra Cr2.	85
<b>Figura A 11</b> - Espectro da amostra Er1.	85
<b>Figura A 12</b> - Espectro da amostra Hr1.	85
<b>Figura A 13</b> - Espectro da amostra HP 12A.	86
<b>Figura A 14</b> - Espectro da amostra HP 12A_amostra2.	86
<b>Figura A 15</b> - Espectro da amostra HP 12A_amostra3.	86
<b>Figura A 16</b> - Espectro da amostra Hr2.	86
<b>Figura A 17</b> - Espectro da amostra HP 435A_amostra2.	86
<b>Figura A 18</b> - Espectro da amostra HP 435A_amostra3.	86
<b>Figura A 19</b> - Espectro da amostra HP 435A_amostra2.	87
<b>Figura A 20</b> - Espectro da amostra Hr3.	87
<b>Figura A 21</b> - Espectro da amostra Hr4.	87
<b>Figura A 22</b> - Espectro da amostra Hr5.	87
<b>Figura A 23</b> - Espectro da amostra Hr6.	87
<b>Figura A 24</b> - Espectro da amostra Hr7.	87
<b>Figura A 25</b> - Espectro da amostra Hr8.	88
<b>Figura A 26</b> - Espectro da amostra Hr9.	88
<b>Figura A 27</b> - Espectro da amostra Hr10.	88
<b>Figura A 28</b> - Espectro da amostra Hr11.	88
<b>Figura A 29</b> - Espectro da amostra Hr12.	88
<b>Figura A 30</b> - Espectro da amostra HP 4100_amostra2.	88
<b>Figura A 31</b> - Espectro da amostra HP 4100_amostra3.	89
<b>Figura A 32</b> - Espectro da amostra HP 4100_amostra4.	89
<b>Figura A 33</b> - Espectro da amostra Hr13.	89
<b>Figura A 34</b> - Espectro da amostra Hr14.	89
<b>Figura A 35</b> - Espectro da amostra Hr15.	89
<b>Figura A 36</b> - Espectro da amostra Hr16.	89

<b>Figura A 37</b> - Espetro da amostra Hr17.	90
<b>Figura A 38</b> - Espetro da amostra Hr18.	90
<b>Figura A 39</b> - Espetro da amostra Kyr1.	90
<b>Figura A 40</b> - Espetro da amostra Or1.	90
<b>Figura A 41</b> - Espetro da amostra Or2.	90
<b>Figura A 42</b> - Espetro da amostra Or3.	90
<b>Figura A 43</b> - Espetro da amostra OKI B6200/6250/6300.	91
<b>Figura A 44</b> - Espetro da amostra Or4.	91
<b>Figura A 45</b> - Espetro da amostra Or5.	91
<b>Figura A 46</b> - Espetro da amostra Or6.	91
<b>Figura A 47</b> - Espetro da amostra Or7.	91
<b>Figura A 48</b> - Espetro da amostra Or8.	91
<b>Figura A 49</b> - Espetro da amostra SSr1.	92
<b>Figura A 50</b> - Espetro da amostra SSr2.	92
<b>Figura A 51</b> - Espetro da amostra SSr3.	92
<b>Figura A 52</b> - Espetro da amostra SSr4.	92
<b>Figura A 53</b> - Espetro da amostra SSr5.	92
<b>Figura A 54</b> - Espetro da amostra SSr6.	92
<b>Figura A 55</b> - Espetro da amostra SSr7.	93
<b>Figura A 56</b> - Espetro da amostra SSr8.	93
<b>Figura A 57</b> - Espetro da amostra SSr9.	93
<b>Figura A 58</b> - Espetro da amostra SSr10.	93
<b>Figura A 59</b> - Espetro da amostra SSr11.	93
<b>Figura A 60</b> - Espetro da amostra SSr12.	93
<b>Figura A 61</b> - Espetro da amostra SSr13.	94
<b>Figura A 62</b> - Espetro da amostra Lr1.	94
<b>Figura A 63</b> - Espetro da amostra Lr2.	94
<b>Figura A 64</b> - Espetros de comparação entre modelos Brother TN2000.	94
<b>Figura A 65</b> - Espetros de comparação entre modelos Brother TN2220.	94
<b>Figura A 66</b> - Espetros de comparação entre modelos Brother TN360.	94
<b>Figura A 67</b> - Espetros de comparação entre modelos HP 05A.	95
<b>Figura A 68</b> - Espetros de comparação entre modelos HP 12A.	95
<b>Figura A 69</b> - Espetros de comparação entre modelos HP 49A.	95
<b>Figura A 70</b> - Espetros de comparação entre modelos HP 35A.	95
<b>Figura A 71</b> - Espetros de comparação entre modelos Samsung MLT 101S.	95
<b>Figura A 72</b> - Espetros de comparação entre modelos OKI B6200/6250/6300	95
<b>Figura A 73</b> - Espetros de comparação entre modelos OKI C5100.	96
<b>Figura A 74</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 49A.	96
<b>Figura A 75</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 92A.	96
<b>Figura A 76</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 540A.	96
<b>Figura A 77</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo OKI 5600/5700.	97
<b>Figura A 78</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo Samsung MLT 1082S.	97
<b>Figura A 79</b> - Espetros de <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais do modelo Brother TN 3170/2000.	97



# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Componentes maioritariamente utilizados no fabrico de <i>toners</i> . Adaptado de [3].	20
<b>Tabela 2</b> - <i>Toners</i> analisados ( $\varphi$ – Informação não disponível; $\theta$ – amostra analisada mas não introduzida na base de dados).	27
<b>Tabela 3</b> - Regiões do Infravermelho.	34
<b>Tabela 4</b> - Número de graus de liberdade para moléculas poliatómicas.	35
<b>Tabela 5</b> - Identificação de componentes nas amostras analisadas.	45
<b>Tabela 6</b> - Número de amostras diferentes entre comparações de <i>toners</i> remanufaturados do mesmo modelo.	51
<b>Tabela 7</b> - Diferenciação de <i>toners</i> nos vários grupos.	52
<b>Tabela 8</b> - Número total de modelos comparados entre <i>toners</i> remanufaturados e respetivos originais e possível diferenciação.	58
<b>Tabela 9</b> - Resinas poliméricas correspondentes a cada grupo de <i>toners</i> .	59
<b>Tabela 10</b> – Percentagens de correspondência entre <i>toners</i> remanufaturados. Azul – amostras que não pertencem ao mesmo grupo que a amostra analisada.	63
<b>Tabela A 1</b> - Valores em euros, relativos às exportações para Portugal de reveladores constituídos por <i>toners</i> .	81
<b>Tabela A 2</b> -Valores em euros, relativos às exportações para Portugal de de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopadora.	82

# Abreviaturas

B2B – *do inglês* “Business to Business”

DRIFTS – *do inglês* “Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform”

DSTA – Direção de Serviços de Tributação Aduaneira

FTIR – *do inglês* “Fourier Transform Infra Red”

FTIR-ATR – *do inglês* “Fourier Transform Infra Red Attenuated Total Reflectance”

IV – Infravermelho

LA-ICP-TOF-MS – *do inglês* “Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time Of Flight Mass Spectrometry”

LIBS – *do inglês* “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”

LPC – Laboratório de Polícia Científica

OEM – *do inglês* “Original Equipment Manufacturer”

Py-GC – *do inglês* “Pyrolysis Gas Chromatography”

Py-GC/MS – *do inglês* “Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry”

R-A IR – *do inglês* “Microscopical Reflection-Absorption by Infrared Spectroscopy”

SDS – *do inglês* “Sodium Dodecyl Sulfate”

SEM/EDX – *do inglês* “Scanning Electron Microscopy/Energy-dispersive X-ray Spectroscopy”

STMX – *do inglês* “Scanning Transmission X-ray Microscopy”

TEM – *do inglês* “Transmission Electron Microscopy”

TLC – *do inglês* “Thin-layer chromatography”

TSS – *do inglês* “Sodium Tetradecyl Sulfate”

USD – *do inglês* “US Dolar”

XRF – *do inglês* “X-ray Fluorescence”

# Resumo

A investigação criminal na área da documentoscopia tem por objetivo a verificação da autenticidade dos documentos ou a determinação da sua autoria (adulteração de documentos). Assim, este trabalho, realizado no Laboratório de Polícia Científica (LPC), prende-se com a análise de *toners* remanufaturados por Espetroscopia de Infravermelho e posterior criação de uma base de dados baseada nos espectros de infravermelho dos *toners*.

Os *toners* são compostos maioritariamente por resinas poliméricas, agentes de coloração e aditivos, como por exemplo sílica, entre outros. Neste estudo, foram analisadas sessenta e três amostras, de oito marcas diferentes, com base na Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com auxílio de uma célula de diamante. Foram identificados quais os principais componentes presentes nas amostras estudadas.

Realizou-se também um estudo comparativo entre *toners* do mesmo modelo, mas com origens diferentes ou de lotes diferentes. A influência das fibras de papel nas análises realizadas foi também avaliada. As amostras foram agrupadas em dez grupos distintos, com base nas suas principais características químicas e intensidade relativa das bandas observadas nos seus espectros de infravermelho. O agrupamento permite uma análise rápida comparativa entre *toners* que apresenta grandes potencialidades em práticas de análise forense. Conjuntamente com um estudo anterior realizado no LPC sobre *toners* originais, a classificação dos *toners* remanufaturados agora efetuada contribui também uma abordagem nova para análise da origem e amostras de documentos impressos.

Finalmente, foram ainda efetuadas comparações entre *toners* remanufaturados e respetivos originais, para verificar se os mesmos apresentavam características espectroscópicas distintas, que permitissem a sua diferenciação.



# Abstract

The criminal investigation in the area of documentoscopy aims to verify the authorship of documents or the determination of their authenticity. This work run within the scope of the activities of the Forensic Science Laboratory (LPC) of the Portuguese Criminal Police (Polícia Judiciária) and considered the analysis of remanufactured *toners* by Infrared Spectroscopy and the subsequent development of a database based on the *toners*' infrared spectra.

Toners are largely composed of polymeric resins, coloring agents and additives as silica, among others. In this study, sixty-three samples were analyzed, from eight different brands, using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with a diamond cell. The main components present in the studied samples were determined and a comparative study of *toners* of the same model, but with different sources or from different batches, was performed. The influence of the paper fiber in the analyses was also evaluated.

The samples were grouped into ten distinct groups based on their main chemical characteristics and relative intensity of the bands observed in their infrared spectra. Grouping allows for quick comparative analysis between *toners*, which has great potential in forensics practices. Together with an earlier study conducted in LPC on original *toners*, the classification of remanufactured *toners* now undertook, constitutes a new approach to analysis of the origin of printed documents samples.

Comparisons were also made between remanufactured *toners* and their respective originals to see if they have distinct spectroscopic characteristics that allow for their differentiation.



*Capítulo 1*

# **I**ntrodução



# 1. Introdução

Atualmente, apesar de vivermos numa época onde as novas tecnologias predominam, a impressão em papel é bastante utilizada para a elaboração de documentos através do uso de impressoras a laser bem como de fotocopiadoras. Um dos motivos pelo qual estas têm uma elevada utilização é a existência de uma grande variedade de marcas e modelos.

Estes equipamentos são de fácil acesso a toda a população, devido ao seu moderado custo de aquisição e de utilização, e são usados em diversos locais, como por exemplo escritórios, escolas, reprografias, papelarias, postos de *self-service*, ou até mesmo nas próprias casas dos consumidores. Devido à evolução da tecnologia, as impressoras e as fotocopiadoras são bastante fáceis de usar e apresentam um bom desempenho. Contudo, uma grande desvantagem desta evolução é o facto das mesmas poderem ser utilizadas para atos criminosos. Assim, chegam regularmente ao Laboratório de Polícia Científica (LPC) os mais diversos tipos de documentos adulterados, como por exemplo, cartas anónimas, contratos de trabalho falsos, certificados falsificados, entre outros. Há, então, atualmente, uma enorme necessidade de investigação para conseguir obter informações sobre a origem do material impresso, a fim de facilitar o apuramento de responsabilidades criminais. [1–3]

Neste tipo de análises, pode ser verificada a autenticidade ou falsidade do documento, bem como determinar se um documento foi adulterado ou viciado, e fazer a sua eventual datação. [3] Relativamente a este último ponto, deve referir-se que não se trata de obter uma datação absoluta, mas uma datação relativa. De facto, por exemplo, sabendo que um documento foi impresso no ano de entrada no mercado de um determinado modelo de máquina, mas que está datado com uma data anterior à entrada deste equipamento no mercado, pode concluir-se tratar-se de uma falsificação.

Já se encontrava criada e disponível no LPC uma base de dados para *toners* originais. No entanto, devido ao aumento de crimes nesta área, surgiu a necessidade de completar esta base de dados, incluindo nela *toners* remanufaturados, que também têm bastante utilização em Portugal.

Neste trabalho foram recolhidas amostras de *toners* remanufaturados, tanto em pó, como impresso, a fim de serem posteriormente analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com auxílio de uma célula de diamante. Com base na informação disponível sobre as amostras recolhidas, e através dos espectros obtidos, construiu-se uma base de dados de *toners* remanufaturados. Foram depois feitas várias comparações das amostras, de modo a verificar se existiriam diferenças entre

diferentes lotes de *toners* remanufaturados e entre *toners* remanufaturados e os respectivos originais.

Realizou-se também o agrupamento de *toners* com base nas suas frequências vibracionais características, construindo-se um diagrama de fluxo para investigação forense preliminar destinada à análise documental com base nas características do *toner* usado para impressão.

Realizaram-se testes adicionais, com a finalidade de perceber a influência de fibras de papel, eventualmente presentes nas amostras de *toners* recolhidas de folhas impressas ainda sobre os resultados das análises.

## 1.1 Processo Xerográfico

A xerografia, ou eletrofotografia, é uma técnica de impressão eletroestática, criada por Chester Carlson, em 1938. A técnica é baseada em duas propriedades físicas fundamentais: a atração de materiais de cargas elétricas opostas, e o facto de alguns materiais terem a capacidade de se tornar melhores condutores de eletricidade quando expostos à luz. [4,5]

O processo xerográfico não utiliza tintas, mas sim partículas sólidas, e consiste na criação de documentos onde as partículas sólidas de um pó resinoso (*toner*) aderem ao papel, por fotocondutividade, atração eletroestática e calor, formando assim a imagem. [4,5]

Devido à profissão do inventor deste processo, que era um advogado de patentes de Seattle, este foi inicialmente desenvolvido para ser um método rápido e barato para obter cópias das patentes. Carlson tentou vender a sua invenção, mas os investidores começaram por não se mostrar muito interessados, pois afirmavam não haver mercado para ele, visto o “papel químico” servir para o mesmo. Contudo, em 1947, a empresa *Haloid Company of Rochester*, adquiriu os direitos da invenção e, em 1948, é apresentada a primeira máquina de impressão xerográfica, a Xerox 914 (Figura 1). [6]



**Figura 1** - Xerox 914.

Existem seis etapas distintas envolvidas na produção de uma página de impressora ou fotocopiadora: carga, exposição, revelação, transferência, fusão e limpeza (Figura 2). [4, 6–9]

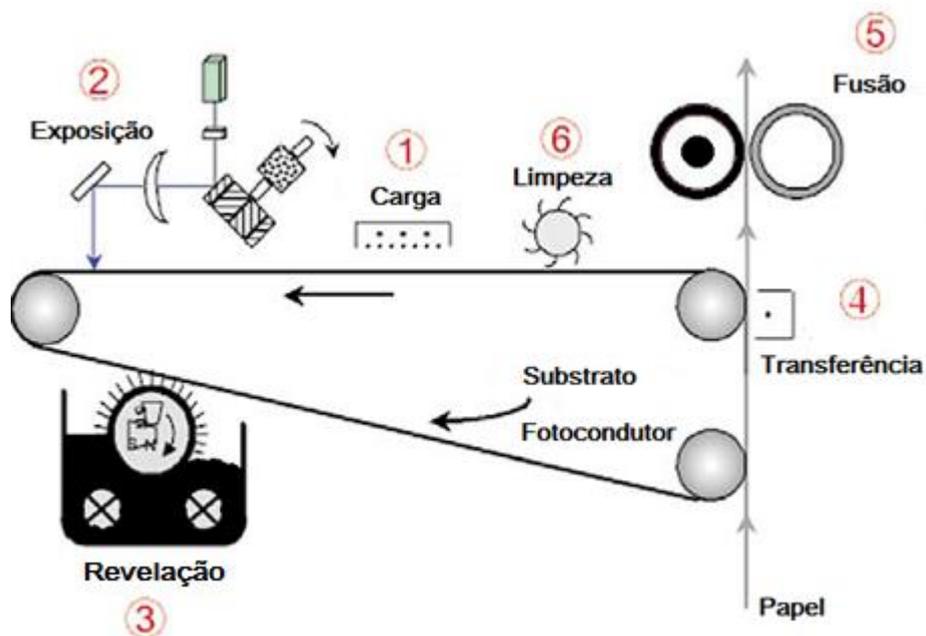


Figura 2 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

O tambor fotocondutor é o elemento chave de uma impressão xerográfica, pois é este que tem a responsabilidade de transportar a imagem do documento em todos os passos ao longo do processo. A impressão começa no rolo de carga (1; Figuras 2 e 3) que, através de um fio *corotron* de alta voltagem, gera iões negativos na superfície do tambor fotocondutor. (Figura 3).

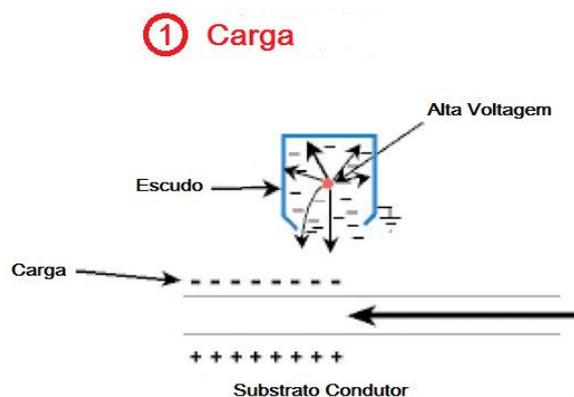


Figura 3 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

Um feixe de luz (em geral, laser) é então dirigido, por um sistema de espelhos rotativos, para o tambor fotocondutor, que é atingido aproximadamente 65 milhões de vezes

por segundo, fazendo com que, em todos os locais em que o feixe atinge o tambor, este seja descarregado. Na Figura 4, é possível ver a ausência de cargas (positivas e negativas) em alguns locais ao longo da superfície.



Figura 4 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

De seguida, as regiões onde se encontram as partículas carregadas eletricamente são revestidas com *toner*. Durante esta fase (revelação), um dispositivo de nivelamento, chamado “*Doctor blade*” (ou “lâmina doutor”), homogeneiza o *toner* depositado no rolo de revelação para uma espessura de aproximadamente 15 *microns*. À medida que o rolo de revelação e o tambor fotocondutor entram em contato, as cargas positivas do *toner* são atraídas para a área de descarga do tambor (Figura 5).

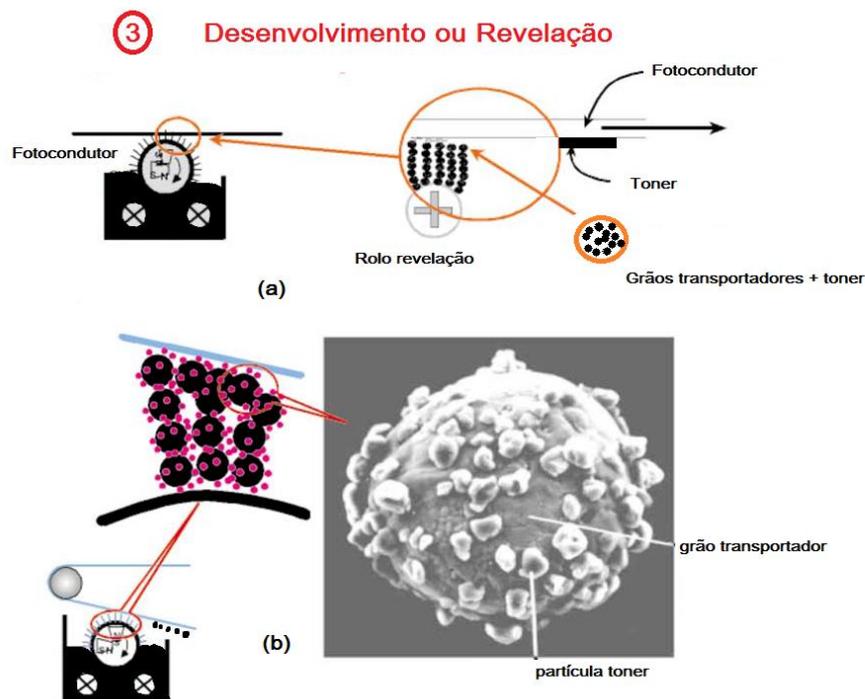


Figura 5 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

Na fase de transferência, quando o papel passa por baixo do tambor, um rolo de transferência aplica uma pequena carga negativa, fazendo assim com que o *toner* se mova do tambor para o papel.

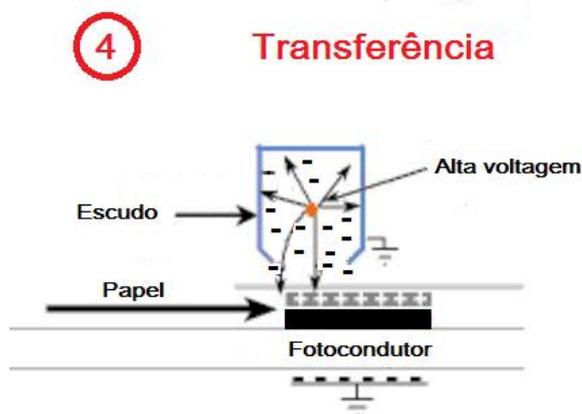


Figura 6 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

Depois do processo de transferência, segue-se o de fusão. Aqui, a imagem é fixada por uma combinação precisa de calor e de pressão (Figura 7). À medida que o papel avança pelos rolos de fusão, estes aquecem o papel até 225 °C em apenas 23 milésimos de segundo, permitindo assim que parte do *toner* atinja o seu ponto de fusão, tornando-se numa película fina de polímero que se une à página do papel. Este aquecimento pode ser realizado através de uma fonte radiante ou, mais comumente, um rolo aquecido. Estes rolos são por vezes revestidos por um óleo, denominado de "agente de libertação", que forma ligações covalentes com a superfície do rolo a fim de manter a adesão do *toner* ao mesmo.

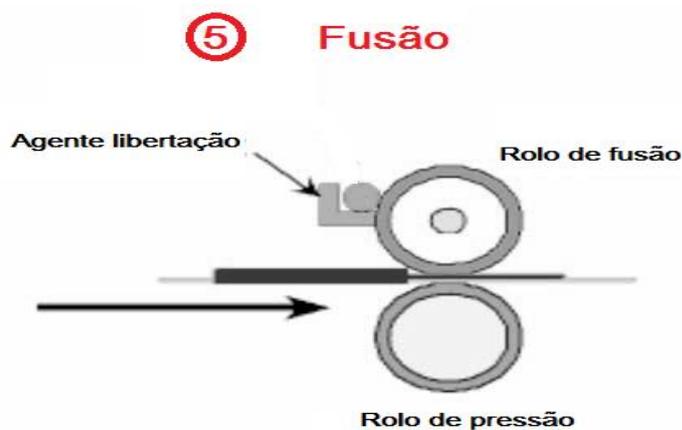
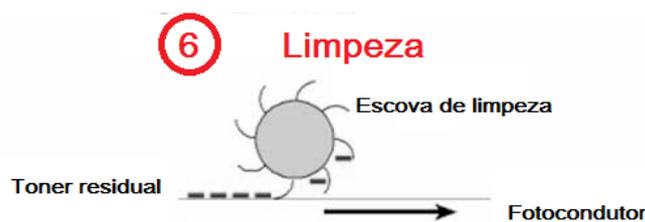


Figura 7 - Diagrama esquemático do processo xerográfico. Adaptado de [8].

A etapa final do processo de formação da imagem é a da limpeza do excesso de *toner*. Esta operação é feita por uma escova de limpeza, que remove suavemente o excesso do *toner* da superfície do tambor fotocondutor, sem o danificar. O tambor fica assim apto para realizar a impressão de uma nova imagem. O *toner* residual é retirado do fotocondutor e recolhido num frasco de resíduos, para ser posteriormente reciclado.



**Figura 8** - Diagrama esquemático do processo xerográfico.  
Adaptado de [8].

## 1.2 Toners Remanufaturados

A reciclagem dos *toners* de impressão é, naturalmente, vantajosa do ponto de vista ambiental, pois permite recuperar produtos que não são biodegradáveis (um cartucho de *toner* leva mais de 500 anos a degradar-se), para além de contribuir para uma redução nos consumos de matérias-primas que são escassas, pois cada cartucho necessita de 5 litros de petróleo para ser fabricado. [10]

Como já foi referido anteriormente, o uso de *toners* de impressão está em acelerado crescimento. Prova disto é que, em 2002, cerca de 2 milhões de cartuchos foram lançados mensalmente para o lixo em Portugal, comparativamente aos 300 mil em 1994. [10] No entanto, a quantidade de cartuchos reciclados em Portugal é de apenas 1 %, percentagem muito insignificante quando comparada com a de outros países, como por exemplo os Estados Unidos da América (superior a 50 %), Espanha e França (entre 7 a 10 %) ou Alemanha (22 %). [10]

O recurso à reciclagem de *toners* tem assim efeitos positivos óbvios do ponto de vista ambiental. No entanto, também é evidente que o sucesso desta atividade depende da capacidade de se assegurar que o produto reciclado apresenta um nível de qualidade semelhante ao do produto original. Para isso, as empresas de remanufatura utilizam componentes da mais alta qualidade, na regeneração de cada cartucho. Quando se dá a

regeneração de um consumível de impressoras ou fotocopiadoras, para além da substituição do *toner*, é verificado também o estado de conservação dos outros componentes do cartucho, procedendo-se à sua substituição sempre que o seu estado de “fadiga” possa vir a pôr em causa a sua performance.

A ETIRA, European Toner and Inkjet Remanufacturers Association, está baseada na Holanda e informa no seu sítio na Internet que reúne associados de 25 países europeus. Portugal não está representado. [11]

São dessa fonte as estimativas de cerca de 10 000 milhões de unidades de remanufatura em todo o mundo, empregando 65 000 trabalhadores. 2 000 a 3 000 unidades de produção partilham o mercado europeu. Uma percentagem destas empresas são negócios B2B que se especializaram na localização, negociação, recolha e entrega de *toners* usados às unidades de processamento.

O mercado global de remanufaturados em 2013 chegaria aos 466 milhões de unidades, num valor de mercado de 55 000 milhões USD.

No mesmo período, o mercado EMEA, Europe/Middle East/Africa – tradicionalmente, uma região única para os produtores globais – 50/60 milhões de unidades, num mercado de 150 milhões anuais, são remanufaturados de carcaças OEM (e de alguns produtores originais não-OEM), equivalentes a 3 000 milhões de USD num mercado de 15 000 milhões USD.

Estimativas apontam para cerca de 3 milhões de remanufaturados baseados em carcaças não provenientes de remanufatura de *toners* OEM, isto é, totalmente novos.

Devido à conjuntura económica, o mercado ficou mais sensível ao preço e recetivo aos remanufaturados. Mas, ao mesmo tempo, iniciou-se a produção asiática de *toners* de baixa qualidade, com infração de patentes dos OEM. Com preços muito baixos, foram bem recebidos por clientes que desconhecem as implicações ao nível jurídico, de qualidade de impressão e de risco ambiental, dado que os circuitos de recolha não aceitam estes *toners* ilegais.

Na Europa, a taxa de penetração de *toners* remanufaturados no mercado é avaliada em subida, para atingir um valor potencial de 40 %, com a melhor qualidade de processamento e o abandono da reserva social contra o remanufaturado. No entanto existe *lobbying* das marcas OEM no sentido de proteger o mercado e evitar a expansão do negócio de remanufaturados na Europa – pelo menos como fornecedores do mercado comunitário.

### 1.3 Aceitação e Controlo Normativo em *Toners* Remanufaturados

A extensão da aceitação de um mercado inovador pode ser espelhada pela existência de Normas específicas desse mercado. Uma norma é um documento que fornece requisitos, especificações, diretrizes ou características que podem ser utilizados de forma consistente para assegurar que materiais, produtos, processos e serviços são adequados para os fins. As normas internacionais garantem que os produtos e serviços são seguros, confiáveis e de boa qualidade. Para as empresas, elas são ferramentas estratégicas que reduzem os custos, minimizando desperdícios e erros, e aumentando a produtividade; ajudam as empresas a aceder a novos mercados, o nível de igualdade para os países em desenvolvimento e facilitam o comércio mundial livre e justo.

A produção de remanufaturados está enquadrada nas Normas DIN 33870 e DIN 33871-1 (*Information technology; Office machines – Requirements and tests for the preparation of refilled toner modules for electrophotographical printers, copiers and facsimile machines*).

Um número significativo de associados da ETIRA operam sob estas normativas DIN nos seus processos de produção.

Também o rendimento de impressão está já há muito tempo apoiado por normalização, existindo atualmente duas normas ISO: a norma ISO 19752:2004 e a norma ISO 19798:2007.

A norma ISO 19752:2004 tem por objetivo proporcionar um processo para determinar o rendimento de páginas para cartuchos de *toner* para impressoras monocromáticas, utilizando uma página de teste de consumidores num escritório. A norma ISO 19798:2007 tem como objetivo proporcionar um processo para determinar o rendimento de páginas do cartucho para um modelo de impressora eletrofotográfica a cores. Este conjunto de testes não é focado na impressão de fotografias, mas pretende ser uma amostragem de páginas de consumo em escritórios, como acontece com a outra norma. Estas normas estabelecem, assim, o método de teste que os fabricantes devem utilizar para determinar o rendimento do cartucho, bem como o método para a determinação de valores de rendimento declarados dos resultados do teste e o método apropriado de descrever o rendimento de cartuchos na documentação fornecida ao consumidor pelo fabricante.

