

Filipa Isabel Romano Inácio

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS DE INSTRUMENTOS DE ESCRITA POR MICROESPECTROFOTOMETRIA CONSTRUÇÃO DE UMA BASE DE DADOS

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Filipa Isabel Romano Inácio

ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS DE INSTRUMENTOS DE ESCRITA POR MICROESPECTROFOTOMETRIA Construção de uma Base de Dados

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química Forense

Orientador: Mestre Ana Cristina Malato Monteiro de Almeida Assis

Co-orientador: Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo

Setembro de 2015

**Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Departamento de Química**



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Mais uma etapa que chega ao fim. Tal como numa corrida de obstáculos, este percurso teve os seus momentos de glória, mas também muitas foram as barreiras a ultrapassar. São estas que põem à prova a capacidade racional do indivíduo, que nos motivam a querer ir mais além, à descoberta do desconhecido, mesmo que para isso se tenha de cair muitas vezes. Com determinação, coragem, força interior e espírito crítico conseguimos enfrentar todas as adversidades.

O presente trabalho é o resultado de um grande esforço combinado com os ensinamentos e apoio de grandes profissionais, assim como a amizade e dedicação de pessoas importantes na minha vida. Deste modo, quero expressar o meu enorme e sincero agradecimento a todos vós que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação quer académica quer pessoal.

Ao Doutor Carlos Farinha, Diretor do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, agradeço a oportunidade que me foi concedida para realizar o estágio no Laboratório de Polícia Científica. Uma experiência única e excepcional para a minha vida profissional, a qual gostaria de repetir.

À Mestre Ana Cristina Assis, Especialista Superior do Laboratório de Polícia Científica, pela orientação, encorajamento, compreensão, apoio e amizade desde o primeiro momento em que, prontamente, aceitou este desafio.

À Daniela, ao Filipe, à dona Graça, à dona Ana e aos restantes elementos do Laboratório da Polícia Judiciária que se cruzaram no meu percurso, agradeço o companheirismo e a hospitalidade, desde o primeiro dia.

Ao Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo pelos seus ensinamentos, e por me ter recebido no seu grupo de investigação, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

À Professora Doutora Ermelinda Eusébio por ter apostado no Mestrado em Química Forense, pelo incentivo de querer ir mais longe, e por estar sempre prontamente disponível.

À Catherine pelas suas ideias brilhantes, pelos seus conselhos, sua partilha de conhecimentos e pela sua amizade.

À Tânia Firmino por ter disponibilizado do seu tempo para me ajudar na parte da análise multivariada e na construção dos dendrogramas.

À Raquel, Teresa, Vitória e Marisa pelos bons momentos que passamos, pelos passeios por Lisboa e pelos famosos almoços na casa da dona Olga.

À Bruna e à Raquel por todo o apoio e ajuda que me deram desde a minha chegada a Coimbra, e pela sua amizade.

Às minhas Marias, Sara, Sú, Filipa, Joana pelas suas palavras de apoio e estímulo, pela força que sempre me transmitiram e por estarem sempre presentes, mesmo separadas pela distância.

Aos que já partiram, mas que continuam a olhar por mim e a iluminar o meu caminho.

Como os últimos são sempre os primeiros, quero agradecer do fundo do meu coração à minha família, em especial à minha Mãe, Avó e Irmão. São o grande pilar da minha vida, sem eles, nada disto seria possível de se concretizar. Estar-vos-ei eternamente grata.

A todos, que não mencionei, mas que de certa forma estiveram envolvidos no meu trajeto, um muito obrigado.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

Índice

Índice	i
Lista de Abreviaturas	v
Resumo	vii
Abstract	ix
1. Introdução	1
1.1. Laboratório de Polícia Científica: A área dos Documentos	1
1.1.1. A Falsificação e a Contrafação de Documentos.....	2
1.1.2. A análise científica dos documentos	3
1.2. O desenvolvimento da comunicação escrita - Um breve enquadramento histórico	4
1.2.1. A História dos instrumentos manuais de escrita em estudo	5
1.2.1.1. Esferográficas.....	6
1.2.1.1.1. Características físicas da sua escrita.....	7
1.2.1.2. Canetas de tinta Líquida	8
1.2.1.2.1. <i>Rollerball</i> e as Canetas de tinta de gel	8
1.2.1.2.1.1. Características físicas da sua escrita	8
1.2.1.2.2. Marcadores: As canetas com ponta de feltro	9
1.2.1.2.2.1. Características físicas da sua escrita	9
1.2.1.2.3. Canetas de tinta permanente.....	10
1.2.1.2.3.1. Características físicas da sua escrita	11
1.3. A tinta dos instrumentos manuais de escrita em estudo	11
1.3.1. Os componentes das tintas modernas de escrita	12
1.3.1.1. Esferográficas.....	14
1.3.1.2. <i>Rollerball</i> e canetas de tinta de gel.....	15
1.3.1.3. Canetas com ponta de feltro	16
1.3.1.4. Canetas de tinta permanente	16
1.4. Os agentes corantes em estudo	17
1.5. Objetivo de trabalho	20
2. Materiais e Métodos.....	21
2.1. Amostras recolhidas e inseridas na base de dados de tintas	21
2.1.1. Espectros de absorção	26
2.1.2. Preparação das soluções dos agentes corantes comerciais.....	29
2.2. Método utilizado no presente trabalho	34
2.2.1. Microespectrofotometria	34
2.2.1.1. Funcionamento do equipamento	36
2.3. Definição da estrutura dos dados por análise de agrupamento hierárquico	37
2.3.1. Análise de agrupamento hierárquico	37

3. Resultados e Discussão	41
3.1. Caracterização das tintas dos instrumentos de escrita em estudo	41
3.2. Criação de bibliotecas como base de dados de tintas de instrumentos de escrita	43
3.2.1. Correspondência de amostras não identificadas aos da biblioteca criada no <i>panorama 3</i> (Teste preliminar)	48
3.3. Formação de grupos das amostras de tinta recolhida em estudo	53
3.3.1. Agrupamento de dados utilizando a 1ª derivada	54
3.3.2. Agrupamento de dados utilizando a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)	56
3.4. Identificação de agentes corantes nas tintas em estudo	71
4. Conclusões e Perspetivas Futuras	77
5. Bibliografia	79
5.1. Bibliografia de imagens	82
6. ANEXOS	85

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Definição
A	Absorção
A	Absorvância
Abs	Absorvância
a.C.	Antes de Cristo
AC	Amostra Cega
b	Comprimento do percurso ótico
BB	Esferográfica de tinta azul (do inglês <i>Ballpoint pen Blue ink</i>)
BK	Esferográfica de tinta preta (do inglês <i>Ballpoint pen Black ink</i>)
c	Concentração
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
C.I.	Índice de cor (do inglês <i>Colour Index</i>)
cm	Centímetros
cód.	Código
d	Desvio
<i>d</i>	Distância
d.C.	Depois de Cristo
ϵ	Coefficiente de extinção molar
ESDA	Aparelho de detecção eletrostática (do inglês <i>Electrostatic detection apparatus</i>)
FB	Canetas com ponta de feltro azul (do inglês <i>Blue ink Felt-tipped pen</i>)
FK	Canetas com ponta de feltro preta (do inglês <i>Black ink Felt-tipped pen</i>)
FOB	Canetas de tinta permanente azul (do inglês <i>Fountain pen Blue ink</i>)
FOK	Canetas de tinta permanente preta (do inglês <i>Fountain pen Black ink</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
g	Gramas
<i>h</i>	Constante de <i>Planck</i>
HCA	Análise de agrupamento hierárquico (do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HPTLC	Cromatografia de Camada Fina de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Thin Layer Chromatography</i>)
I_0	Intensidade de luz incidente
I_r	Intensidade de luz refletida
I_t	Intensidade de luz transmitida
IV	Infravermelho
λ	Comprimento de onda
LB	Canetas de tinta líquida azul, rollerball e gel (do inglês <i>Blue Liquid ink pen</i>)
LK	Canetas de tinta líquida preta, rollerball e gel (do inglês <i>Black Liquid ink pen</i>)
LPC	Laboratório de Polícia Judiciária
m^2	Metro quadrado
Máx.	Máximo

Abreviatura	Definição
mg	Miligramas
µm	Micrómetros
MSP	Microespectrofotometria (do inglês <i>Microspectrophotometry</i>)
nm	Nanómetros
nº	Número
PCA	Análise de componentes principais (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
%	Porcentagem
p.e.	Ponto de ebulição
R	Refletância
R	Reflexão
RD	Reflexão difusa
RE	Reflexão especular
SEM	Microscópio electrónico de varrimento (do inglês <i>Scanning Electronic Microscopy</i>)
T	Transmissão
T	Transmitância
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
ν	Frequência da radiação

Abreviaturas de corantes

Abreviatura	Definição
AA1	Ácido Azul 1 (do inglês <i>Acid Blue 1</i>)
AMTH	Azul-de-metileno Tri-Hidratado (do inglês <i>Methylene Blue Trihydrate</i>)
AM	Azul de Metilo (do inglês <i>Methyl Blue</i>)
APVF	Azul Patente VF (do inglês <i>Patent Blue VF</i>)
AVB	Azul Vitória B (do inglês <i>Victoria Blue B</i>)
AVPBO	Azul Vitória Puro BO (do inglês <i>Victoria Pure Blue BO</i>)
FCu(II)	Ftalocianina de Cobre II (do inglês <i>Copper II Phthalocyanine</i>)
FCu(II)β	Ftalocianina de Cobre II - forma β (do inglês <i>Copper II Phthalocyanine β form</i>)
Hemato	Hematoxilina (do inglês <i>Hematoxylin</i>)
RB	Rodamina B (do inglês <i>Rhodamine B</i>)
SA38	Solvente Azul 38 (do inglês <i>Solvent Blue 38</i>)
VC	Violeta de Cristal (do inglês <i>Crystal Violet</i>)
VMBb	Violeta de Metilo B base (do inglês <i>Methyl Violet B base</i>)
VM2B	Violeta de metilo 2B (do inglês <i>Methyl Violet 2B</i>)

Resumo

Uma das vertentes da análise de documentos é a deteção de viciação com recurso a instrumentos manuais de escrita, bem como a análise e correlação dos materiais utilizados nos documentos viciados. Este tipo de viciação é muito comum em vários tipos de documentos como por exemplo cheques, contratos e faturas. A análise das tintas envolvidas nestes processos é efetuada com recurso a diversas técnicas analíticas, entre as quais a microespectrofotometria. O objetivo do presente trabalho foi o de caracterizar e criar uma base de dados de espectros de absorção na região do visível de tintas de instrumentos manuais de escrita de cores azul e preta, tais como esferográficas e canetas de tinta líquida (como, *rollerball*, canetas de gel, canetas com ponta de feltro e canetas de tinta permanente), através da técnica de microespectrofotometria.

Para tal foram recolhidas 167 amostras de tinta de instrumentos manuais de escrita, de 36 marcas diferentes comumente utilizadas em mercados nacionais e internacionais, tendo sido criadas 8 bibliotecas, uma para cada tipo de tinta, que funcionarão como base de dados para tintas de instrumentos manuais de escrita. Foi efetuado um teste de correspondência preliminar com 22 amostras cegas, utilizando a base de dados criada tendo-se obtido uma correspondência coerente e correta para 13 das 22 amostras cegas, revelando assim, a boa capacidade de diferenciação de tintas que esta técnica apresenta.

Para facilitar a análise das várias amostras em estudo optou-se por agrupar as mesmas através da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada para as várias amostras tendo-se conseguido formar 26 grupos para esferográficas quer de cor azul quer de cor preta, 12 grupos para as *rollerball* e canetas de gel de cor azul e 5 para as de cor preta, 5 grupos para canetas com ponta de feltro de cor azul e 4 para as de cor preta, 2 grupos para as tintas permanentes de cor azul e 7 para as de cor preta. Como este sistema de agrupamento apresenta falhas, foi utilizado um método de análise multivariada mais complexo, a análise de agrupamento hierárquico (HCA). Com esta análise obtiveram-se 3 grupos para as esferográficas de cor azul e 3 para as de cor preta, 5 grupos para as *rollerball* e canetas de gel de cor azul e 4 para as de cor preta, 2 grupos para canetas com ponta de feltro de cor azul e 2 para as de cor preta e para as canetas de tinta permanente de cores azul e preta formaram-se 4 grupos.

Para auxiliar na caracterização das amostras de tinta em estudo, foi efetuado um estudo complementar e preliminar com alguns agentes corantes, como Violeta de metilo 2B, Violeta de Metilo B base e Violeta de Cristal entre outros que apresentam uma forte probabilidade de se encontrarem nas composições das tintas de escrita. Comparando espectralmente os dados adquiridos das tintas em estudo com os dados obtidos para os agentes corantes, a microespectrofotometria por si só não permite identificar que agentes corantes estão presentes nas amostras de tinta, dá apenas informação meramente indicativa da sua possível presença.

Abstract

One strand of the analysis of documents is the detection of tampering using manual writing instruments, as well as analysis and correlation of materials used in questioned documents. This kind of tampering is very common in various types of documents such as checks, invoices and contracts. The analysis of the inks involved in these processes are performed using different analytical techniques, including the microspectrophotometry. The purpose of this study is to characterize and create a database of absorption spectra in the visible region of inks from blue and black manual writing instruments, such as ballpoint, liquid ink pens (rollerball pens, gel pens ,felt-tip pens and fountain pens) by microspectrophotometry technique.

For this purpose 167 ink samples were collected from manual writing instruments, of 36 different brands used commonly in national and international markets, having been created 8 libraries, one for each type of ink, which will serve as database for ink of the manual writing instruments. A preliminary matching blind test with 22 samples was performed using the database created that yield a consistent and accurate match to 13 of 22 blinded samples, thus revealing that this technique has a good potential for ink differentiation.

To facilitate the analysis of several samples under study it was decided to group the graphs of the 1st derivative that overlapped for the various samples. 26 groups were formed for ballpoint pens either blue or black, 12 groups for rollerball and blue gel pens and 5 for the black color, 5 groups for blue felt-tip pens and 4 for the black colored, two groups for blue fountain pens inks and 7 for the black ones. As this grouping system is defective, a more complex multivariate analysis was used, the hierarchical cluster analysis (HCA).With this analysis 3 groups of blue color pens and 3 for black color were obtained, 5 groups of the rollerball and blue color gel pens and 4 for the black colored, 2 groups for pens with blue colored felt tip and 2 for black color and 4 groups for fountain pens of blue and black colors.

To aid in the characterization of paint samples to be analyzed, a complementary and preliminary study was performed with some coloring agents such as Methyl Violet 2B, Violet Methyl base B and Crystal Violet and others who have a high probability of be found in the compositions of the writing inks. Spectrally comparing the data acquired with the inks and the data obtained with the coloring agent, one can conclude that microspectrophotometry alone does not allow to identify the coloring agents that are present in the ink samples, and only gives an indication that its presence is possible.

1. Introdução

A Ciência Forense é uma área interdisciplinar que envolve várias ciências, como a biologia, a química, a física, a matemática entre outras, tendo como objetivo dar suporte às investigações relativas à justiça civil e criminal.^[1] Em Portugal, é o Laboratório de Polícia Científica (também conhecido por LPC) que tem competências para pesquisar, recolher, tratar, registar vestígios e realizar perícias nos diversos domínios da ciência forense, nomeadamente balística, física, química, escrita manual, documentos, toxicologia, biologia e lofoscopia.^[2] O presente trabalho enquadra-se na área dos documentos e sua análise.

1.1. Laboratório de Polícia Científica: A área dos Documentos

Nos nossos dias, não é possível idealizar um mundo sem documentos, pois eles desempenham um papel essencial na nossa vida quotidiana: com um documento atesta-se o nascimento, com outro atesta-se a morte. São utilizados no estabelecimento das mais diversas relações, sejam elas pessoais, financeiras, comerciais ou institucionais.^[3,4]

Documentos podem ser considerados as apólices de seguro, atestados, requerimentos, vistos, títulos de ações, passaportes, bilhetes de identidade ou cartões de Cidadão, lotarias, cheques, bilhetes de espetáculos, contratos, cartas de condução, cartões de crédito, certidões de nascimento e de óbito, cartões de contribuinte, testamentos e títulos de registo de propriedade entre outros^[3,4] (Figura 1.1).



Figura 1.1. Exemplo de alguns documentos.

No LPC são frequentemente submetidos a exame pericial documentos de identidade, legitimação de direitos, propriedade, e os fiduciários (títulos, cheques etc.), podendo todos eles serem nacionais ou internacionais. Este tipo de documentos está inserido nos chamados documentos de segurança.^[3]

Um documento de segurança é qualquer suporte que contém ou regista informações relativas a dados e factos, concebidos por forma a permitir a que, em qualquer altura, se possa confirmar a sua autenticidade, veracidade e validade como documento emitido pelas entidades competentes de um determinado País ou organização.^[3]

1.1.1. A Falsificação e a Contrafação de Documentos

De modo a servir os mais variados interesses e conveniências, os documentos estão em constante ameaça por serem suscetíveis de imitação ou a alteração.

A falsificação e a contrafação de documentos, estão associadas a diversos tipos de crime, nomeadamente, ao tráfico de drogas, armas, veículos e pessoas, à imigração clandestina organizada, aos homicídios e raptos, à pedofilia, ao terrorismo internacional e aos crimes económicos e financeiros como o branqueamento de capitais, furtos, burlas e corrupção.^[3,4]

No âmbito da análise de documentos, é importante salientar que, apesar dos conceitos falsificação e contrafação apresentarem alguma semelhança no seu significado, são, tecnicamente, conceitos bem diferentes.