A indústria de remanufaturados de qualidade procura, pela certificação, equalizar a sua oferta com os fabricantes OEM que iniciaram a prática há mais tempo.

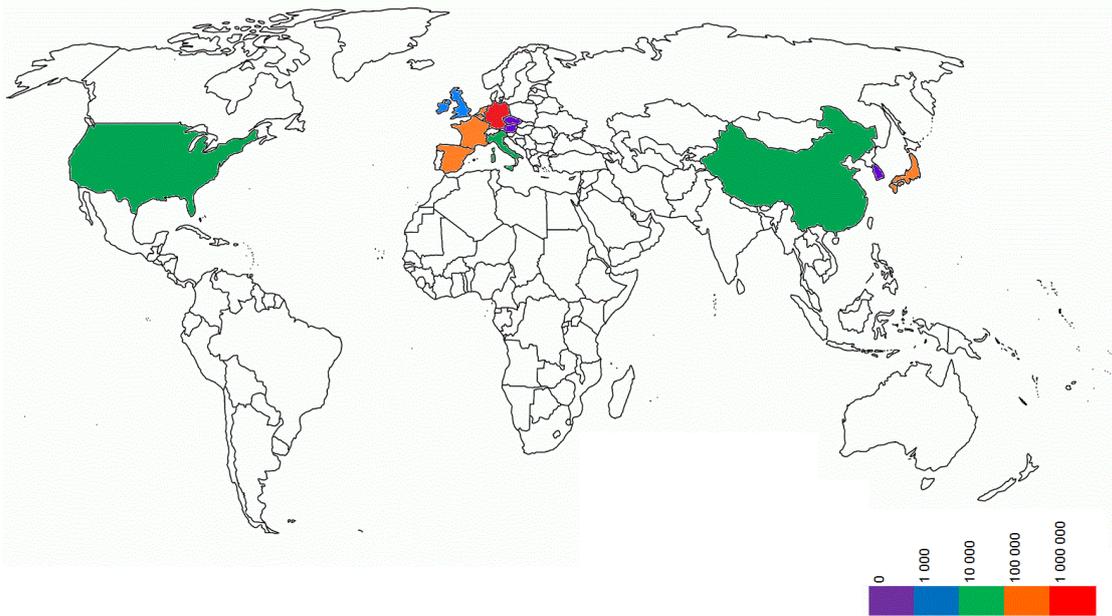


da responsabilidade do proprietário. De facto, isto não acontece só em centros de fotocópias, mas também em vários serviços do Estado, por exemplo, centros de saúde, conservatórias ou escolas. Ou seja, os consumidores que utilizam *toners* reciclados, utilizam-nos sobretudo em ambiente doméstico.

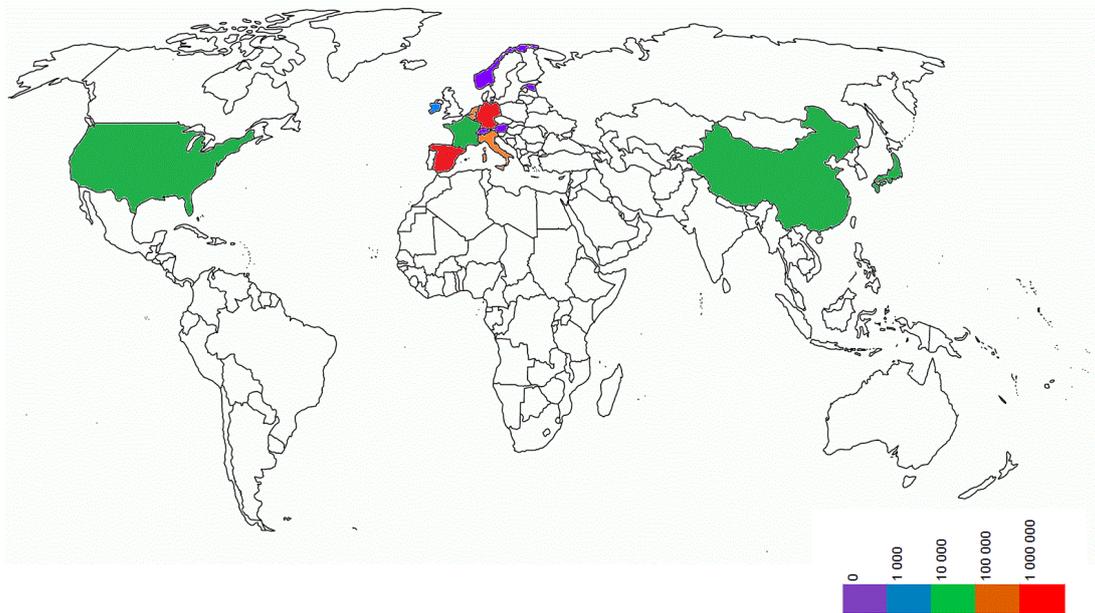
Numa tentativa de se saber qual o número e origem de *toners* remanufaturados que dão entrada anualmente em Portugal, foram contactadas as autoridades alfandegárias para obtenção das informações relevantes.

Recebemos, da Direção de Serviços de Tributação Aduaneira (DSTA), as tabelas com os valores em Euros, relativamente aos anos de 2012, 2013 e 2014, das importações de *toners* classificadas em três categorias. De acordo com a informação recebida, *“As tintas de impressão pretas classificam-se no código NC 3215 11 00. Os reveladores constituídos por um toner (mistura de negro de carbono e de resinas termoplásticas) associado a um veículo (grãos de areia envolvidos em etilcelulose) e utilizados em fotocopiadoras têm classificação pautal no código NC 3707 90 20. Caso o tinteiro se apresente integrado numa parte de impressora ou de fotocopiadora poderá ser classificado com o código NC 8443 99 90.”*

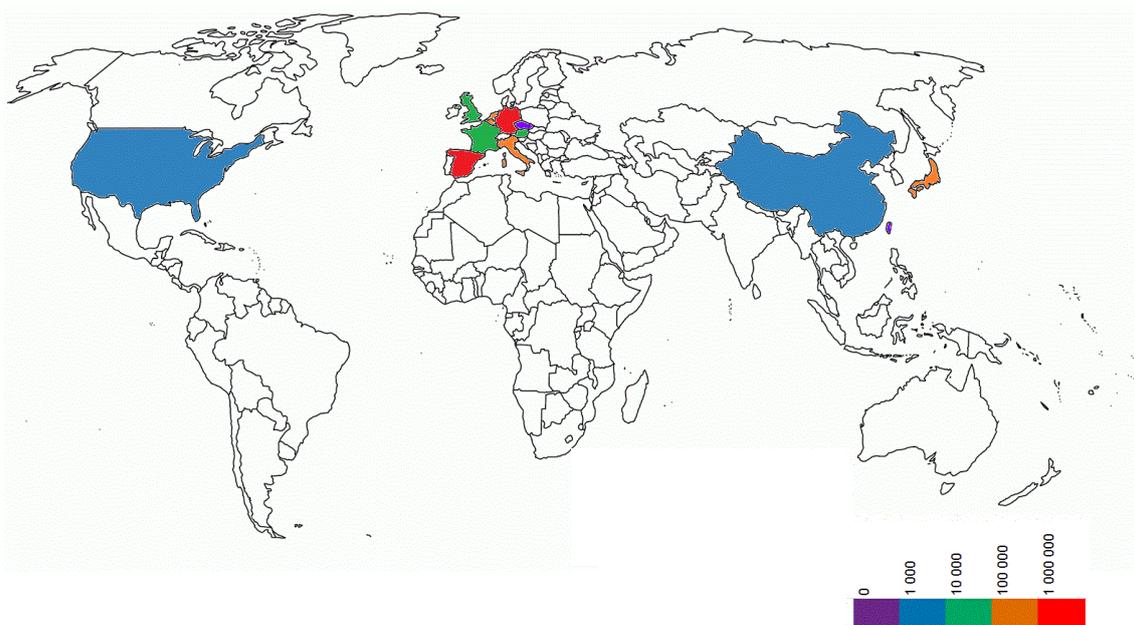
Dado que o tema do projeto é sobre *toners* remanufaturados, apenas foram analisados os dados relativos aos reveladores constituídos por *toner*, bem como os valores de importações onde o tinteiro está integrado numa parte da impressora, fotocopiadora ou fax (apesar de se falar em tinteiros, as fotocopiadoras, faxes e multifunções utilizam *toners* e não tinteiros, daí este código também ser útil para a análise realizada neste estudo). Neste último caso, dado que vêm já incorporados dentro das impressoras, é provável que se tratem de *toners* originais. Nos mapas-mundo das Figuras 10-15, encontram-se os valores das importações, em euros, provenientes de diferentes países. Os valores são apresentados por intervalos e não em valor absoluto. Os valores exatos encontram-se em anexo (Tabelas A1 e A2). Estes valores encontram-se disponíveis *online*, na base de dados do Eurostar.



**Figura 10** - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por *toners*, relativos ao ano de 2012.



**Figura 11** - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por *toners*, relativos ao ano de 2013.

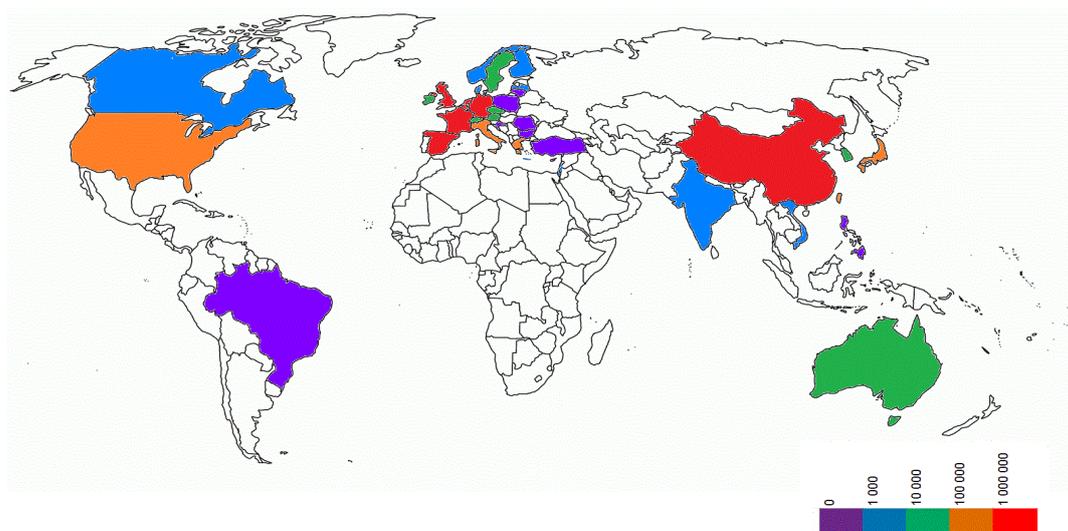


**Figura 12** - Valores em euros (€) das importações de reveladores constituídos por *toners*, relativos ao ano de 2014.

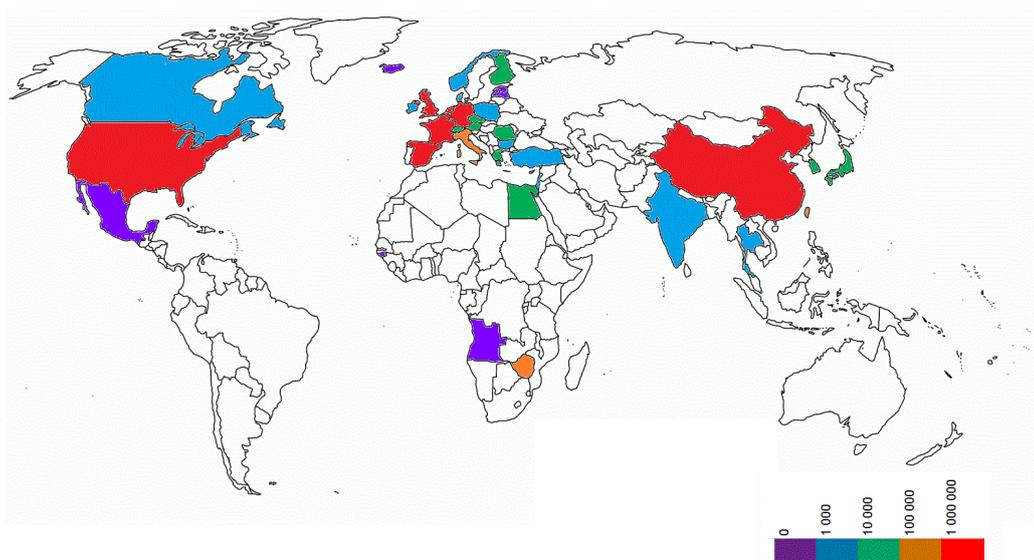
Relativamente aos dados apresentados nas Figuras 10, 11 e 12, analisando-os primeiramente com base em cada continente, verifica-se um elevado decréscimo no valor das importações provenientes tanto dos vários países do continente Asiático (China, Japão e Hong Kong), como dos Estados Unidos da América - o único país do continente Americano a exportar este tipo de produtos para Portugal (apresenta um decréscimo nos últimos 3 anos de quase 80 %). Uma nota especial para o Japão que, entre 2012 e 2013, teve um decréscimo de aproximadamente 92 % nas exportações de *toners* para Portugal.

Quanto à Europa, é claramente de onde provém a grande maioria dos reveladores. Os países com maiores valores de exportação são a Espanha, Itália e a Alemanha, este último o país que apresenta os valores mais elevados, tendo chegado, em 2014, aos 3 088 398 €. A França, apresentou uma queda de aproximadamente 61 %, nas exportações de *toner* para Portugal, entre 2012 e 2013, conseguindo, porém, no ano seguinte, aumentar este valor para um pouco mais de metade do valor das exportações em 2012. Em contrapartida, o Reino Unido e, principalmente, a Áustria aumentaram bastante os valores das exportações destes produtos para Portugal entre 2012 e 2014.

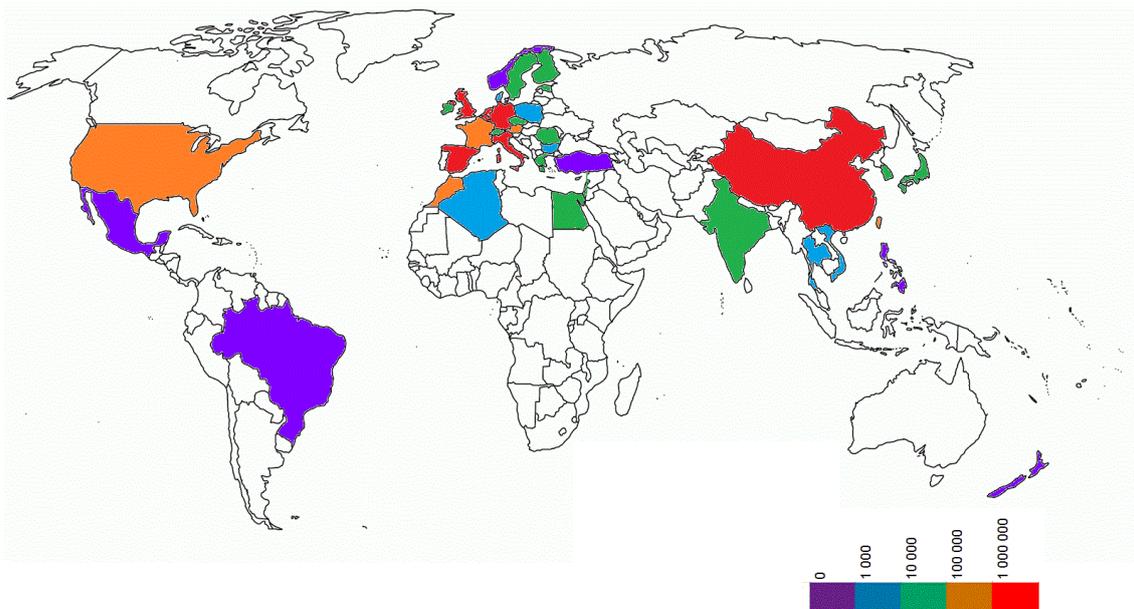
A Coreia do Sul, Taiwan, Noruega, Suíça, Republica Checa e Estónia apresentam valores bastante mais baixos quando comparados com os outros países de onde foram importados *toners* para impressão. Estes baixos valores devem-se ao facto de não existirem importações destes países em todos os três anos em estudo, o que leva a supor tratar-se de importações pontuais resultantes de, por exemplo, a compra de materiais através de *sites* internacionais que vendem o mais diversificado tipo de produtos, como a Amazon ou o eBay.



**Figura 13** - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2012.



**Figura 14** - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2013.



**Figura 15** - Valores em euros (€) das importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, relativos ao ano de 2014.

Considerando agora os valores de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora apresentados nas Figuras 13-15, podemos notar imediatamente duas diferenças relativamente aos dados apresentados nas Figuras 10-12: o facto deste tipo de produtos ter sido importado dos 5 continentes do Mundo (incluindo o continente Africano e a Oceania), e uma maior quantidade de países a exportarem este tipo de produtos para Portugal.

Fazendo uma análise das Figuras 13-15, verifica-se que na Oceania, apenas a Austrália e a Nova Zelândia exportaram para Portugal (nos anos de 2012 e 2014, respetivamente).

Na América, verifica-se a presença dos EUA, Canadá, México e Brasil entre os países que exportaram para Portugal este tipo de produtos, sendo que os EUA foram o único país a manter esta atividade ao longo dos 3 anos. De referir que de 2012 para 2013 se nota um aumento do valor das exportações para quase o dobro, verificando-se que, em 2014, ficam um pouco abaixo do milhão de euros. Os baixos valores apresentados pelo Brasil, em 2013 e 2014, e do México, em 2012 e 2014, podem associar-se, mais uma vez, a situações esporádicas de importação de produtos comprados pela internet através de *websites* próprios para o efeito.

Relativamente ao continente Africano, os três países em destaque são o Egito, que tem vindo a aumentar o número de exportações para Portugal desde o ano 2012, e o

Zimbabwe e Marrocos, com valores de exportações superiores a 150 mil euros respetivamente em 2013 e 2014.

No continente asiático, a China é distintamente o país denominador das exportações para Portugal (apesar da sua quebra de aproximadamente 730 mil euros entre 2012 e 2013, recuperando posteriormente para valores acima dos 2,3 milhões de euros). Contudo, Israel e Índia são os únicos países que desde 2012 têm vindo a apresentar um aumento continuado da exportação dos produtos em questão para Portugal. Há que referir também a enorme queda das importações a partir do Japão e de Taiwan (cerca de 86,6 e 76,6 %, respetivamente).

Já a Europa, continua a ser o continente de onde são efetuadas mais importações de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora. Os países com maior influência neste mercado são a Espanha, a França, a Bélgica, a Holanda, a Alemanha, a Itália e o Reino Unido, sendo maioritariamente países da Europa Central. Em alguns casos, atingem-se valores acima dos 27 milhões de euros por ano, como no caso da Espanha e da Holanda. Países como a Áustria e a Itália aumentaram as suas exportações dos produtos em questão para Portugal para mais do dobro (no caso da Itália chegou-se a atingir valores, em 2014, acima do milhão de euros). Notavelmente, a Espanha, é o maior exportador para Portugal a nível mundial destes produtos, tem vindo a sofrer uma evolução “exponencial”, atingindo um valor de quase 37,5 milhões de euros em 2014 (isto é, mais 8,7 milhões que em 2012). Também a Bélgica e a Roménia apresentam crescimento substancial, tendo aumentado os seus valores, entre 2012 e 2014, de 189 e 297 vezes mais, respetivamente. O contrário observa-se para a França, que em 2014 ficou abaixo de um milhão de euros, para a Holanda, que perdeu aproximadamente 5,7 milhões de euros, a Grécia, que teve uma quebra de mais de 50 %, e a Noruega, que sofreu um decréscimo muito acentuado de 98,5 %.

## **1.5 Características e Composição dos *Toners***

*Toners*, como referido anteriormente, são partículas de pó resinoso com diâmetro irregular, normalmente entre 5-25  $\mu\text{m}$  que, através de processos xerográficos, formam imagens em papel. [12]

Os *toners* são maioritariamente constituídos por misturas de resinas aglutinantes como polímeros ou co-polímeros, agentes de coloração, materiais magnéticos e alguns aditivos (em

alguns casos pode ser ainda utilizada sílica). [13] Podem também incluir na sua constituição agentes *cross-linking*, agentes de tratamento de superfície, controladores de carga, tensioativos, agentes de polimento e melhoradores de fluidez. [14]

As resinas poliméricas mais utilizadas na composição de *toners* incluem poliestirenos, estireno-acrílico, estireno-metacrílico, poliésteres, resinas epóxicas, acrílicos e uretanos, e têm como principal função a fixação permanente do *toner* ao papel. [13-14] Para além disso, também são responsáveis pelo transporte de pigmentos e sua futura fusão ao papel. Nos *toners* pretos, o pigmento mais utilizado é o negro de fumo, que dá a cor característica ao *toner*. Já nos *toners* com cores, são utilizados compostos de isoindolinona ou antraquinona (para *toners* amarelos), compostos de condensação azo (para *toners* magenta) e ftalocianinas de cobre (para *toners* ciano). [15] Materiais magnéticos, como a ferrite, hematite e magnetite, são usados para facilitar a transferência do *toner* para o cilindro fotocondutor. Os agentes de *cross-linking* têm a função de ligar uma cadeia de um polímero a outra, enquanto os agentes de tratamento de superfície (agentes de acoplamento de silano ou titânio) e os tensioativos (dodecil sulfato de sódio (SDS) ou tetradecil sulfato de sódio (TSS), entre outros) podem ligar-se a cargas inorgânicas ou fibras de resinas orgânicas de modo a formar ou promover uma ligação mais forte na interface. Os agentes controladores de carga (compostos organometálicos) bem como os agentes de polimento e melhoramento de fluidez (óxidos metálicos e óxidos inorgânicos), são responsáveis pelo controlo da polaridade, nível e proporção de carga, ou seja, têm a função de armazenar as cargas eletrostáticas das partículas dos *toners*. [14,16]

Em alguns livros é possível encontrar a composição química de *toners* (Tabela 1). No entanto, quando se trata de *toners* originais, normalmente cada empresa que fabrica o seu produto (por exemplo, a Xerox) tem a composição química destes patenteada e não facilita o acesso à sua composição. [17] No entanto, deve referir-se que, estudos anteriores mostraram que marcas diferentes utilizam *toners* com características semelhantes.

No que toca aos *toners* remanufaturados, existem empresas, como é o caso da *Static Control Components, Inc.*, que fabricam pó que depois é compatível com vários modelos de impressoras. Este facto reduz o potencial grande número de *toners* remanufaturados a um número significativamente mais pequeno, um tópico a ser abordado com mais detalhe no Capítulo 3. [18]

**Tabela 1** - Componentes maioritariamente utilizados no fabrico de *toners*. Adaptado de [3].

Componentes (%)	Ingrediente	Exemplo
45-60	Agentes de ligação, polímero	Copolímero de Estireno/Acrilato, resina polimetacrilato, poliéster, etc.
	Pigmentos	"Carbon black" (negro de fumo), azul prussiano, etc.
40-45	Aditivos	Sílica fundida
	Agentes transportadores	Ferrite esférica
	Pigmentos magnéticos	Magnetite, ferrite ou óxidos de ferro

## 1.6 Revisão da Literatura

No que concerne à análise de *toners*, têm sido propostos vários procedimentos baseados em diferentes técnicas, de entre as quais se destacam as espectroscópicas e cromatográficas.

Alguns destes métodos são destrutivos e outros não destrutivos. Os métodos não destrutivos são os preferencialmente usados na análise de documentos, limitando-se, assim, a destruição de elementos com valor probatório em tribunal. No entanto, quando estes não são capazes de responder ao problema, é necessário recorrer a métodos destrutivos, cujos exames só podem ser efetuados depois de um pedido de autorização judicial.

Na literatura consultada, a espectroscopia de infravermelho é o método mais comumente utilizado.

Em 1980, J. Kelly e P. Haville [19] usaram com sucesso a espectroscopia de Infravermelho (IV) na diferenciação das resinas orgânicas utilizadas na preparação de camadas de revestimento de óxido de zinco em papéis.

Kemp, Gillian S. e Totty, R.N. [1], estudaram as diferenças entre *toners*, novamente por IV, agrupando-os com base nas suas bandas características comuns. Concluíram que existiam algumas diferenças nos espectros do *toner* impresso e do *toner* em pó do mesmo modelo. Ainda no mesmo ano, R. Williams [20], continuando estudos anteriores, fez uma caracterização mais completa deste tipo de amostras, concluindo que a técnica FTIR era bastante útil neste tipo de estudo.

W. D. Mazzella, C. J. Lennard e P. A. Margot [21] aplicaram a técnica de espectroscopia por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) a 149 *toners*. Concluíram que esta técnica não era afetada por variações entre os lotes dos *toners* e idade da fotocópia. Deste modo, foi possível construir uma base de dados com incidência nos principais consumíveis do mercado Suíço.

Em 2012, A. Almeida Assis *et al.* [2] utilizaram a técnica FTIR, com recurso a uma célula de diamante, para a análise de *toners* pretos comercializados em Portugal. Foram analisadas 138 amostras de 18 fabricantes. Esta metodologia foi considerada não-destrutiva, uma vez que permitiu a análise forense dos documentos, preservando a sua integridade. Foi também estudada a influência do papel neste tipo de análises que, por fim, revelou não ser um interferente. Agruparam-se as amostras em 20 grupos distintos, com base nas suas principais características químicas e espectroscópicas. Dado que não existia nenhuma base de dados deste tipo de amostras em Portugal, foi criada uma base de dados, sendo posteriormente validada usando 45 amostras cegas, apresentando uma percentagem de 100% de identificações no grupo correto.

Como em alguns casos a Espectroscopia de Infravermelho não conseguia, por si só responder a todos os problemas, alguns autores fizeram estudos utilizando outras técnicas (sempre conjuntamente com técnicas de infravermelho), nomeadamente, Microscopia Eletrónica de Varrimento com Energia Dispersiva de Raio-X (SEM/EDX), Pirólise de Cromatografia Gasosa (Py-GC) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (XRF).

Mooney, J. Zimmerman e M.J. Kimmett [22] fizeram uma experiência sobre 35 *toners* de máquinas fotocopadoras de 5 marcas usando IV e Py-GC. Os *toners* foram agrupados em 18 grupos distintos, e, dentro dos próprios grupos, distinguidos uns dos outros.

C.L. Gilmour [23] estudou a possibilidade de se diferenciarem documentos impressos a laser ou fotocopiados através das técnicas FTIR e SEM-EDX. Utilizou uma célula de diamante em conjunto com a Espectroscopia de IV. Estas técnicas são ambas não destrutivas (o que é uma grande vantagem para este tipo de exames), e complementares. A primeira fornece uma análise qualitativa, enquanto que a segunda fornece uma análise quantitativa da composição elementar de cada amostra.

James Brandi *et al.* [24] examinaram 75 amostras de diferentes *toners* de 10 empresas. A técnica de DRIFTS comprovou o seu carácter altamente discriminativo, sensível e reprodutível, assim como de rápido e fácil uso, permitindo a divisão dos *toners* estudados em 15 grupos diferentes. A técnica SEM-EDX foi utilizada para a deteção de materiais

magnéticos nas amostras. Foi analisado um total de 50 *toners* e distribuído em 22 grupos distintos. A combinação destas duas técnicas, DRIFTS e SEM-EDX, provou ser excelente, uma vez que permitiu um elevado grau de diferenciação das amostras. Já a técnica Py-GC não proporcionou poder discriminativo superior à de Espetroscopia de Infravermelho, apresentando fraca reprodutibilidade e alguma morosidade.

Jan A. de Koeijer *et al.* [25] realizaram um estudo de identificação de *toners* pretos usando FTIR e pirólise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC/MS), concluindo que, dos métodos FTIR analisados (Espetroscopia de Infravermelho com reflectância atenuada (FTIR-ATR), DRIFTS, e espectroscopia de infravermelho de reflexão-absorção (R-A IR)), o método FTIR-ATR provou ser o mais confiável. Este método revelou ser favorável para rastreio e agrupamento de *toners*. Contudo, não mostrou ser adequado para concluir sobre a origem comum das amostras de *toner*. Também não apresentou um poder de discriminação suficiente. O método Py-GC/MS mostrou ser mais discriminativo do que o FTIR, contudo, bastante mais complexo e moroso.

Beata M. Trzcinska [13] estudou 162 amostras de 82 diferentes tipos de cartuchos produzidos por 21 fabricantes que se encontravam disponíveis no mercado polaco, usando FTIR e Espetroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (XRF). Concluiu que a grande maioria das amostras (106 amostras) inclui ferro na sua composição, e os principais co-polímeros presentes na sua composição seriam o estireno e ésteres acrílicos. Note-se que nem todas as amostras estudadas eram *toners* originais, sendo este estudo o primeiro a debruçar-se sobre *toners* remanufaturados.

Para além das técnicas referidas anteriormente, também existem estudos deste tipo de amostras através de instrumentos que medem propriedades magnéticas, ou usam técnicas de Cromatografia em Camada Fina (TLC), Ablação por Laser com Plasma Acoplado Indutivamente com Tempo de Voo acoplado a Espetrometria de Massa (LA-ICP-TOF-MS), Ablação por Laser com Espetroscopia Induzida (LIBS) e Transmissão Eletrónica Microscópica (TEM).

J.R. Welch [26], através da medição das propriedades magnéticas das amostras estudadas, concluiu ser possível distinguir materiais de impressão ou fotocópia e ainda dados registados em cartões de crédito, tendo em conta a presença ou ausência de materiais magnéticos na sua composição.

G. Tandon *et al.* [27] concluíram, através da técnica de Cromatografia em Camada Fina (TLC), que, de 16 amostras dissolvidas em 1,2-diclorometano, apenas 11 variavam de cor, de violeta a azul intenso. Verificaram também que *toners* de diferentes modelos

apresentavam manchas de cores diferentes e diferentes RF (índice de retenção) o que indicou que esses *toners* apresentavam diferentes composições.

Um trabalho de Szyrkowska *et al.* [28] aplicou a técnica de LA-ICP-TOF-MS para a discriminação forense de fotocópias e *toners* de impressoras. Foram estudadas 201 amostras de *toner* preto e 23 amostras de cores, de fornecedores diferentes, sendo que também foram analisadas amostras em pó e impressas em documentos. Com o auxílio de uma análise quimiométrica, foi possível identificar elementos característicos dos *toners* de diferentes fabricantes.

Tatiana Trejos *et al.*[29] realizaram estudos com base nas técnicas de LA-ICP-TOF-MS, LIBS e SEM-EDX para associar documentos que tinham origem na mesma fonte de impressão. Um total de 27 *toners* pretos provenientes de diferentes marcas e/ou lotes foram examinados, para avaliar a capacidade de discriminação de cada método. O SEM-EDX apresentou uma capacidade de diferenciação relativamente pobre para este conjunto (aproximadamente 70,7 %). Já nos casos dos métodos com laser, a diferenciação entre as amostras obteve um resultado bastante superior, sendo que com LIBS se obteve 89 % e em LA-ICP-MS 100 % de diferenciação.

N. Iwata, *et al.* [30] usaram a técnica TEM para a observação da dispersão de componentes dos *toners*. Contudo, não conseguiram identificar, simultaneamente, todos esses componentes. Verificaram, então, que a Transmissão Microscópica de Raios-X (STXM), não só fornece uma observação simultânea da distribuição de ceras, resinas e negro de fumo dos *toners*, como também fornece detalhes e informação química sobre estes compostos, através de mapas de componentes químicos.

Tanto quanto foi possível apurar, não existem bases de dados para discriminação e identificação de *toners* remanufaturados.



*Capítulo 2*

**P**arte **E**xperimental



## 2. Materiais e Métodos Utilizados

### 2.1 Materiais

Na realização deste trabalho foram recolhidas e analisadas sessenta e três amostras de *toners* pretos remanufaturados, de oito marcas diferentes. Estas amostras foram obtidas, quer através de documentos impressos pelas respetivas máquinas, quer pela recolha direta de *toner*, através da sua raspagem da superfície do tambor fotocondutor. Neste segundo caso, a recolha foi efetuada em cartuchos que se dizem vazios (ainda possuem *toner* dentro, mas não o suficiente para produzir uma imagem).

A Tabela 2 apresenta informações que caracterizam cada amostra.

**Tabela 2** - *Toners* analisados ( $\varphi$  – Informação não disponível;  $\theta$  – amostra analisada mas não introduzida na base de dados).

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
Desconhecido	Dr1	B00180-091029-B	B00180-091029-B	Dunt 02005RS42-Z-B	$\varphi$	26-10-2014	Departamento de Química da UC
	Dr2	B00263-100301-B	B00263-100301-B	Dunt 02005RS42-Z-B	$\varphi$	26-10-2014	Departamento de Química da UC
Brother	Br1	Brother TN360	TN360	DCP: 7030, 7040, HL: 2140, 2170W, MCF: 7340, 7345N, 7440N, 7840W	Multifunções	18-12-2014	Dolce Vita Coimbra
	Br2	Brother TN360/2150	TN360/2150	DCP: 7030, 7040, 7045N, HL: 2140, 2150N, 2170W, MCF: 7320, 7340, 7440N, 7450, 7480N, 7840W	Multifunções	22-10-2014	Dolce Vita Coimbra

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
Brother	Br3	Brother TN2000	TN2000	DCP: 7010, 7025; FAX: 2820, 2920; HL: 2030, 2040, 2070N; MFC: 7225N, 7420, 7820N	Impressora, Multifunções, Fax	06-11-2014	Dolce Vita Coimbra
	Br4	Brother TN2220	TN2220	HL: 2240, 2240D, 2250DN, 2270DW	Impressora	26-10-2014	Departamento de Química da UC
	θ	Brother TN2220 _amostra2				06-11-2014	Dolce Vita Coimbra
	Br5	Brother TN3170 /2000	TN3170/2000	HL: 5240, 5250DN, 5270DN, 5270DN2LT, 5280DW, 5200, 5250DNHY, 5240L, 5270DNLT, 5200 Series, 5250DNLT, 5280DWLT, 5240DNLT, 5240DN; MCF: 8460 N, N8860, 8860DN, DW8870, 8460DN, 8670DN; DCP: 8060, 8065DN	Impressora, Multifunções	13-10-2014	Dolce Vita Coimbra
Canon	Cr1	Canon FX10	FX10	L100, L120; Fax MF 4120, 4140, 4150	Fax	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Cr2	Canon 719	719	LBP: 6300, 6650, 6670, 6680; MF: 5840, 5880, 5940, 5980	Impressora, Multifunções	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
Epson	Er1	Epson FX850	φ	Epson FX850	Impressora	28-10-2015	Biotinteiro (Coimbra)
HP	Hr1	HP Q2612A	12A	LaserJet: 3052, 3050, 1010, 1012, 1015, 1018, 1020, 1022n, M1005, 3015; MFP: M1319f	Impressora, Multifunções	03-11-2014	Departamento de Química da UC
	θ	HP 12A				08-10-2014	Dolce Vita Coimbra
	θ	HP 12A_amostra2				22-10-2014	Dolce Vita Coimbra
	θ	HP 12A_amostra3				18-12-2014	Dolce Vita Coimbra

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
HP	Hr2	HP 435A	HP CB435A, 435A, CB436A 436A, CB285A 285A	P1005, P1006, P1505, M1120, M1522, P1505N, M1522N, M1522NF, P1102, M1210, M1130, M1132, M1217, P1102W, M1217FW, M1217	Impressora, Multifunções	20-10-2014	Dolce Vita Coimbra
	Ø	HP 435A_am ostra2				21-10-2014	Dolce Vita Coimbra
	Ø	HP 435A_am ostra3				22-10-2014	Dolce Vita Coimbra
	Ø	HP 435A_am ostra4				06-11-2014	Dolce Vita Coimbra
	Hr3	HP 540A	540A	LaserJet CM1312, CP1515n, CP1215, CP1518ni	Impressora, Multifunções	18-12-2014	Dolce Vita Coimbra
	Hr4	HP 7553A	HP Q7553A, Q7553AB, 53A	P-2014, P- 2014N, P-2015, P-2015N, P2015DN, P- 2015DN, M- 2727, M2727MFP M- 2727MFP	Impressora	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr5	HP C505A	HP05A	LaserJet: p2030, p2035, p2035n, p2050, p2055, p2055d, p2055dn, p2055x; LaserJet professional p2055d	Impressora	18-11-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr6	HP CB435A	35A	P1005, P1006, P1505, P1102, M1120, M1130, M1522, M1210, M1132, M1217, P1505N, P1102W, M1522N, M1522NF, M1217FW	Impressora, Multifunções	12-12-2014	Dental Clinic - Cantanhede
	Hr7	HP_Laser Jet CM2320	CC-530A CC530 CC- 530 30A	Laserjet:CP- 2025 CP- 2025DN, CM- 2320, 2320NF, 2320MFP, 2320N	Multifunções	14-10-2014	LPC - Física

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
HP	Hr8	HP_Laser Jet 1010	HP12A	LaserJet: 3052, 3050, 1010, 1012, 1015, 1018, 1020, 1022n, M1005, 3015, MFPM1319f	Impressora	15-10-2014	Casa particular - Pinhal Novo
	Hr9	HP_Laser Jet 1022n	HP12A	LaserJet: 3052, 3050, 1010, 1012, 1015, 1018, 1020, 1022n, M1005, 3015, MFPM1319f	Impressora	15-05-2009	Lab. Química Superfícies- Universidade de Évora
	Hr10	HP_Laser Jet 1200	C7115A	HP:1000, 1200, 1200N, 1200SE, 1200SE, 3300, 3320, 3330, 3380, 3310, 3320N	Impressora	24-10-2014	LPC - Documentos
	Hr11	HP_Laser Jet 1320	HP Q-5949A, Q5949, Q-5949, 49a	HP: 1160, 1320, 3390, 3392	Impressora	10-11-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr12	HP_Laser Jet 4100	HP C-4127X, C-8061X, C8061, C-8061, 61X, 61A	HP: 4100, 4100N, 4100TN	Impressora	18-11-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	θ	HP_Laser Jet 4100_amostra2				10-11-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	θ	HP_Laser Jet 4100_amostra3				18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	θ	HP_Laser Jet 4100_amostra4				18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr13	HP_Laser Jet P2014	HP 53A, Q7553A, Q7553X	HP: 2014,2015, p2014, p2015, m2727, 2014n, 2015n, 2015dn, p2014dnn, m2727mfp	Impressora	28-11-2014	Biotinteiro (Coimbra)

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
HP	Hr14	HP_LaserJet P2015	HP 53A, Q7553A, Q7553X	HP: 2014,2015, p2014, p2015, m2727, 2014n, 2015n, 2015dn, p2014dnn, m2727mfp	Impressora	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr15	HP_LaserJet P2050	HP 05A	HP: P2035, P2035n, P2050	Impressora	28-10-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr16	HP Q5949A	HP Q-5949A, Q5949, Q-5949, 49a	HP: 1160, 1320, 3390, 3392	Impressora, Fotocopiadora, Scanner, Fax	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Hr17	HP Q5949X	49X	HP: 1320, 3390, 3392	Impressora, Fotocopiadora, Scanner, Fax	26-10-2014	Departamento de Química da UC
	Hr18	HP 1100	92A	LaserJet: 1100, 1100A, 3200, 3200M	Impressora Multifunções	31-01-2015	2ª Conservatória Registo Predial Fig. Foz
Kyocera	Kyr1	Kyocera FS-1920	TK-55	FS-1920	Impressora	11-11-2014	Escola PJ – Loures
OKI	Or1	OKI 5600	φ	C5600, C5700	Impressora	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	Or2	OKI 5650	φ	C5650, C5750	Impressora	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)
	θ	OKI B6200/6250/6300	T- B6200/6300T	B6200/6250/6300	Impressora	15-10-2014	LPC – Biologia
	Or3	OKI B6200/6250/6300_amostra2				16-10-2014	LPC - Moeda/Papel
Or4	OKI C510	φ	C310, C330, C331, C510, C511, C530, C531, MC351, MC 352, MC 362, MC 561, MC 562	Impressora	18-12-2014	Biotinteiro (Coimbra)	

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
OKI	Or5	OKI C5100	OKIC315L BK 201305LW35 5 100	C5100, C5150, C5200, C5300, C5400	Impressora	15-10- 2014	LPC - Escrita Manual
	Or6	OKI C5100_a mostra2	φ			15-10- 2014	LPC – Biologia
	Or7	OKI C5200	φ	C5100, C5150, C5200, C5300, C5400	Impressora	06-10- 2014	LPC - Documentos
	Or8	OKI B411	φ	B411, B432	Impressora	12-10- 2014	Fotocopiador a Olivais (Coimbra)
Samsung	SSr1	Samsung CLX 3170	φ	CLP: 310,315; CLX: 3170, 3175	Multifunções	10-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr2	Samsung ML 191x252 x	MLT-105S	ML: 191X, 2525, 254X, 2580; SCX: 460X, 4610, 462; SF: 650, CF650	Impressora	20-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr3	Samsung ML 1640	MLT - D1082S	ML: 1640, 1641, 2240, 2241	Impressora	20-10- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr4	Samsung ML 2160	MLT D101S	ML: 2160, 2160W	Impressora	10-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr5	Samsung ML 2855	MLT-D209L	SCX: 4824,4828; ML: 2855	Impressora	28-10- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr6	Samsung MLT 104	MLTD104S	ML: 1660, 1665, 1670; SCX: 3200	Impressora, Multifunções	18-12- 2014	Dolce Vita Coimbra
	SSr7	Samsung MLT 105L	MLT 105L	ML: 1910, 1915, 2525, 2540, 2545, 2580; SCX: 4600, 4623; SF: 650, 650P	Impressora, Multifunções	17-11- 2014	Dolce Vita Coimbra
	SSr8	Samsung MLT 105L_a mostra2				18-12- 2014	Dolce Vita Coimbra

MARCA	AMOSTRA		CARTUCHO	MODELOS	TIPO EQUIPAMENTO	DATA	LOCAL RECOLHA
Samsung	SSr9	Samsung MLT 111S	MLT 111S	M2022, M2022W, M2020, M2021, M2020W, M2021W, M2070, M2071, M2070W, M2071W, M2070F, M2071 FH, M2070FW, M2071FH	Impressora, Multifunções	18-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr1 0	Samsung MLT 111S_a mostra2	MLT 111S	M2022, M 2022W, M2020, M2021, M2020W, M2021W, M2070, M2071, M2070W, M2071W, M2070F, M2071 FH, M2070FW, M2071FH	Impressora, Multifunções	22-10- 2014	Dolce Vita Coimbra
	SSr1 1	Samsung MLT 101S	MLT D101S	ML: 2160, 2160W	Impressora	18-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr1 2	Samsung SCX 4623F	MLT105L	ML: 1910, 1915, 2525, 2540, 2545, 2580; SCX: 4600, 4623; SF: 650, 650P	Multifunções	18-11- 2014	Biotinteiro (Coimbra)
	SSr1 3	Samsung 108S	MLT 108	ML: 1640, 1641, 2240, 2241	Impressora	07-01- 2014	Escritorio Advogados Gaspar Mendes (Cantanhede)
Lexmark	Lr1	Lexmak E260D	φ	E260, E460dn, E460dw, E260dn, E260d, E360dn, E360d, E462dtn	Impressora	31-01- 2015	2ª Conservatória Registo Predial Fig. Foz
	Lr2	Lexmark T620	φ	φ	Impressora	31-01- 2015	2ª Conservatória Registo Predial Fig. Foz

## 2.2 Métodos Utilizados

### 2.2.1 Espetroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho é uma técnica espectroscópica bastante utilizada nos dias de hoje e tem vindo a tornar-se uma ferramenta indispensável em vários domínios da atualidade. [31,32] É uma técnica que se baseia no facto das moléculas absorverem radiação de frequências específicas que, entre outras coisas, permitem caracterizar os grupos funcionais presentes na sua estrutura. Permite estudar as vibrações dos átomos numa molécula, medindo a radiação incidente que é absorvida na região do infravermelho, representando-se graficamente a absorvância ou a transmitância em função da frequência.

Para que um modo vibracional de uma molécula seja ativo na região do infravermelho (para ocorrer absorção), tem de originar uma variação no momento dipolar. [33] À exceção das moléculas diatómicas homonucleares, como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha.

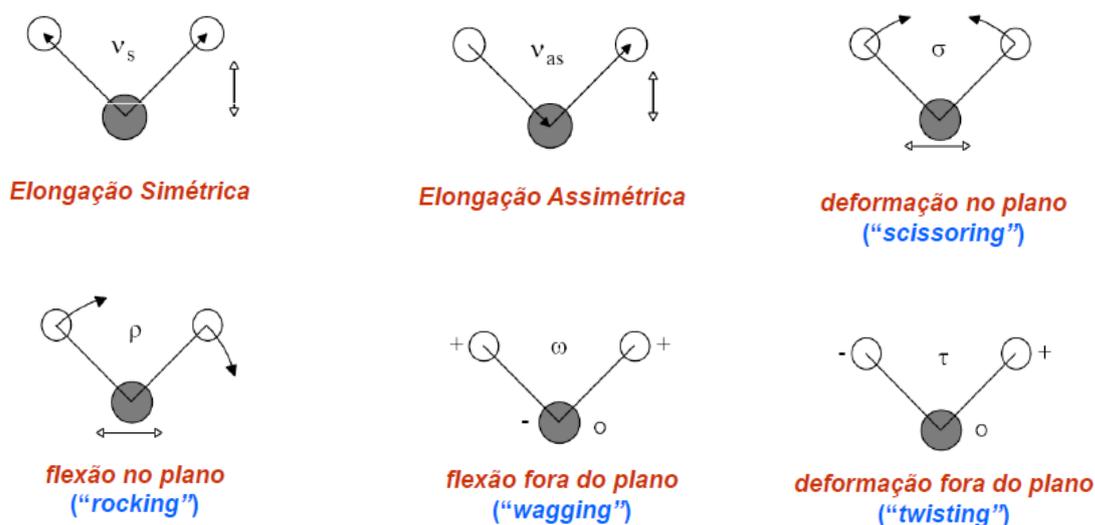
A espectroscopia de infravermelho é um método rápido, sensível, e de fácil de aplicação, que tem a grande vantagem de poder ser utilizado para o estudo de amostras sólidas, líquidas ou gasosas sem grandes dificuldades técnicas de amostragem. [31,34] Pode usar-se toda a região do infravermelho do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda entre 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  (números de onda entre 13000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ) sendo, no entanto, mais comum a utilização da região do infravermelho médio, 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 3). Quando se trata de uma avaliação prática, é costume subdividir o espectro de infravermelho em três regiões: 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$  a 900  $\text{cm}^{-1}$  e 900  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ . [34,35]

**Tabela 3** - Regiões do Infravermelho.

Região	Intervalo de número de onda ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$
Próximo (NIR)	13000 a 4000
Médio (MIR)	4000 a 200
Distante (FIR)	200 a 10

Devido às vibrações moleculares, os átomos variam continuamente a sua posição relativa. Uma molécula pode ser representada como um conjunto de molas que vibram a frequências características. Os movimentos vibracionais podem classificar-se em três grupos: movimentos de alongação, movimentos de deformação angular e movimentos torcionais

(associados a rotações internas em torno de ligações). Uma vibração de alongação envolve uma variação periódica do comprimento de ligação entre dois átomos; as vibrações de deformação angular são caracterizadas por deformações de ângulos de valência. A título de exemplo, um grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) inserido numa cadeia alifática possui dois modos de alongação (simétrica e anti-simétrica), quatro modos de deformação: deformação no plano (*scissoring*), flexão no plano (*rocking*), flexão para fora do plano (*wagging*), e deformação para fora do plano (*twisting*). [36] Para além destas vibrações definem-se dois modos de torção em torno das ligações C- $\text{CH}_2$ -C.



**Figura 16** - Modos vibracionais da molécula de um grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ).

Para uma molécula com  $N$  átomos, existem  $3N$  graus de liberdade de movimento. Quando se trata de uma molécula não linear, como é, por exemplo, o caso da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 3 graus de liberdade são devidos a movimentos rotacionais, outros 3 devidos a movimentos translacionais e os restantes ( $3N-6$ ) correspondem a vibrações fundamentais. No caso de a molécula ser linear, por exemplo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), 3 graus de liberdade são translacionais e 2 são rotacionais, pelo que o número de vibrações fundamentais é  $3N-5$ .

**Tabela 4** - Número de graus de liberdade para moléculas poliatômicas.

Tipo de graus de liberdade	Linear	Não Linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N - 5$	$3N - 6$
Total	$3N$	$3N$

As características de uma vibração atômica podem ser aproximadas pelo modelo mecânico do oscilador harmónico. Este pode ser representado por duas massas conectadas a uma mola elástica. Quando as mesmas variam a sua posição relativa por ação de uma força ao longo do eixo da mola, gera-se uma vibração. Se uma massa for deslocada de uma distância  $y$  da sua posição de equilíbrio pela aplicação da força, a força elástica de restauro será proporcional ao deslocamento (Lei de Hooke), ou seja,

$$F = -ky$$

Equação 1

onde  $k$  é a constante de força. O sinal negativo indica que a força se opõe ao sentido do deslocamento, e isto é tende a recolocar a massa novamente na sua posição inicial.

É possível estabelecer uma relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas, e a constante de força harmónica associada ao oscilador molecular:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Equação 2

onde  $\nu$  é a frequência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  a velocidade da luz ( $\text{cm/s}$ ),  $k$  a constante de força harmónica ( $\text{N/m}$ ) e  $\mu$  a massa reduzida ( $\text{kg}$ ). [36,37]

### 2.2.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

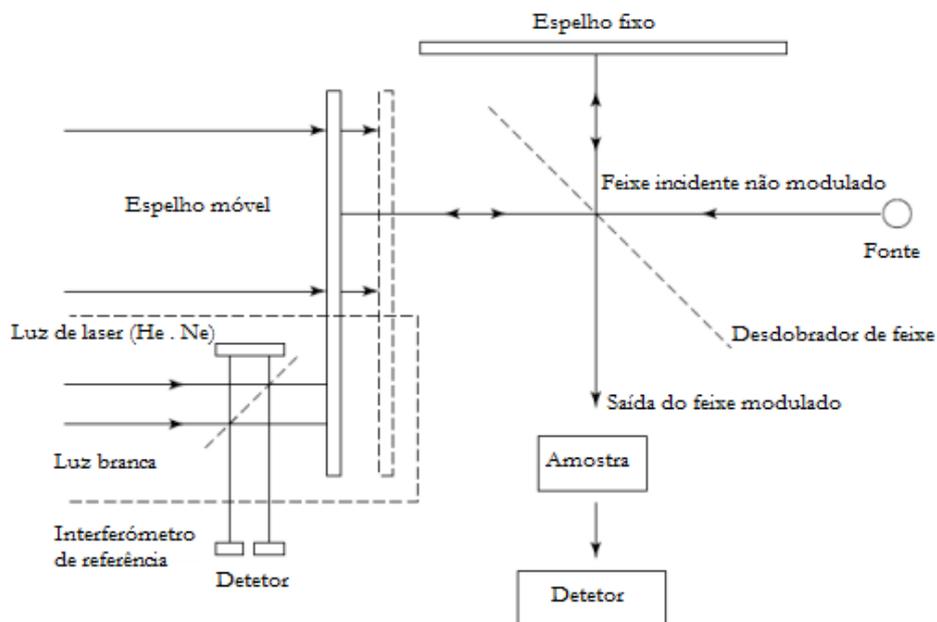
A técnica FTIR tem-se tornado uma ferramenta bastante importante no que toca à possibilidade de analisar e identificar amostras macro e microscópicas, e à comparação precisa de amostras de diferentes origens. É ainda de salientar o facto de não ser, em geral, uma técnica destrutiva. [32] A possibilidade de obter um espectro de infravermelho em poucos minutos, e a excelente capacidade analítica da técnica, fazem com que esta seja uma escolha comum em qualquer análise físico-química convencional.



Figura 17 - Esquema de um FTIR.

A base de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson. Neste tipo de aparelho, não se utiliza qualquer tipo de monocromador, sendo o espectro obtido por meio de uma operação matemática (transformação de Fourier) a partir do interferograma resultante da interferência de dois feixes de radiação, provenientes da mesma fonte, mas com diferentes percursos, e que ocorre no interferômetro. A transformada de Fourier permite a conversão de um sinal sinusoidal do domínio do tempo para o domínio da frequência. [37]

Os elementos fundamentais do interferômetro de Michelson são o desdoblador (ou divisor) de feixe e um conjunto de dois espelhos, um dos quais móvel. [37]

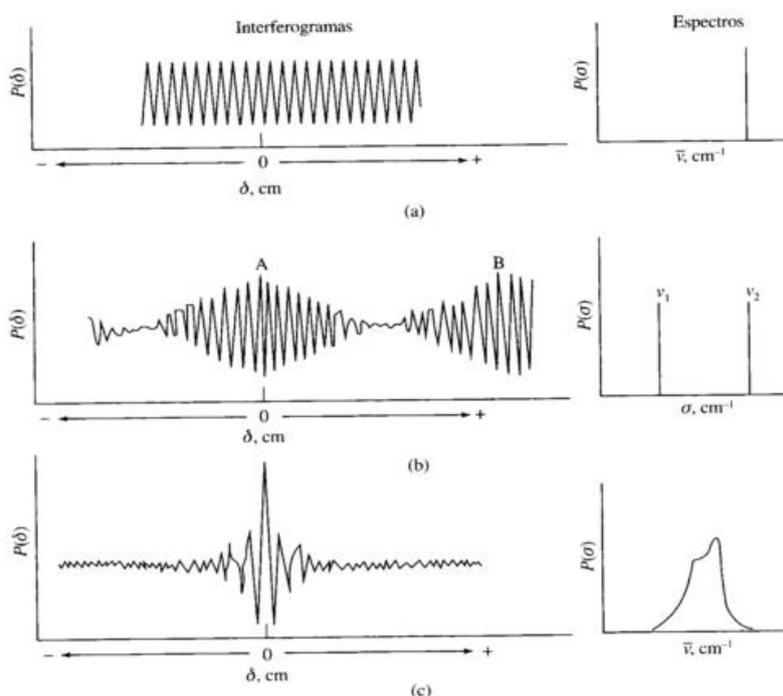


**Figura 18** - Esquema de um interferômetro de Michelson.

O desdoblador de feixe é essencialmente um dispositivo ótico feito de um material que não absorve radiação na região de frequências a analisar. Funciona como um espelho semi-transparente, dividindo a radiação proveniente da fonte de radiação infravermelha em dois feixes (refletido e transmitido). [39–42] Um dos feixes segue em direção ao espelho de posição fixa, no qual é refletido de volta para o divisor do feixe, onde parte deste feixe é refletido para trás, em direção à fonte, e outra parte vai para o detector. O outro feixe parte do divisor de feixes em direção ao espelho móvel. Este espelho também reflete o feixe, onde parte volta para a fonte e outra parte segue para o detector.

Se a posição do espelho móvel for tal que um feixe A percorra a mesma distância que um feixe B antes de chegar ao detector, então os dois feixes estão em fase, reforçando-se um ao outro, e, neste caso, a energia que chega ao detector será máxima. Contudo, se as distâncias forem diferentes, devido à posição do espelho móvel, então os feixes irão estar fora de fase, cancelando-se parcialmente um ao outro e fazendo com que a energia que neste caso chega ao detector seja menor. [39–42] É assim gerado um diagrama de interferências (interferograma).

Através da transformada de Fourier do interferograma é obtido o espectro.



**Figura 19** - Interferogramas e respectivos espectros. Na Figura, A corresponde a uma radiação monocromática (uma única frequência), B corresponde a duas frequências e C a múltiplas frequências.

O interferograma mais simples corresponde ao de uma radiação monocromática, ou seja, correspondendo a uma única frequência (Figura 19-a). Os espectros que se analisam comumente são espectros que resultam da combinação de múltiplas frequências, correspondentes a interferogramas complexos (Figura 19-c).

As principais vantagens da espectroscopia FTIR são:

1. Vantagem de Jaquinot: o instrumento apresenta poucos elementos óticos e ausência de fendas para atenuar a radiação. A potência da radiação que chega ao detector é maior do que nos instrumentos dispersivos e observam-se melhores relações sinal/ruído.

2. Elevado poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, que permitem a análise de espectros complexos, em que o número total de linhas e a sobreposição espectral dificultam a determinação de características espectrais individuais.

3. Vantagem de Fellgett ou vantagem Multiplex: todos os sinais da fonte alcançam o detetor simultaneamente, permitindo num curto período de tempo (um segundo ou menos) a obtenção de todo o espectro de uma só vez, tornando-se assim possível aumentar o número de “scans” para aumentar a razão sinal/ruído. [37]

## Procedimento Experimental

Neste projeto foi utilizado um Espectrómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, da marca ThermoNicolet, com um detetor MCT (Telurídio de Mercúrio e Cádmio), acoplado a um microscópio Nicolet, modelo Continuum (Figura 20). Os espectros foram obtidos com 75 “scans”, uma resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ , com uma apodização Happ-Genzel, entre os comprimentos de onda de  $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ . Foi utilizado o Software OMNIC™ Series 6.0 para o controlo e processamento dos espectros. As amostras foram analisadas com auxílio de uma célula de diamante.



**Figura 20** - Espectrómetro ThermoNicolet com detetor MCT acoplado a microscópio Nicolet modelo Continuum.

No tratamento das amostras, quando estas resultaram da recolha de *toner* através de uma página de impressão, primeiramente foi colocada a página numa Lupa Stemi SV6 (lentes Zeiss) (Figura 21) e foi raspada uma amostra de *toner* com o auxílio de uma sonda Agar Scientific. Seguidamente, as partículas de *toner* foram transferidas para uma das partes da célula de diamante e, após isso, a amostra foi sujeita a uma ligeira pressão manual de maneira a formar uma superfície lisa e homogénea, para garantir um máximo de luz transmitida.



**Figura 21** - Lupa Stemi SV6 (lentes Zeiss).

### 2.2.2 Célula de Diamante

A célula de diamante (Figura 22) é um acessório para espectroscopia de infravermelho bastante utilizado no âmbito de estudos forenses. É empregue quando se analisam amostras muito pequenas, podendo estas ser separadas da matriz (como é o caso dos *toners* que podem ser separados do papel). [33]

As partículas são colocadas sobre uma das partes da célula, onde vão ser esmagadas, sob pressão, com ajuda da outra parte. A pressão exercida faz com que a amostra seja espalhada por toda a superfície da célula, aumentando então a sua superfície e diminuindo a espessura da amostra. Assim, com o mínimo de espessura possível, a radiação infravermelha é capaz de atravessar a amostra, obtendo-se espectros por transmissão de excelente qualidade.

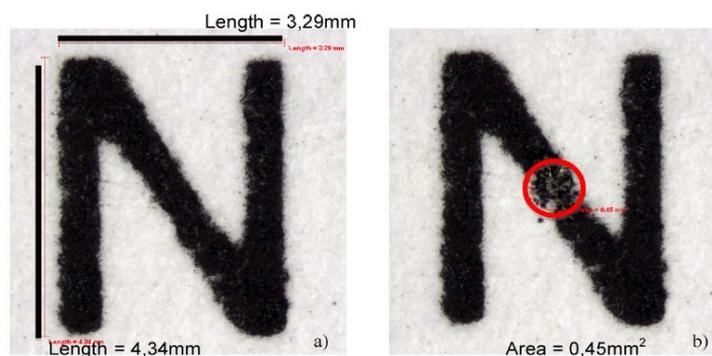
A técnica de amostragem utilizada é formalmente uma técnica destrutiva. No entanto destrói o documento de forma só visível com uma grande ampliação. Sem a ajuda de um microscópio torna-se difícil visualizar onde foi feita a análise (Figura 23).