Quando o documento se apresenta como parcialmente falso, ou seja, quando existe alteração de um ou mais elementos de segurança que constituem o documento, mas mantendo o respetivo suporte (papel, cartão etc.) original, este é considerado uma falsificação (ou viciação). Relativamente à contrafação, é considerada como uma falsificação completa porque existe a imitação do documento autêntico, ou seja, todos os elementos de segurança do documento, incluindo o suporte, são reproduzidos.^[3,4]

Os elementos de segurança do documento são dispositivos ou sistemas incorporados no documento, que têm como objetivo prevenir ou dificultar a sua contrafação ou falsificação e, caso estas aconteçam, torná-las evidentes. Uns podem ser facilmente reconhecidos pelo público em geral (como as marcas de água e os filamentos de segurança), outros já requerem equipamentos adequados para a sua verificação.^[3,4]

1.1.2. A análise científica dos documentos

A análise científica dos documentos, no âmbito da ciência forense, tem como objetivo esclarecer a natureza de um documento para fins judiciais. Para tal, recorre-se ao estudo, análise e investigação de todo o tipo de documentos de modo a determinar a sua autenticidade ou falsidade. No caso da falsidade de documentos, averigua-se em que consiste a mesma, bem como as alterações ou manipulações eventualmente sofridas, recorrendo a metodologias e instrumentação adequadas.^[3,4]

A metodologia de análise adotada tem como princípio base a comparação. Existem dois tipos de comparação, a direta e a indireta. Na comparação direta utilizam-se espécimes de documentos, de matérias-primas e de elementos de segurança. Na comparação indireta, esta é efetuada com o auxílio de bases de dados de documentos, especificações de fabrico de documentos e de elementos de segurança.

Como já anteriormente referido, a análise forense dos documentos utiliza métodos técnico-científicos adequados de modo a servir os seus propósitos, ou seja, de modo a determinar a autenticidade ou falsidade de um documento.

Na maior parte dos casos, recorre-se à aplicação de métodos de análise não destrutivos, não só porque são suficientes para o esclarecimento dos factos, mas também porque interessa manter os documentos intactos (como meios de prova que são). Noutras situações, tal não é possível e recorre-se a técnicas destrutivas. Quando se utilizam métodos de análise destrutivos é necessário remover uma pequena fração da amostra em análise, isto é, é necessário “destruir” o documento tornando-o assim inválido como meio de prova. Para se “destruir” o documento é necessária autorização do tribunal.^[3,4,5]

Nos métodos de análise não destrutivos são utilizadas técnicas como a microscopia ótica, o comparador vídeo-espectral, o ESDA (do inglês *Electrostatic detection apparatus*) e técnicas espectroscópicas como a microespectrofotometria, espectroscopia de Raman e espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas espectroscópicas permitem a caracterização e diferenciação dos compostos constituintes de diversos tipos de materiais como tintas, colas e polímeros.^[5]

Nos métodos de análise destrutivos são utilizadas técnicas como o HPTLC (do inglês *High Performance Thin Layer Chromatography*), o HPLC (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) e o SEM (do inglês *Scanning Electronic Microscopy*).

No LPC são realizados diferentes tipos de análise, adequando-se às situações em concreto. Estas análises focam-se, normalmente, na determinação da autenticidade ou falsidade de documentos, na violação e viciação de todo o tipo de documentos (substituição da fotografia e/ou manipulação da imagem de titulares, alteração de preenchimentos, substituição de partes de documentos, etc.), na recuperação e reconstituição de documentos danificados por água, calor/fogo, corte, entre outros tipos de análise.

Outro tipo de análise que também é efetuado, e a partir do qual se iniciará este trabalho, é a caracterização e análise de tintas de instrumentos manuais de escrita. Este tipo de análise permitirá distinguir documentos, auxiliará a determinar como foi produzido um determinado documento e possibilitará relacionar materiais suspeitos com documentos falsos apreendidos.

1.2. O desenvolvimento da comunicação escrita - Um breve enquadramento histórico

Desde a Antiguidade que o Homem procura deixar registado todo o tipo de acontecimentos, pensamentos, conhecimentos, sentimentos, invenções e tudo que, de algum modo, afete a sua vida. A necessidade de se exprimir, leva-o a usar todas as ferramentas que estão ao seu alcance de modo a concretizá-la. Daí a importância de encontrar meios de expressão possíveis e viáveis de forma a torná-la possível de se realizar.

Os primeiros registos da expressão pré-histórica humana ligados à comunicação escrita foram encontrados em cavernas, com cerca de 30.000 a.C., e são conhecidos como os pictogramas, símbolos que representam um objeto ou um conceito por meio de desenhos figurativos.^[6,7] O artista primitivo ilustrava aquilo que o atraía da realidade em que vivia. Com o passar do tempo, os desenhos figurativos deixaram de ser tão detalhados e começaram a ser mais simbólicos, procurando apenas representar a informação de modo a que outros a pudessem vir compreender.^[5]

Um dos primeiros materiais a ser utilizado como suporte para a comunicação escrita foi a pedra, por se encontrar em abundância e apresentar uma grande durabilidade e resistência. A pedra *Rosetta*, encontrada no Egito, em 1799, pelas tropas de Napoleão é um exemplo deste tipo de suporte.^[6]

As primeiras escritas datadas aparecem na cidade suméria de Uruk, no ano 3500 a.C. e eram amostras de uma escrita pictográfica que continha apenas dados numéricos sobre assuntos comerciais. Foram os sumérios que começaram a escrever sobre tábuas de argila imprimindo símbolos com uma punção feita de cana. Eram impressas informações importantes nestas tábuas, que depois eram cozidas e guardadas e não eram reutilizadas para gravação de novas informações, revelando ser um documento de boa qualidade e durabilidade.^[6]

Por volta do ano 3100 a.C., os egípcios tiveram a ideia de cortar finas lâminas do caule do papiro, entrelaçando-as de modo a confeccionar folhas de papiro. Estas folhas tornaram-se num novo suporte de comunicação escrita, leve, resistente e fácil de transportar mas vulnerável às variações climáticas.^[5,6,8]

Há registos históricos que indicam que os egípcios já utilizavam tintas para escrever no papiro, nomeadamente tinta de cor preta e vermelha. A tinta preta, densa e resistente, era feita a partir de suspensões de carbono (negro de fumo), água e goma-arábica (resina natural extraída normalmente das acácias). A tinta vermelha, utilizada para escrever títulos, cabeçalhos e começos de capítulo, era

feita à base de pó de sulfureto de mercúrio ou de óxido de chumbo ou até mesmo de sumo de frutas.^[6,8,9]

Para escrever no papiro, normalmente utilizavam-se varetas de bambu, em que desfazia uma das extremidades, de modo a que as fibras de bambu se libertassem, criando assim uma espécie de pincel.

Entretanto na China, durante o reinado de Huang-Ti, conhecido como imperador amarelo (2697-2597 a.C.) surge a famosa Tinta da China. Tinta líquida de cor preta, era utilizada para modelar símbolos no papiro. Esta tinta apresentava uma estabilidade notável à resistência da passagem do tempo e à ação dos agentes externos, não alterando a sua composição ou a manutenção da gravação.^[6,9]

Como o papiro egípcio começou a ter muita procura, houve a necessidade de criar outro suporte de escrita. Assim surge no século II a.C., na atual Turquia, o pergaminho. Este era obtido através do tratamento adequado de peles de vaca, ovelha, cabra sobre as quais era possível escrever com tinta. No pergaminho, apesar de ser mais caro que o papiro, era possível escrever nas duas faces, enquanto no papiro só se conseguia escrever numa delas.^[8]

Com o Império Romano (27 a.C. - 476 d.C.) surgem os primeiros instrumentos manuais de escrita: as resistentes e duradouras penas metálicas. Normalmente as pessoas com elevado grau social eram presenteadas com penas reproduzidas em metais preciosos que, no entanto, não eram práticas. A fabricação de penas metálicas acarretava alguns problemas devido aos materiais que eram utilizados para a sua confeção, pois além de não serem suficientemente flexíveis eram corroídos pela tinta.^[6]

Mas é na China, no ano 105 d. C., que Tsai Lun, um oficial chinês da corte do imperador da Dinastia Han (25-220 d.C.), cria como novo suporte de escrita, o papel. Tsai Lun mergulhava as fibras de bambu em água, esmagava-as e depois punha essa pasta a secar ao sol. Três séculos mais tarde, os Chineses aperfeiçoaram o papel, utilizando fibras de cânhamo, algodão, linho, madeira ou de pano em vez de bambu. Este papel chega à Europa por volta do século XIII.^[5,8]

O papel atravessou várias gerações e ainda hoje é utilizado no fabrico de muitos documentos, como suporte para escrita do mesmo. Para o desenvolvimento do presente trabalho, focar-nos-emos nos instrumentos manuais de escrita e em especial na composição das suas tintas.

1.2.1. A História dos instrumentos manuais de escrita em estudo

Como já fora anteriormente referido, os primeiros documentos que apareceram na História foram criados por meio de incisões sobre materiais como a pedra, madeira ou argila com ferramentas como a haste metálica, o martelo, o cinzel ou a punção consoante os avanços da época.

Com o aparecimento do papiro (Egito, 3100 a.C.) e do papel (China, 105 d.C.) houve a necessidade de criar um instrumento que permitisse transferir a tinta para o papel de modo a facilitar a escrita no

mesmo. Surgiram assim, instrumentos como a cana, o pincel, a pena de ave, a pena metálica, a caneta de tinta permanente, a esferográfica e o marcador.

Os objetos de estudo do presente trabalho são os instrumentos manuais de escrita de tinta azul e preta, e serão divididos em duas categorias principais, tendo como critério de seleção a viscosidade ou fluidez da tinta de escrita que compõe cada instrumento. Assim sendo, a primeira categoria será a das esferográficas, porque a sua tinta é viscosa, e a segunda categoria pertencerá às canetas de tinta líquida.

As descrições, quer sobre a história quer sobre a composição das tintas dos instrumentos manuais de escrita, não seguiram o caminho pelo qual aparecem cronologicamente, mas sim pela utilidade que eles apresentam no quotidiano, daí seguirem a seguinte ordem: Esferográficas e Canetas de tinta Líquida. Neste último, incluem-se as canetas *rollerball*, as canetas de tinta de gel, as canetas com ponta de feltro e por fim as canetas de tinta permanente.

1.2.1.1. Esferográficas

Segundo vários autores, foi o americano John J. Loud, em 1888, quem inventou e apresentou a patente da primeira esferográfica. Mas, na realidade, o produto patenteado por Loud era um utensílio que servia só para marcar e escrever no couro, não tendo sido nunca comercializado.^[6,9]

Uns anos mais tarde, o editor de um jornal húngaro László József Biró inventa a esferográfica moderna. Biró apercebe-se que a tinta utilizada na impressão de jornais secava rapidamente, deixando o papel seco e sem borrões. Então, Biró pensou em criar uma caneta que utilizasse o mesmo tipo de tinta, só que a tinta da impressão não fluía de maneira regular.^[6,9]

Com a ajuda do seu irmão químico Georg, László Biró desenvolveu um mecanismo funcional para a esferográfica moderna (Figura 1.2). A esfera girava livremente na ponta da caneta, recolhendo a tinta do cartucho e depositando-a sobre o papel de forma controlada e complementarmente, vedava o reservatório, impedindo que a tinta secasse no interior do mesmo. Biró e Georg receberam a patente da sua criação em Paris, a 1938.^[6,9]

Com o aparecimento da Segunda Guerra Mundial, Biró, Georg e o seu amigo Meyne partem para a Argentina onde em 1940 fundam a companhia "*Biró y Meyne*". Em 1943 requerem a patente argentina para a criação da esferográfica moderna, recebendo esta o nome *birome*. No ano de 1946, a expressão *birome* é convertida para esferográfica (*esfero*=bola giratória e *grafia*=escrita).^[6,9]

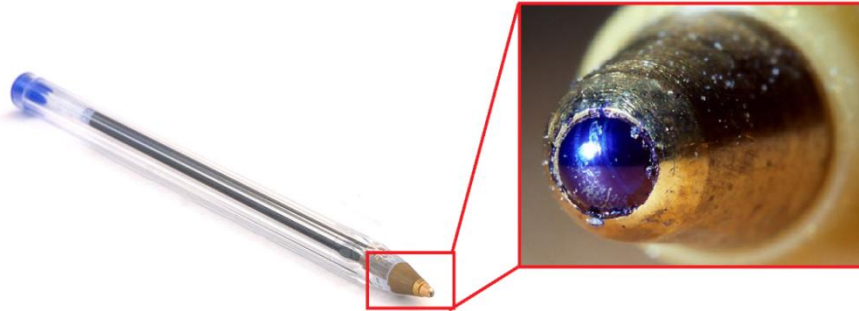


Figura 1.2. Exemplo de uma esferográfica. Adaptado de ^[i,ii].

1.2.1.1.1. Características físicas da sua escrita

A esferográfica é um instrumento manual de escrita que apresenta três elementos comuns a todas as esferográficas: o tubo, que normalmente é de plástico e que funciona como corpo da esferográfica; o reservatório tubular, que é o local onde fica armazenada a tinta de escrita e a esfera metálica giratória, que se encontra na ponta da esferográfica.^[6,9]

Normalmente a esfera é de aço ou tungsténio, apresenta um diâmetro que pode variar entre 0,6 e 1mm, e está em permanente contacto com a tinta do reservatório, que ao deslocar-se com fricção, gira e facilita a saída da tinta para o papel de uma forma regular, formando o traço. A esfera torna-se assim num elemento útil para ajudar na identificação de uma determinada esferográfica, porque pode atribuir-lhe características individualizantes. Ou seja, quando a esfera apresenta algum tipo de deformidade, esta será transferida para o papel afetando a singularidade do traço.^[6,9]

Em relação ao traço das esferográficas, este é relativamente fácil de distinguir por meios óticos porque apresenta uma série de características próprias e distintas, das que compõem os restantes instrumentos manuais de escrita. Estas características são consequência do tipo de tinta utilizada por cada instrumento, assim como do procedimento mecânico pelo qual esta é depositada no papel. O facto da tinta da esferográfica ter carácter viscoso, faz com que não haja difusão lateral da tinta através das fibras do papel.^[6,9]

A título de mera curiosidade e porque será analisada a tinta de um exemplar deste tipo de esferográfica, tem-se as esferográficas pressurizadas ou espaciais cuja sua patente foi registada, em 1965, por Paul C. Fisher. A sua tinta é visco-elástica e encontra-se num cartucho pressurizado e selado hermeticamente, a sua esfera é de tungsténio e a cavidade onde esta se encontra é feita de aço inoxidável, prevenindo assim as fugas e o acúmulo de tinta que impediriam que a tinta fluísse uniforme e instantaneamente. Com estas características, é possível escrever num ambiente em que haja ausência de gravidade ou em condições extremas de temperatura (de 120°C a -45°C) daí este tipo de esferográfica ser utilizada pelos astronautas nas viagens espaciais.^[6,9]

1.2.1.2. Canetas de tinta Líquida

Na categoria das canetas de tinta Líquida encontram-se incluídos os seguintes instrumentos manuais de escrita: canetas *rollerball*, canetas de tinta de gel, canetas com ponta de feltro e por último as canetas de tinta permanente.

1.2.1.2.1. *Rollerball* e as Canetas de tinta de gel

Da combinação entre as características das esferográficas e das canetas com ponta de fibra surgem, em 1966, as *rollerball* (Figura 1.3), estas podem definir-se como instrumentos manuais de escrita com uma ponta esférica e de tinta aquosa.^[6,9]



Figura 1.3. Exemplo de uma *rollerball*. Retirado de ^[iii].

Já as primeiras canetas de tinta de gel surgem em 1984, com o nome de *Gelly Roll pen* e foram patenteadas pela firma *Sakura Color Products Corporation* (Osaka, Japão). Estas canetas só chegam aos Estados Unidos da América no ano de 1998.^[6,9]

As canetas de tinta de gel (Figura 1.4) são uma variante melhorada das *rollerball*, daí a sua tinta ser também aquosa.



Figura 1.4. Exemplo de uma caneta de tinta de gel. Retirado de ^[iv].

1.2.1.2.1.1. Características físicas da sua escrita

As *rollerball* têm na ponta uma esfera de dimensões menores em relação às esferográficas; porém, utilizam tinta aquosa de composição similar à das canetas de tinta permanente ou dos marcadores de feltro.^[6,9]

Já os elementos constituintes das canetas de tinta de gel são semelhantes aos das esferográficas. As canetas de tinta de gel têm uma esfera na sua ponta, assim como um reservatório tubular onde armazenam a tinta. Por vezes, a tampa da caneta tem uma pequena borracha que serve para uma melhor apreensão do próprio instrumento de escrita. É, normalmente, fácil neste tipo de canetas ver os dados que estão impressos no respetivo reservatório tubular, como a medida da esfera e a data de produção.^[6,9]

O traço gerado por estes dois tipos de instrumentos manuais de escrita é parecido. É um traço cheio, homogêneo, semelhante ao traço produzido por canetas com ponta de feltro. Normalmente, só aparece defeito neste tipo de traço quando existe desgaste no mecanismo da ponta, ou seja anomalias na esfera.^[6,9]

1.2.1.2.2. Marcadores: As canetas com ponta de feltro

Os marcadores surgiram no mercado entre os anos de 1960 e 1964, mas segundo a versão mais generalista, estes instrumentos manuais de escrita começam a ser comercializados em 1963 pela Sociedade Japonesa *Pentel*. Os marcadores eram constituídos por um cilindro, composto por fibras plásticas muito finas ligadas entre si, colocado dentro de um tubo do qual sobressaía uma ponta.^[6,9]

Os japoneses tinham um grande interesse em encontrar um tipo de instrumento manual de escrita, de uso simples para o grande público e que produzisse uma escrita semelhante à do pincel. Isto porque os caracteres da caligrafia japonesa eram escritos com o pincel, o que às vezes, acarretava algumas complicações. Esta invenção aparece nos Estados Unidos da América no ano de 1964, onde encontra enorme êxito, sendo que a partir deste a matéria constituinte da ponta e do reservatório é modificada. Na Inglaterra, os marcadores chegam ao mercado no ano de 1967.

As primeiras versões que surgiram deste tipo de instrumento de escrita utilizavam bambu para a ponta do marcador. As versões posteriores passaram a utilizar para a ponta, feltro, e mais tarde, fibra de *nylon*. É por causa do uso destes materiais que as canetas recebem os nomes como, ponta de seta, ponta de feltro, ponta de fibra e ponta de *nylon* (Figura 1.5).^[6,9]



Figura 1.5. Exemplo de uma caneta com ponta de feltro. Adaptado de ^[v,vi].

1.2.1.2.2.1. Características físicas da sua escrita

Os marcadores, incluindo as canetas com ponta de feltro, têm um reservatório para a tinta em forma de cilindro, que é composto por fibras naturais ou artificiais impregnadas na tinta. A tinta que está no reservatório chega à ponta através da própria gravidade e pela capilaridade do material que constitui o cilindro.^[6,9]

Os marcadores têm geralmente uma ponta larga e homogênea, daí o seu traço ser uniforme e amplo, não se verificando a presença de zonas claro-escuros. Porém, quando a ponta não é perfeitamente homogênea, isto é, quando existem irregularidades, estas são transmitidas ao traço. Esta característica é importante quando o marcador não é novo, já que, o uso amolece e desgasta a

ponta, individualizando-a, o que pode ajudar na identificação do instrumento utilizado na escrita. É também bastante usual que ocorra a separação de alguma fibra da ponta, e que esta deixe um rasto paralelo ao traço principal em algum momento da escrita. Do mesmo modo que, se a caneta com ponta de feltro está a ficar sem tinta ou se esta estiver a secar, o traço perderá intensidade de cor e poderá apresentar inclusive brancos, dando o lugar a um traço poroso, pois passa a ter dificuldade em cobrir as fibras do papel.^[6,9]

Visto que a tinta dos marcadores é fluída, é possível encontrar-se zonas em que ocorre difusão da mesma no perímetro dos traços, pois as fibras do papel absorvem a tinta, dando às bordas o aspecto de que a tinta se está a ramificar.

1.2.1.2.3. Canetas de tinta permanente

Foram várias as tentativas patenteadas para a primeira pena de aço (atualmente denominada por caneta de tinta permanente) desde a invenção, em 1803, do engenheiro inglês Bryan Donkin até à descoberta, em 1827, do romeno Petrache Poenaru.^[6,9]

Mas só em 1883, é que o norte-americano Lewis Edson Waterman, um agente de seguros de Nova Iorque, patenteou a primeira caneta de tinta permanente. Tudo porque ao preencher um documento de extrema importância, borrou o mesmo ao molhar a pena de aço (utilizada na época) no tinteiro, acabando por invalidar o documento impedindo assim, a realização de um negócio lucrativo.^[6,9]

Com este incidente, Waterman procurou encontrar uma solução para as penas de aço que além de não serem práticas apresentavam alguns problemas. Inventou um novo sistema de alimentação para transportar a tinta até a pena de forma estável e fiável, criando assim uma caneta que possui no seu interior um reservatório, que é enchido com tinta, utilizando um conta-gotas, fluindo esta para a pena por capilaridade. Nasce assim a primeira caneta de tinta permanente^[6,9] (Figura 1.6).



Figura 1.6. Exemplo de uma caneta de tinta permanente da marca Waterman criada entre 1883 e 1904. Adaptado de ^[vii].

Em 1901, morre Lewis Waterman, e o seu sobrinho Frank passa a liderar a expansão da empresa criada pelo seu tio, que em 1924 estabelece uma filial em França dirigida por Jules I. Fagard, a JIF-Waterman.^[6,9]

No ano de 1934, a empresa JIF-Waterman começa a comercializar cartuchos de vidro para a tinta, mas não obteve sucesso devido à fragilidade apresentada pelos mesmos. Só em 1954, é que a JIF-Waterman revolucionou o mercado com a criação dos cartuchos de plástico para a tinta das canetas de tinta permanente^[6,9] (Figura 1.7).



Figura 1.7. Exemplo de uma caneta de tinta permanente atual da marca Waterman. Adaptado de ^[viii].

1.2.1.2.3.1. Características físicas da sua escrita

O traço produzido por uma caneta de tinta permanente está condicionado a dois fatores principais: à tinta utilizada e à ponta metálica que a deposita sobre o papel. Por se tratar de uma tinta aquosa, a cobertura das fibras do papel será insuficiente, e estas absorverão com facilidade a tinta, produzindo características nos traços.^[6,9]

Hoje em dia as pontas destes instrumentos de escrita são arredondados e deslizam com facilidade sobre o papel, o que faz com que algumas das características sejam suavizadas ou até mesmo invisíveis, podendo-se chegar a confundir um traço feito com uma caneta de tinta permanente com um outro instrumento que utilize também tinta fluída.^[6,9]

Visto que não se trata de tintas de secagem rápida, o traço pode “escorrer” tinta e a escrita ficar “borrada” quando se passa a mão inadvertidamente sobre o que foi escrito.^[6,9]

1.3. A tinta dos instrumentos manuais de escrita em estudo

Atualmente é possível encontrar, com mais facilidade, instrumentos manuais de escrita daí, eles serem frequentemente utilizados na produção/preenchimento de um determinado documento. Como já fora mencionado anteriormente, os instrumentos estão divididos em duas grandes categorias:

1. Canetas esferográficas
2. Canetas de tinta Líquida

Na primeira categoria, entram as tintas das esferográficas, pois são as únicas em que as suas tintas são viscosas e utilizam como solventes óleos ou glicóis e cujos agentes corantes são maioritariamente corantes.

Na segunda categoria, estão incluídas as tintas das *rollerball*, canetas de tinta de gel, marcadores e canetas de tinta permanente. Nesta categoria as tintas são líquidas ou de gel e utilizam como solventes soluções aquosas e cujos agentes corantes podem ser corantes ou pigmentos ou ambos.^[10]

Antes de se partir para o estudo individual de cada categoria de canetas é necessário compreender o que é a tinta de escrita, e que componentes fazem parte das tintas modernas dos instrumentos manuais de escrita.

A tinta de escrever é um material líquido ou semi-líquido considerado como um sistema coloidal de partículas finas de agentes corantes (como o corante ou o pigmento) dispersas num solvente, sendo utilizada para escrever ou desenhar com uso de instrumentos apropriados.^[11,12,13]

Durante a Idade Média, tintas de prata, ouro e ferrogallotânicas (do inglês *iron gallotannate*) foram desenvolvidas e utilizadas, até o século XIX, quando a adição do corante índigo deu uma cor azul-preto para as linhas de escrita. Desde então, corantes sintéticos, de várias famílias químicas, têm substituído os corantes naturais e múltiplas variedades de tintas, de todas as cores, são utilizadas nos diferentes tipos de instrumentos de escrita.^[5] Hoje em dia, os corantes sintéticos são amplamente utilizados em tintas, o seu desenvolvimento está ligado ao progresso na escrita, desenho, impressão.^[13]

1.3.1. Os componentes das tintas modernas de escrita

Hoje em dia os componentes utilizados nas composições das tintas de escrita englobam agentes corantes, solventes, resinas, lubrificantes, biocidas, surfactantes, inibidores de corrosão, agentes humedecedores, entre outros.^[11,13,14]

Seguidamente, abordar-se-á cada componente individualmente num modo geral e resumido, dando especial atenção aos agentes corantes no subcapítulo 1.4.

➤ **Agentes Corantes**

De uma maneira generalista, os agentes corantes são corantes ou pigmentos sendo que os corantes são aromáticos e normalmente solúveis em solventes orgânicos, enquanto os pigmentos normalmente são insolúveis em solventes orgânicos podendo ser naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos e coloridos ou não.^[14]

➤ **Solventes**

Os solventes utilizados nas tintas podem ser aquosos ou orgânicos. Por exemplo, o fenoxietanol, bem como o propileno glicol são solventes que se podem encontrar nas tintas das esferográficas.^[14]

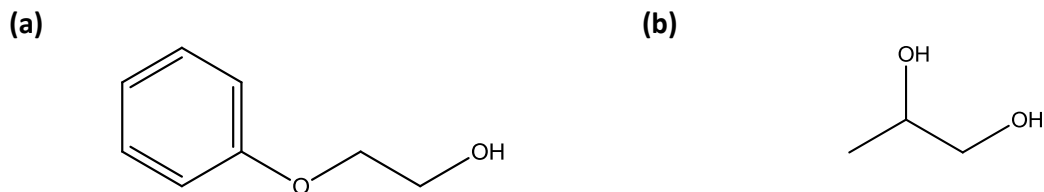


Figura 1.8. Estruturas químicas de fenoxietanol (a) e propileno glicol (b).

➤ Resinas

As resinas melhoram as propriedades de ligação, reológicas e mecânicas da tinta. São solúveis em solventes orgânicos mas não em aquosos.^[11] Podem ser naturais ou sintéticas e normalmente tem um peso molecular elevado. São utilizadas para ajustar a viscosidade das tintas proporcionando-lhes uma maior aderência à superfície, pois à medida que secam, as resinas criam uma ligação química entre a tinta e o papel.^[14]

➤ Lubrificantes

Os lubrificantes, normalmente utilizados nas esferográficas, são adicionados para permitir que a esfera da caneta gire livremente. Um lubrificante comum encontrado nas tintas de esferográficas é o ácido oleico, o qual também é usado como um agente de secagem e para ajustar a viscosidade da tinta.^[14]

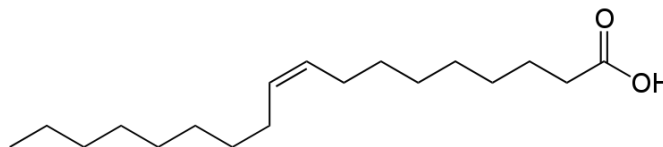


Figura 1.9. Estrutura química do ácido oleico.

➤ Biocidas

Os biocidas são utilizados para prevenir o crescimento microbiano nas tintas.^[11,14]

➤ Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são utilizados para preservar o material feito de metal constituinte dos instrumentos manuais de escrita.^[14]

➤ Agentes Humedecedores

Os agentes humedecedores são utilizados para retardar a secagem prematura da tinta.^[11]

➤ Surfactantes

Os surfactantes ajustam a tensão superficial da tinta e asseguram que esta é capaz de chegar à ponta do instrumento de escrita.^[11,14]

1.3.1.1. Esferográficas

As tintas das esferográficas são viscosas e normalmente insolúveis em água. São constituídas por agentes corantes dissolvidos num ou vários solventes e resinas para que outros componentes possam ser incorporados como aditivos, a fim de conferir características específicas às tintas, tais como ajustadores de viscosidade, inibidores de corrosão, lubrificantes, surfactantes, biocidas entre outros.^[6,14,15]

Geralmente as indústrias responsáveis pela produção de tintas de esferográficas não facilitam no fornecimento de dados relativamente aos componentes adicionais responsáveis pela modificação das propriedades das próprias esferográficas.^[6]

Assim sendo, só se abordarão os três principais componentes, nomeadamente, os agentes corantes, os solventes e as resinas.

➤ Agentes corantes

As tintas de esferográficas utilizam como agentes corantes, corantes sintéticos (frequentemente) e pigmentos de origem natural (raramente). Os corantes sintéticos representam cerca de 25-50% do total da composição da tinta.^[6,15]

Os agentes corantes mais utilizados atualmente são: Azul Vitória B (do inglês *Victory Blue B*), Rodamina B e 6G (do inglês *Rhodamine B and 6G*), o grupo do violeta de metilo (do inglês *methyl violet*) e o grupo das ftalocianinas (do inglês *phthalocyanines*) entre outros.^[6,10]

No grupo do violeta de metilo, encontra-se o Violeta de Cristal também conhecido por Violeta de metilo 10B e o Violeta de metilo 2B. No grupo das ftalocianinas, pode encontrar-se nas tintas das esferográficas, ftalocianina de cobre azul e o solvente azul 38^[14] (Figura 1.11).

Por exemplo, na tinta de cor preta da esferográfica é normalmente utilizado como agente corante, o Violeta de Cristal.^[16]

➤ Solventes

Inicialmente, as tintas de esferográficas utilizavam como solvente, compostos oleosos como o óleo de castor ou o óleo mineral. Por volta dos anos 50, são introduzidos como solventes os glicóis, como o polietileno glicol, 1,2-propileno glicol ou o glicerol. Atualmente são utilizados como solventes o Fenoxietanol, álcool benzílico, 2-Pirrolidona entre outros.^[6,10,15]

➤ Resinas

O alcatrão de carvão e o polivinilpirrolidona (PVP) são exemplos dos primeiros compostos utilizados como resinas no ano de 1978. A resina de colofónia começa a ser empregue em 1999. Foram encontrados, em 2005, compostos como o acetato de polivinil (PVA) e cloreto de polivinil (PVC).^[6,10,14]

1.3.1.2. *Rollerball* e canetas de tinta de gel

Há mais de 60 anos, que as esferográficas têm vindo a dominar o mercado das canetas até aos dias modernos. No entanto, atualmente este domínio está a ser contestado pelo rápido crescimento da popularidade das *rollerball* e das canetas de tinta de gel. Esta popularidade pode ser atribuída à capacidade de fornecer um fluxo de tinta suave, rápido e consistente numa variedade impressionante de cores brilhantes, permanentes e tradicionais.^[17] Este tipo de canetas torna-se atrativo, pois é de baixo custo, e a sua tinta é praticamente indestrutível em papel.^[14,18]

Daí a análise de tintas de *rollerball* e canetas de tinta de gel ser cada vez mais frequente, pois o seu uso em documentos fraudulentos tem vindo a aumentar.^[19]

➤ Rollerball

A tinta das *rollerball* apresenta uma composição idêntica à dos marcadores e das canetas de tinta permanente. Utiliza solventes aquosos e normalmente na sua composição contém líquidos orgânicos tais como glicóis e formamida para ajustar a tensão superficial da tinta e retardar a sua secagem de modo a que a ponta permaneça húmida.^[6,15]

Já existem, na atualidade, canetas *rollerball* à prova de água, que apenas podem ser dissolvidas em solventes orgânicos fortes, como piridina ou dimetilsulfóxido (DMSO).^[15]

➤ Canetas de tinta de Gel

A tinta nas canetas de tinta de gel usa como solvente soluções aquosas, algumas contendo até 80% de água, e normalmente é insolúvel em solventes orgânicos fortes. Apesar de estar na categoria das canetas de tinta Líquida, a tinta deste tipo de caneta não é totalmente líquida devido à presença do gel que faz parte da sua composição.^[15,17]

A cor da tinta é predominantemente fornecida pelo tamanho microscópico das partículas dos pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos. Estes proporcionam às tintas uma grande variedade de cores brilhantes, assim como o tradicional azul e preto.^[6,17]

Em 2005, Mazzela e Buzzini detetaram nas tintas de cor azul das canetas de tinta de gel, com a técnica de espectroscopia de Raman, o pigmento Violeta 23 (C.I.51319) conhecido como Violeta Carbazol (do inglês *Carbazole violet*) e o pigmento Azul 15 (C.I. 74160) conhecido como a ftalocianina de cobre azul.^[10,18]

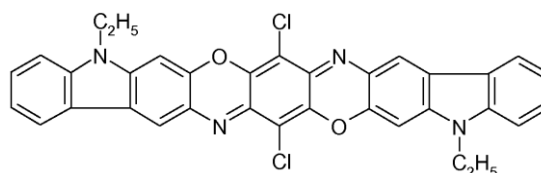


Figura 1.10. Estrutura química do Violeta Carbazol.

Reed, G, Savage, K., et al; em 2014, revelaram que as mais recentes formulações da tinta da caneta de tinta de gel contém não só pigmentos, como agentes corantes, mas também incluem os corantes na sua composição. Por exemplo, as tintas de gel híbridas contêm ambos, pigmentos e corantes.^[17]

Outros componentes que podem ser adicionados a estas tintas incluem resinas, lubrificantes, surfactantes, biocidas, inibidores de corrosão, sequestrantes, e agentes pseudo-plastificantes entre outros.^[17]

➤ O gel das canetas de tinta de gel

O gel utilizado para a produção da tinta das canetas de tinta de gel trata-se de um polímero entrecruzado que absorve uma grande quantidade de solvente. O entrecruzamento produz-se quando as cadeias poliméricas individuais se unem entre si por meio de ligações covalentes, formando uma única e grande molécula.^[6]

O gel é feito com água e polímeros como a goma Xantana (do inglês *Xanthan gum*) ou a goma Adragante (do inglês *Tragacanth gum*). Ambas são polissacarídeos e têm como função alterar pelo aumentar da viscosidade do líquido, as propriedades reológicas das tintas.^[6]

1.3.1.3. Canetas com ponta de feltro

Nas tintas das canetas com ponta de feltro usam-se geralmente como solventes soluções aquosas ou o solvente orgânico xileno, sendo os componentes que fazem parte da sua composição química semelhantes aos das tintas das canetas *rollerball* e canetas de tinta permanente.^[6,15]

Quando utilizam o xileno como solvente, as tintas tornam-se resistentes à água e apenas conseguem ser dissolvidas com o uso de solventes orgânicos fortes. Componentes como a formamida e o glicol são essenciais para evitar que a ponta de feltro seque.^[6,15]

Normalmente, este tipo de tinta utiliza corantes sintéticos.^[6,15]

1.3.1.4. Canetas de tinta permanente

A caneta de tinta permanente foi criada há mais de 100 anos, tendo-se tornado popular porque era utilizada para assinar, entre outros, documentos formais como testamentos, declarações fiscais. Com o aparecimento das esferográficas e de outros instrumentos manuais de escrita, deixaram de ser tão usuais, além de não serem práticas, a tinta é de secagem demorada, existindo ainda a possibilidade de borrar o documento e assim consequentemente inutilizar o documento.^[20]

A tinta ferrogalotânica (do inglês *iron gallotannate*) e a tinta de campeche foram as primeiras que surgiram para este tipo de instrumento manual de escrita. A primeira tinta era preparada num solução aquosa com sais de ferro e ácido galotânico e a segunda era extraída do cerne da árvore

Haematoxylon campechianum, originária do estado Mexicano de Campeche, que tem como agente corante a Hematoxilina ^[6,14,15,20] (Figura 1.11).