Visto que a janela da célula é constituída por diamante (o mineral com maior dureza segundo a Escala de Mohs), elimina-se a necessidade de haver um pré-tratamento da amostra, quando se pretende estudar soluções concentradas ou quando se pretende estudar amostras duras (minerais ou cristais orgânicos) que podem quebrar as janelas constituídas por saís (janelas tradicionais), evitando-se também contaminações e diluição com solventes. A utilização da célula de diamante é fácil, sendo a preparação da amostra de facto bastante mais

rápida que quando se usam outras formas de amostragem comumente utilizadas, como por exemplo a dispersão em pastilhas de KBr.



**Figura 22** - Célula de diamante Thermo Spetra-Tech.



**Figura 23** - Letra “N” antes (a) e depois (b) da remoção de partículas de *toner* com auxílio da sonda (ampliação 18x). Adaptado de [2].



*Capítulo 3*

# **R**esultados



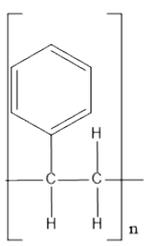
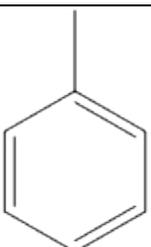
### 3.1 Identificação de Grupos Funcionais e Componentes dos Toners

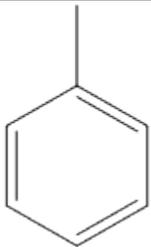
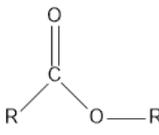
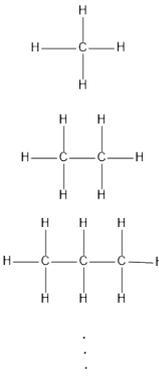
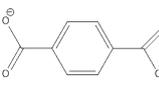
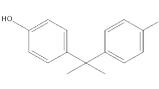
Como já foi referido anteriormente, os *toners* são maioritariamente constituídos por misturas de resinas aglutinantes, como polímeros ou co-polímeros, agentes de coloração e materiais magnéticos.

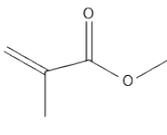
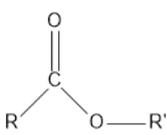
Numa tentativa de identificar os principais componentes das amostras estudadas, procedeu-se à análise qualitativa dos espectros obtidos por FTIR, na tentativa de identificar os grupos funcionais presentes, a fim de reconhecer a composição química aproximada dos *toners* (Tabela 5).

Apesar da tentativa de identificação de grupos funcionais e compostos químicos ter sido feita fundamentalmente com base em pesquisa de teses e artigos científicos, fez-se também uma interpretação espectral utilizando a biblioteca de espectros e tabelas de correlação do *software* OMNIC™ 6.0, de modo a verificar se as interpretações descritas se encontravam de acordo com a análise efetuada pelo *software*. Como se pode observar pela Tabela 5, as frequências das bandas das diferentes amostras são muito semelhantes. Algumas amostras apresentaram diferenças que só foram detetadas no processo automático de análise.

**Tabela 5** - Identificação de componentes nas amostras analisadas.

Atribuição	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Ligações/vibrações	Amostras	Componente Químico
Polímero Poliestireno	698	Deformação do anel aromático	Dr1,Dr2,Br1,Br2,Br3,Br4,Br5,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Kyr1,Or3,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13,Hr18	
	757	Deformação do anel aromático		
Elongação C-H em anéis aromáticos monosubstituídos	3059	Anel Aromático (C-H)	Dr1,Dr2,Br1,Br2,Br3,Br4,Br5,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Kyr1,Or3,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13,Hr18	
	3026	Anel Aromático (C-H)		

Atribuição	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Ligações/vibrações	Amostras	Componente Químico
Elongação e deformação C=C em anéis aromáticos monosubstituídos	1601	Anel Aromático: elongação (C=C) e deformação (C-H)	Dr1,Dr2,Br1,Br2,Br3,Br4,Br5,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Kyr1,Or3,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13,Hr18	
Ésteres	1730	C=O	Dr1,Dr2,Br1,Br2,Br3,Br4,Br5,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Kyr1,Or3,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13,Hr18	
	1159	C-O		
Elongação e deformação de hidrogénios alifáticos	2920	C-H	Dr1,Dr2,Br1,Br2,Br3,Br4,Br5,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Kyr1,Or1,Or2,Or3,Or4,Or5,Or6,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13,Hr18	
	2850	C-H		
	1452	C-H		
Tereftalato	730	Anel Aromático deformação (C-C)	Dr2,Er1,Or1,Or2,Or4,Or5,Or6,Or7,Or8,SSr1,SSr2,SSr3,SSr4,SSr5,SSr7,SSr9,SSr11,SSr12,Lr1,Lr2	
	1272	C-O		
Compostos azotados alifáticos	1547	NO <sub>2</sub>	Dr1,Br1,Br2,Br3,Br4,Cr1,Cr2,Hr1,Hr2,Hr3,Hr5,Hr6,Hr7,Hr8,Hr9,Hr10,Hr11,Hr12,Hr13,Hr14,Hr15,Hr16,Hr17,Hr18,Or3,SSr6,SSr8,SSr10,SSr13	R—NO <sub>2</sub>
Bisfenol A	1509	C=C	Dr2,Er1,Hr4,Or1,Or2,Or4,Or5,Or6,Or7,SSr1,SSr2,SSr3,SSr4,SSr5,SSr7,SSr9,SSr11,SSr12,Or8,Lr1,Lr2	
	830	Anel Aromático – deformação para fora do plano (C-H)		

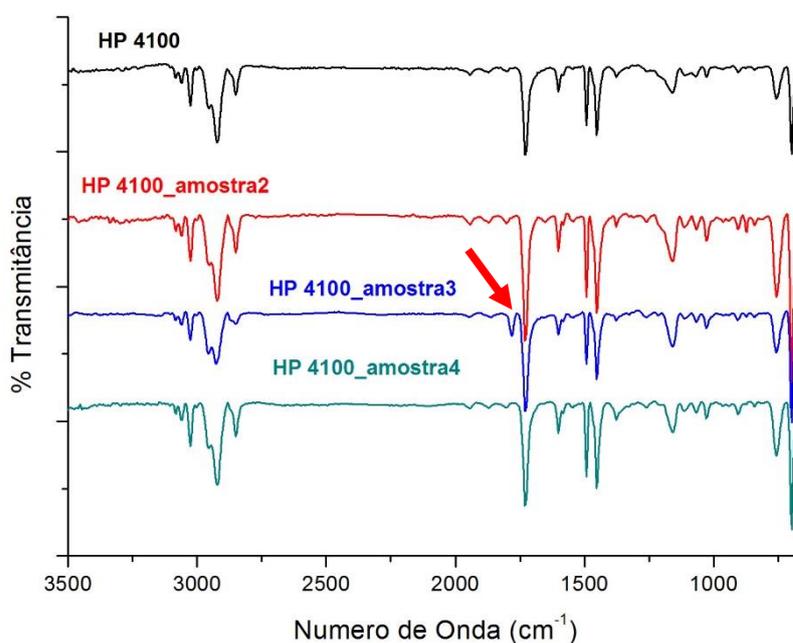
Atribuição	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Ligações/vibrações	Amostras	Componente Químico
Metacrilato	1183	C-H (deformação no plano)	Dr2,Er1,Hr4,Or1,Or2,Or4,Or5,Or6,Or7,SSr1,SSr2,SSr3,SSr4,SSr5,SSr7,SSr9,SSr11,SSr12,Or8,Lr2	
Ésteres Aromáticos	1720	C=O	Er1,Or1,Or2,Or4,Or5,Or6,Or7,SSr1,SSr2,SSr3,SSr4,SSr5,SSr7,SSr9,SSr11,SSr12,Or8,Lr1,Lr2	
	1265	C-O		

Como se pode concluir a partir de informações apresentadas na Tabela 5, os principais grupos funcionais dos compostos químicos presentes são anéis aromáticos monosubstituídos, ésteres, cadeias alifáticas, grupos azotados alifáticos, tereftalato, poliestireno, bisfenol A (composto tóxico para os seres vivos que quando misturado no sangue se comporta como uma hormona do próprio organismo, provocando disfunções graves no metabolismo) e metacrilato, respetivamente. [13, 24, 36, 43, 44] Para além destes, em alguns espectros aparecem bandas a cerca de 1115 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup> e 1028 cm<sup>-1</sup>, que poderão corresponder a óxido de silício. [44] Também se observam frequências características de iões inorgânicos na grande maioria dos espectros analisados, em especial iões carbonato (1490-1410 / 880-860 cm<sup>-1</sup>), nitrato (1380-1350 / 840-815 cm<sup>-1</sup>), fosfacto (1100-1000 cm<sup>-1</sup>) e silicato (1100-900 cm<sup>-1</sup>). [44]

### 3.2 Diferenças Entre Modelos Iguais de *Toners*

Mesmo quando remanufaturados pelo mesmo fabricante, os *toners* são produzidos por lotes, que podem ou não, ter diferenças entre eles. Assim, de modo a verificar se *toners* com o mesmo nome de cartucho apresentam diferenças, quer ao nível de lotes (quando se trata do mesmo fabricante), quer ao nível de diferentes fabricantes, foram efetuadas comparações entre as várias amostras recolhidas. Os espectros foram obtidos através da média de 6 ensaios efetuados na mesma amostra, em locais diferentes da janela de diamante.

Posteriormente, a banda de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico foi eliminada. Para além disso, foi normalizada a escala e corrigida a linha de base. Estes resultados encontram-se nas Figuras 24 a 27. Os espectros onde não foram encontradas nenhuma diferença significativas, ou aqueles onde as diferenças são as mesmas que as observadas nos espectros discutidos agora, encontram-se em anexo. Foi também construída uma tabela (Tabela 6), sumariando todas as comparações efetuadas, de modo a salientar de uma forma mais direta os principais resultados obtidos nesta análise.



**Figura 24** – Comparação de espectros entre o modelo de cartucho HP 61A.

A comparação dos espectros da Figura 24 permite concluir que apenas existe uma diferença na amostra 3 (azul) em relação às outras: banda a 1780 cm<sup>-1</sup>, que poderá corresponder a um grupo C=O distinto. Também se pode observar esta diferença nos espectros dos modelos *HP 12A* (ver Anexo, Figura A 68), onde a amostra do espectro *HP LaserJet 1010* não apresenta a banda a 1780 cm<sup>-1</sup>. Ainda relativamente ao modelo *HP 12A*, a amostra *HP LaserJet 1022n*, apresenta uma banda na mesma região, apesar de não menos intensa que nos restantes espectros.

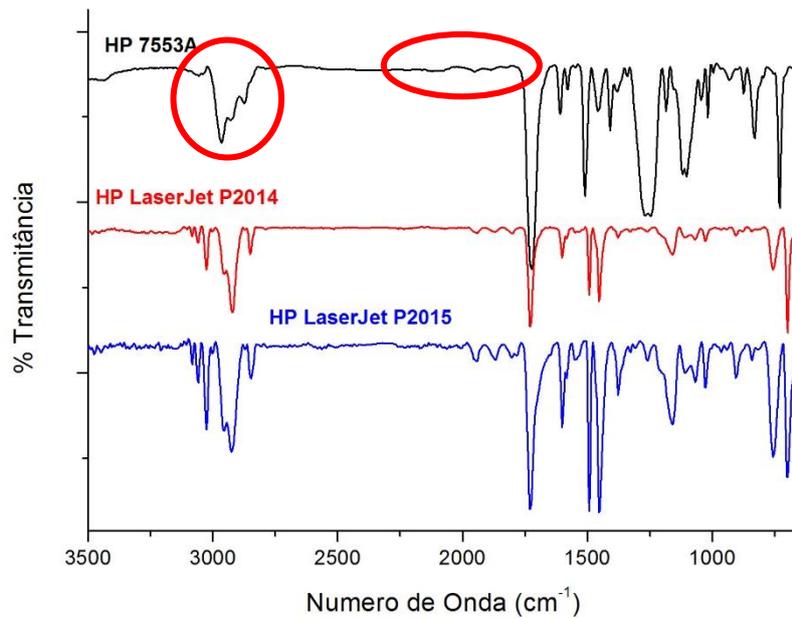


Figura 25 - Comparação de espectros entre o modelo de cartucho HP 53A.

Na Figura 25, vêem-se diferenças claras entre o espectro a preto e os restantes espectros. Apesar de todas as amostras serem do mesmo tipo de *toner*, terem sido recolhidas todas no mesmo ponto de recolha e pertencerem todas ao mesmo fabricante, claramente a amostra *HP 7553A* tem uma composição química diferente dos restantes, o que pode fazer supor que esta amostra terá sido alvo de adulteração.

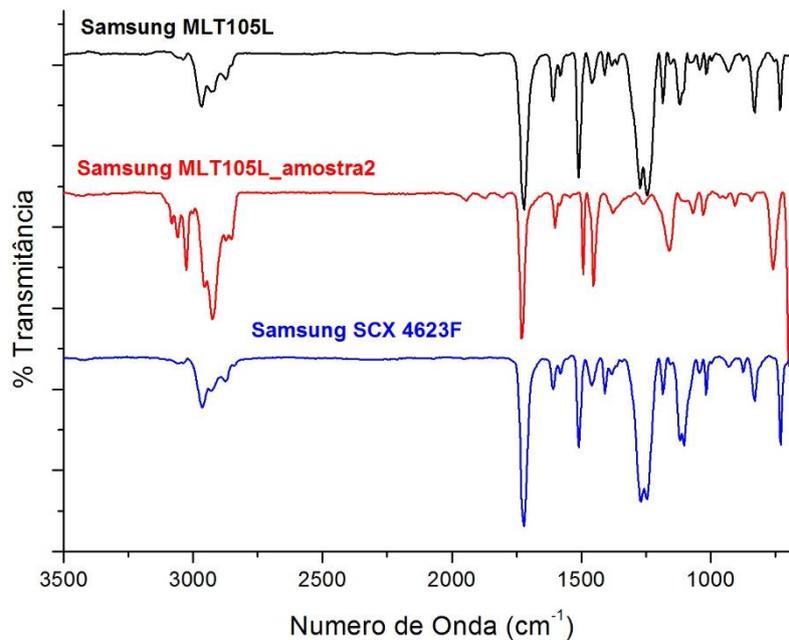


Figura 26 - Comparação de espectros entre o modelo de cartucho Samsung MLT-105L.

Quanto aos espectros apresentados na Figura 26, é possível ver que os espectros a preto (*Samsung MLT105L*) e a azul (*Samsung SCX 4623F*) não apresentam diferenças entre si, confirmando então que os dois cartuchos devem conter *toners* com a mesma composição, apesar da sua utilização em diferentes modelos de impressora.

Já o mesmo não acontece com a amostra cujo espectro se apresenta a vermelho (*Samsung MLT105L\_amostra2*), pois o espectro é completamente diferente dos anteriores.

Sabendo que as amostras *Samsung MLT105L* e a *Samsung MLT105L\_amostra2* foram recolhidas no mesmo local, que têm origem no mesmo fabricante e que apresentam resultados diferentes, pode concluir-se que pertencem a lotes diferentes, podendo ter sido usado outro tipo de pó que funcione igualmente no equipamento a que os cartuchos se destinem, ou, alternativamente, que um deles foi alvo de adulteração.

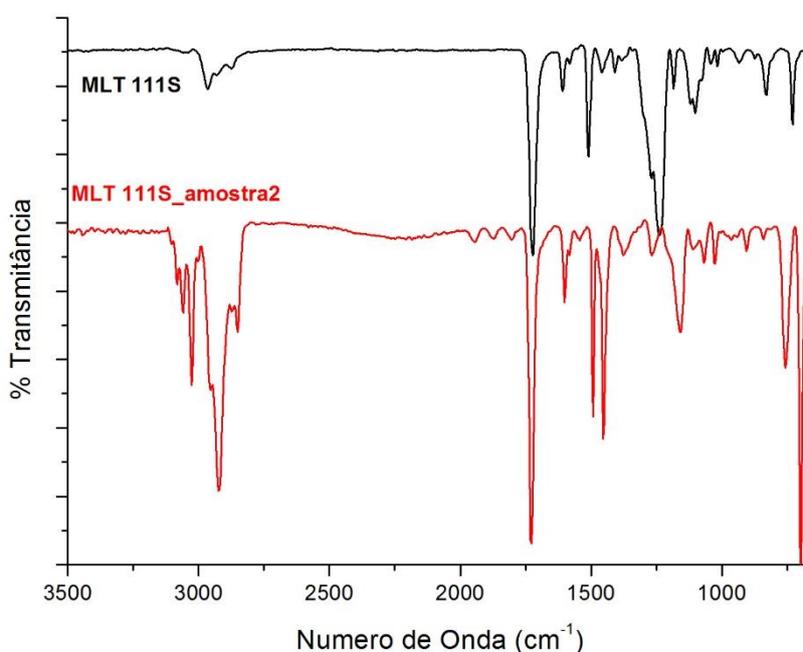


Figura 27 – Comparação de espectros entre o modelo de cartucho *Samsung MLT-111S*.

Relativamente à Figura 27, verifica-se que os dois espectros apresentados, pertencentes ao mesmo modelo de *toner*, também apresentam espectros com diferenças bastante significativas. Estas amostras têm origens diferentes, o que leva a crer que os fabricantes utilizam um pó diferente para o mesmo modelo.

**Tabela 6** - Número de amostras diferentes entre comparações de *toners* remanufaturados do mesmo modelo.

Nº de Ordem	Referência da Amostra	Quantidade	Nº de amostras diferentes
1	Brother TN 2000	2	0
2	Brother TN 360	2	0
3	Brother TN 2220	2	0
4	HP 05A	2	0
5	HP 12A	6	1
6	HP 49A	2	1
7	HP 61A	4	1
8	HP 435A	5	0
9	HP 7553A	3	1
10	Samsung MLT-105L	3	1
11	Samsung MLT-101S	2	0
12	Samsung MLT-111S	2	1
13	OKI C5100	2	1
14	OKI 6200	2	0

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, pode concluir-se que, dos modelos comparados, 50 % não apresentam diferenças entre si, sendo que a restante percentagem corresponde a modelos cujo número total de espectros diferentes é igual a 1. Ainda assim, observaram-se diferenças em metade dos modelos de *toner* analisados.

### 3.3 Agrupamento das amostras

A análise dos espectros das várias amostras de *toner*, em consonância com estudos anteriores [2], revelou que possuíam diferentes perfis. Contudo, apresentam semelhanças que possibilitam o seu agrupamento com base nas suas frequências vibracionais características de maior intensidade.

As amostras agruparam-se com base num fluxograma (Figura 28) criado originalmente por A. Almeida Assis *et al.* [2]. Todavia, algumas amostras de *toners* remanufaturados, não se puderam enquadrar em nenhum dos grupos originais uma vez que

apresentam algumas diferenças significativas em relação aos elementos desses grupos. Foram, assim, criados novos grupos (Grupos 21, 22, 23 e 24), expandindo o fluxograma inicialmente construído.

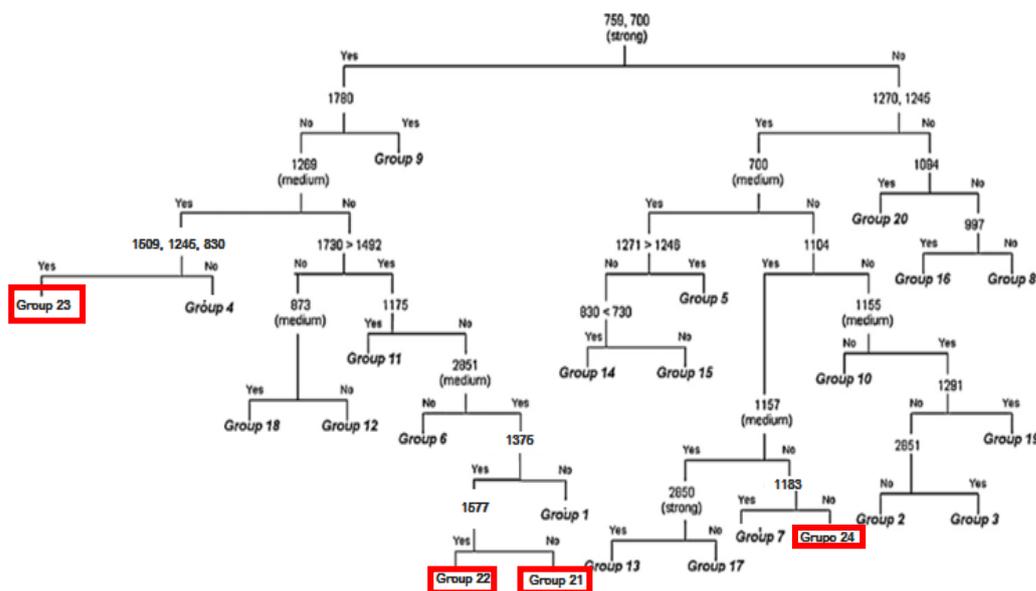


Figura 28 - Fluxograma baseado nas principais características espectrais. Adaptado de [2].

O agrupamento de *toners* com base nas frequências das suas bandas mais intensas em espectroscopia de infravermelho facilita a comparação entre os diversos *toners*, evitando a necessidade de recorrer a um algoritmo computacional para comparação dos espectros. Isto pode ser útil em diferentes situações práticas.

Tabela 7 - Diferenciação de *toners* nos vários grupos.

GRUPOS	TONERS
1	Hr3, Hr7, Hr18
6	Br1, Br2, Br3, Br4, Br5, Hr8, Or3, SSr6, SSr8, SSr10, SSr13
7	Er1, Hr4, Or1, Or2, Or4, Or6, Or7, Sr1, SSr2, SSr3, SSr4, SSr5, SSr7, SSr9, SSr11, SSr12, Or8, Lr2
9	Hr1, Hr2, Hr6, Hr9, Hr10, Hr16, Hr17
12	Dr1
14	Or5
<u>21</u>	Cr1, Cr2, Hr5, Hr11, Hr12, Hr13, Hr14, Hr15
<u>22</u>	Kyr1
<u>23</u>	Dr2
<u>24</u>	Lr1

### 3.4 Comparação Entre *Toners* Remanufaturados e Respetivos Originais

Numa tentativa de perceber se os *toners* remanufaturados possuem diferenças significativas em termos de formulação e querendo compará-los com os seus respetivos originais, foram comparados 13 tipos de cartuchos existentes nas duas bases de dados criadas no LPC: a de *toners* originais e a de remanufaturados, desenvolvida no presente estudo. Os espetros que não apresentam diferenças ou os que apresentam as mesmas diferenças explicadas ao longo deste subcapítulo são apresentados em anexo.

Estas análises comparativas foram feitas com base na presença ou ausência de bandas dos espetros, recorrendo ao fluxograma apresentado no subcapítulo anterior.

As Figuras 29-33 resumem os resultados obtidos.

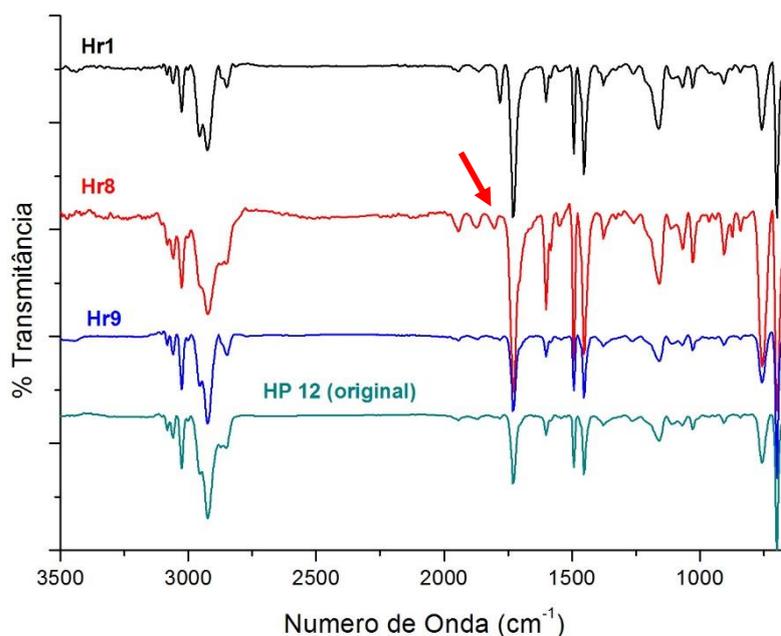
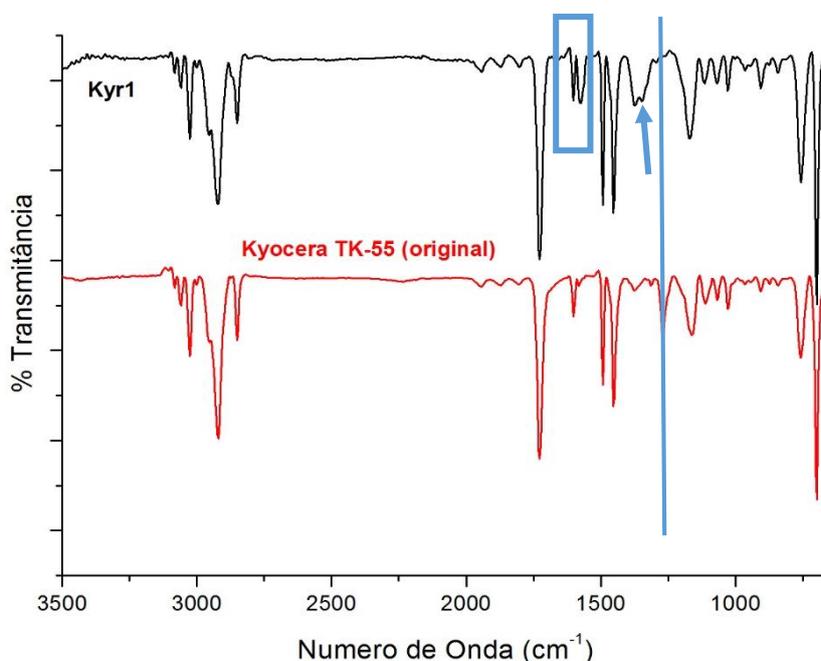


Figura 29 - Espetros de *toners* remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 12A.

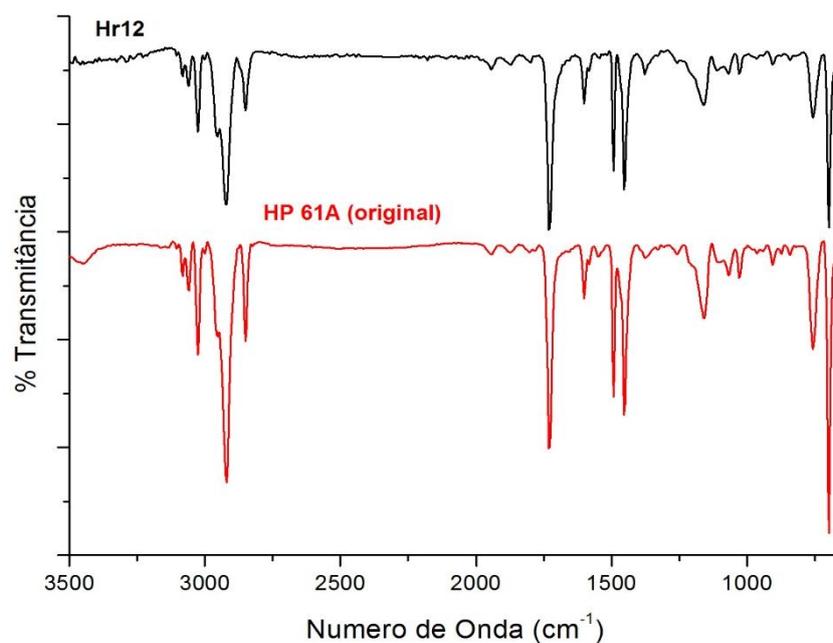
Perante os espetros apresentados na Figura 29, correspondente a 3 amostras de *toners* remanufaturados recolhidas de locais completamente distintos e ao respetivo original (*HP 12A*), conclui-se que a principal diferença observada se refere à banda a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , que tanto a amostra original como as amostras Hr1 e Hr9 (grupo 9) apresentam, enquanto que na amostra Hr8 está ausente. Note-se que original e na Hr9 a banda a  $1780\text{ cm}^{-1}$  é pouco intensa, enquanto que na amostra Hr1 esta banda é significativamente mais intensa. A amostra Hr8,

que não apresenta esta banda, é agrupada no grupo 6. Perante estes resultados, pode concluir-se que, neste caso, a diferenciação entre originais e remanufaturados é bastante difícil, dado que apenas uma diferença é observada e que, para além disso, dos três espectros das amostras de *toner* remanufaturado apresentadas na Figura 29, apenas um não apresenta o elemento diferenciador (banda a  $1780\text{ cm}^{-1}$ ).