Densenvolvida nos anos 50, a tinta mais popular das canetas de tinta permanente consiste numa solução aquosa de corantes sintéticos. Estes proporcionam uma cor azul imediata para que a tinta gradualmente fique preta após a oxidação no papel. Isto explica a origem do nome tinta de caneta permanente azul-preto. ^[15,20]

Atualmente as tintas modernas das canetas de tinta permanente utilizam como agentes corantes os usuais corantes sintéticos, embora às vezes usem também pigmentos coloridos orgânicos ou inorgânicos e, raramente, o sulfato de ferro (II). A ftalocianina de cobre azul é um dos agentes corantes mais utilizado neste tipo de tinta. ^[20]

Brunelle e Crawford, em 2003, descobrem uma formulação típica de uma tinta para caneta permanente, em percentagens, tendo-se obtido a seguinte composição: água (91%-96%), corantes sintéticos (1%-5%), agentes humedecedores (menor que 2%), compostos de ferro (0%-1%), ácido tânico (0%-0,5%) e compostos fenólicos (menor que 0,5%). ^[6,14]

1.4. Os agentes corantes em estudo

A procura insaciável do homem pela cor tem estimulado o crescimento notável das indústrias de agentes corantes sintéticos durante os últimos 130 anos. Estima-se que, pelo menos três milhões de estruturas diferentes de corantes e pigmentos tenham já sido sintetizados desde os primórdios da indústria dos agentes corantes sintéticos. No entanto só uma pequena fração destes desempenha um papel importante no quotidiano das pessoas. ^[21]

Os conceitos de corante e pigmento são difíceis de definir no contexto das tintas dos instrumentos de escrita, daí neste trabalho considerar-se os corantes ou os pigmentos como agentes corantes pois nem sempre na literatura, estes conceitos são fáceis de se distinguir. ^[10,14]

A forma mais usual para diferenciar estes dois conceitos é a de que os corantes são aromáticos e normalmente solúveis em solventes orgânicos, enquanto os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos e normalmente são insolúveis em solventes orgânicos. ^[14]

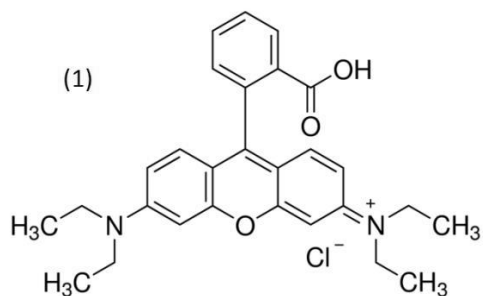
Esta distinção é um pouco imprecisa, pois há situações em que os corantes se comportam como pigmentos e situações em que os pigmentos podem ser solubilizados para ter propriedades semelhantes aos corantes.

A propriedade mais importante de um agente corante é a sua capacidade para absorver luz na gama da radiação do visível (entre os 400 a 800 nm), sendo esta capacidade responsável pela cor que apresentam. ^[21]

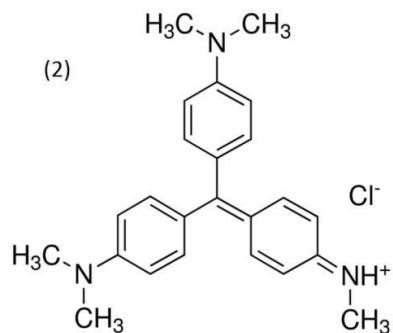
Visto que existem escassos relatos relativamente à identificação de agentes corantes nos instrumentos manuais de escrita em estudo utilizando a técnica de microespectrofotometria ^[22,23,24],

os mesmos em estudo foram escolhidos segundo algumas publicações feitas relativas à análise tintas dos instrumentos manuais de escrita mas utilizando outro tipo de técnicas, como o HPLC ^[25], ou HPTLC.

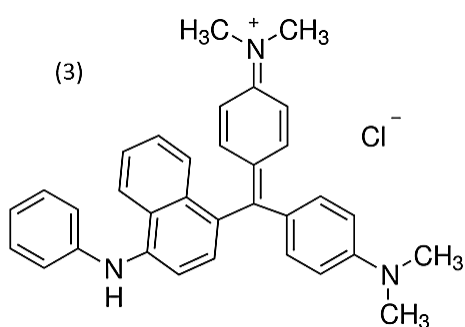
Assim sendo serão analisados os agentes corantes que se encontram na Figura 1.11.



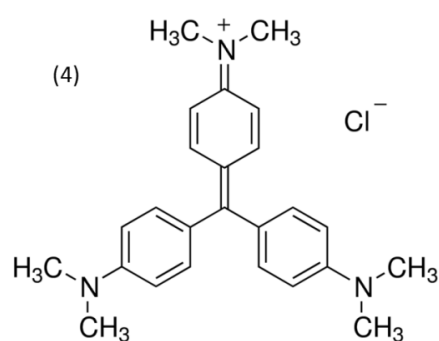
(1) Rodamina B (RB)
(do inglês *Rhodamine B*)



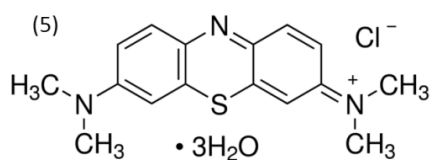
(2) Violeta de metilo 2B (VM2B)
(do inglês *Methyl Violet 2B*)



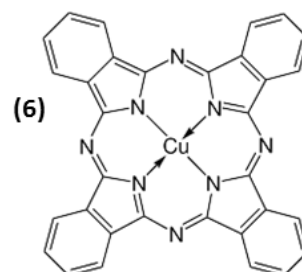
(3) Azul Vitória B (AVB)
(do inglês *Victoria Blue B*)



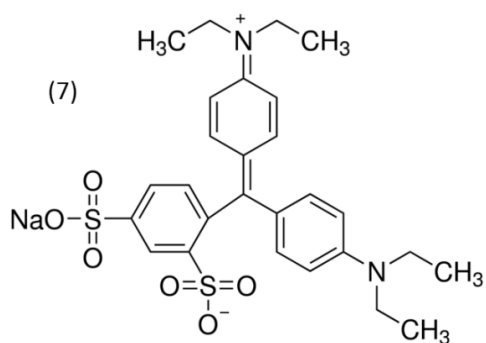
(4) Violeta de Cristal (VC)
(do inglês *Crystal Violet*)



(5) Azul-de-metileno Tri-Hidratado (AMTH)
(do inglês *Methylene Blue Trihydrate*)

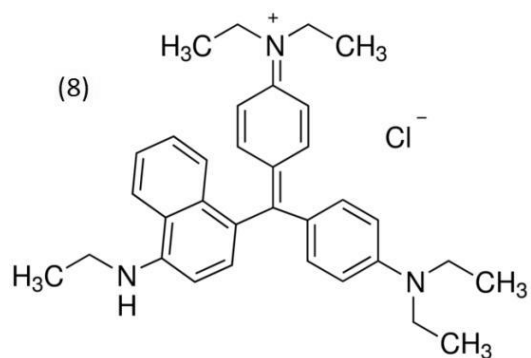


(6) Ftalocianina de Cobre II-forma β (FCu(II)β)
(do inglês *Copper II Phthalocyanine β form*)



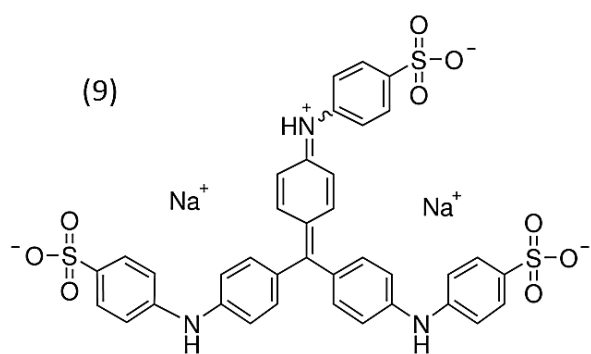
(7) Ácido Azul 1 (AA1)

(do inglês *Acid Blue 1* or *Patent Blue V C.I. 42045*)



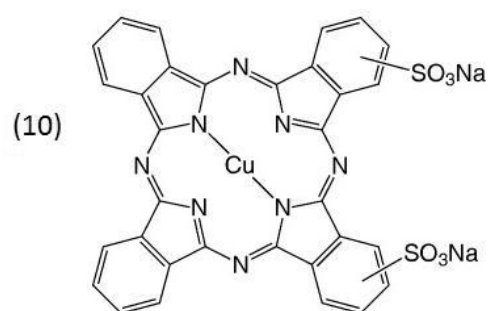
(8) Azul Vitória Puro BO (AVPBO)

(do inglês *Victoria Pure Blue BO*)



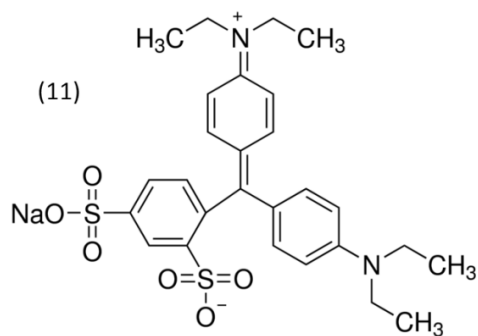
(9) Azul de Metilo (AM)

(do inglês *Methyl Blue*)



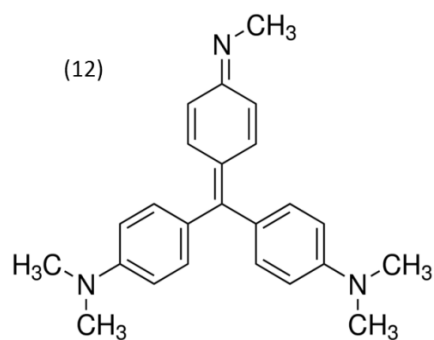
(10) Solvente Azul 38 (SA38)

(do inglês *Solvent Blue 38*)



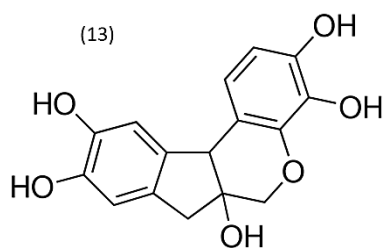
(11) Azul Patente VF (APVF)

(do inglês *Patent Blue VF*)

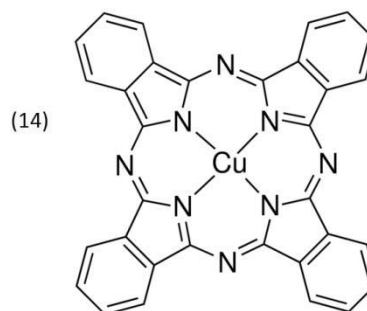


(12) Violeta de Metilo B base (VMBb)

(do inglês *Methyl Violet B base*)



(13) Hematoxilina (**Hemato**)
(do inglês *Hematoxylin*)



(14) Ftalocianina de Cobre II (**FCu(II)**)
(do inglês *Copper II Phthalocyanine*)

Figura 1.11. Estruturas químicas dos agentes corantes em estudo.

1.5. Objetivo de trabalho

Este trabalho tem como objetivo caracterizar e analisar tintas de instrumentos manuais de escrita, com o intuito de criar uma base de dados de espectros de absorção na região do visível, através da técnica não destrutiva microespectrofotometria. Neste caso, os objetos de estudo serão as esferográficas e as canetas de tinta líquida, nestas últimas incluem-se as canetas *rollerball*, canetas de tinta de gel, canetas com ponta de feltro e as canetas de tinta permanente. Para a caracterização das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo, será feita a análise a alguns agentes corantes que apresentam uma forte probabilidade de se encontrarem nas composições das tintas de escrita, comparando espectralmente os dados adquiridos dos objetos de estudo com os dados obtidos para os agentes corantes. Para facilitar estas comparações, os dados relativamente as tintas dos instrumentos manuais de escrita serão agrupados segundo uma primeira derivada (qualitativamente) e posteriormente, será utilizado um método de análise de agrupamento hierárquico (HCA).

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras recolhidas e inseridas na base de dados de tintas

Foram recolhidas 167 tintas de instrumentos manuais de escrita, de 36 marcas diferentes utilizadas comumente nos mercados nacionais e internacionais. Na Tabela 2.1 encontra-se, de forma detalhada, a quantidade e a categoria de todos os instrumentos manuais de escrita recolhidos para o estudo.

Tabela 2.1. Quantidade de amostras de instrumentos manuais de escrita recolhidos e inseridos na base de dados de tintas.

Instrumentos manuais de escrita		Quantidade (em unidades)
Esferográficas	Tinta de cor Azul	56
	Tinta de cor Preta	55
Canetas de Tinta Líquida	Tinta Líquida (<i>rollerball</i> e gel) de cor Azul	17
	Tinta Líquida (<i>rollerball</i> e gel) de cor Preta	17
	Canetas com Ponta de Feltro de cor Azul	5
	Canetas com Ponta de Feltro de cor Preta	5
	Tinta Permanente de cor Azul	2
	Tinta Permanente de cor Preta	10

Foi criada uma ficha de identificação para todos os instrumentos em estudo em que os dados a preencher são: marca, modelo, cor, tipo de tinta código do instrumento (Tabelas 2.2 a 2.5), lote/referência, número de carga, origem de aquisição, data de aquisição, recolha e análise e por fim observações (Anexo A).

Depois de se fazer o registo de identificação foram desenhadas linhas, com o instrumento de escrita em causa, em folhas de papel branco de impressão, da marca *Inacopia office*[®] (80g/m², A4) de modo a proceder à análise da tinta em questão. As folhas de papel com as linhas manuscritas foram fixadas na base do microscópio, e posteriormente analisadas.

O código (cód.) que cada instrumento possui foi atribuído da seguinte maneira:

- ✓ Esferográfica (*Ballpoint pen ink – B*), cor Azul (*Blue – B*) – cód. **BB**
- ✓ Esferográfica (*Ballpoint pen ink – B*), cor Preta (*Black– K*) – cód. **BK**
- ✓ Tinta Líquida, *rollerball* e gel (*Liquid ink pen – L*), cor Azul (*Blue – B*) – cód. **LB**
- ✓ Tinta Líquida, *rollerball* e gel (*Liquid ink pen – L*), cor Preta (*Black– K*) – cód. **LK**
- ✓ Tinta Líquida, Ponta de Feltro (*Felt-tipped pen ink – F*), cor Azul (*Blue – B*) – cód. **FB**
- ✓ Tinta Líquida, Ponta de Feltro (*Felt-tipped pen ink – F*), cor Preta (*Black– K*)- cód. **FK**
- ✓ Tinta Líquida, Permanente (*Fountain pen ink – FO*) e cor Azul (*Blue – B*) - cód. **FOB**
- ✓ Tinta Líquida, Permanente (*Fountain pen ink – FO*) e cor Preta (*Black– K*)- cód. **FOK**

Tabela 2.2. Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cores azul (BB) e preta (BK).

Código	Marca	Modelo
BB1	BIC	E-O-30
BB2	BIC	U-E-08
BB3	BIC	P-F-26
BB4	BIC	N-H-9
BB5	BIC	T-G-4
BB6	BIC	T-G-10
BB7	BIC	A-H-10
BB8	BIC	Cristal GRIP (Q-H-19)
BB9	BIC	ATLANTIS
BB21	Pentel	SUPERB (BK77)
BB22	Pentel	STAR V (BK66)
BB31	Linha Branca	Estetica Dental Lopez (Espanha)
BB32	Linha Branca	i RISO
BB33	Linha Branca	www.FCT.unl.pt
BB34	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos
BB35	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos-Banco da EXPO 98 Lisboa
BB36	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos-Banco da EXPO 98 Lisboa
BB37	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos-Banco da EXPO 98 Lisboa
BB38	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos-Banco da EXPO 98 Lisboa
BB39	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos-Banco da EXPO 98 Lisboa
BB40	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo (BES)
BB41	Linha Branca	Note it
BB42	Linha Branca	Note it
BB43	Linha Branca	Note it
BB44	Linha Branca	Sagres-Companhia de Seguros. s.a.
BB45	Linha Branca	Estúdio Fotográfico, Lda
BB46	Linha Branca	STAPLES (traço de 0,7mm)
BB47	Linha Branca	Note it
BB48	Linha Branca	USO
BB49	Linha Branca	IBEROSTAR,Hotels e Resorts (Tunisia)
BB50	Linha Branca	C A1
BB51	Linha Branca	STAPLES - REVU

Código	Marca	Modelo
BB52	Linha Branca	Santander Totta
BB53	Linha Branca	STAPLES-COMFORT STIC. 1.0
BB54	Linha Branca	KEESING Technologies
BB55	Linha Branca	LaborSpirit,Lda
BB56	Linha Branca	TECHNO SPEC
BB57	Linha Branca	Não tem
BB81	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo (uni SG-100 (07) blue)
BB91	Paper Mate	Ink Joy 100 1.0M (Ponta:1,0mm)
BB101	Corvina	WH-T (Ponta:1,0mm)
BB102	Corvina	51 (Ponta:1,0mm)
BB106	Reynolds	Medium 048
BB116	molin	twisty
BB121	ACVILA	FINE 309
BB126	Lecce Pen	Não tem
BB127	Lecce Pen	Não tem
BB128	Lecce Pen	Não tem
BB131	RTC	Não tem
BB132	RTC	Não tem
BB136	Office Cover	ASTRO (Ponta: 1,0mm)
BB141	Pelikan	Não tem
BB151	LINC	Glycer fine
BB156	STABILO	galaxy 818 M
BB161	A.G. SPALDING BROS.	Não tem
BB166	WATERMAN	STANDARD MAX. (MOYENNE/MEDIUM)
BK1	BIC	Z-E-17
BK2	BIC	E-O-32
BK3	BIC	H-E-5
BK4	BIC	I-H-30
BK5	BIC	I-H-6
BK6	BIC	SOFT Feel Med. USA
BK7	BIC	Cristal GRIP (Q-H-11)
BK8	BIC	ATLANTIS 1.2
BK9	BIC	Cristal STYLUS (T-L-03 Tunisia)
BK21	Pentel	SUPERB (BK77)
BK22	Pentel	STAR V
BK23	Pentel	SUPERB (BK77)
BK31	Linha Branca	STAPLES (Traço de 0,7mm)
BK32	Linha Branca	Note it
BK33	Linha Branca	Note it
BK34	Linha Branca	USO
BK35	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo (BES)
BK36	Linha Branca	IP ST-Instituto Português do Sangue e da Transplantação,IP
BK37	Linha Branca	não se sabe / não tem
BK38	Linha Branca	não se sabe / não tem
BK39	Linha Branca	CS - www.cs-hoteis.com
BK40	Linha Branca	Sapo.pt

Código	Marca	Modelo
BK41	Linha Branca	Note it (esferográfica cristal preta)
BK42	Linha Branca	CA Crédito Agrícola
BK43	Linha Branca	Novo Banco (Antigo Banco Espírito Santo -BES)
BK44	Linha Branca	BPI (Banco Português de Investimento)
BK45	Linha Branca	STAPLES - COMFORT STIC. 1.0
BK46	Linha Branca	STAPLES - COMFORT STIC. 1.0
BK47	Linha Branca	Nao tem
BK71	Pelikan	STICK
BK72	Pelikan	Não tem
BK73	Pelikan	STICK
BK81	Paper Mate	Comfort Mate MED.
BK82	Paper Mate	Ink Joy 100 1.0M (Ponta: 1,0mm)
BK83	Paper Mate	Replay U.S.A
BK91	mab	não se sabe/não tem
BK92	mab	não se sabe/não tem
BK101	PLUS B-2	traço 0,7mm
BK106	Office Cover	ASTRO (Ponta: 1,0mm)
BK111	RTC	não se sabe/não tem
BK112	RTC	não se sabe/não tem
BK116	Unix	Unix 2001-TC POINT 0,7 - Italy
BK121	Epene	ball point pen EP01-0108
BK122	Epene	ball point pen EP01-0108
BK126	Fegol	Cristal Line 1
BK131	Q-CONNECT	Ponta 0,7mm
BK136	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo (uni SG-100(07) black)
BK137	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo fine (uni Mitsubishi SA-G JAPAN 45)
BK146	PARKER	Ball Pen Refill (Fine)
BK151	WATERMAN	STANDARD MAX. (MOYENNE/MEDIUM)
BK156	A.G. SPALDING BROS.	Não tem
BK161	MONTE LEMA	Ink Dokumental
BK166	AURORA	tungsten long-life refill
BK171	Rotring	Não tem
BK176	Fisher Space Pen	Black Med. Refill Send

Tabela 2.3. Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (*rollerball* e gel) de cores azul (LB) e preta (LK).

Código	Marca	Modelo	Código	Marca	Modelo
LB1	BIC	Cristal Gel + Medium	LK1	BIC	Cristal Gel + Medium
LB11	Pentel	K108 Hybrid roller (K108-MC)	LK11	Pentel	K106 Hybrid roller
LB21	Linha Branca	Note it 0.7 (esferográfica gel)	LK21	Linha Branca	Note it 0.7 (esferográfica gel)
LB22	Linha Branca	Note it (esferográfica tinta gel)	LK22	Linha Branca	Note it (esferográfica tinta gel)
LB23	Linha Branca	30457	LK23	Linha Branca	30457

Código	Marca	Modelo	Código	Marca	Modelo
LB24	Linha Branca	30457	LK24	Linha Branca	30457
LB25	Linha Branca	30457	LK25	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7
LB26	Linha Branca	30457	LK41	STAEDTLER	Gel Roller 465 Fine Point 0,25
LB27	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7	LK51	ZEBRA	J-ROLLER MEDIUM 0,7 (JAPAN E222)
LB41	Paper Mate	Gel - Roller XF (0,5mm) D8	LK61	PILOT	PILOT V BALL 05
LB51	PILOT	PILOT V BALL 05	LK71	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball fine DELUXE (UB-177)
LB61	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball fine DELUXE (UB-177)	LK72	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-100 JAPAN 89)
LB62	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-100 JAPAN 136 (UM-100 .64))	LK73	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe fine (UB-157 BLACK)
LB63	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UMN-207F BLUE)	LK74	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UMN-207F BLACK)
LB64	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe micro (UB-150 BLUE)	LK75	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe micro (UB-150 BLACK)
LB65	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-120 (0.5) BLUE JAPAN G29)	LK76	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-120 (0.5) BLACK JAPAN G32)
LB71	PARKER	Roller ball Refill 0,8 mm Blue Medium	LK81	PARKER	Roller ball Refill 0,8mm Black Medium

Tabela 2.4. Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida com ponta de feltro de cores azul (FB) e preta (FK).

Código	Marca	Modelo	Código	Marca	Modelo
FB1	Bic	metal point	FK1	Paper Mate	Flair Original M
FB6	Paper Mate	2000 ROLLER	FK6	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo (BES)
FB7	Paper Mate	Flair Original M	FK7	Linha Branca	note it (marcadores escrita nylon)
FB11	ergo marker	CD/DVD FINE LINER 4001 0.7mm	FK8	Linha Branca	fibra liner-ponta de fibra de 1mm (LUS I HF - LINE)
FB16	Linha Branca	Note it (marcadores escrita nylon)	FK11	Rotring	Tikky Graphic 0.5 (pigmented ink)

Tabela 2.5 Dados relativos à recolha de tinta para canetas de tinta permanente de cores azul (FOB) e preta (FOK).

Código	Marca	Modelo	Código	Marca	Modelo
FOB1	HERO	202 (60 mL)	FOK1	HERO	Black ink 204 (Glass Bottle 60 mL)
FOB5	Pelikan	LEVEL (tinta:329441)	FOK5	LAMY	Tinta preta (50mL)
			FOK6	LAMY	Caneta de Tinta Permanente, marca Rotring e modelo Levenger
			FOK9	PARKER	Quink (SOLV-X)
			FOK13	WATERMAN	Tinta preta (50mL)
			FOK17	CROSS	Tinta preta (62,5mL)
			FOK21	AURORA	Aurora 88
			FOK25	MONT BLANC	Tinta com super-cleaner SC21
			FOK29	Pelikan	LEVEL (tinta:329524)
			FOK30	Pelikan	negro brilhante permanente (4001)

2.1.1. Espectros de absorção

As tintas foram analisadas na região do visível entre os 400 e os 800 nm no modo de refletância. Para cada tinta foram efetuados 5 ensaios, em 5 zonas diferentes dos traços de tinta recolhida, nas seguintes condições: dimensões da janela do diafragma (220,0x127,0 μm), resolução de imagem 640x480, objetiva com ampliação de 20x e intensidade de luz no microscópio de 10 (máxima). Como referência foi utilizada uma área em branco (isto é, sem tinta) da mesma folha.

Para aquisição dos espectros de absorção foi utilizado um microespectrofotómetro TIDAS MSP-800, composto por um microscópio da marca Zeiss® e modelo *Axiotech 100* acoplado a um espectrofotómetro da marca J&M Tidas®. Para tal, foram utilizados os seguintes programas: *TIDASDAQ V2.38* [para aquisição dos espectros (MSP-800)] e o *TidasVISION* (câmara que permite visualizar a amostra que se está a analisar) (Figura 2.1). Depois da aquisição espectral, a análise preliminar foi feita com o auxílio do programa *panorama 3*.

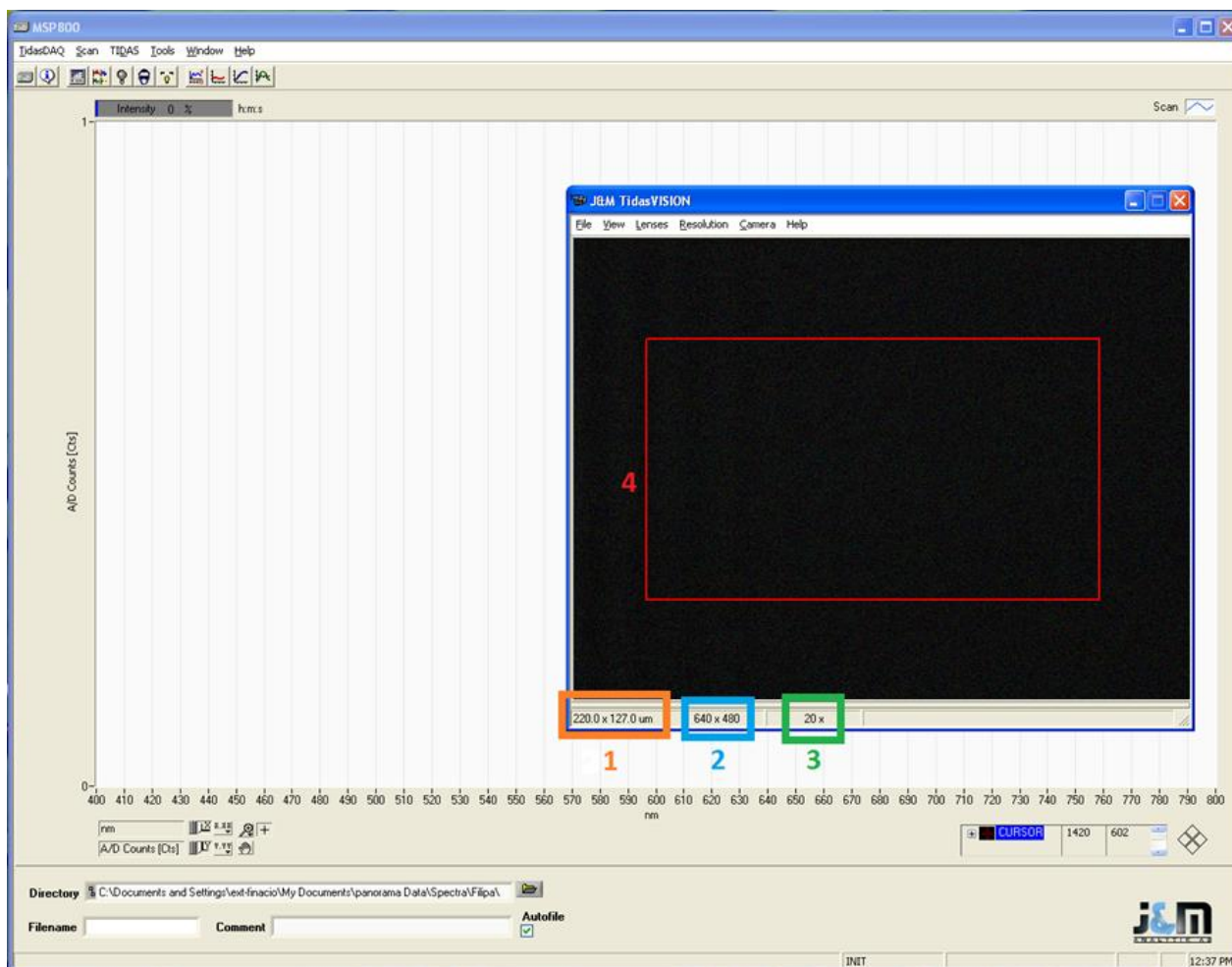


Figura 2.1. Janelas pertencentes aos programas *TidasVISION* (janela menor e escura) e ao *TIDASDAQ V2.38* (janela maior).

No *TidasVISION* é possível observar os critérios escolhidos para o microscópio (assinalados na Figura 2.1) durante o processo de análise. No nº1 (retângulo laranja) estão indicadas as dimensões da janela do diafragma, no nº2 (retângulo azul) encontra-se a resolução de imagem, no nº3 (retângulo verde) observa-se a ampliação da objetiva que está a ser utilizada no microscópio e no nº4 está assinalado o diafragma.

No *TIDASDAQ V2.38*, encontram-se os ícones ferramenta que são utilizados para aquisição dos espectros das amostras em estudo. São estes ícones que, em seguida, serão explicados com o auxílio da Figura 2.2. Neste programa foi selecionado os seguintes parâmetros de análise: *Interpolation* (YES), *Step* (1 nm), *Representation* (Absorvance AU), *Scan type* (Single Scan), *Accumulations* (3), *Bunching* (1 Pixel).

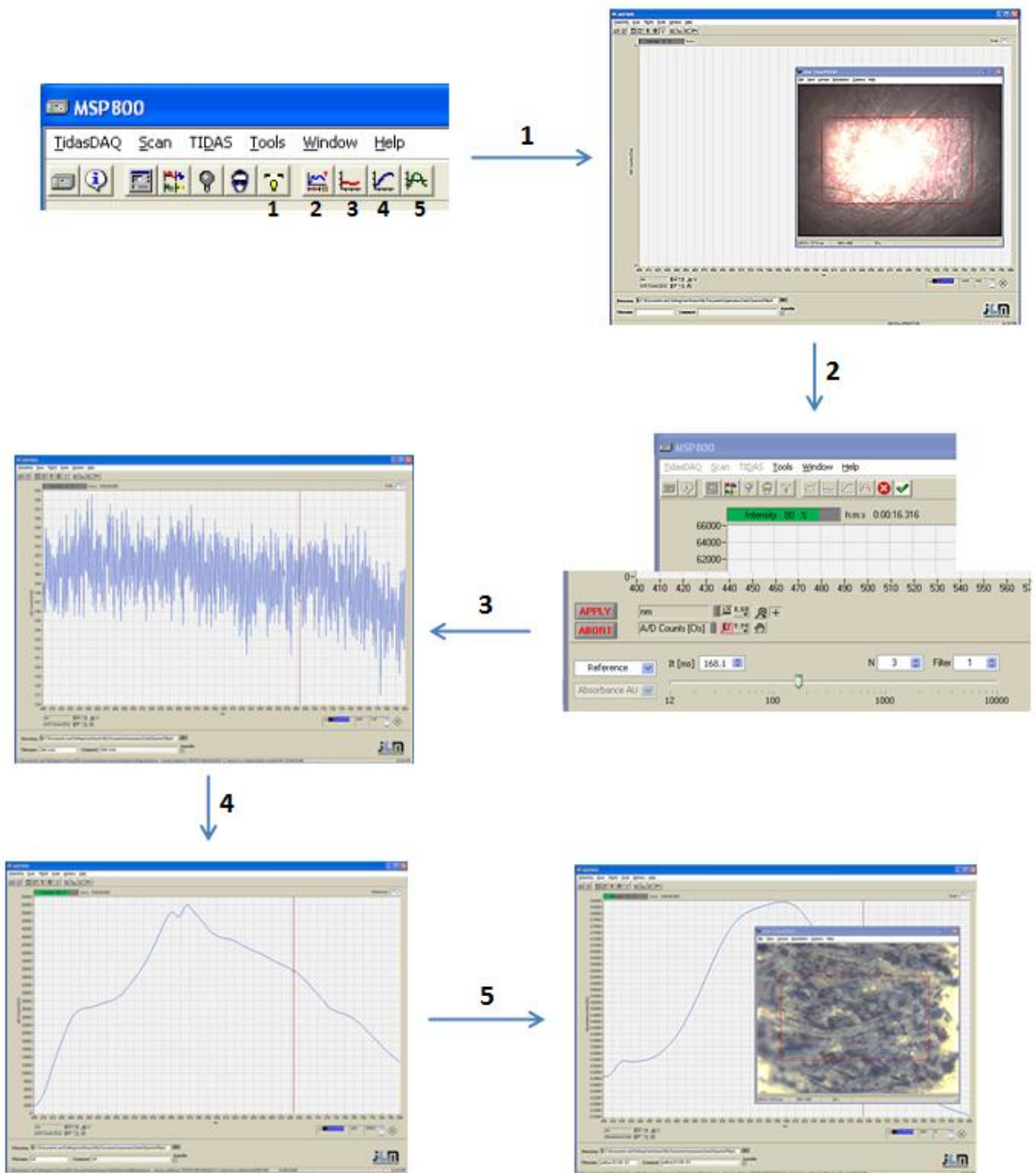







Figura 2.2. Esquema do funcionamento do programa *TIDASDAQ V2.38* para aquisição dos espectros.

Antes de proceder à aquisição do espectro de uma amostra, deve-se definir as condições experimentais. Esta é efetuada com o branco. Para isso, começa-se por seleccionar o ícone nº1  que permite abrir e fechar a fenda (*shutter*) permitindo dessa forma a entrada da *Back illumination*. Este passo é usado para enquadrar a luz no branco e/ou amostra com as dimensões da janela do diafragma. O ícone nº2  serve para ajustar as condições de iluminação, neste caso, as medidas

foram adquiridas com uma intensidade de 80%. Quer o *Dark Scan*  ou *Reference Scan*  (ícone nº3 e nº4, respetivamente) dão os espectros característicos visíveis na Figura 2.2 sendo que o *Reference Scan* corresponde ao espectro da referência/branco. Por fim, deve-se colocar a folha na zona a analisar (isto é, onde está o traço de tinta), focar (isto é, colocar dentro do retângulo vermelho da Figura 2.1) e adquirir o espectro da amostra, para tal, carrega-se no ícone nº5  “iniciar varrimento” (*Start Scan*).

2.1.2. Preparação das soluções dos agentes corantes comerciais

Para se obter os espectros de absorção dos agentes corantes comerciais de forma a posteriormente comparar com os obtidos com as tintas das várias canetas em estudo, prepararam-se soluções dos mesmos, colocaram-se no papel repetidamente (de forma a concentrar o agente corante com a ajuda de uma pipeta de Pasteur) e analisaram-se. Foi utilizado papel branco de impressão, marca *Inacopia office*[®] (80g/m²,A4), o mesmo tipo usado para a recolha das tintas dos instrumentos de escrita, para facilitar a comparação dos dados das canetas com os agentes corantes.

Tabela 2.6. Características físico-químicas dos agentes corantes em estudo e respetivo fabricante.

Agente Corante	Índice de cor (C.I.)	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Número CAS	Fabricante	Teor do corante (%)
Rodamina B (RB)	45170	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	479,01	81-88-9	ALDRICH [®]	80
Violeta de metilo 2B (VM2B)	42535	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl	393,96	8004-87-3	ALDRICH [®]	80
Azul Vitória B (AVB)	44045	C ₃₃ H ₃₂ ClN ₃	506,08	2580-56-5	ALDRICH [®]	85
Violeta de Cristal (VC)	42555	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	407,98	548-62-9	ALDRICH [®]	91
Azul-de-metileno Tri-Hidratado (AMTH)	52015	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S · 3H ₂ O	373,90	7220-79-3	ALDRICH [®]	≥ 82
Ftalocianina de cobre II-forma β (FCu(II)β)	74160	C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈	576,08	147-14-8	ALDRICH [®]	97
Ácido Azul 1 (AA1)	42045	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ NaO ₆ S ₂	566,676	---	ALDRICH [®]	---
Azul Vitória Puro BO (AVPBO)	42595	C ₃₃ H ₄₀ ClN ₃	514,14	2390-60-5	FLUKA [®]	95
Azul de Metilo (AM)	42780	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃	799,80	28983-56-	FLUKA [®]	---
Solvente Azul 38 (SA38)	74180	C ₃₂ H ₁₂ CuN ₈ Na ₂ O ₆ S ₂	778,15	1328-51-4	SIGMA [®]	---
Azul Patente VF (APVF)	42045	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ NaO ₆ S ₂	566,66	129-17-9	SIGMA-ALDRICH [®]	50
Violeta de Metilo B base (VMBb)	42535:1	C ₂₄ H ₂₅ N ₃	357,49	52080-58-7	ALDRICH [®]	85
Hematoxilina (Hemato)	75290	C ₁₆ H ₁₄ O ₆ · xH ₂ O	302,28 (base anídrica)	517-28-2	SIGMA [®]	---
Ftalocianina de cobre II (FCu(II))	74160	C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈	576,07	147-14-8	ALDRICH [®]	> 99

Na preparação das várias soluções dos agentes corantes em estudo, utilizaram-se vários solventes tais como metanol 99,8% (FLUKA®), acetona 99,98% (Fisher Chemical®), etanol 99,99% (Fisher Chemical®), ácido sulfúrico 98% (Sociedade Portuguesa de Drogas, S.A.® (SPD)), ácido fórmico 85% (PANREAC®), ácido acético glacial 99-100% (Chem-Lab®), tolueno 99,90%, (José Manuel Gomes dos Santos, LDA®) e dimetilsulfóxido (DMSO) 99,98% (Fisher Scientific®).