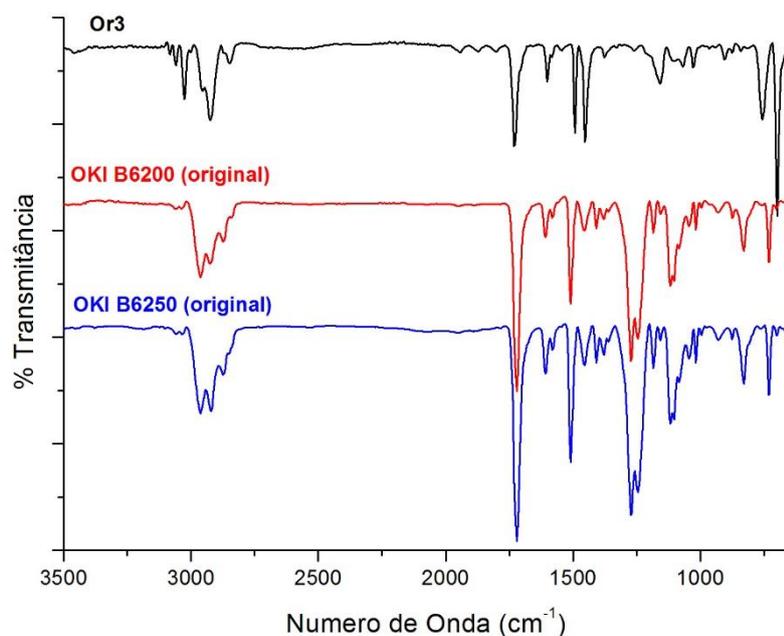
**Figura 30** - Espectros de *toners* remanufaturados e respetivos originais do modelo Kyocera TK-55.

Por outro lado, no caso dos espectros apresentados na Figura 30, é claramente possível diferenciar o *toner* remanufaturado do respetivo original, uma vez que um pertence ao grupo 4 (amostra original) e outro ao grupo 22 (amostra de *toner* remanufaturado). Estas diferenças podem ver-se quando a amostra original apresenta uma banda a  $1269\text{ cm}^{-1}$ , mas a amostra de *toner* remanufaturado não, e quando a amostra de *toner* remanufaturado apresenta bandas a  $1375$  e  $1577\text{ cm}^{-1}$  relativamente mais intensas que as presentes no espectro do *toner* original.



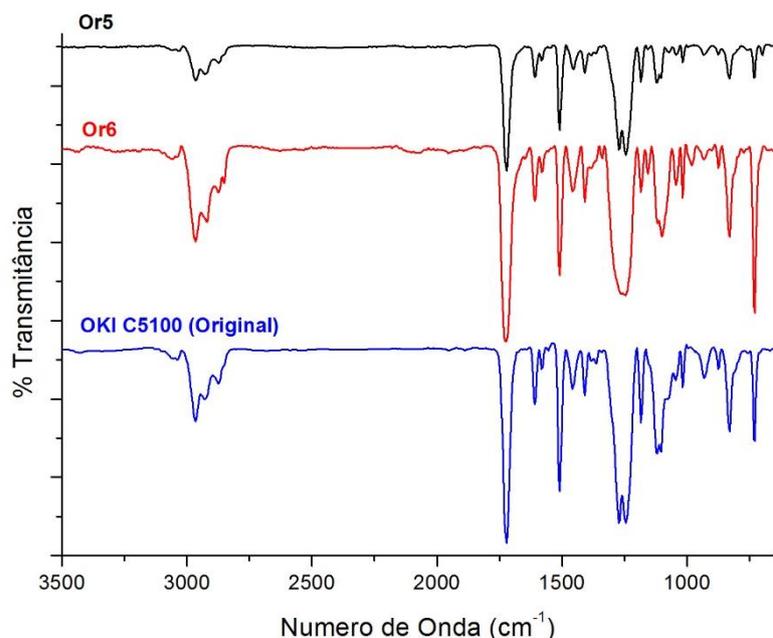
**Figura 31** - Espectros de *toners* remanufaturados e respetivos originais do modelo HP 61A.

A amostra Hr12 e o respetivo original, *HP 61A*, pertencem, de acordo com o fluxograma criado para efetuar o agrupamento dos *toners*, aos grupos 21 e 1, respetivamente. Apesar de pertencerem a grupos diferentes, quando analisados pormenorizadamente, os seus espectros (Figura 31) não apresentam diferenças, permitindo concluir que estes *toners* não são diferenciáveis. Esta diferença de grupos é explicada, pelo facto de o fluxograma inicial ser composto por 20 grupos (onde o *toner* original foi classificado como pertencente ao grupo 1) enquanto que a criação de quatro novos grupos no presente trabalho levaria à colocação deste *toner* no grupo 21. Salienta-se este resultado, como indicação de que se deverá fazer, logo que possível, uma reavaliação da distribuição dos *toners* originais pelos agrupamentos tendo em conta os 4 grupos adicionais agora criados.



**Figura 32** - Espectros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo OKI B6200/B6250.

A Figura 32 apresenta os espectros de IV das amostras designadas por Or3 (remanufaturado) e *OKI B6200* e *OKI B6250*, ambas originais. Ao registrar todas as informações sobre as amostras na recolha das mesmas, a amostra Or3 tinha uma etiqueta no cartucho que indicava tratar-se de um *toner* remanufaturado *OKI B6200/6250/6300*. Deste modo, como na lista de *toners* originais constavam duas amostras, uma com o nome *OKI B6200* e outra *OKI B6250*, estas foram ambas usadas como referência (Figura 32). Como seria de esperar, entre as amostras originais não existem diferenças significativas, sendo ambas classificadas no mesmo grupo. O *toner* remanufaturado, por outro lado, pertence a um grupo diferente das amostras originais. Esta diferença na classificação dos *toners* é clara, uma vez que os espectros evidenciam bastantes diferenças, podendo concluir-se que neste caso é possível a diferenciação entre amostras originais e respetivos remanufaturados.



**Figura 33** - Espectros de toners remanufaturados e respetivos originais do modelo OKI C5100.

Quanto aos resultados apresentados na Figura 33, podemos verificar que dois espectros de *toners* remanufaturados apresentam bandas diferentes um do outro. Em particular, um apresenta uma banda a  $980\text{ cm}^{-1}$  que está ausente no outro, enquanto que este último apresenta uma banda a  $700\text{ cm}^{-1}$  que não existe no primeiro, o que faz com as amostras Or5 e Or6 sejam colocadas nos grupos 14 e 7, respetivamente.

A amostra original pertence ao grupo 7, o mesmo grupo da amostra Or6. Contudo a presença de uma banda a  $1156\text{ cm}^{-1}$  no *toner* original permite diferenciar este *toner* dos *toners* remanufaturados analisados.

Tal como foi feito no subcapítulo 3.2, foi também construída uma tabela (Tabela 8) com um sumário de todas as comparações agora efetuadas, de modo a facilitar a análise dos resultados.

**Tabela 8** - Número total de modelos comparados entre *toners* remanufaturados e respetivos originais e possível diferenciação.

Nº de Ordem	Referência da Amostra	Nº total de espetros	Quantidade Remanufaturados	Quantidade Originais	Diferenciável? (SIM/NÃO)
1	HP 12A	4	3	1	SIM
2	TK-55	2	1	1	SIM
3	HP 49A	3	2	1	SIM
4	OKI B6200/6250	3	1	2	SIM
5	OKI 5100	3	2	1	SIM
6	HP 540A	2	1	1	NÃO
7	HP 92A	2	1	1	NÃO
8	HP 61A	2	1	1	NÃO
9	Brother TN 3170/2000	4	2	2	NÃO
10	Samsung MLT D1082S	2	1	1	NÃO
11	OKI 5600/5700	2	1	1	NÃO

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, pode concluir-se que, dos modelos comparados, em quase metade é possível diferenciar os *toners* remanufaturados dos respetivos originais.

### 3.5 Análise Qualitativa de Resinas Poliméricas nos *Toners*

Como já citado anteriormente, os *toners* são constituídos maioritariamente por resinas poliméricas. No subcapítulo 3.3, foram agrupadas as amostras com base nas suas semelhanças espectroscópicas.

Cada grupo de *toners* tem características espectroscópicas distintas que, em muitos casos está associado a uma resina polimérica (ver Tabela 9). A existência de diferenças entre parâmetros espectroscópicos distintos das frequências dos máximos das bandas mais intensas dos espetros de *toners* classificados no mesmo grupo, como por exemplo a intensidade relativa

das bandas, pode dever-se à presença de diferentes concentrações dos componentes na mistura. [45]

As informações usadas para construir a Tabela, foram conseguidas usando a biblioteca de espectros de resinas poliméricas do LPC.

Como podemos verificar pela análise da Tabela 9, as principais resinas poliméricas presentes na constituição dos *toners* remanufaturados analisados são poliestireno/acrilato e poliéster/tereftalato.

**Tabela 9** - Resinas poliméricas correspondentes a cada grupo de *toners*.

<b><i>Resina Polimérica</i></b>	<b><i>Grupos de Amostras</i></b>
<b>Poliestireno/acrilato</b>	1, 6, 9, 12, 21, 22, 23
<b>Poliéster/tereftalato</b>	7, 14, 24

### **3.6. Criação da Base de Dados**

Para que seja possível uma comparação mais detalhada e a possível identificação de *toners*, a fim de descobrir qual a origem de impressão de documentos chegados ao LPC para serem analisados, foi criada uma base de dados de *toners* remanufaturados baseada nos seus espectros de infravermelho.

Os espectros introduzidos na base de dados, como já referido anteriormente, foram obtidos através da média de seis ensaios efetuados na mesma amostra. Na construção da base de dados, foram inseridos cinquenta e dois espectros de amostras de *toners* remanufaturados.

Para a entrada de cada amostra no *software*, foi criado um *lay-out* específico para a base de dados, que permite a inserção de vários parâmetros, como o nome do composto, marca e referência, cartuchos compatíveis, modelos compatíveis, tipo de *toner*, tipo de equipamento, data e local de recolha, bem um espaço para informações adicionais, sobre a amostra, quando necessário.

Os passos para a criação da base de dados, bem como as etapas para introdução dos parâmetros acima referidos, podem ser seguidos nas Figuras 34-40.

Depois da criação da base de dados, quando esta é utilizada para comparações entre espectros de *toners* desconhecidos e espectros de referência, o algoritmo de correlação apresenta

as dez primeiras correspondências em termos de semelhança, numa percentagem entre 0 e 100%.

Para a pesquisa na base de dados, o *software* utilizado (OMNIC) utiliza um de cinco algoritmos que fazem uma comparação direta dos espectros. Os algoritmos baseiam-se na comparação dos espectros com os espectros de referência no que confere à forma, posição e intensidade das bandas.

Uma vez que toda a informação necessária tenha sido introduzida no *software* e o pré-processamento espectral esteja concluído, as comparações com o espectro atual começam. A comparação matemática entre dois espectros é realizada utilizando um algoritmo de pesquisa. Existem vários algoritmos disponíveis no *software* utilizado: correlação, diferença absoluta, diferença quadrática, derivada absoluta e derivada quadrática. Em estudos anteriores [43,44], verificou-se que o algoritmo mais adequado para este tipo de comparação é o algoritmo de correlação, dado que apresenta melhor poder discriminativo e valores de comparação positiva superiores. [2]

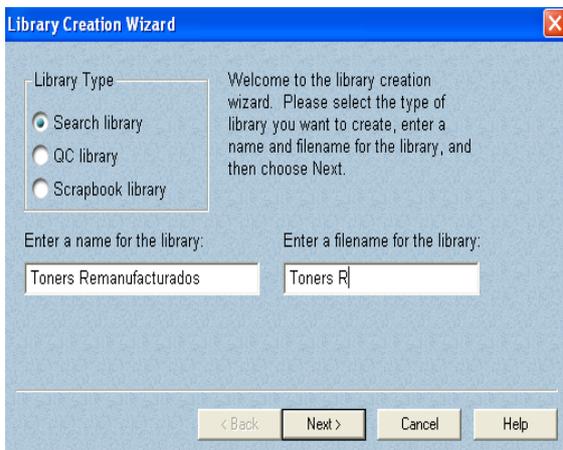
O algoritmo avalia o grau de semelhança ou de correlação entre dois vetores, definidos no mesmo espaço vetorial através do coeficiente de correlação, que é definido como:

$$R = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 * \sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

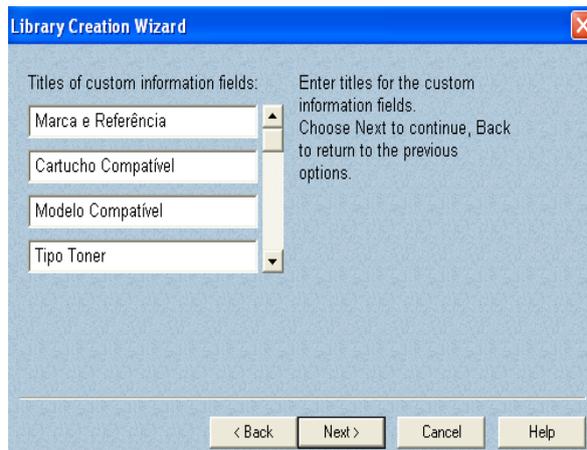
Equação 3

Os vetores a comparar correspondem aos espectros (amostra e referência) digitalizados, com coordenadas X,Y iguais ao número de onda e intensidade do sinal, definidos num espaço vetorial de dimensão igual ao número de pontos dos espectros. O coeficiente de correlação varia numa gama entre  $-1 \leq R(x, y) \leq 1$ . A escala absoluta entre  $[-1, 1]$  mede a semelhança entre os dois espectros em comparação. O coeficiente de correlação é, assim, uma descrição linear do grau de semelhança entre os dois vetores. Se os dois vetores forem anti-simétricos um em relação ao outro, o coeficiente de correlação é igual a -1, concluindo que os vetores estão completamente correlacionados negativamente. Se os dois vetores forem iguais ou proporcionais entre si (por exemplo, os dois espectros apresentarem exatamente a mesma forma, apenas diferenças na sua razão), o coeficiente de correlação é igual a 1, podendo dizer-se que os vetores estão completamente correlacionados

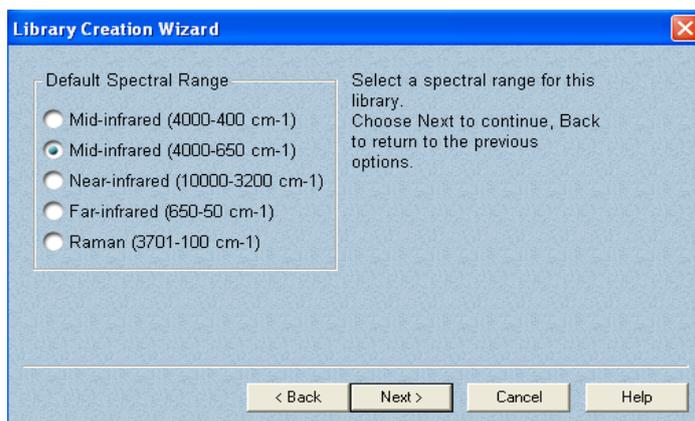
positivamente. Se o coeficiente de correlação for 0, os vetores são completamente diferentes.  
[41,46,47]



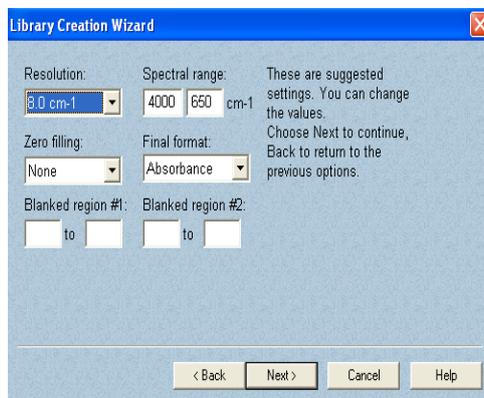
**Figura 35** - Informações a seguir para a criação da base de dados.



**Figura 34** - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 2).



**Figura 36** - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 3).



**Figura 37** - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 4).

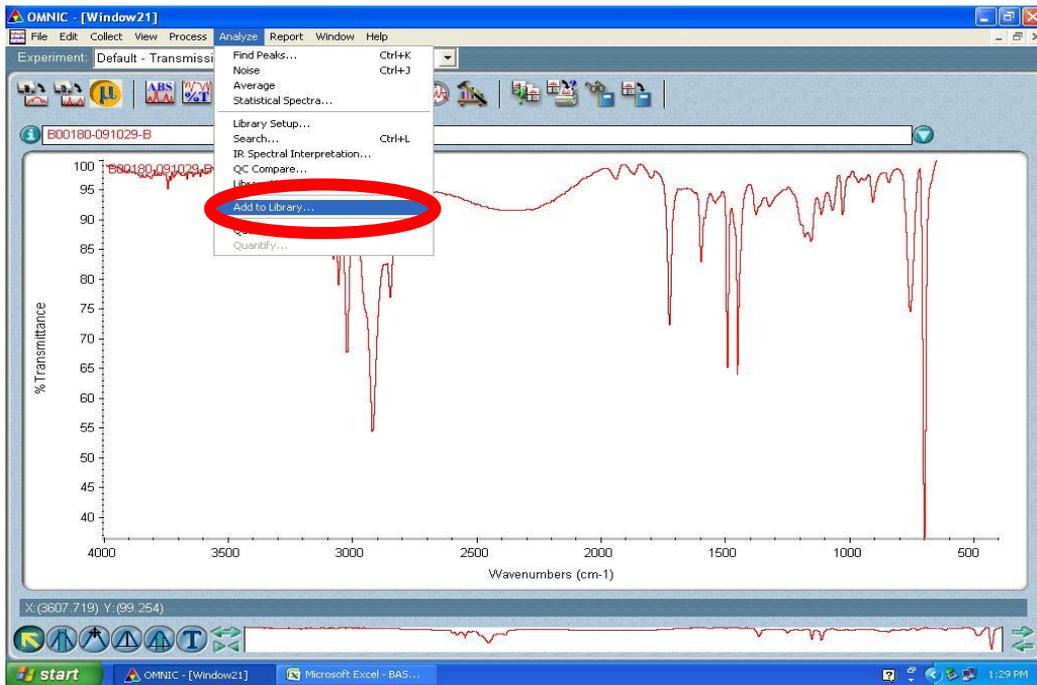


Figura 38 - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 5).

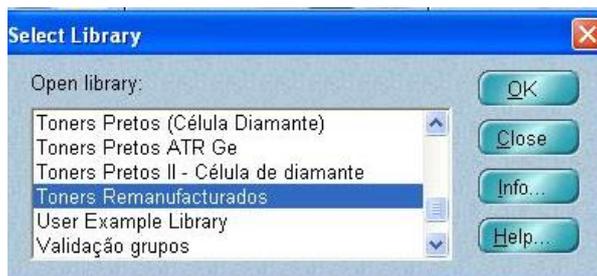


Figura 39 - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 6).

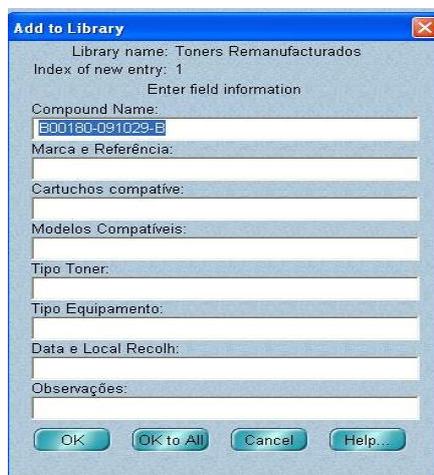


Figura 40 - Informações a seguir para a criação da base de dados (parte 7).

### 3.7 Validação da Base de Dados

Para averiguar a fidelidade da base de dados, os espectros obtidos das amostras recolhidas foram comparados entre todos os inseridos na base de dados de *toners* remanufaturados, de modo a verificar se pelo menos as três primeiras correspondências pertenceriam ao mesmo grupo do fluxograma anteriormente apresentado. Tendo em conta que ao fazer o *matching* a primeira correspondência tem um *match* de 100 %, uma vez que os espectros seriam os mesmos, os resultados apresentados na Tabela 10 correspondem ao 2º, 3º e 4º *match*.

**Tabela 10** – Percentagens de correspondência entre *toners* remanufaturados. Azul – amostras que não pertencem ao mesmo grupo que a amostra analisada.

	2ª	Correspondência (%)	3ª	Correspondência (%)	4ª	Correspondência (%)
Br1	Br4	98,90	SSr10	98,88	Hr17	98,60
Br2	Br5	98,74	SSr8	98,56	SSr13	98,52
Br3	SSr8	99,23	SSr13	98,98	SSr6	98,73
Br4	Br1	98,90	Hr17	98,83	Hr9	98,72
Br5	SSr10	98,89	Br2	98,74	SSr8	98,61
Cr1	Hr15	99,48	Hr13	99,38	Cr2	99,38
Cr2	Hr15	99,60	Cr1	99,38	Hr12	99,26
Er1	SSr12	99,80	SSr5	99,80	SSr3	99,73
Hr1	Hr16	99,40	Hr17	98,88	Sr8	98,82
Hr2	Hr17	98,91	Hr6	98,78	Hr10	98,76
Hr3	Hr18	98,29	Hr5	98,10	Br4	97,79
Hr4	SSr4	99,43	SSr1	98,61	SSr5	98,47
Hr5	Hr13	98,98	Cr1	98,81	Hr12	98,58
Hr6	Hr18	99,31	Hr17	98,96	Hr2	98,78
Hr7	SSr13	98,45	Cr1	98,41	Hr12	98,17
Hr8	Or3	97,53	Hr14	97,49	Cr2	97,08
Hr9	Br4	98,72	Br1	98,29	Dr1	98,16
Hr10	Hr2	98,76	Hr6	98,73	Hr17	98,45
Hr11	Hr15	97,46	Hr13	97,45	Cr1	97,33
Hr12	Cr2	99,26	Cr1	99,19	Hr15	99,18
Hr13	Cr1	99,38	Hr15	99,30	Cr2	99,19
Hr14	Or3	99,01	Cr2	98,99	Hr15	98,98
Hr15	Cr2	99,60	Cr1	99,48	Hr13	99,30
Hr16	Hr1	99,40	Hr17	99,16	Hr6	98,96
Hr17	Hr6	99,31	Hr16	99,16	Hr2	98,91

	2 <sup>a</sup>	Correspondência (%)	3 <sup>a</sup>	Correspondência (%)	4 <sup>a</sup>	Correspondência (%)
Hr18	Cr1	98,64	Hr12	98,43	Hr3	98,29
Or1	Or2	99,42	SSr1	98,02	SSr4	97,92
Or2	Or1	99,42	SSr4	97,34	Sr1	97,29
Or3	Hr14	99,01	Cr2	98,64	Br4	98,47
Or4	SSr11	99,00	SSr9	98,03	Or8	97,98
Or6	Or7	98,92	SSr4	97,51	Hr4	97,30
Or7	Or6	98,92	Hr4	96,84	SSr4	96,60
Or8	SSr9	99,55	SSr11	98,34	Or4	97,98
SSr1	SSr4	99,31,	SSr5	98,64	Hr4	98,61
SSr2	SSr5	99,68	Er1	99,60	SSr12	99,36
SSr3	Er1	99,73	SSr12	99,60	SSr5	99,54
SSr4	Hr4	99,43	SSr1	99,31	SSr5	98,75
SSr5	Er1	99,80	SSr2	99,68	SSr12	99,68
SSr6	SSr8	99,15	SSr13	98,75	Br3	98,73
SSr7	Or5	98,33	Or4	94,23	SSr11	94,13
SSr8	SSr13	99,66	Br3	99,23	SSr6	99,15
SSr9	Or8	99,55	SSr11	98,04	Or4	98,03
SSr10	SSr8	99,20	SSr13	99,08	Br5	98,89
SSr11	Or4	99,00	Or8	98,34	SSr9	98,04
SSr12	Er1	99,80	SSr5	99,68	SSr3	99,60
SSr13	SSr8	99,66	SSr10	99,08	Br3	98,98
Lr2	SS11	98,34	Or8	98,23	SSr9	97,85

Das 52 amostras analisadas, 9,6 % são elementos únicos de um grupo, pelo que não se incluem na Tabela 10.

Relativamente à segunda correspondência, foram detetadas amostras nas quais o resultado colocava a amostra num grupo diferente daquele a que ele corresponde (12,8 %). O intervalo de *matching* registado situou-se entre 98,33 % a 99,01 % para estes casos. Isto pode ser explicado pelo facto de, apesar dos espectros pertencerem a grupos distintos, terem ainda assim muitas semelhanças. Estes resultados apontam para a necessidade de reformulação dos agrupamentos efetuados anteriormente com base apenas nos valores de frequências dos máximos das bandas, fazendo um agrupamento que irá ter em conta então propriedades espectrais (e.g., a intensidade e a largura das bandas).

Quanto à terceira correspondência, existem sete amostras que não apresentam uma correspondência com uma amostra do mesmo grupo, sendo que, dessas sete, quatro já não apresentavam um *matching* com o mesmo grupo na 2<sup>a</sup> correspondência.

No que toca à quarta correspondência, foram detetadas sete amostras que não apresentam correspondência com uma amostra do mesmo grupo e, dessas sete, três já não

apresentavam *matching* na 2ª correspondência. As amostras Hr7 e a Hr9, só apresentaram um *matching* correspondente a uma amostra do seu grupo na 9ª correspondência.

Das 47 amostras apresentadas na Tabela 10, 78,7 % apresentaram um *matching* com as quatro primeiras correspondências pertencentes ao mesmo grupo. Ou seja, apesar da elevada percentagem de amostras que apresentam *matching* para as quatro primeiras correspondências, ainda assim, existem 21,3 % que falharam a partir do 2º *match* (Figuras 41 e 42).

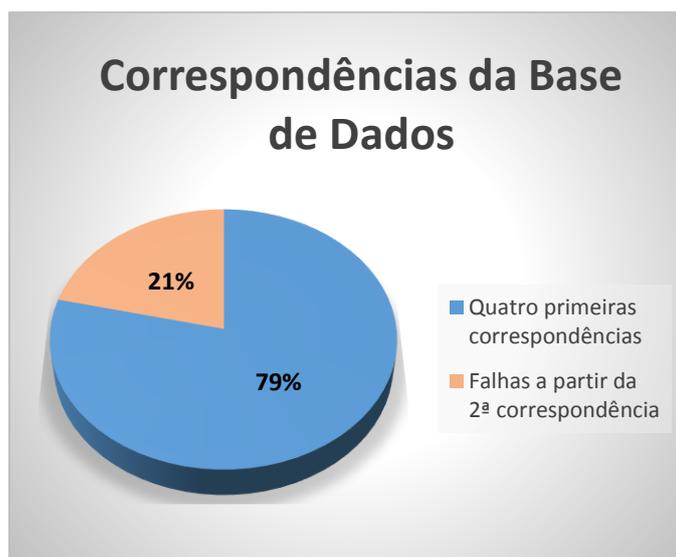


Figura 41 - Correspondências da Base de dados.

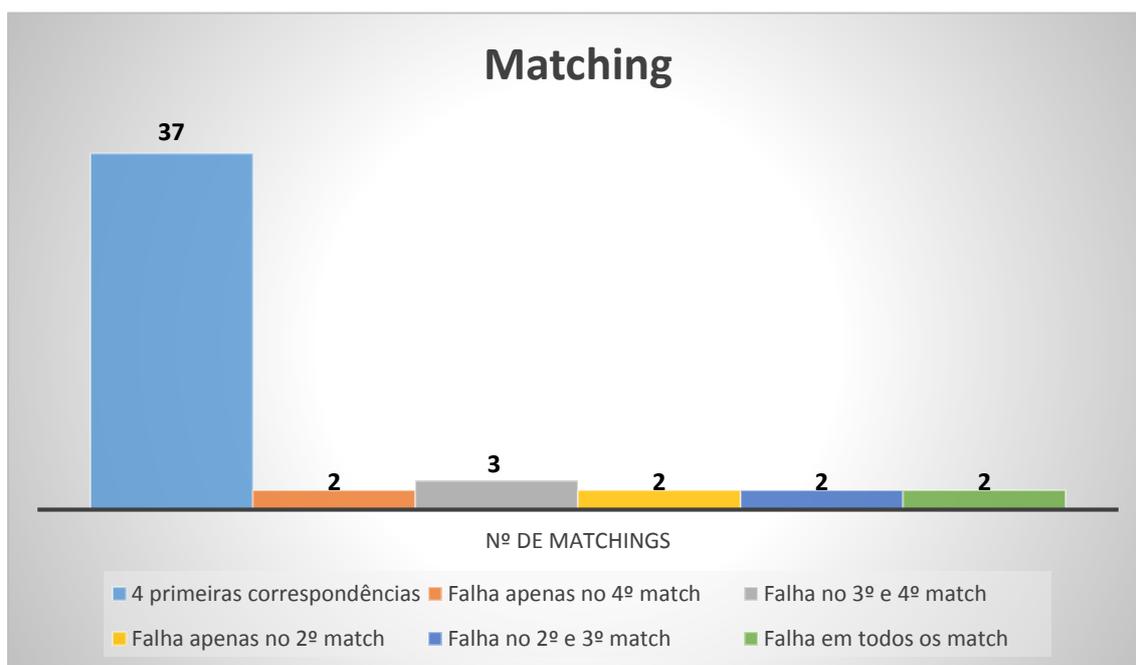


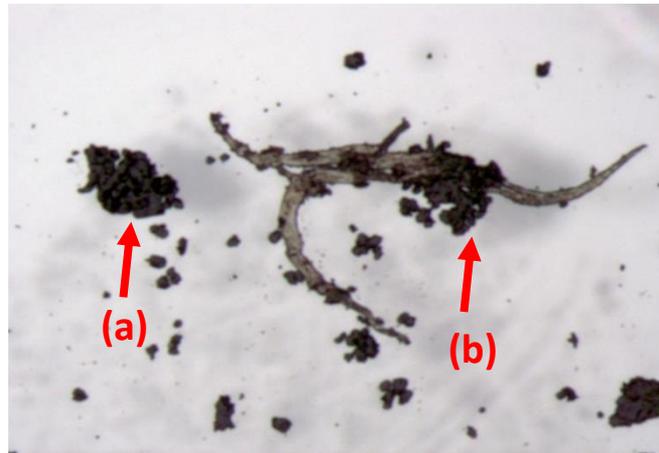
Figura 42- Número de *matchings* ou falhas observadas.