Para todas as soluções foi pesada, aproximadamente, a mesma quantidade de agente corante (8.0 ± 0.1 mg) numa balança analítica da marca KERN® e modelo ALJ220-4 (Máx. 220 g e $d = 0,1$ mg). Fez-se uma solução-mãe em metanol e acetona (1:1), a qual foi utilizada para perfazer os balões volumétricos de 50 mL que continham os respetivos agentes corantes.

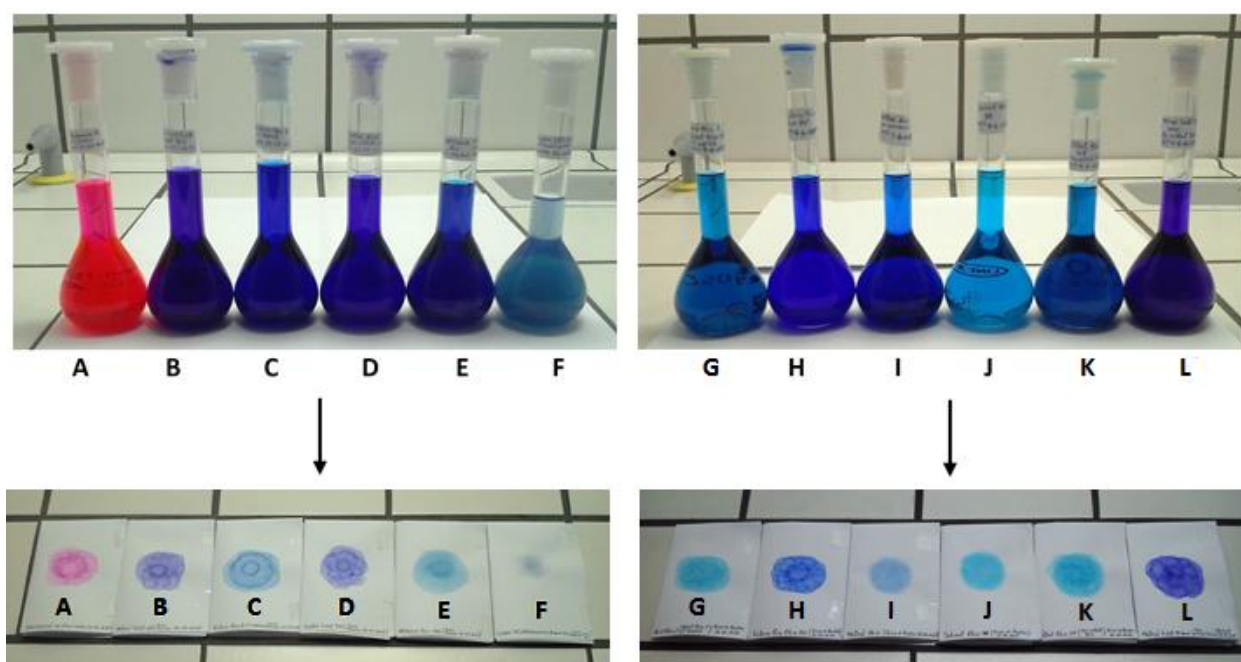


Figura 2.3. Soluções preparadas de 12 dos agentes corantes em estudo, e respetivo papel concentrado com os mesmos para posterior análise no microespectrofotómetro.

Cada letra que aparece na Figura 2.3 corresponde a um agente corante, assim sendo tem-se:

- | | |
|--|--|
| A. Rodamina B (RB) | G. Ácido Azul 1 (AA1) |
| B. Violeta de metilo 2B (VM2B) | H. Azul Vitória Puro BO (AVPBO) |
| C. Azul Vitória B (AVB) | I. Azul de Metilo (AM) |
| D. Violeta de Cristal (VC) | J. Solvente Azul 38 (SA38) |
| E. Azul-de-metileno Tri-Hidratado (AMTH) | K. Azul Patente VF (APVF) |
| F. Ftalocianina de cobre II (forma β) (FCu(II)β) | L. Violeta de Metilo B base (VMBb) |

A Hematoxilina e Ftalocianina de cobre II não se dissolvem, aparentemente, na mistura metanol-acetona (1:1) daí ter-se recorrido à literatura existente^[26,27,28,29], de modo a encontrar potenciais solventes para estes dois agentes corantes.

➤ **Teste de solubilidade para a Hematoxilina**

No caso da Hematoxilina fizeram-se mais duas soluções teste, em balões volumétricos de 50 mL, como descrito em N e O.

M. Metanol e acetona (1:1)

N. Etanol

O. Ácido sulfúrico 0,2% em metanol



Figura 2.4. Soluções teste da Hematoxilina em que M1, N1, O1 correspondem às soluções preparadas no dia enquanto M2, N2, O2 correspondem as mesmas mas passado uma semana.

Embora seja uma prática comum o uso da Hematoxilina na composição das tintas, esta por si só não é considerada um corante, mas sim o produto resultante da sua oxidação, a Hemateína. A reação de oxidação pode ocorrer de dois modos diferentes. Utilizando agentes químicos oxidantes ou por exposição prolongada ao ar e à luz^[26] (Figura 2.5).

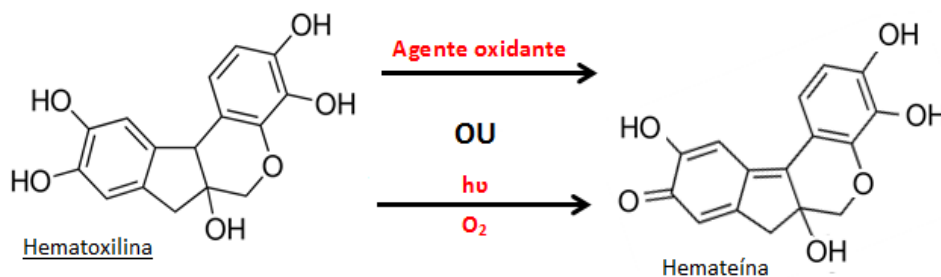


Figura 2.5. Reação de oxidação da Hematoxilina em Hemateína.

Todo processo que envolve a oxidação da hematoxilina (produzindo a hemateína) é chamado de maturação. Quando os solventes utilizados são álcoois, a solução com a hematoxilina oxida parcialmente ficando com uma cor amarelo pálido como se pode observar nas Figuras 2.4 e 2.6.^[26]

Quando a hematoxilina oxida completamente, a solução apresenta uma cor alaranjada como se pode verificar pela solução O1 e O2 (Figura 2.4), em que o agente oxidante utilizado foi o ácido sulfúrico a 0,2%.^[26] A solução O não foi utilizada para concentrar a hematoxilina/hemateína no papel, pois o ácido sulfúrico altera as propriedades do papel e degrada-o.

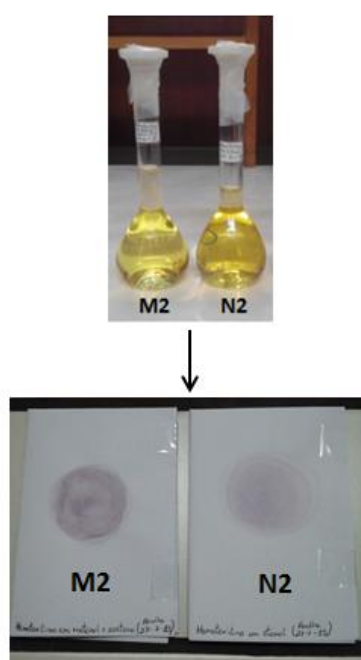


Figura 2.6. Soluções teste da Hematoxilina (M2 e N2), e respetivo papel concentrado com os mesmos para posterior análise no microespectrofotómetro.

Quando se concentra a hematoxilina/hemateína no papel, para uma posterior análise no microespectrofotómetro, observa-se na Figura 2.6 que as soluções M2 e N2 em contacto com o papel mudam de cor para um violeta claro. A hematoxilina/hemateína tem dificuldade em fixar-se ao papel ou a outro meio que seja necessário corar. Para facilitar esta “fixação” normalmente é utilizado um sal metálico com a função de agente mordente (do inglês *mordant*), que permite fixar o corante ao papel. Neste caso, o papel já possui um agente mordente (geralmente o sulfato duplo de alumínio e potássio). A combinação do corante com o agente mordente dá origem a um complexo com cor violeta claro.^[26,27]

➤ Teste de solubilidade para a Ftalocianina de cobre (II)

No caso da Ftalocianina prepararam-se mais 5 soluções (2.0 ± 0.1 mg) em balões volumétricos de 50 mL como descrito de Q a U.^[28,29]

P. Metanol e acetona (1:1)

Q. Ácido fórmico 0,4% em metanol

R. Ácido acético 0,4% em metanol

S. Tolueno

T. DMSO

U. Ácido sulfúrico 0,2% em metanol

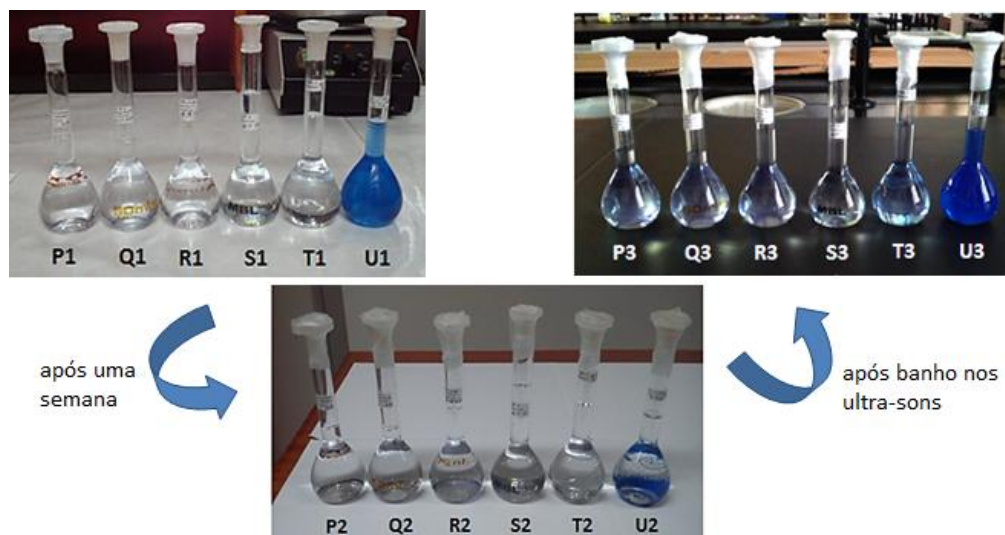


Figura 2.7. Soluções teste da Ftalocianina de cobre (II) em que P1, Q1, R1, S1, T1, U1 correspondem às soluções preparadas no dia, P2, Q2, R2, S2, T2, U2 correspondem às mesmas passado uma semana e P3, Q3, R3, S3, T3, U3 correspondem às mesmas soluções teste de Ftalocianina de cobre (II) depois de realizado o banho nos ultra-sons.

Como a ftalocianina de cobre (II) não se dissolveu na maioria dos solventes colocou-se cada solução num banho de ultra-sons (marca Bandelin® e modelo *Sonorex TK52*) durante 5 minutos. O resultado desta tentativa de dissolução pode ser observado na Figura 2.7. O banho dos ultra-sons dissolve (parcialmente) a ftalocianina de cobre (II) das soluções teste, mas o efeito provocado pelos mesmos é de curta duração (cerca de 10 a 15 minutos) e as soluções teste, tornar-se novamente incolores com o precipitado da ftalocianina de cobre (II) (Tabela 2.7).

Tabela 2.7. Resultado da solubilidade apresentada pelas soluções teste, no dia em que foram preparadas (P1, Q1, R1, S1, T1, U1), após uma semana (P2, Q2, R2, S2, T2, U2) e depois de serem submetidas ao banho de ultra-sons (P3, Q3, R3, S3, T3, U3).

Amostra	Solubilidade no próprio dia (P1 a U1)	Solubilidade após uma semana (P2 a U2)	Solubilidade após terem sido submetidas aos ultra-sons (P3 a U3)
P a S	Não dissolve		Dissolve parcialmente
T			Dissolve quase totalmente
U	Forma cristais e precipita		

Apesar das soluções teste T e U terem dissolvido quase na totalidade, o problema está na concentração deste agente corante no papel devido aos solventes utilizados nestes duas soluções. A solução T utiliza como solvente DMSO, que ao ter um ponto de ebulição muito alto (p.e. 189°C) demora muito tempo a secar. Já a solução U utiliza ácido sulfúrico 0,2% em metanol que ao se concentrar no papel, altera as propriedades do mesmo e degrada-o.

Como não se conseguiu dissolver totalmente a ftalocianina de cobre (II), conseqüentemente não se conseguiu concentrá-la no papel, não foi possível analisá-la com o microespectrofotómetro.

2.2. Método utilizado no presente trabalho

2.2.1. Microespectrofotometria

A Microespectrofotometria (MSP) é uma técnica que resulta da combinação de duas grandes áreas, a microscopia e a espectroscopia.^[30,31] A microscopia^[32] lida com criação, gravação e interpretação de imagens ampliadas de estruturas (ou detalhes) de materiais, que ao olho humano são imperceptíveis, enquanto a espectroscopia^[33,34] estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria.

O microespectrofotómetro (Figura 2.8) pode ser utilizado para análises na região do visível e ultravioleta, e consiste num microscópio ótico (microscopia ótica) acoplado a um espectrofotómetro (espectrofotometria), conectado a um microcomputador através de um conversor analógico-digital.^[30,31]

Esta técnica permite comparar a cor entre pequenas amostras provenientes de diferentes materiais, como fibras, tintas ou plásticos. Por exemplo, duas amostras de cores semelhantes são indistinguíveis ao olho humano ou ao microscópio simples. Com o microespectrofotómetro consegue-se obter informação sobre as diferenças espectrais e estruturais existentes entre as duas amostras e assim diferenciá-las.^[30,35]

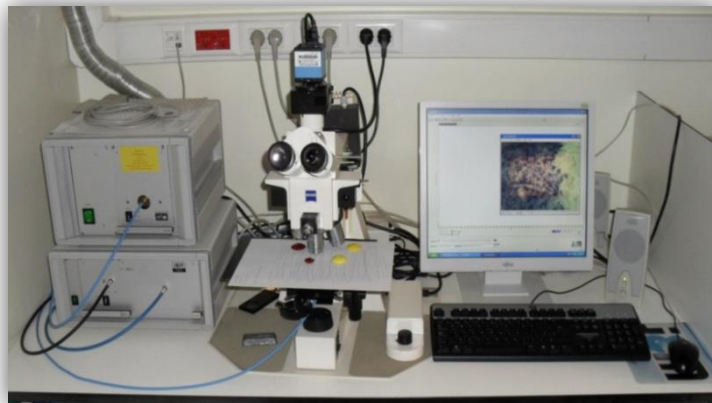


Figura 2.8. Microespectrofotómetro TIDAS MSP 800 utilizado no presente trabalho experimental.

Um dos problemas que surge na área dos documentos envolve, precisamente, a comparação e identificação de tintas de instrumentos de escrita.^[30,36]

A cor é uma característica que os materiais apresentam e tem um papel importante nos estudos comparativos forenses. Uma descrição visual da cor, especialmente numa comparação entre dois objetos, é difícil porque o olho humano vê somente dentro de um intervalo estreito de radiação eletromagnética (a chamada região do visível), e mesmo neste intervalo não é uniformemente sensível a todos os comprimentos de onda. A própria iluminação e as condições de observação podem comprometer o resultado da comparação visual feita pelo observador.^[30,36]

A cor está relacionada com a absorção de luz incidente numa determinada amostra. O espectro de absorção é obtido através do espectrofotómetro. Este mede a intensidade de luz monocromática

transmitida pela amostra (I_t). A relação entre a intensidade de luz transmitida e a intensidade da luz incidente (I_0) é definida pela transmitância (T), através da Equação 2.1. ^[33,34,37]

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} = \varepsilon bc \quad \text{Equação 2.1}$$

A absorvância (A) de amostra está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, e quando a absorvância aumenta a transmitância diminui. De acordo com a lei *Beer-Lambert*, a absorvância é diretamente proporcional à concentração da amostra a analisar (Equação 2.1). ^[33,34,37]

Na equação 2.1. ε é o coeficiente de extinção molar ($M^{-1}cm^{-1}$), c a concentração da amostra a analisar (M) e b o comprimento do percurso ótico que a luz tem de atravessar na célula (cm).