### 3.8 Testes Adicionais

#### 3.8.1 Influência das Fibras de Papel na Análise

De modo a verificar se, quando as amostras eram recolhidas de documentos impressos, as fibras de papel teriam influência na análise, foram feitos alguns testes preliminares. Nomeadamente, obtiveram-se espectros do papel e três espectros da amostra onde a raspagem com a sonda foi feita muito superficialmente, onde a raspagem foi feita de maneira grosseira mas sem fibras presentes (a; Figura 43) e onde a raspagem foi também grosseira, mas desta vez verificando-se a presença de fibras de papel (b; Figura 43).

Os espectros obtidos encontram-se na Figura 44.



**Figura 43** - Janela de diamante com presença de *toner* e fibras de papel. Ampliação de 62x.

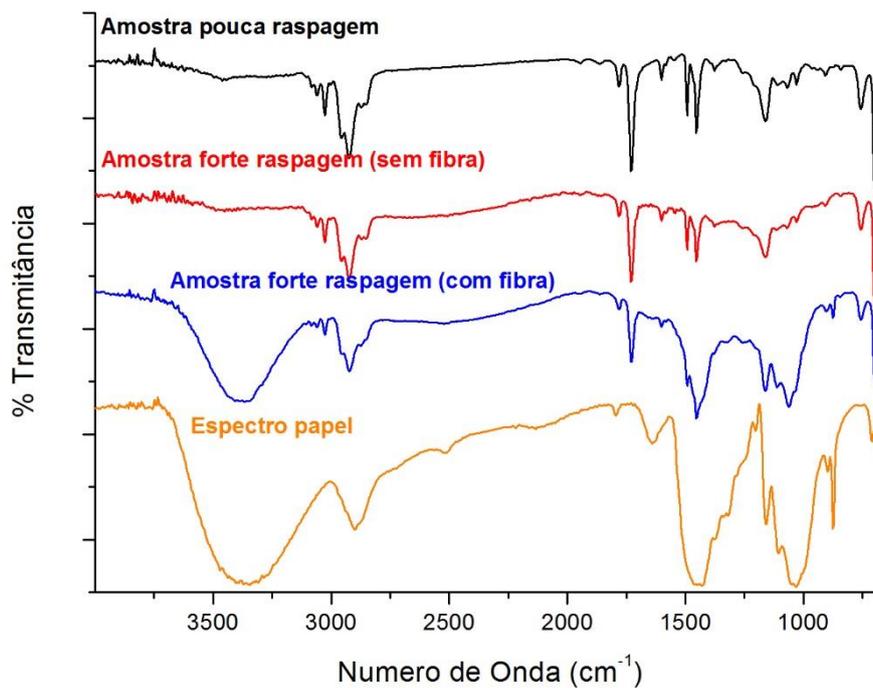


Figura 44 - Influência de fibras de papel na análise.

Como se pode verificar, quando não existem fibras presentes no local selecionado para a obtenção do espectro, são obtidos os mesmos resultados. Contudo, quando estas estão presentes (espectro a azul), o espectro obtido apresenta bandas características da amostra, mas também das fibras de papel. Assim, é possível concluir que a presença de fibras na janela de diamante tem influência nos resultados finais. É, portanto, fundamental realizar a raspagem do *toner* do papel com o máximo cuidado para evitar contaminações com a fibra.



*Capítulo 4*

# Conclusão



A investigação criminal atende, hoje, a desafios em volume crescente e complexidade preocupante. Assim, a prática tradicional teve de se reinventar e integrar saberes e visões de outras disciplinas na panóplia operacional. A Química Forense aporta certamente uma marcante visão neste processo e representa uma mais-valia na prática diária.

O crime documental de vária índole processual exige do Laboratório de Polícia Criminal (LPC) o processamento de prova seguro, rápido e eficaz. As análises de impressão laser, cartuchos de *toner*, ou do próprio *toner* como provas são solicitações usuais e de particular interesse forense.

O conhecimento de circuitos comerciais, incluindo a importação, bem como o *know-how* do mercado de remanufaturados eram também necessidades forenses praticamente inexistentes no LPC. Pretendeu-se, neste projeto, expandir o conhecimento sobre *toners* originais (OEM), centrado numa base de dados alimentada pela atividade do Laboratório. Só conseguindo idêntico objetivo para a oferta de remanufaturados se poderia considerar a capacidade do LPC operacional e abrangente. Foi esse o nosso desafio.

Foi planeada e realizada a análise de *toners* remanufaturados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) após recolha da amostra e levantamento ativo do mercado de remanufaturados. Uma base de dados para a identificação dos *toners* foi planeada e construída, permitindo uma acumulação de conhecimento e cruzamento de identificação processual.

Os principais componentes encontrados nas amostras estudadas foram anéis aromáticos monosubstituídos, ésteres, compostos alifáticos, compostos azotados alifáticos, tereftalato, poliestireno, bisfenol A e metacrilato. Para além destes, suspeita-se que compostos de óxido de silício, iões carbonato, nitrato, fosfacto e silicato poderão também fazer parte da composição de alguns *toners*. Dado que a técnica FTIR só permite uma análise qualitativa, seria interessante, como perspetiva futura, a análise destes compostos por outras técnicas, para que fosse possível uma identificação mais clara dos seus componentes (por exemplo, técnicas cromatográficas, ou SEM/EDX).

As amostras estudadas foram então agrupadas partindo de um fluxograma anteriormente criado para *toners* originais, mas adaptado às necessidades deste estudo. Foram adicionados quatro novos grupos ao fluxograma original, para que fosse possível um melhor agrupamento das amostras, apresentando o fluxograma final com total de 24 grupos distintos.

A base de dados de espectros de infravermelhos de *toners* remanufaturados mostrou ser útil e surpreendentemente fiável para um primeiro momento de uso: das 47 amostras

apresentadas, 78,7 % exibiram *matchings* dentro do mesmo grupo para as três primeiras correspondências relevantes.

Foi também realizado um estudo comparativo entre *toners* remanufaturados do mesmo modelo, com origens e/ou lotes diferentes, e um estudo comparativo entre *toners* remanufaturados e os seus respectivos originais. Entre os mesmos modelos, 50 % apresentam diferenças entre si, concluindo-se deste modo que existem diferenças entre *toners* remanufaturados correspondentes ao mesmo modelo.

Quanto à comparação entre remanufaturados e os seus respectivos originais, em 45,5 % dos modelos analisados foi possível verificar diferenças entre eles. Um desenvolvimento que deve ser feito no futuro próximo é proceder-se ao reagrupamento dos *toners* originais com base no fluxograma criado no presente trabalho (com os 24 grupos).

Por último, a influência das fibras de papel foi avaliada, tendo-se verificado que as fibras podem influenciar os resultados se presentes na amostra, o que torna necessário efetuar a preparação das amostras com cuidado acrescido durante a raspagem do *toner* dos documentos.

No seu todo, este trabalho afirmou-se positivamente. Foi produzida uma ferramenta que, embora ainda com carácter preliminar, era particularmente necessária para operacionalizar o trabalho anterior com OEMs. Está agora bem definido um fluxo de trabalho e uma estratégia, simples e rápidos, com base na análise dos espectros de infravermelho do *toner*, que certamente se mostrará de grande utilidade nesta tipologia de crimes, de cuja resolução e sustentação probatória o LPC é a peça mais importante.

# **Referências Bibliográficas**



- [1] G. S. Kemp and R. N. Totty, "The differentiation of toners used in photocopy processes by infrared spectroscopy," *Forensic Sci. Int.*, vol. 22, no. 1, pp. 75–83, 1983.
- [2] A. C. Almeida Assis, M. F. Barbosa, J. M. Valente Nabais, A. F. Custódio, and P. Tropecelo, "Diamond cell Fourier transform infrared spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents," *Forensic Sci. Int.*, vol. 214, no. 1–3, pp. 59–66, 2012.
- [3] C. Neumann and W. D. Mazzella, "Questioned Documents." pp. 465–471, 2005.
- [4] <http://www.xerox.com/innovation/chester-carlson-xerography/enus.html>, "Chester Carlson Xerography - History," (*Consultado em Dezembro de 2014*).
- [5] C. F. Carlson, "Electron Photography," 1938.
- [6] A. Dinsdale, "Chester F. Carlson, Inventor of Xerography - A biography," *Photographic Science and Engineering*, vol. 7, 1963. .
- [7] C. O. D. A. Freitas and E. J. R. Justino, "Técnicas Forenses nos Crimes de Falsidade Documental: documentoscopia em xerocópias," *Âmbito Jurídico*, pp. 1–5, 2006.
- [8] C. B. Duke, J. Noolandi, and T. Thieret, "The surface science of xerography," *Surf. Sci.*, vol. 500, pp. 1005–1023, 2002.
- [9] W. W. Carr, F. L. Cook, and P. H. Pfromm, "Application of Dimer Acid-Based Polyamide for Xerographic Toners for Textiles Printing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 2399–2407, 2001.
- [10] "Toner Magazine," *Agosto de 2014*. p. 20,21.
- [11] "European Toner and Inkjet Remanufacturers Association (ETIRA)," *Guid. to Clones*, 2015.
- [12] T. A. M. Counsell and J. M. Allwood, "Using abrasives to remove a toner-print so that office paper might be reused," *Wear*, vol. 266, no. 7–8, pp. 782–794, 2009.
- [13] B. M. Trzcińska, "Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by Fourier transform infrared spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry," *J. Forensic Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 919–924, 2006.
- [14] R. L. Brunelle and K. R. Crawford, *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Springfield: LTD, 2003.
- [15] J. K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Second Edi. 2013.
- [16] G. Tandon, O. P. Jasuja, and V. N. Sehgal, "The Characterization of Photocopy Toners Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A Structural Diagnosis of Chemical Constituents in Black Photocopier Toners Used in India," *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, vol. 3, no. 2, pp. 119–126, 1997.

- [17] R. P. N. Veregin, E. Rotberg, M. S. Hawkins, C. Vong, and J. H. Wosnick, "Toner Compositions," 2013.
- [18] <http://scc-inc.com/>, "Static Control Lennite," (*Consultado em Dezembro de 2014*).
- [19] J. H. Kelly and P. Haville, "Procedure for the characterization of zinc oxide photocopy papers," *J. Forensic Sci.*, vol. 25, 1980.
- [20] R. L. Williams, "Analysis of photocopying toners by infrared spectroscopy," *Forensic Sci. Int.*, vol. 22, pp. 85–95, 1983.
- [21] W. D. Mazzella, C. J. Lennard, and P. A. Margot, "Classification and identification of photocopying toners by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS): II. Final report," *J. Forensic Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 449–465, 1991.
- [22] D. Mooney, J. Zimmerman, and M. J. Kimmett, "Preliminary examination of machine copier toners by infrared spectrophotometry and pyrolysis gas chromatography," *J. Forensic Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 489–493, 1986.
- [23] C. L. Gilmour, "A comparison of laser printed and photocopied documents: can they be distinguished?," *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, vol. 4, no. 27, pp. 245–259, 1994.
- [24] J. Brandi, B. James, and S. J. Gutowski, "Differentiation and classification of photocopier toners," *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, vol. 4, no. 3, pp. 324–343, 1997.
- [25] J. a. De Koeijer and J. J. M. De Moel, "Identifying black toners using FTIR and pyrolysis-GC/MS," *Z Zagadnien Nauk Sadowych*, vol. 46, pp. 413–427, 2001.
- [26] J. R. Welch, "Magnetic Aspects of Printing, Photocopies and Bank-cards," *J. Forensic Sci. Soc.*, vol. 25, no. 5, pp. 343–347, 1985.
- [27] G. Tandon, O. P. Jasuja, and V. N. Sehgal, "Thin layer chromatography analysis of photocopy toners," *Forensic Sci. Int.*, vol. 73, no. 2, pp. 149–154, 1995.
- [28] M. I. Szyrkowska, K. Czerski, T. Paryjczak, and A. Parczewskib, "Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printer toners," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 5, pp. 429–437, 2010.
- [29] T. Trejos, R. Corzo, K. Subedi, and J. Almirall, "Characterization of toners and inkjets by laser ablation spectrochemical methods and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 92, pp. 9–22, 2014.
- [30] N. Iwata, K. Tani, A. Watada, H. Ikeura-Sekiguchi, T. Araki, and A. P. Hitchcock, "Chemical component mapping of pulverized toner by scanning transmission X-ray microscopy," *Micron*, vol. 37, no. 4, pp. 290–295, 2006.
- [31] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Wiley, 2004.

- [32] J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards, and M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, First. John Wiley & Sons, LTD., 2012.
- [33] N. Ferrer, *Applications of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2012.
- [34] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VHC, 2003.
- [35] J. I. Khan, T. J. Kennedy, and D. R. Christian, *Basic Principles of Forensic Chemistry*. Humana Press, 2012.
- [36] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh Ed. 2005.
- [37] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta Ed. MC Graw Hill, 2001.
- [38] W. H. Steel, *Interferometry*, Second Ed. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1983.
- [39] J. Shamir, *Optical Systems and Processes*. Spie -The International Society of Optical Engineering, 1999.
- [40] D. D. Nolte, *Optical Interferometry for Biology and Medicine*. 2011.
- [41] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Ed. 2011.
- [42] A. F. Custódio, “Aplicação forense de espectroscopia de infravermelho na análise de toners pretos,” Universidade de Évora, 2011.
- [43] P. Tropecêlo, “Desenvolvimento e implementação de uma base de dados para utilização forense: análise de toners pretos por espectroscopia de infravermelho,” Universidade de Évora, 2009.
- [44] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. pp. 10815–10837, 2000.
- [45] R. A. Merrill, E. G. Bartick, and J. H. Taylor, “Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. the development of an infrared spectral library,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 376, no. 8, pp. 1272–1278, 2003.
- [46] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second. 2007.
- [47] W. Bin, X. Xiaoxuan, Z. Yifan, Z. Yujia, H. Chengxue, and Z. Cunzhou, “The comparison between Spectral Similarity Mapping and Correlation Algorithm in Spectral Imaging Application,” in *Proceedings of the 2009 - 2nd International Congress on Image and Signal Processing, CISP'09*, 2009, pp. 1–4.



**A**NEXOS



Nas tabelas A1 e A2 apresentam-se os valores exatos, em euros, relativos às exportações para Portugal de reveladores constituídos por *toners* e *toners* integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora, respetivamente.

**Tabela A 1** - Valores em euros, relativos às exportações para Portugal de reveladores constituídos por *toners*.

Ano Cód. País	Jan.-Dec. 2012	Jan.-Dec. 2013	Jan.-Dec. 2014
CN	74 532	21 583	6 060
US	34 471	26 188	7 599
AT	78	11	36 567
BE	506 218	427 650	280 836
CH		244	
CZ	143		200
DE	2 158 500	2 773 418	3 088 398
EE		36	
ES	937 599	1 308 956	1 455 543
FR	103 799	48 086	55 456
GB	2 501		25 572
HK	6 281	4 695	3 815
IE	1 570	1 023	
IT	90 563	176 286	192 306
JP	302 199	26 538	186 222
KR	42		
NL	556 811	484 505	250 515
NO		67	
TW			193

**Tabela A 2** -Valores em euros, relativos às exportações para Portugal de de tinteiros integrados numa parte de impressora ou de fotocopiadora.

Cód. País \ Ano	Ano		
	Jan.-Dec. 2012	Jan.-Dec. 2013	Jan.-Dec. 2014
CN	2 751 237	1 839 634	2 395 965
US	573 683	1 060 664	990 209
AO		434	
AT	64 320	91 296	358 873
AU	28 739		
BE	9 428 609	10 179 314	12 171 422
BG	360		
BR	308		156
CA	7 043	4 371	
CH	39 901	26 658	67 705
CV		54	
CY	49	25	
CZ	25 962	37 253	17 647
DE	10 389 067	11 202 017	9 277 169
DK	3 045	7 683	6 919
DZ			5 334
EE		532	14 597
EG		23 828	31 064
ES	28 766 386	29 820 334	37 453 230
FI	5 529	10 389	11 516
FR	1 337 734	1 065 832	907 040
GB	2 510 482	3 642 994	2 999 172
GR	157 262	97 757	58 341
GW		569	
HK	19 250	8 643	22 328
HR	203		
HU		2 955	5 095
IE	10 159	8 107	12 557
IL	3 568	9 644	30 964
IN	1 698	2 201	42 575
IS		165	
IT	534 920	886 586	1 313 693
JP	146 399	45 632	18 118
KR	31 227	13 600	97 914
LT	58		

Ano Cód. País	Jan.-Dec. 2012	Jan.-Dec. 2013	Jan.-Dec. 2014
LU		3793	
LV	6 559	100	
MA			157 736
MT	3 647	31 738	7
MX		366	359
NL	27 980 368	26 454 873	22 282 441
NO	9 858	3 016	148
NZ			405
PH	191		918
PL	387	3 657	1 860
RO	102	23 058	30 315
SE	10 631	30 529	23 555
SG	33 976	25 847	16 790
TH		1 120	1 310
TR	85	6 963	10
TW	438 361	232 646	102 338
UA	216		
VN	2 265		6 922
ZW		176 343	

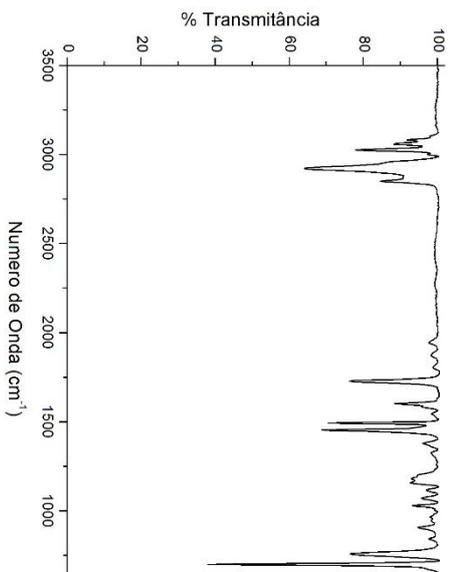


Figura A 1 - Espectro da amostra Dr1.

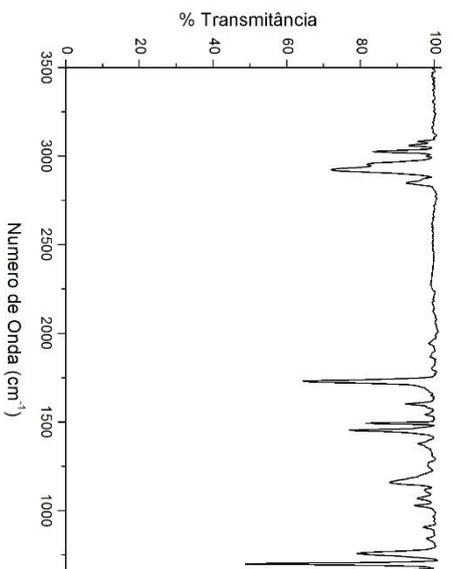


Figura A 3 - Espectro da amostra Br1.

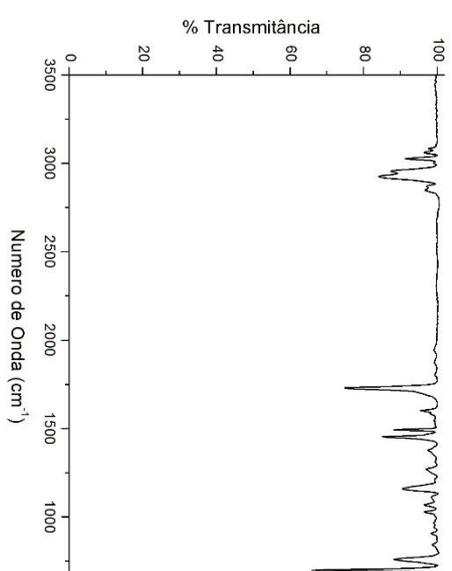


Figura A 5 - Espectro da amostra Br3.

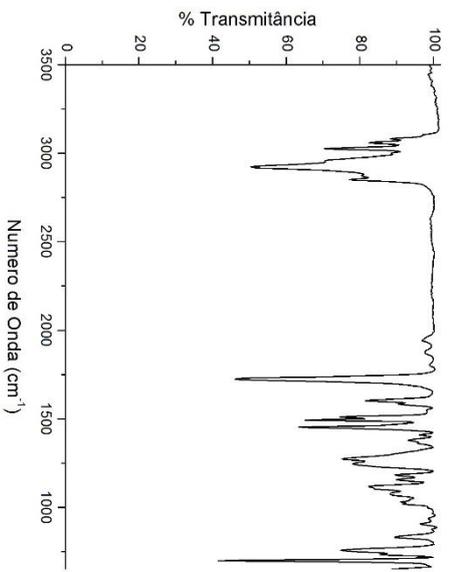


Figura A 2 - Espectro da amostra Dr2.

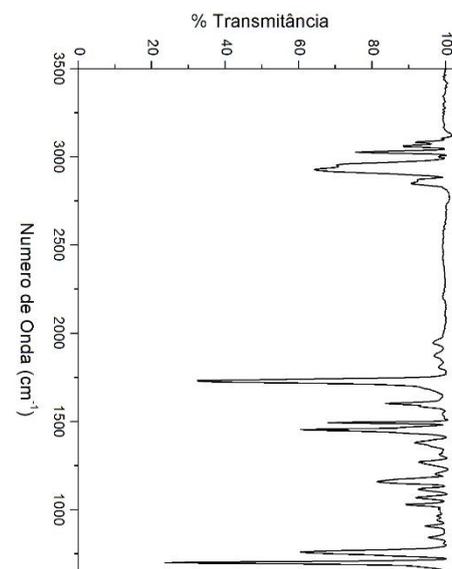


Figura A 4 - Espectro da amostra Br2.

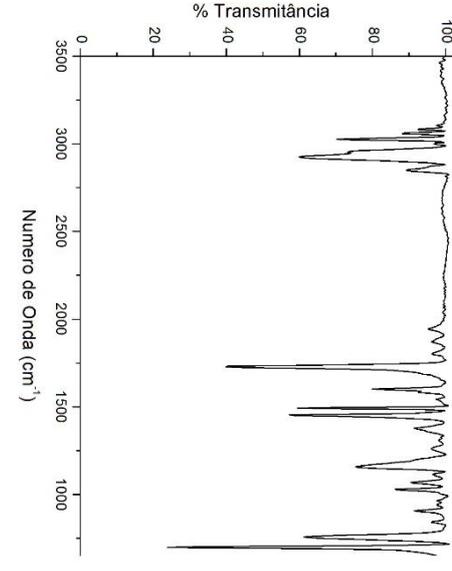
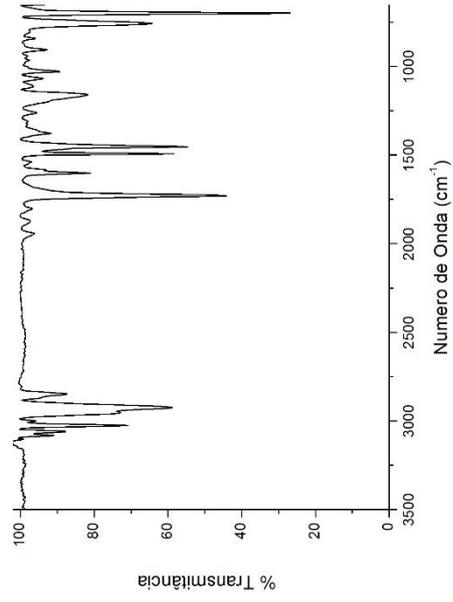
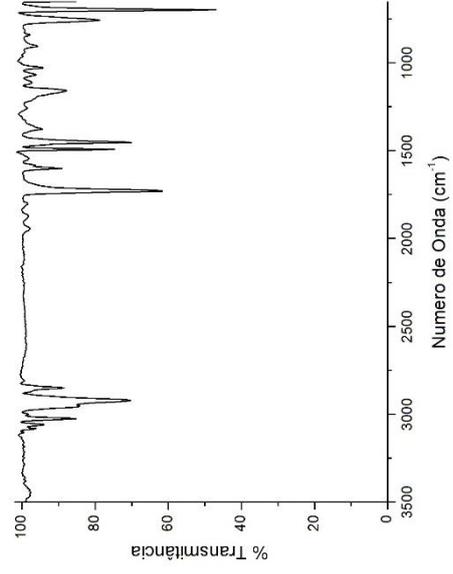


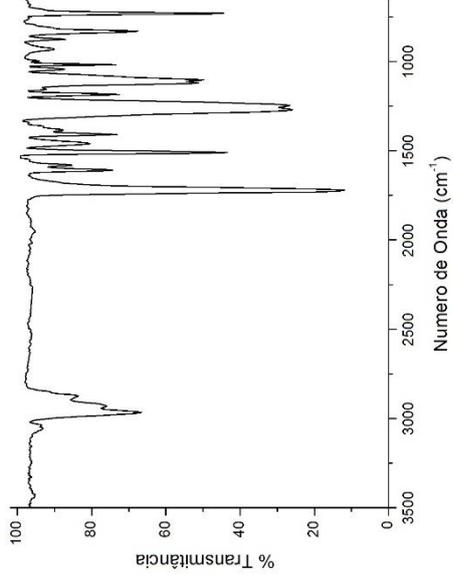
Figura A 6 - Espectro da amostra Br4.



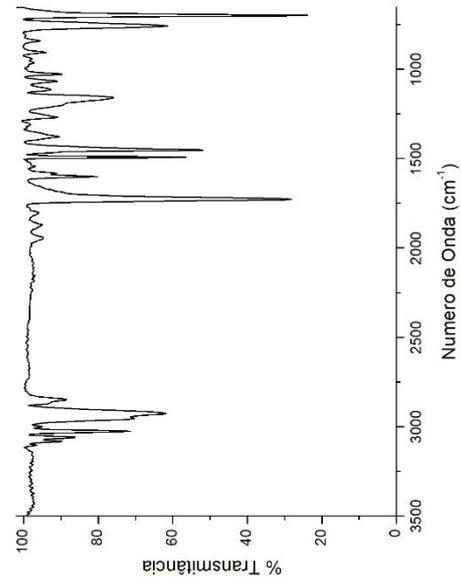
**Figura A 7** - Espetro da amostra Brother 1N2220\_amostra2.



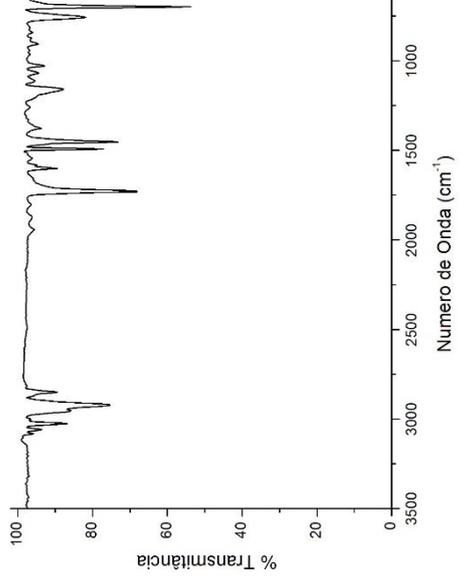
**Figura A 9** - Espetro da amostra Cr1.



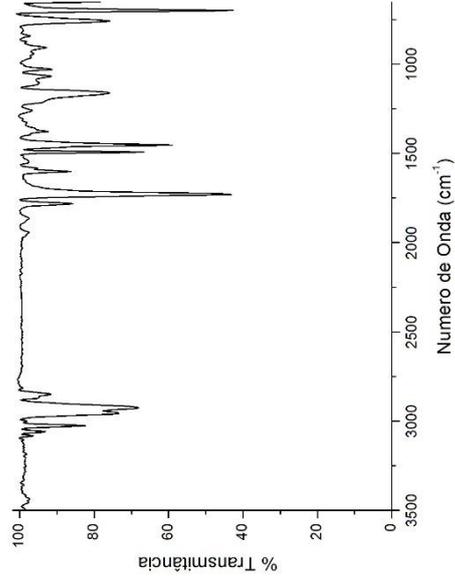
**Figura A 11** - Espetro da amostra Er1.



**Figura A 8** - Espetro da amostra Br5.



**Figura A 10** - Espetro da amostra Cr2.



**Figura A 12** - Espetro da amostra Hr1.

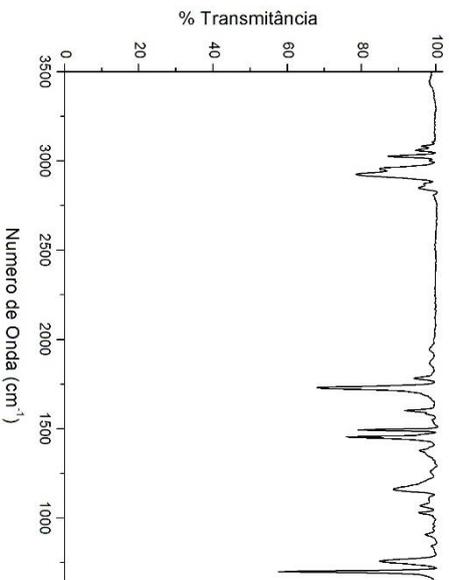


Figura A 13 - Espectro da amostra HP 12A.

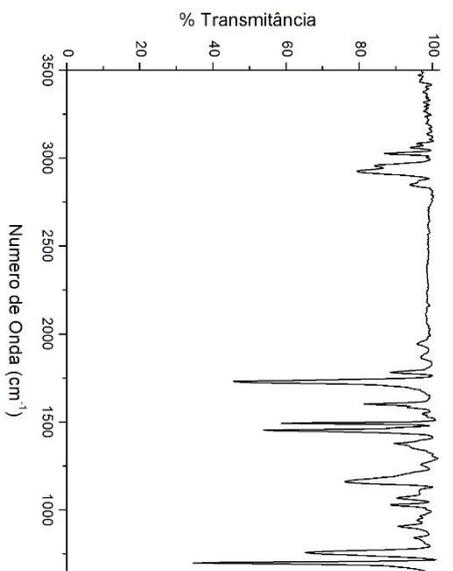


Figura A 15 - Espectro da amostra HP 12A\_amostra3.

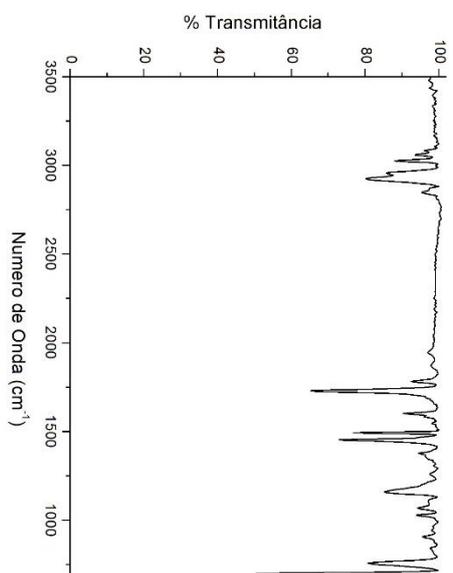


Figura A 17 - Espectro da amostra HP 435\_amostra2.

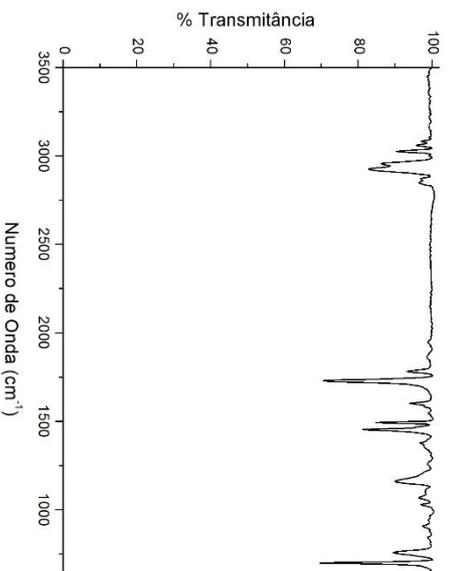


Figura A 14 - Espectro da amostra HP 12A\_amostra2.

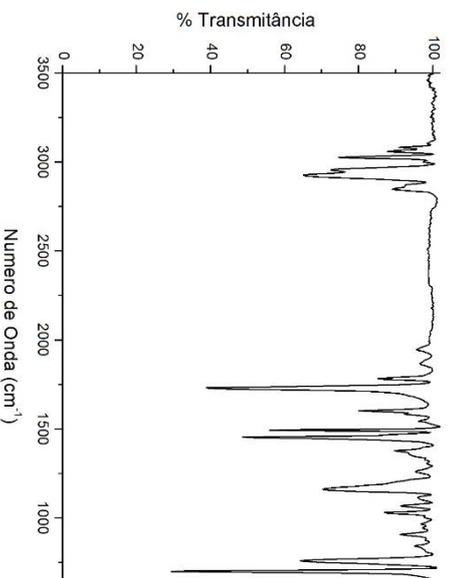


Figura A 16 - Espectro da amostra Hz2.

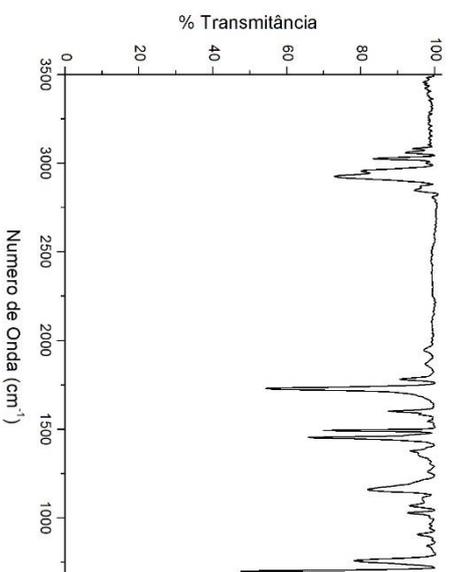
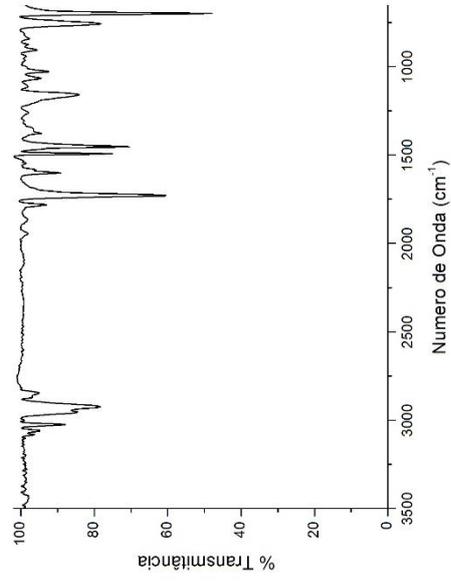
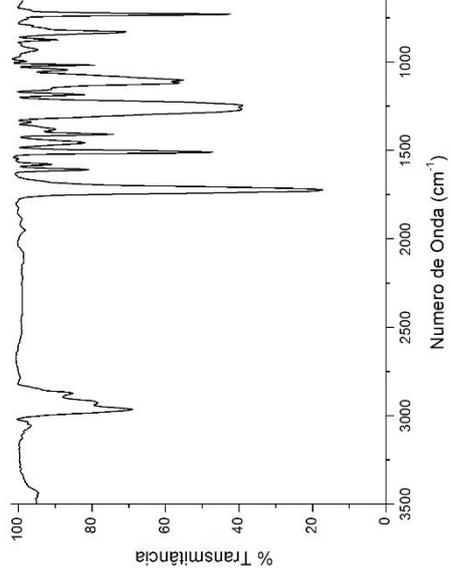


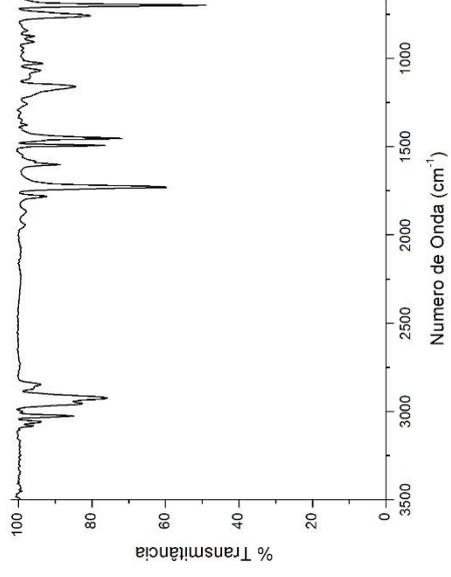
Figura A 18 - Espectro da amostra HP 435A\_amostra3.



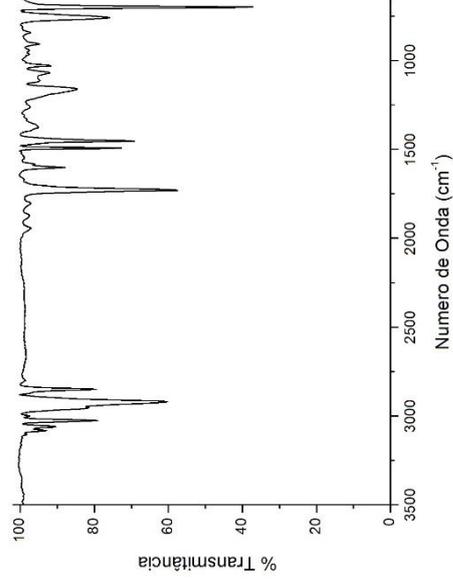
**Figura A 19** - Espetro da amostra HP 435A\_amostra4.



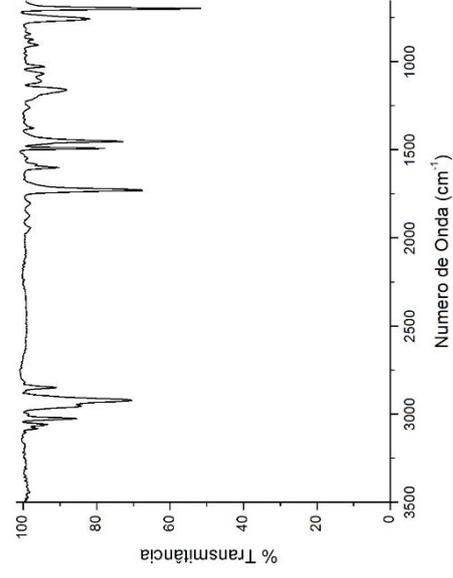
**Figura A 21** - Espetro da amostra Hr4.



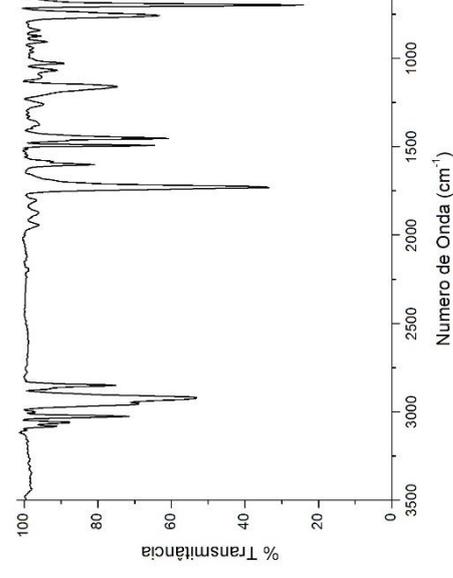
**Figura A 23** - Espetro da amostra Hr6.



**Figura A 20** - Espetro da amostra Hr3.



**Figura A 22** - Espetro da amostra Hr5.



**Figura A 24** - Espetro da amostra Hr7.

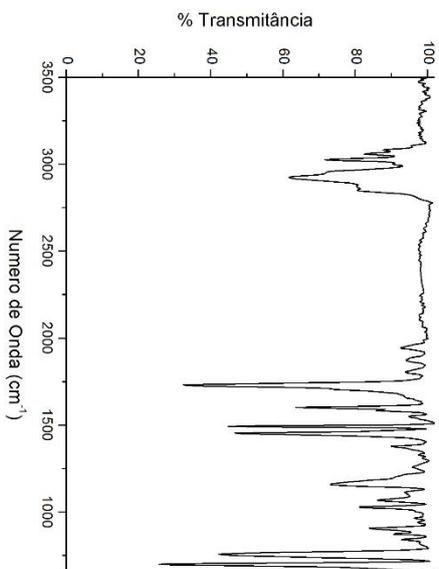


Figura A 25 - Espectro da amostra Hr8.

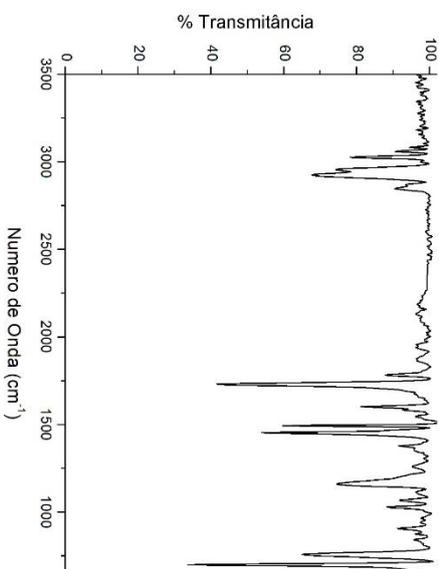


Figura A 27 - Espectro da amostra Hr10.

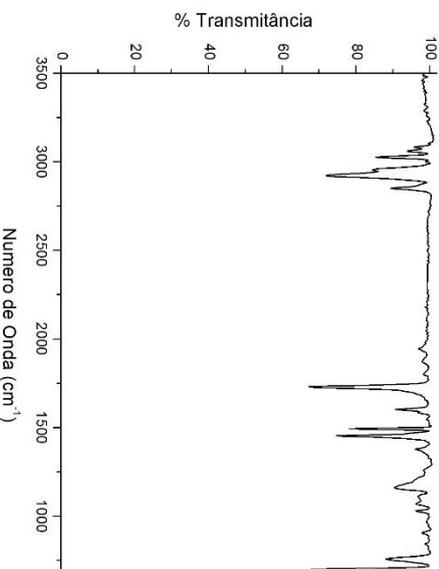


Figura A 29 - Espectro da amostra Hr12.

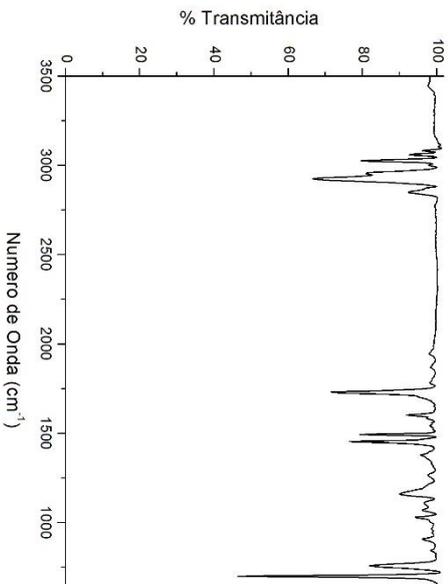


Figura A 26 - Espectro da amostra Hr9.

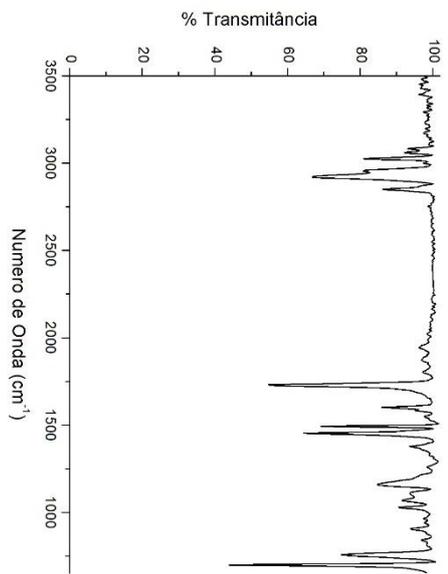


Figura A 28 - Espectro da amostra Hr11.

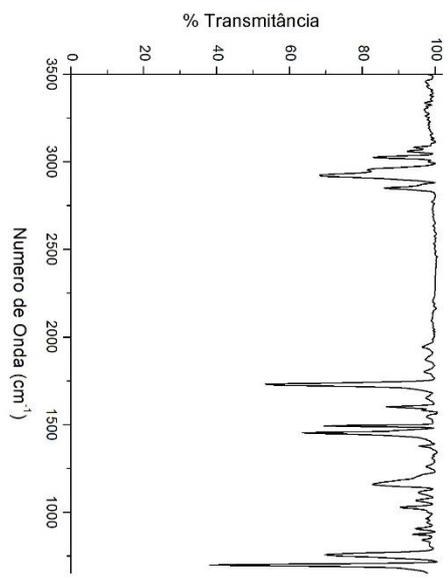
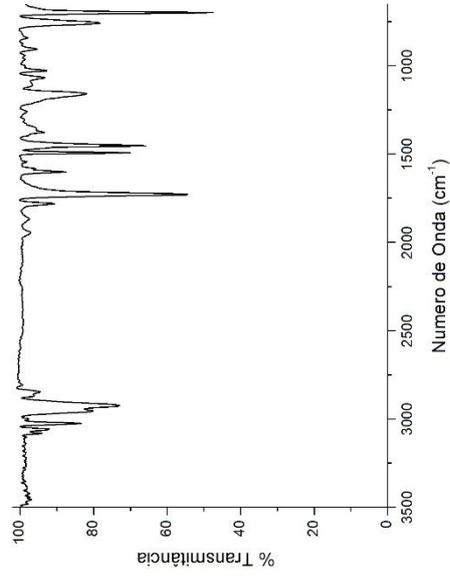
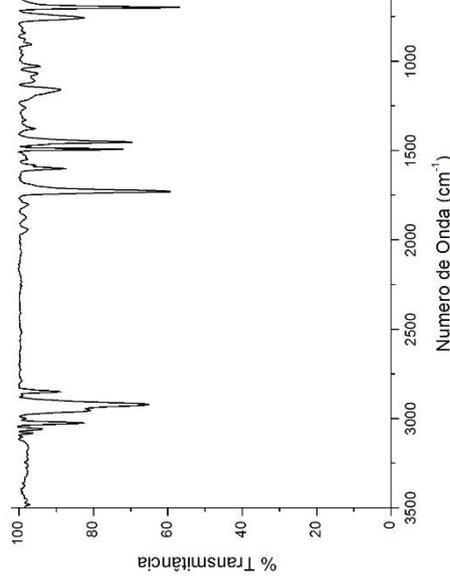


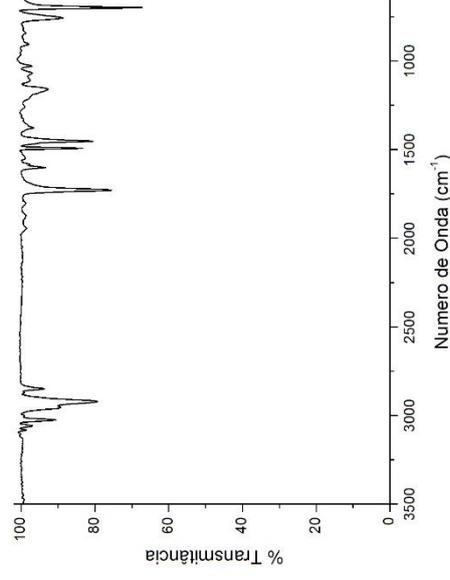
Figura A 30 - Espectro da amostra HP 4100\_amostra2.



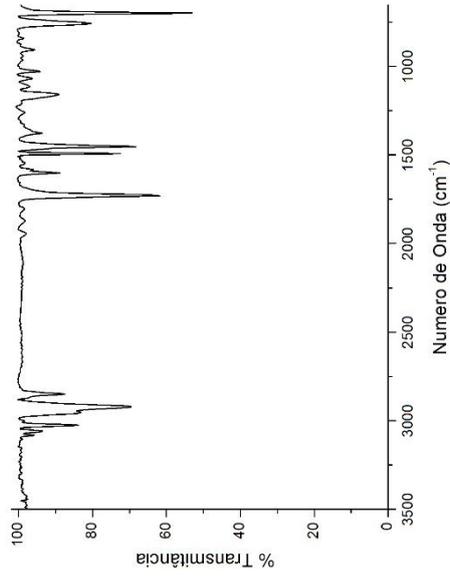
**Figura A 31** - Espetro da amostra HP 4100\_amostra3.



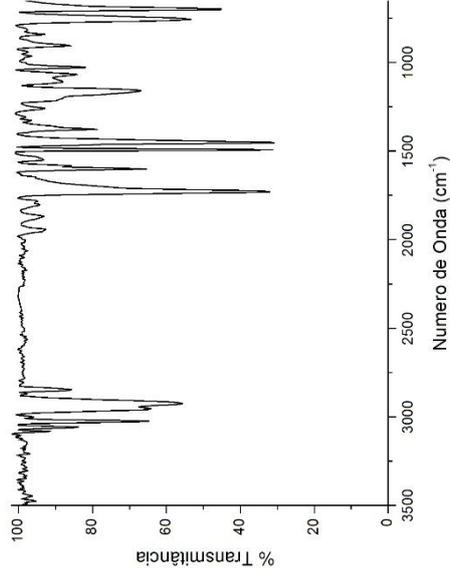
**Figura A 33** - Espetro da amostra Hr13.



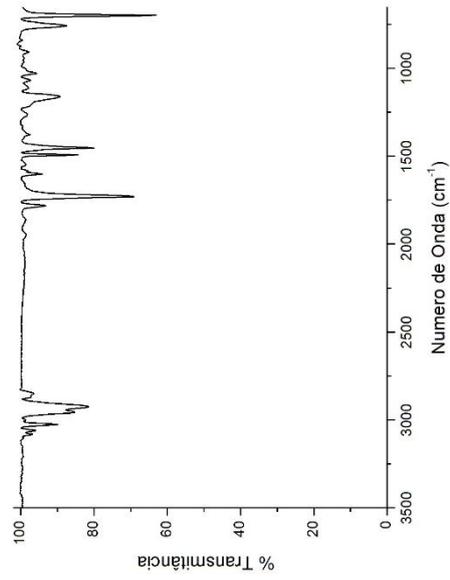
**Figura A 35** - Espetro da amostra Hr15.



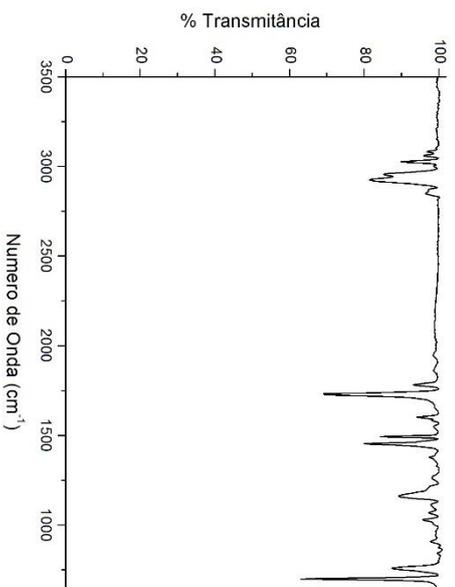
**Figura A 32** - Espetro da amostra HP 4100\_amostra4.



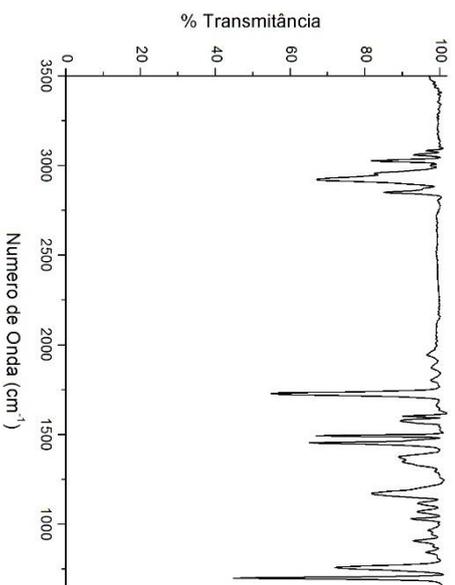
**Figura A 34** - Espetro da amostra Hr14.



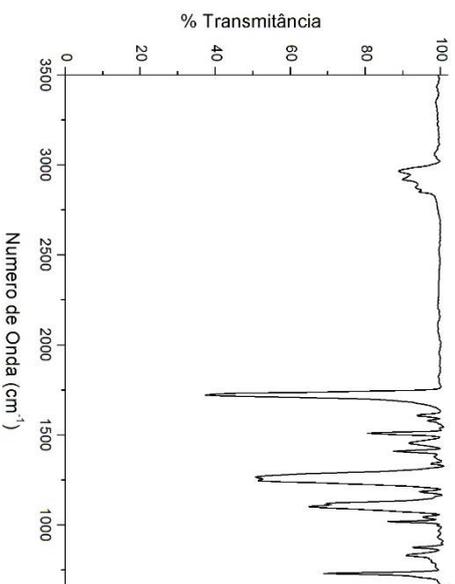
**Figura A 36** - Espetro da amostra Hr16.



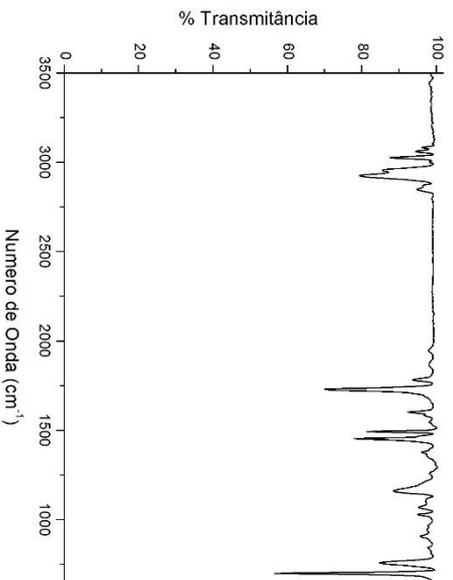
**Figura A 37** - Espectro da amostra Hrl7.



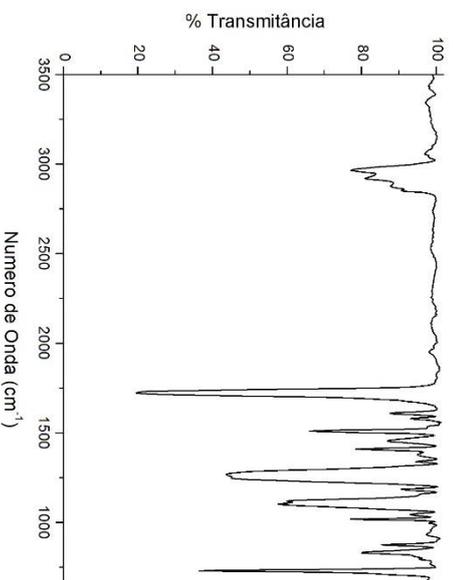
**Figura A 39** - Espectro da amostra KYr1.



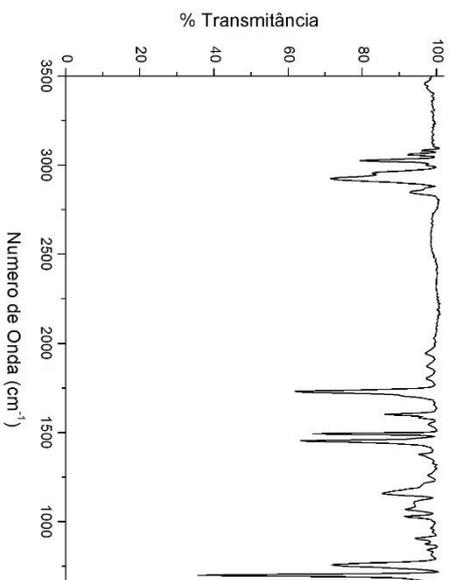
**Figura A 41** - Espectro da amostra Or2.



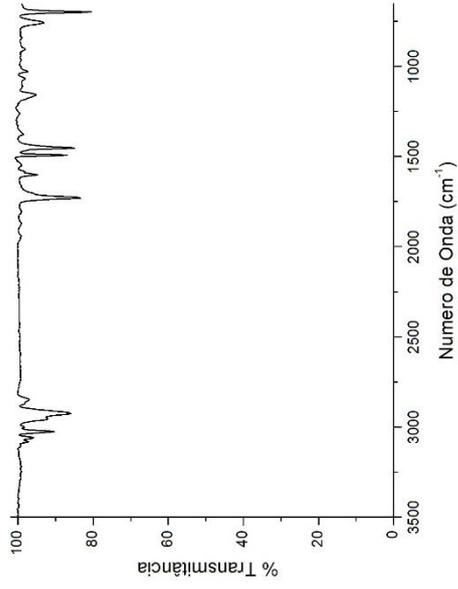
**Figura A 38** - Espectro da amostra Hrl8.



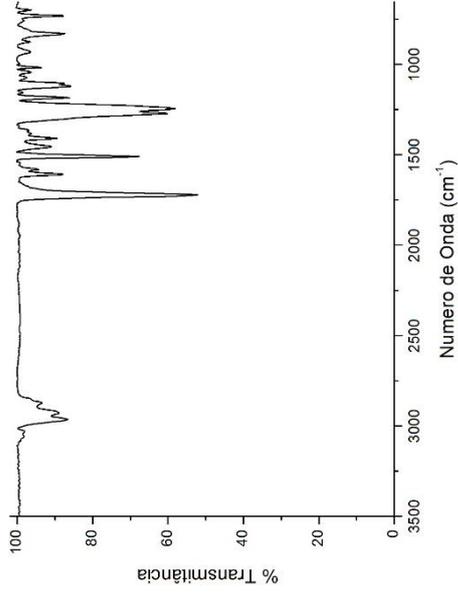
**Figura A 40** - Espectro da amostra Or1.



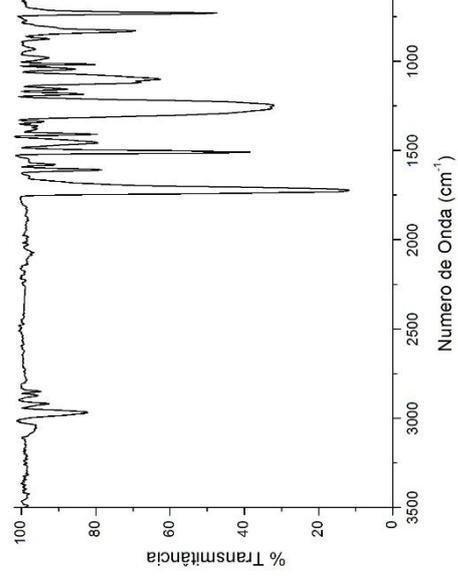
**Figura A 42** - Espectro da amostra Or3.



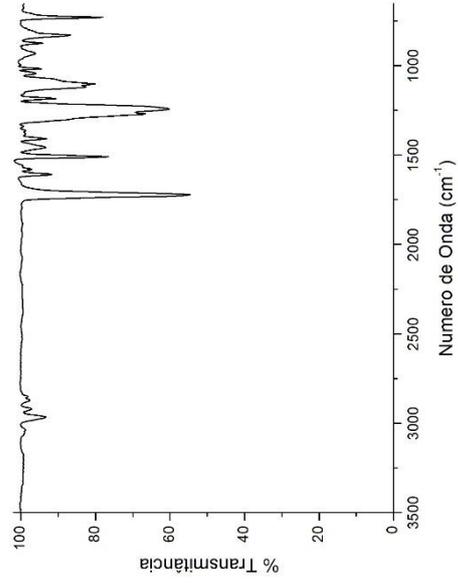
**Figura A 43** - Espectro da amostra OKI  
B6200/6250/6300.