O microespectrofotómetro tem capacidade para fazer medições no modo de transmitância ou refletância. ^[31] O presente trabalho recorre ao modo de refletância, pois além de ser não destrutivo, a amostra não precisa de nenhum tratamento prévio para ser analisada (ao contrário do que acontece no modo de transmitância). ^[23,30,35,36,38]

Ou seja, para analisar a tinta recolhida dos instrumentos manuais de escrita em estudo, seleciona-se uma área da linha de tinta desenhada, com o auxílio do microscópio, e a luz refletida a partir dele é medida na região visível. A energia refletida é então comparada com o padrão inicialmente armazenado no microprocessador do sistema do microespectrofotómetro, e um espectro característico da cor da tinta analisada é obtido. ^[31] Esta técnica apresenta um forte poder discriminante. ^[39]

Quando a luz incide na amostra, vários fenómenos podem ser observados (Figura 2.9) como absorção, transmissão e reflexão. Neste momento, interessa abordar a parte respetiva à reflexão. Existem dois tipos de reflexão, a difusa e a especular. Na reflexão difusa, a reflexão de luz espalha-se em várias direções, e ocorre em superfícies irregulares. Na reflexão especular, a reflexão de luz tem um ângulo igual ao ângulo de luz incidente e ocorre em superfícies regulares. ^[41]

A refletância (R) é definida como a relação entre a intensidade de luz refletida (I_r) e a intensidade de luz incidente (I_0), segundo a Equação 2.2. ^[40]

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad \text{Equação 2.2}$$

Na análise de tintas dos instrumentos manuais de escrita, o fenómeno de reflexão difusa é predominante em relação à especular, isto porque a tinta é uma amostra heterogénea. Assim a luz refletida que é medida diz respeito à reflexão difusa. ^[40]

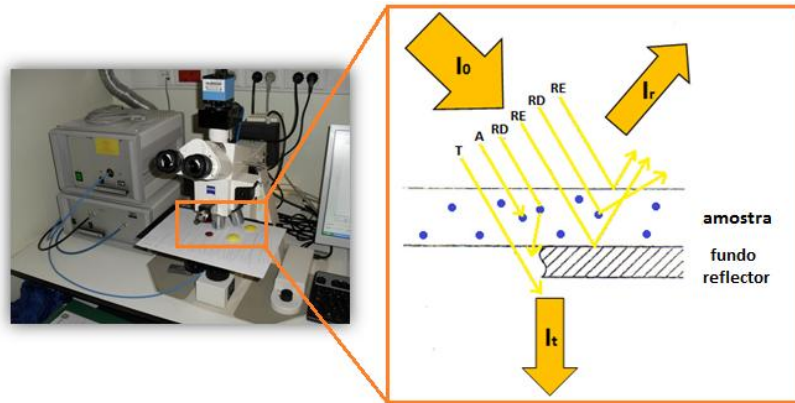


Figura 2.9. Da esquerda para direita. Na imagem à esquerda observa-se o processo de análise da tinta, no microespectrofotómetro, à escala macroscópica. Na imagem à direita, encontra-se o percurso da luz envolvido no processo de interação da mesma com amostra. Os fenómenos apresentados são Absorção (A), a Transmissão (T) (que só ocorre quando se trabalha no modo de transmitância) e a Reflexão (R) difusa (RD) ou especular (RE). Adaptado de ^[ix].

2.2.1.1. Funcionamento do equipamento

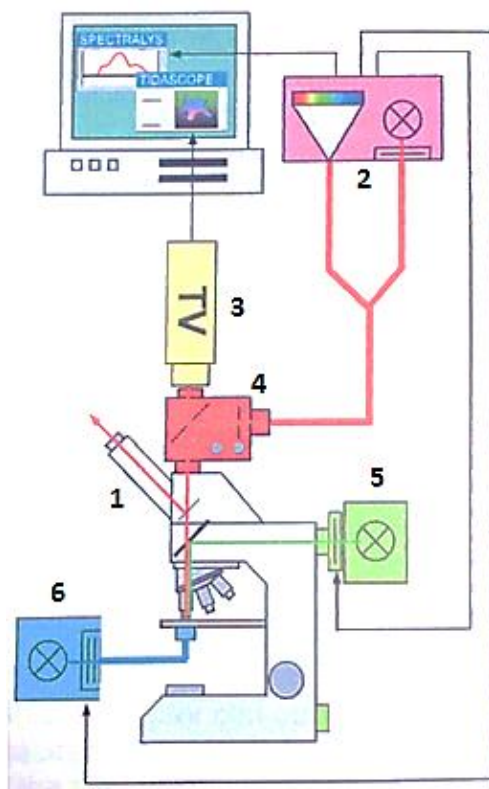


Figura 2.10. Esquema representativo do funcionamento do microespectrofotómetro TIDAS MSP-800. Adaptado de ^[x].

O microespectrofotómetro TIDAS MSP-800 é composto por um microscópio ótico (1) acoplado a um espectrofotómetro (2). Funciona na região do ultravioleta e do visível. Utiliza uma câmara TV (3) para visualizar e seleccionar a zona da amostra que se quer analisar, assim como, para ver a morfologia da tinta no papel. Esta câmara armazena e processa as imagens recolhidas no monitor do computador. O adaptador de microscópio MIC-OUT 3 (4) inclui um divisor de feixe que assegura que, quer a imagem da amostra em causa quer o espectro obtido para a mesma podem ser observados em simultâneo. Este adaptador possui quatro parafusos externos que permitem ajustar as dimensões do campo de medição, neste caso as dimensões do diafragma.^[42]

O microscópio está equipado com uma fonte luz de halogéneo (5) para iluminar a amostra, de modo a ser mais fácil selecionar área de análise, e para medições na região do visível. Este equipamento vem também equipado com um lâmpada de xénon (6) utilizada para fazer medições na região do ultravioleta.

2.3. Definição da estrutura dos dados por análise de agrupamento hierárquico

Com a modernização das técnicas instrumentais de análise química, tornou-se possível analisar um elevado número de amostras num curto espaço de tempo. Mas um grande conjunto de dados adquiridos requer métodos de tratamento de dados mais eficazes e complexos do ponto de vista matemático e estatístico. É assim introduzida a análise multivariada.^[43,44]

Uma das dificuldades em trabalhar com um elevado número de amostras é encontrar informações úteis dentro desse conjunto de dados que permitam uma melhor compreensão sobre os mesmos. Neste contexto, existe um grande número de técnicas e métodos de análise multivariada que utilizam, em simultâneo, todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados. Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades distintas entre si.

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA)^[45] são dois dos métodos mais utilizados que permitem verificar como um conjunto de elementos se relacionam entre si e o quanto estes são semelhantes segundo as variáveis utilizadas. O presente trabalho, só abordará a análise de agrupamento hierárquico pois é com esta ferramenta que o conjunto de dados relativos às tintas recolhidas dos instrumentos manuais de escrita foi agrupado.

O processo de agrupamento envolve fundamentalmente duas etapas, sendo a primeira referente à estimativa de uma medida de dissimilaridade entre os objetos e a segunda refere-se à adoção de uma técnica de formação de grupos.^[46,47,48]

2.3.1. Análise de agrupamento hierárquico

A análise de agrupamento hierárquico (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis* - HCA) interliga os objetos pelas suas associações, originando um dendrograma (representação bidimensional) em que os objetos semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupados entre si. Quanto menor a distância entre os objetos, maior a semelhança entre eles.^[46,47,48,49]

Neste processo de agrupamento, vários são os passos que devem ser realizados nomeadamente [47,48,50].

1. Organizar os dados e selecionar os objetos a agrupar;
2. Definir um conjunto de variáveis a partir das quais serão obtidas informações necessárias ao agrupamento dos objetos;
3. Selecionar uma medida de dissimilaridade;
4. Escolher um algoritmo de agrupamento;
5. Validar os resultados obtidos e interpretar os grupos identificados.

Para agrupar as amostras em estudo foi usada a distância euclidiana, para calcular a distância entre cada par de objetos, e o método de ligação Ward como critério de ligação para a formação dos grupos .

O programa utilizado para fazer agrupamento das amostras e conseqüentemente produzir os dendrogramas foi o R (versão 3.0.1).

➤ Distância euclidiana

A maioria dos métodos de análise de agrupamento requer uma medida de dissimilaridade entre os elementos a serem agrupados, normalmente expressa como uma função distância. Para que uma função d seja uma distância é necessário que as seguintes condições sejam satisfeitas,^[47,48] para quaisquer objetos i, j, k :

1. $d(i,j) = d(j,i)$ (simétrica);
2. $d(i,j) > 0$, se $i \neq j$;
3. $d(i,j) = 0$, se e somente se $i = j$;
4. $d(i,j) \leq d(i,k) + d(z,k)$ (desigualdade triangular) em que z é um ponto qualquer do plano

Para que um índice de proximidade seja considerado uma métrica, este deve satisfazer, além das três propriedades anteriores, a propriedade (4) de desigualdade triangular.

A distância euclidiana entre os pontos $x_i (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$ e $x_j (x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn})$ num espaço euclidiano n -dimensional é dada pela função d , para quaisquer objetos i e j , (Equação 2.3)

$$d(i, j) = \sqrt{|x_{i1} - x_{j1}|^2 + |x_{i2} - x_{j2}|^2 + \dots + |x_{in} - x_{jn}|^2} \quad \text{Equação 2.3}$$

➤ Método da ligação Ward

O método da ligação Ward, também conhecido pelo método de variância mínima, baseia-se na análise de variância, associando os objetos aos grupos nos quais estes promovem a menor variância intra-grupo. Este algoritmo é altamente eficiente na formação de grupos.

Inicialmente, admite que cada um dos objetos constitui um único grupo. Considerando a primeira reunião de objetos num novo grupo, a soma dos desvios dos pontos representativos dos seus elementos, em relação à média do grupo, é calculada, e dá uma indicação de homogeneidade do grupo formado. Os grupos formados possuem uma elevada homogeneidade interna. ^[47,48]

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das tintas dos instrumentos de escrita em estudo

Para todas as tintas recolhidas dos instrumentos manuais de escrita em estudo, foi elaborada uma folha de caracterização que contém: (i) uma fotografia do instrumento manual de escrita, ao qual foi retirado a tinta; (ii) uma imagem da morfologia da tinta depositada sobre a folha de papel branco correspondente a uma das áreas selecionadas para análise, ampliada 200x; e (iii) os espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra. Para ilustrar tal, apresentar-se-á um exemplo para cada categoria de tinta nomeadamente, esferográficas e canetas de tinta líquida. Estas últimas englobam as *rollerball*, canetas de gel, canetas com ponta de feltro e tintas para canetas de tinta permanente.

➤ Esferográficas

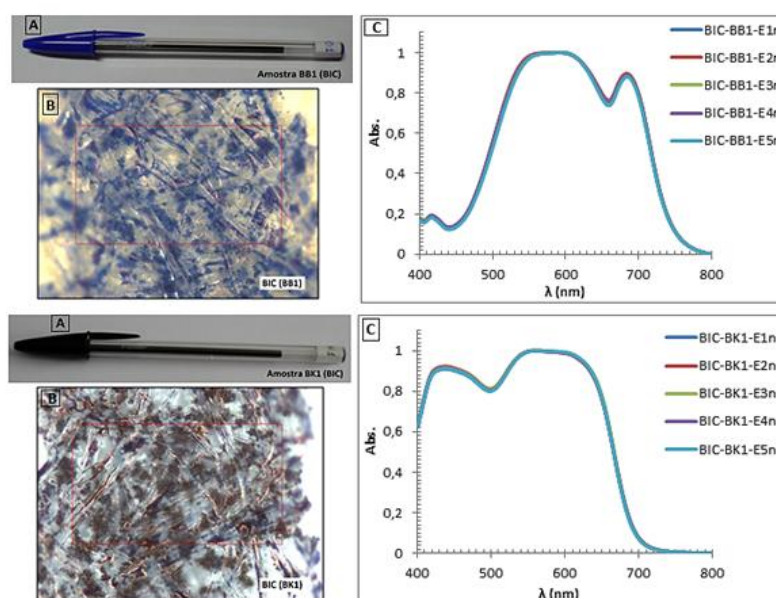


Figura 3.1. De cima para baixo. Características físicas e espectrais das amostras BB1 (em cima) e BK1 (em baixo), em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta das amostras BB1 e BK1, e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para as amostras BB1 e BK1, respetivamente.

➤ Canetas de tinta líquida

↪ Rollerball e canetas de tinta de gel

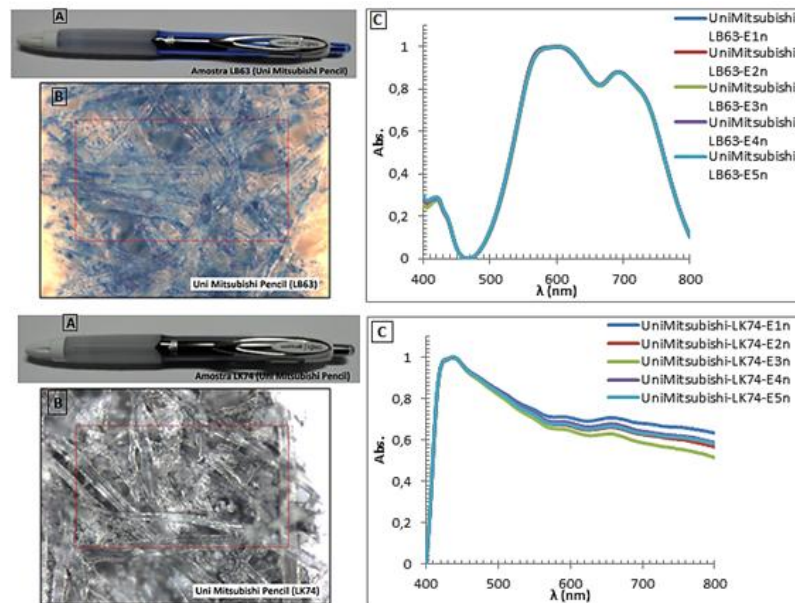


Figura 3.2. De cima para baixo. Características físicas e espectrais das amostras LB63 (em cima) e LK74 (em baixo), em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta das amostras LB63 e LK74, e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para as amostras LB63 e LK74, respetivamente.

↪ Canetas com ponta de feltro

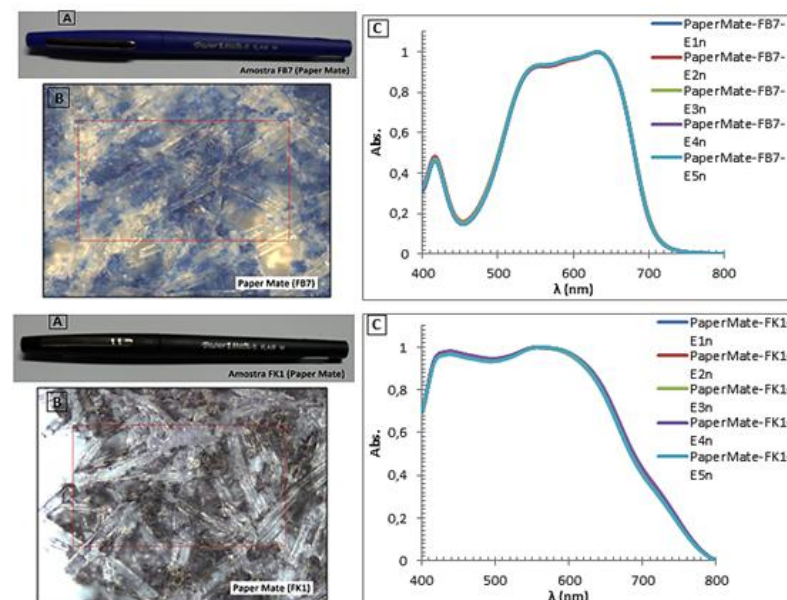


Figura 3.3. De cima para baixo. Características físicas e espectrais das amostras FB7 (em cima) e FK1 (em baixo), em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta das amostras FB7 e FK1, e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para as amostras FB7 e FK1, respetivamente.

Tintas para caneta permanente

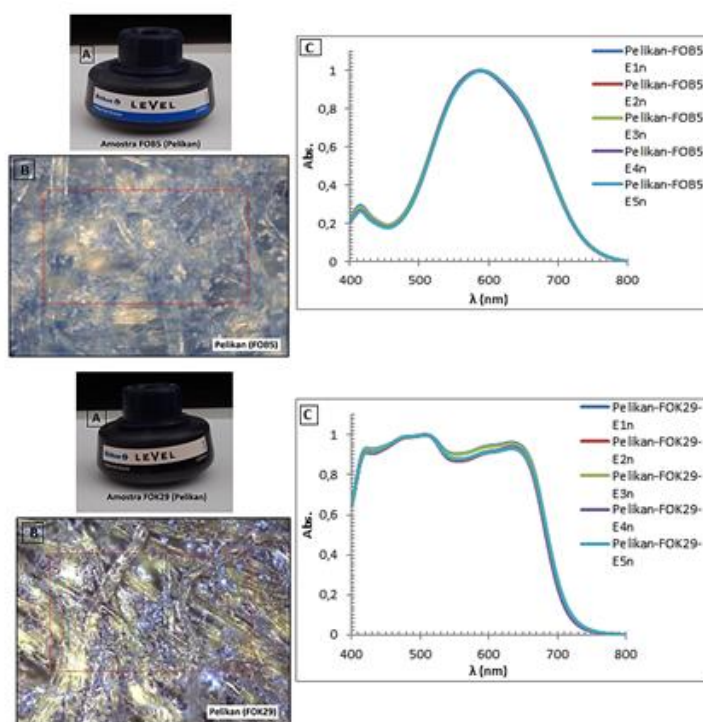


Figura 3.4. De cima para baixo. Características físicas e espectrais das amostras FOB5 (em cima) e FOK29 (em baixo), em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta das amostras FOB5 e FOK29, e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para as amostras FOB5 e FOK29, respetivamente.

Os dados de caracterização das restantes tintas recolhidas dos instrumentos manuais de escrita encontram-se no Anexo B.

Após ter-se efetuado a análise e caracterização de todas as amostras em estudo, procedeu-se à criação de bibliotecas, para as diferentes categorias de tintas de instrumentos manuais de escrita, pretendendo-se que estas funcionem como uma futura base de dados.

3.2. Criação de bibliotecas como base de dados de tintas de instrumentos de escrita

Ao adquirir-se o conjunto de dados relativo às tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo, são efetuados espectros das médias dos vários ensaios, serão estes espectros resultantes da média, que serão inseridos na base de dados do programa *panorama 3* através da criação de várias bibliotecas.

Para exemplificar a criação de uma biblioteca, será escolhido um conjunto aleatório de amostras já analisadas, neste caso será um conjunto de esferográficas da marca BIC. Para tal, utiliza-se o programa *panorama 3*, e abre-se os ficheiros com o espectro da média relativo a cada amostra analisada (Figura 3.5).