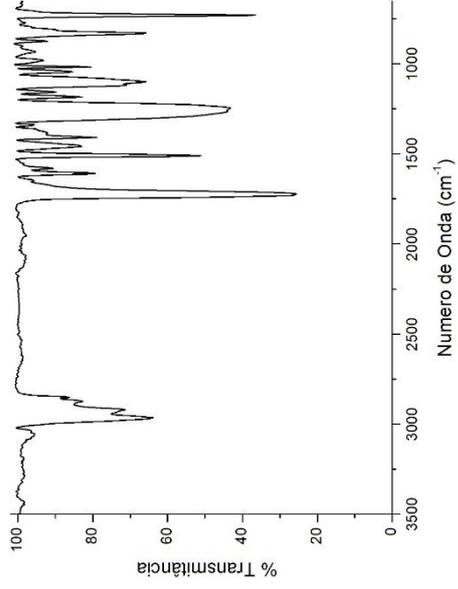
**Figura A 45** - Espectro da amostra Or5.



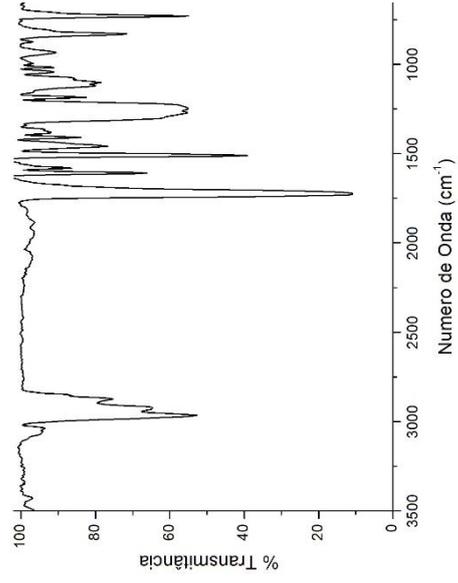
**Figura A 47** - Espectro da amostra Or7.



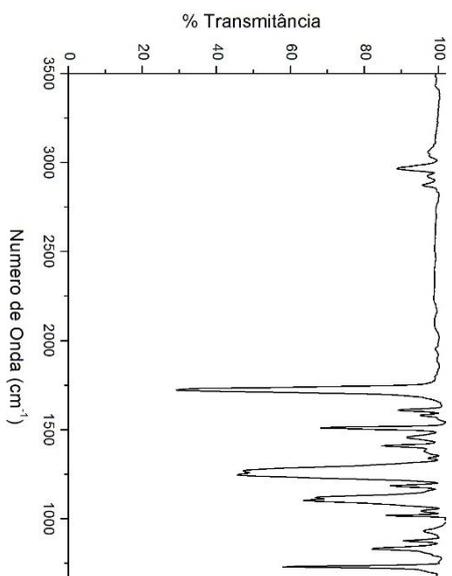
**Figura A 44** - Espectro da amostra Or4.



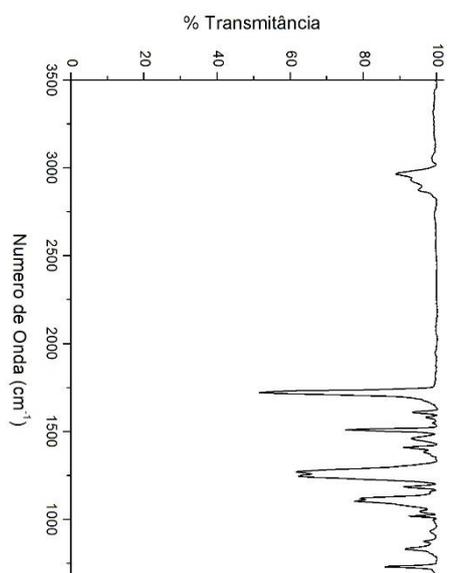
**Figura A 46** - Espectro da amostra Or6.



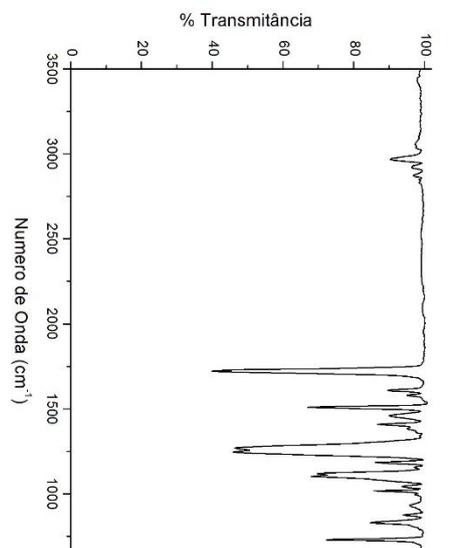
**Figura A 48** - Espectro da amostra Or8.



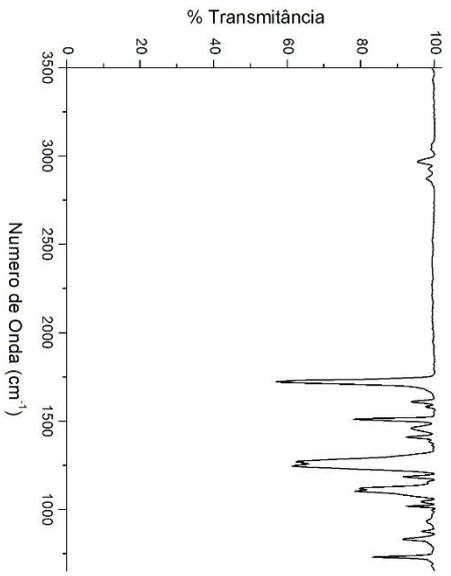
**Figura A 49** - Espetro da amostra SSr1.



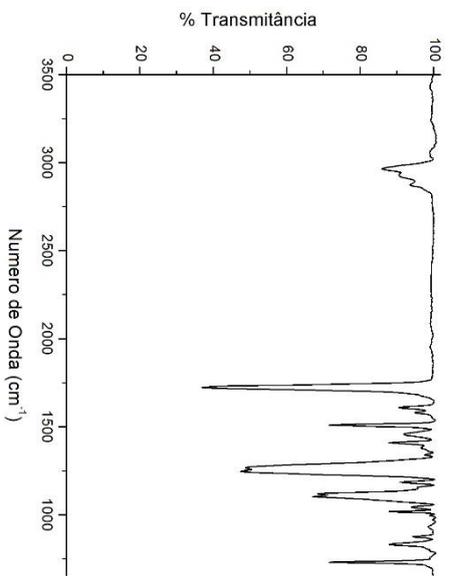
**Figura A 51** - Espetro da amostra SSr3.



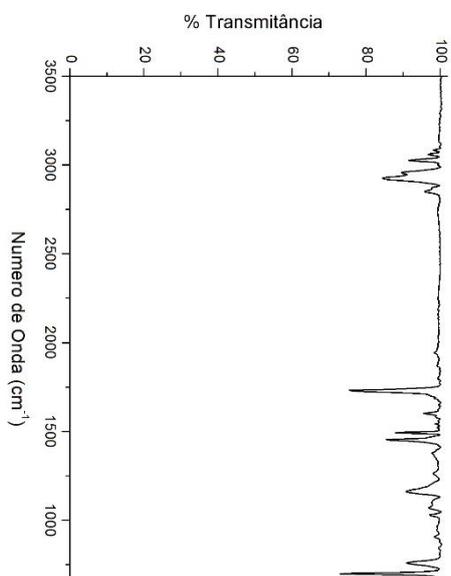
**Figura A 53** - Espetro da amostra SSr5.



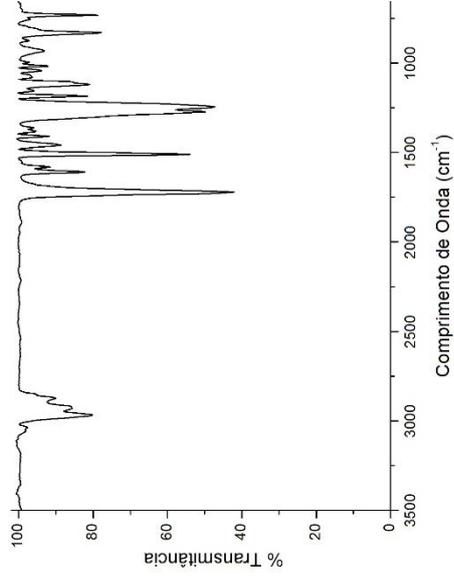
**Figura A 50** - Espetro da amostra SSr2.



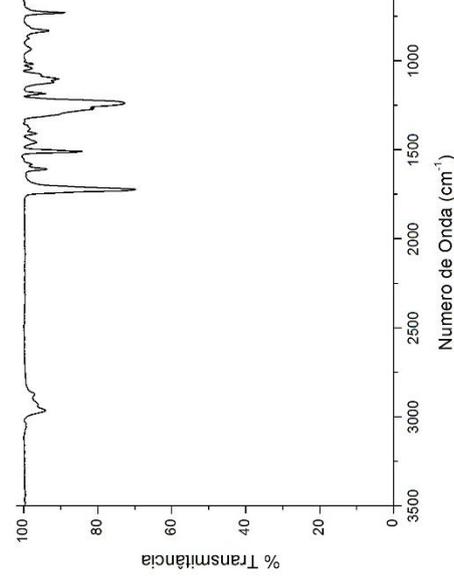
**Figura A 52** - Espetro da amostra SSr4.



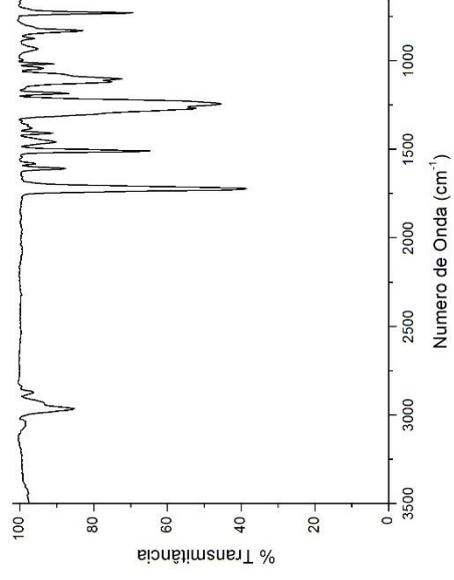
**Figura A 54** - Espetro da amostra SSr6.



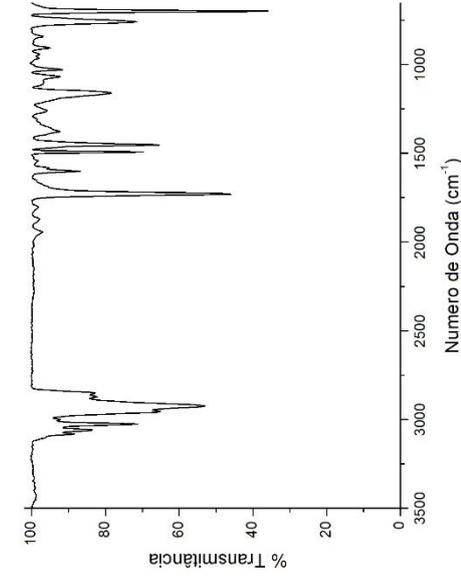
**Figura A 55** - Espetro da amostra SSr7.



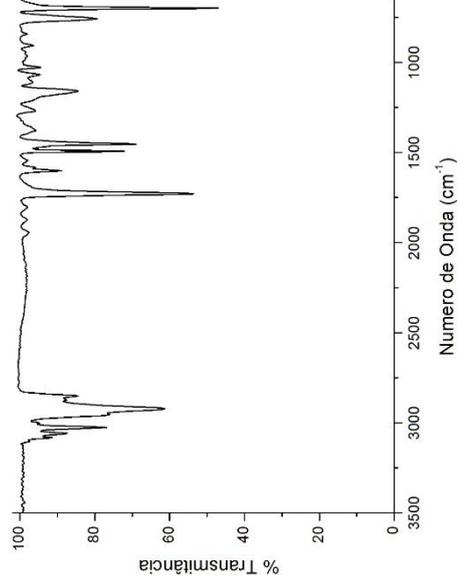
**Figura A 57** - Espetro da amostra SSr9.



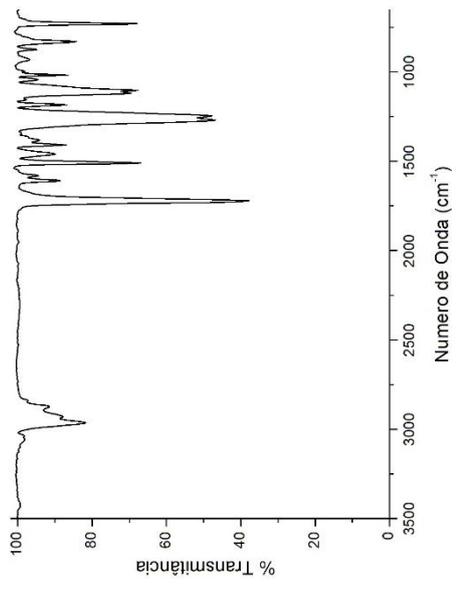
**Figura A 59** - Espetro da amostra SSr11.



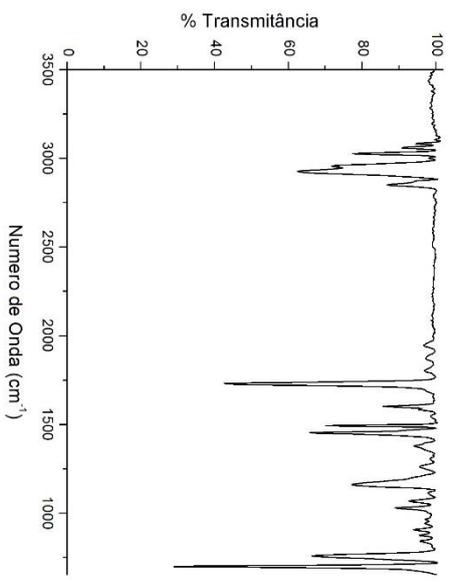
**Figura A 56** - Espetro da amostra SSr8.



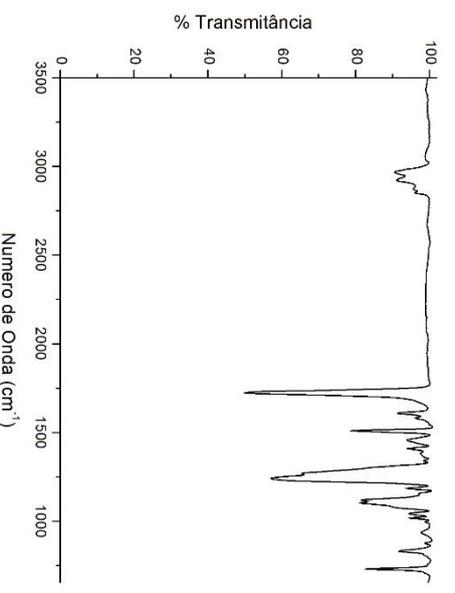
**Figura A 58** - Espetro da amostra SSr10.



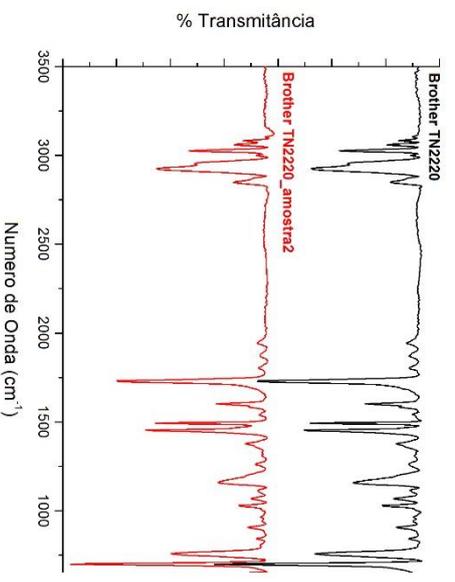
**Figura A 60** - Espetro da amostra SSr12.



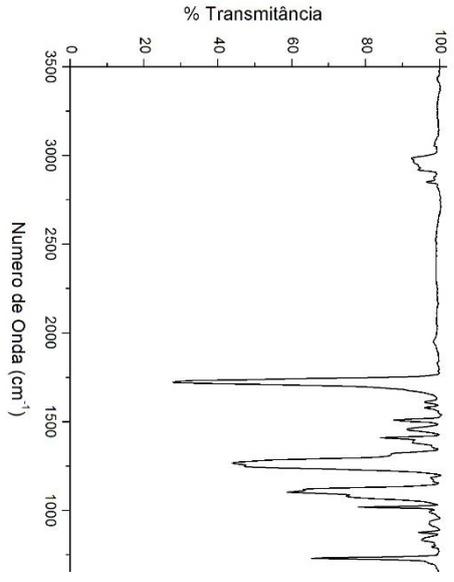
**Figura A 61 -** Espectro da amostra Sr13.



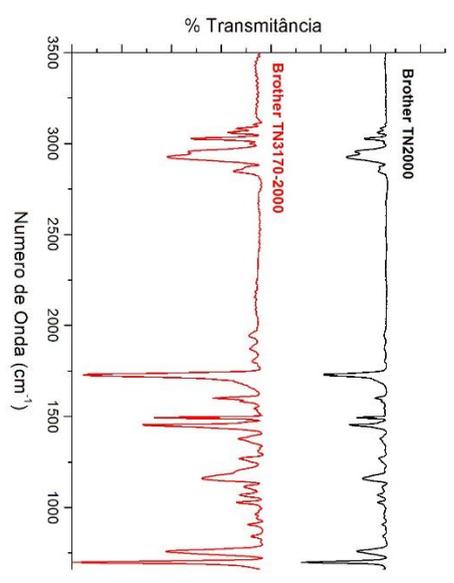
**Figura A 63 -** Espectro da amostra Ir2.



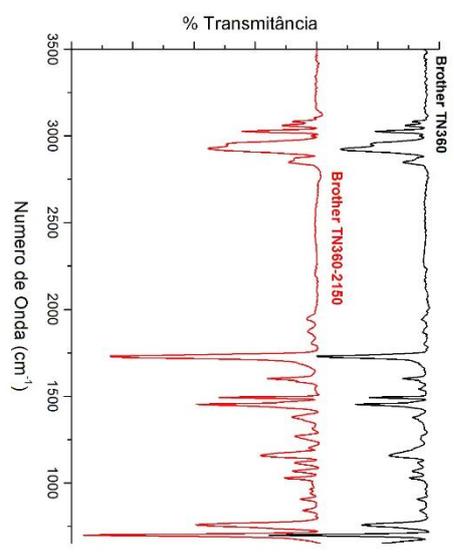
**Figura A 65 -** Comparação de espectros entre modelos Brother TN2220.



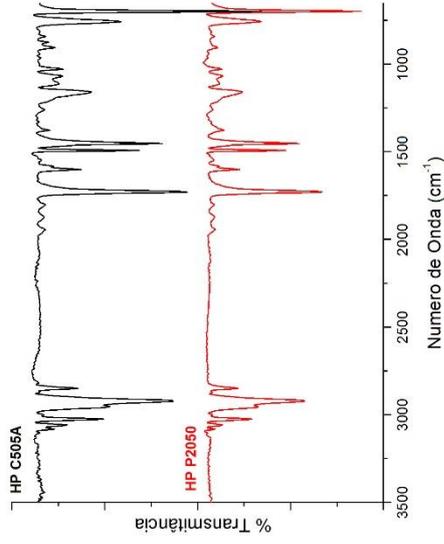
**Figura A 62 -** Espectro da amostra Ir1.



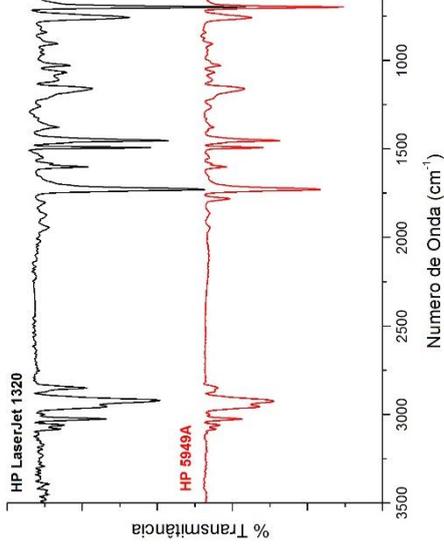
**Figura A 64 -** Comparação de espectros entre modelos Brother TN2000.



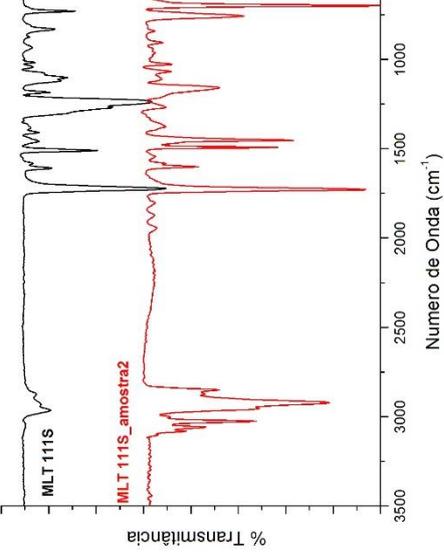
**Figura A 66 -** Comparação de espectros entre modelos Brother TN360.



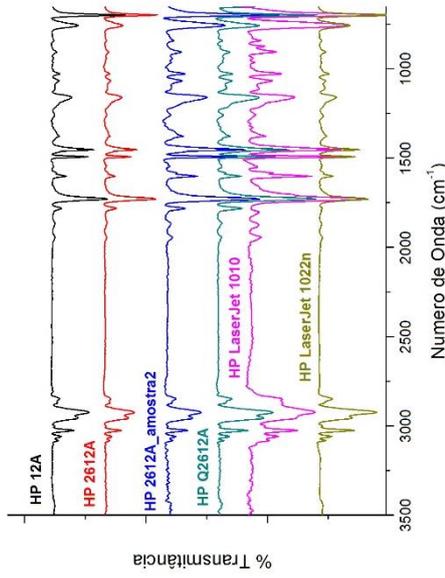
**Figura A 67** - Comparação de espectros entre modelos HP 05A.



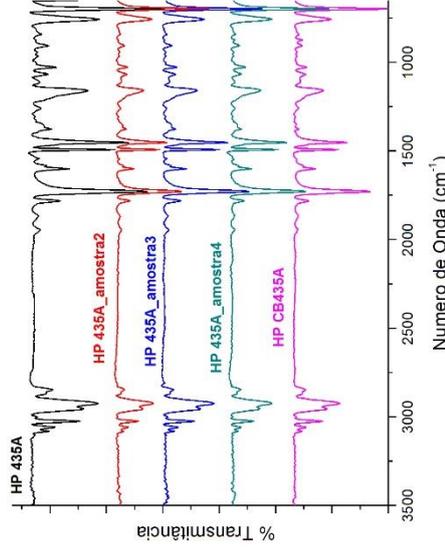
**Figura A 69** - Comparação de espectros entre modelos HP 49A.



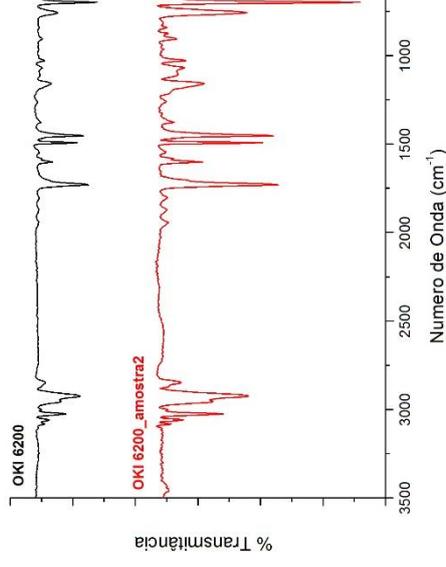
**Figura A 71** - Comparação de espectros entre modelos Samsung MLT 101S.



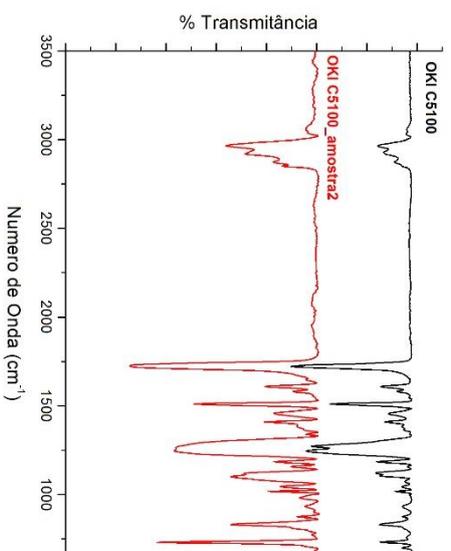
**Figura A 68** - Espectros de comparação entre modelos HP 12A.



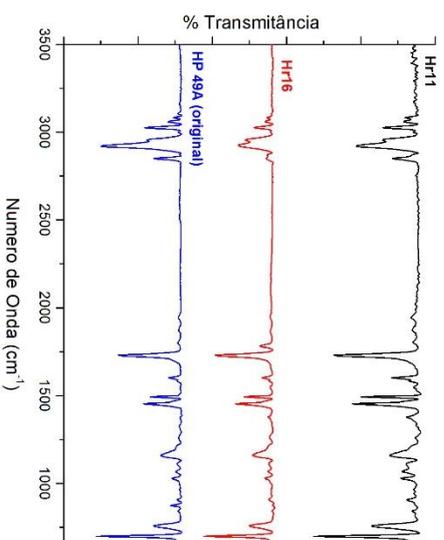
**Figura A 70** - Espectros de comparação entre modelos HP 35A.



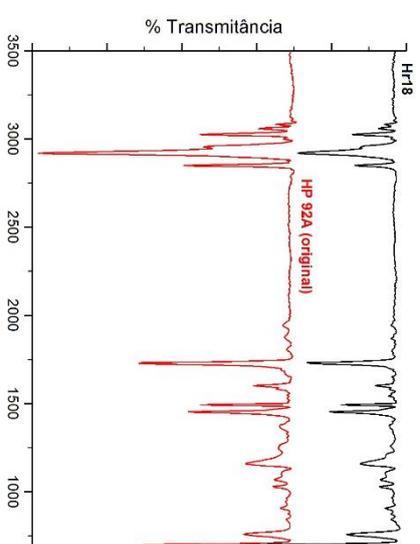
**Figura A 72** - Comparação de espectros entre modelos OKI B6200/6250/6300.



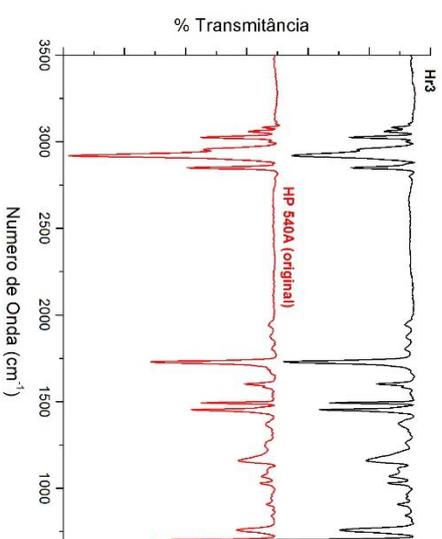
**Figura A 73** - Comparação de espectros entre modelos OKI C5100.



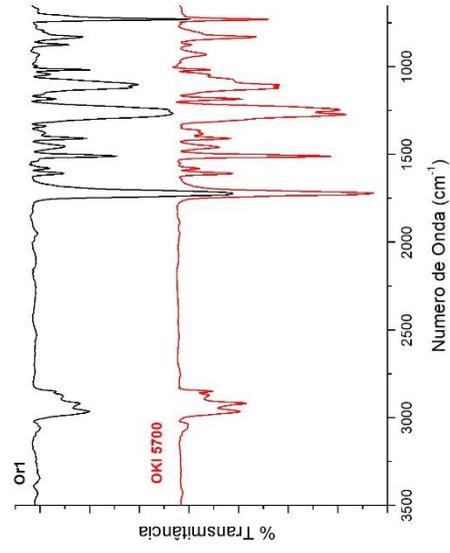
**Figura A 74** - Espectros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo HP 49A.



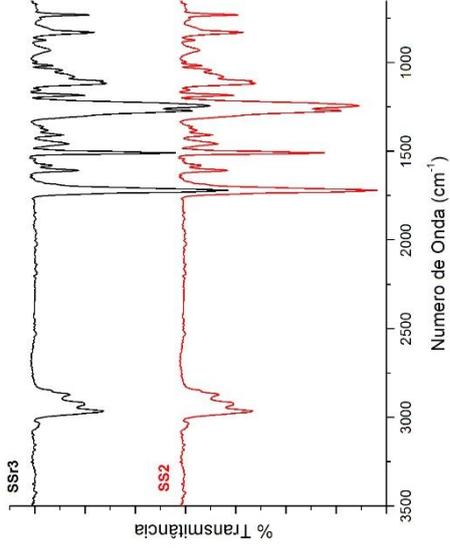
**Figura A 75** - Espectros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo HP 92A.



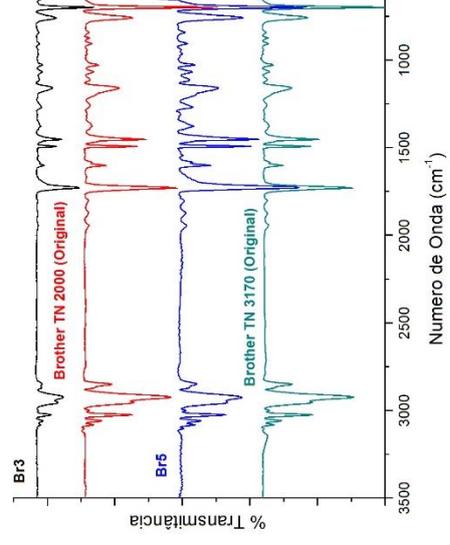
**Figura A 76** - Espectros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo HP 540A.



**Figura A 77** - Espetros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo OKI 5600/5700.



**Figura A 78** - Espetros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo Samsung MLT 1082S.



**Figura A 79** - Espetros de *toners* remanufaturados e respectivos originais do modelo Brother TN 3170/2000.