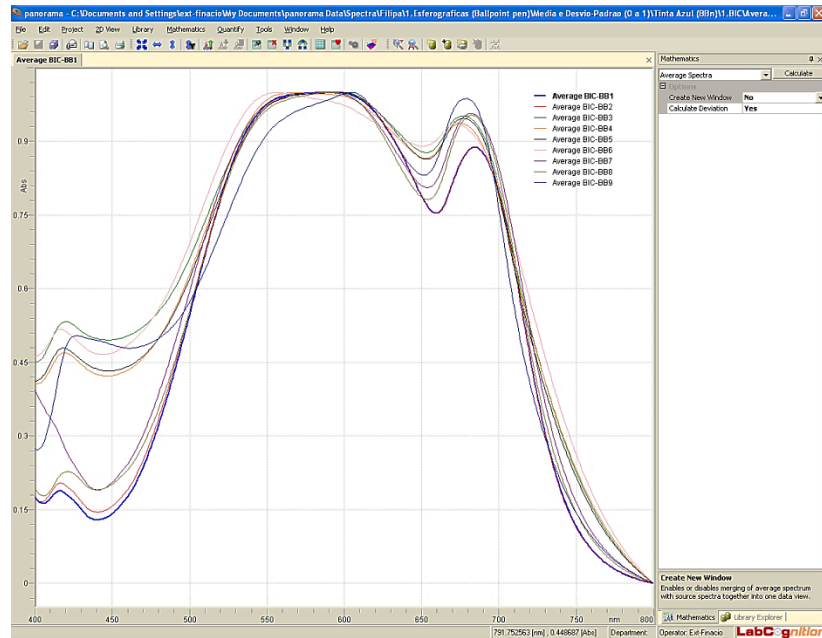


Figura 3.5. Espectros das médias das esferográficas de tinta azul da marca BIC.

Para criar uma biblioteca com os dados seleccionados carrega-se em *Library* -> *New*, como se pode observar pela Figura 3.6. Ao carregar em *New*, aparece a janela *New Library Settings* (Figura 3.7), que permite escolher o local onde se quer guardar a nova biblioteca e atribuir um nome à mesma.

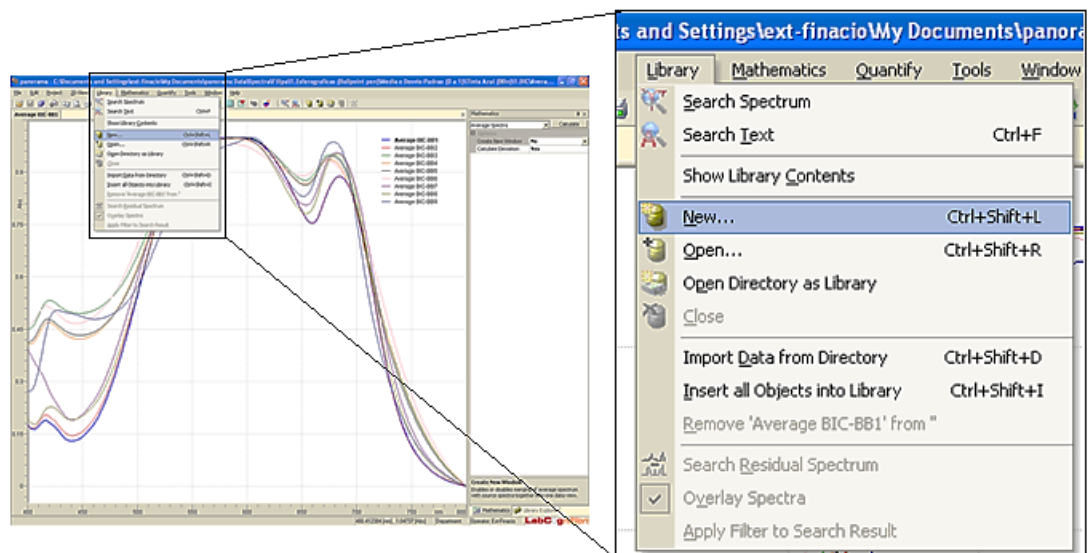


Figura 3.6. Visualização do modo como se produz uma nova biblioteca.

Ao selecionar o quadrado (assinalado a vermelho na Figura 3.7) aparece uma janela intitulado por *Create a new library* (Figura 3.8).

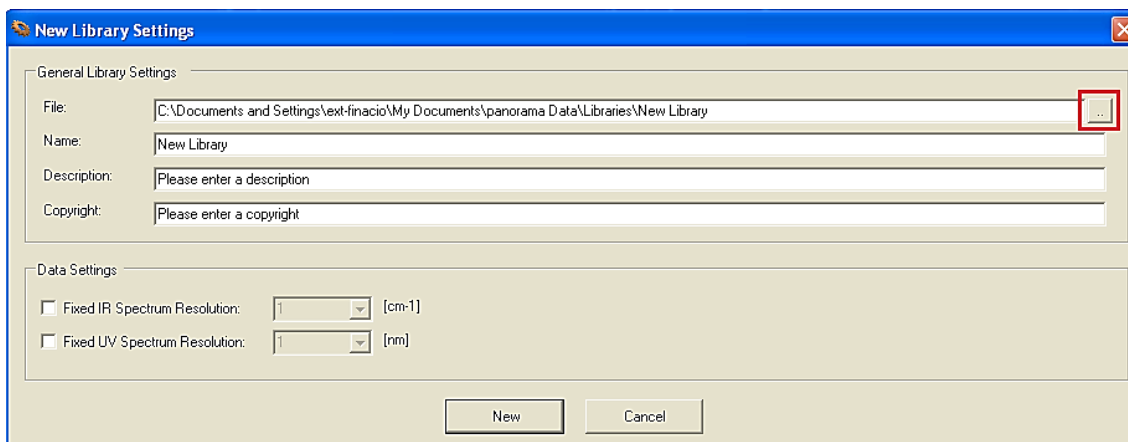


Figura 3.7. Janela que permite escolher o local onde guardar a biblioteca (assinalado com quadrado vermelho), e o nome que se quer atribuir à mesma.

Para as esferográficas foi criada uma biblioteca (Figura 3.8) designada de Tinta Azul (Blue ink-BBn), assinalada com retângulo verde. Para a guardar, recorre-se a *Save in* (retângulo vermelho), seleciona-se *Libraries* (passo 1) a seguir *Writing instruments* (passo 2), depois Esferográficas (Ballpoint pen ink) (passo 3) e por fim *Save* (retângulo azul). Ao carregar em *Save*, volta a surgir a janela *New Library Settings* já com os dados preenchidos sendo só necessário selecionar *New* (retângulo laranja) e a biblioteca fica criada.

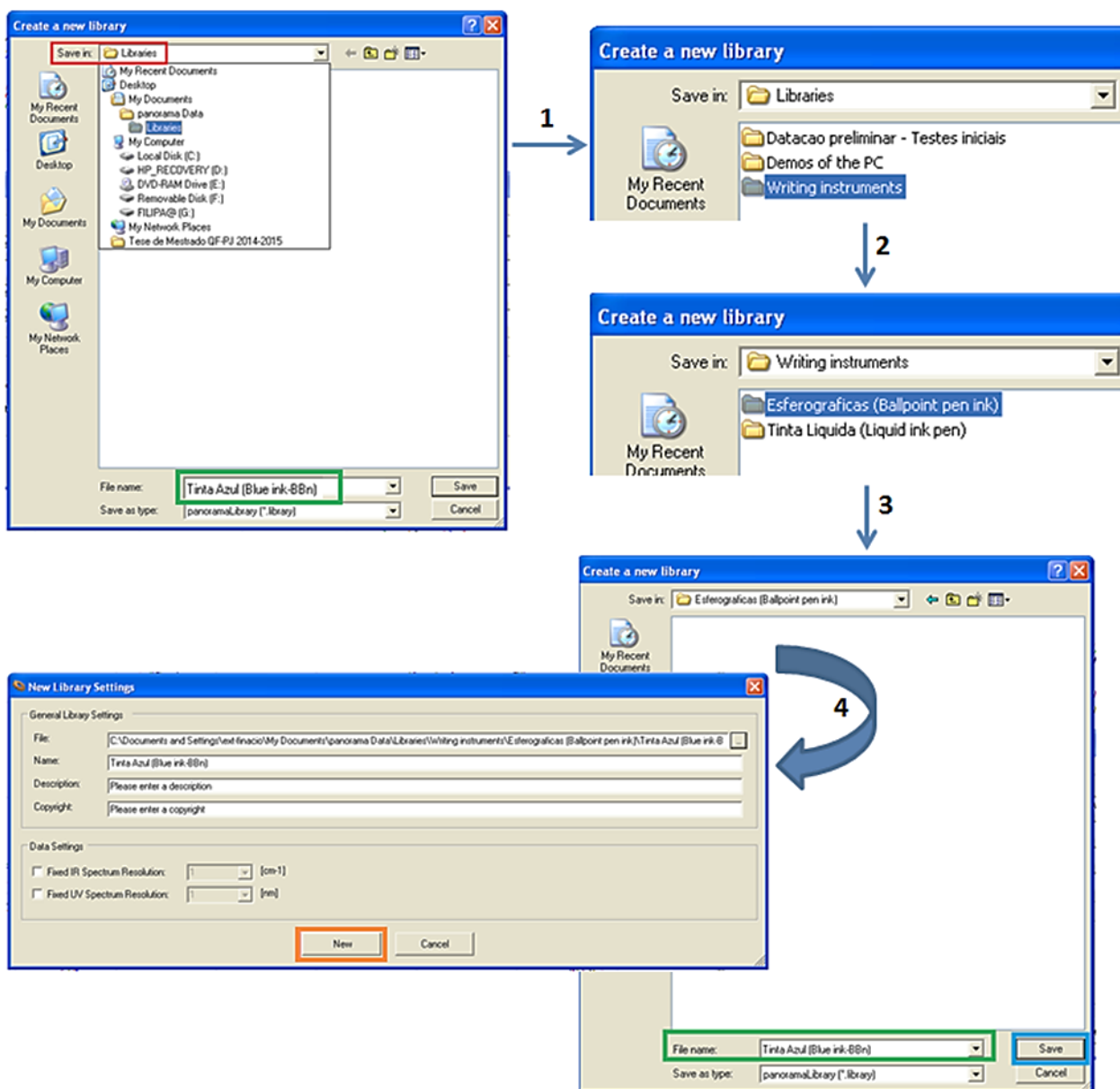


Figura 3.8. Criação de uma biblioteca.

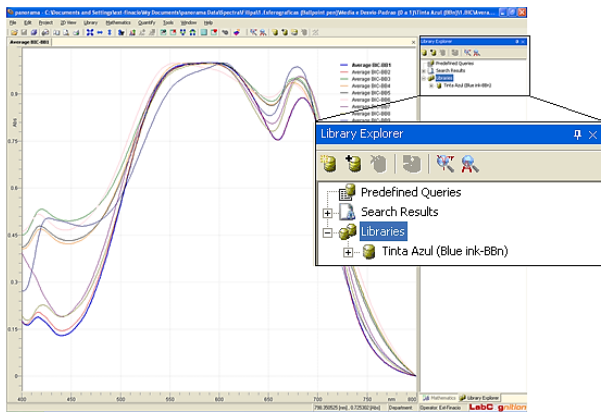


Figura 3.9. Janela do *panorama 3*, em que no lado direito aparece a nova biblioteca criada, a Tinta Azul (Blue ink-BBn).

Ao selecionar *New* (Figura 3.8) na parte direita da janela do *panorama 3* aparece a nova biblioteca criada (Figura 3.9).

Para inserir os dados, relativos às amostras em estudo, na biblioteca seleciona-se *Library*, *Insert all Objects into Library* (Figura 3.10). Os dados inseridos na biblioteca, podem ser visualizados na parte direita do *panorama 3* (Figura 3.10).

Quando se inserem os dados na biblioteca, no lado direito da janela do *panorama 3*, surgem os dados inseridos na biblioteca (Figura 3.10).

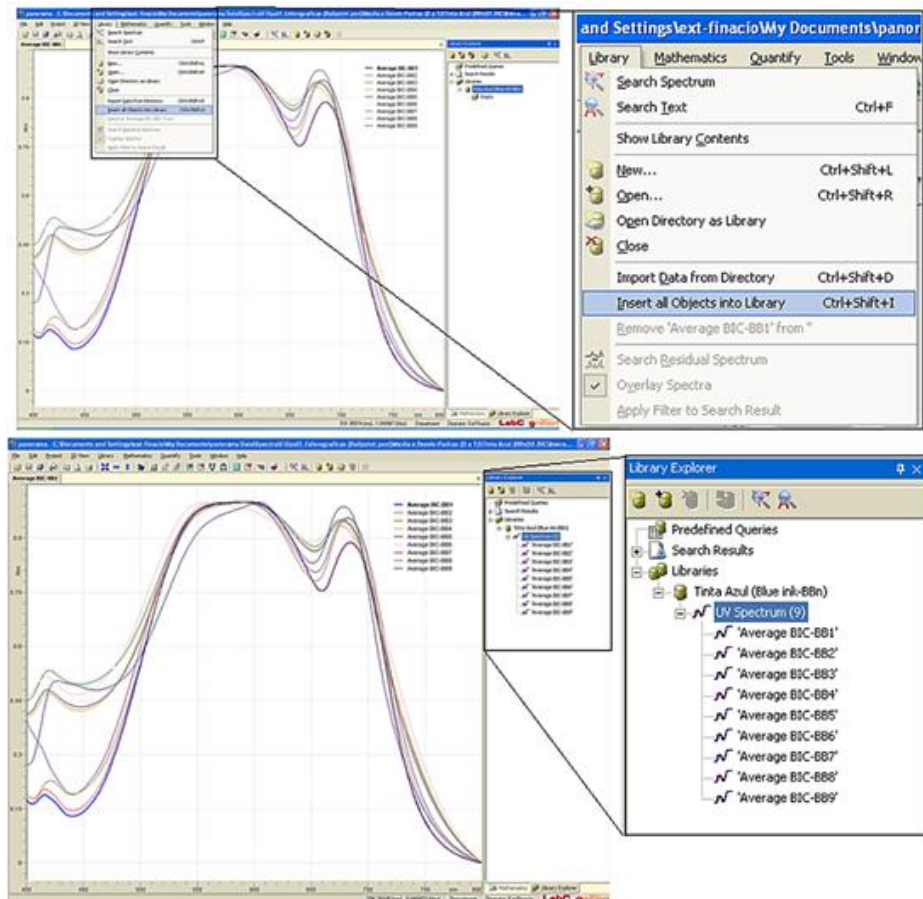


Figura 3.10. De cima para baixo. Visualização do modo de como se inserem os dados na biblioteca.

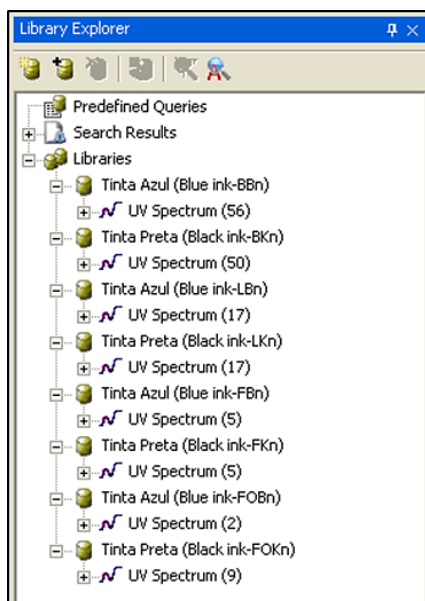


Figura 3.11. Bibliotecas criadas e respetivos espectros inseridos.

Deste modo foram criadas 8 bibliotecas (Figura 3.11) para cada tipo de instrumento manual de escrita nomeadamente:

- ✓ Tinta Azul (*Blue ink-BBn*)
- ✓ Tinta Preta (*Black ink-BKn*)
- ✓ Tinta Azul (*Blue ink-LBn*)
- ✓ Tinta Preta (*Black ink-LKn*)
- ✓ Tinta Azul (*Blue ink-FBn*)
- ✓ Tinta Preta (*Black ink-FKn*)
- ✓ Tinta Azul (*Blue ink-FOBn*)
- ✓ Tinta Preta (*Black ink-FOKn*)

3.2.1. Correspondência de amostras não identificadas aos da biblioteca criada no *panorama 3* (Teste preliminar)

A criação de uma base de dados de tintas de instrumentos manuais de escrita poderá auxiliar na identificação do instrumento de escrita utilizado num determinado documento. Para verificar se as bibliotecas inseridas na base de dados se encontram funcionais, realizou-se um teste preliminar com 22 amostras cegas, recolhidas em folhas de papel branco de impressão, da marca *Inacopia office*[®] (80g/m², A4). Neste conjunto de amostras, algumas já se encontram inseridas nas bibliotecas e outras são totalmente desconhecidas.

Para se fazer a correspondência de uma determinada amostra desconhecida com os dados existentes na biblioteca seleciona-se: *Library, Search Spectrum* (Figura 3.12).

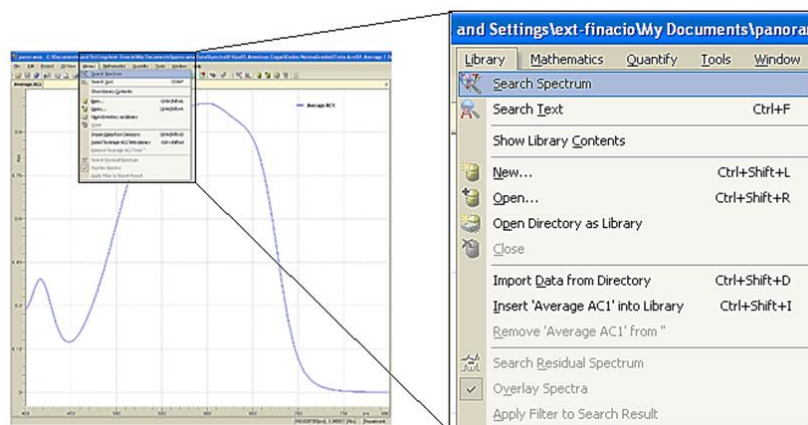


Figura 3.12. Visualização do modo como se faz o *match*.

Ao carregar no *Search Spectrum*, aparece a janela *Spectrum Search Query* que permite escolher os diferentes parâmetros para o processo do *match* (Figura 3.13).

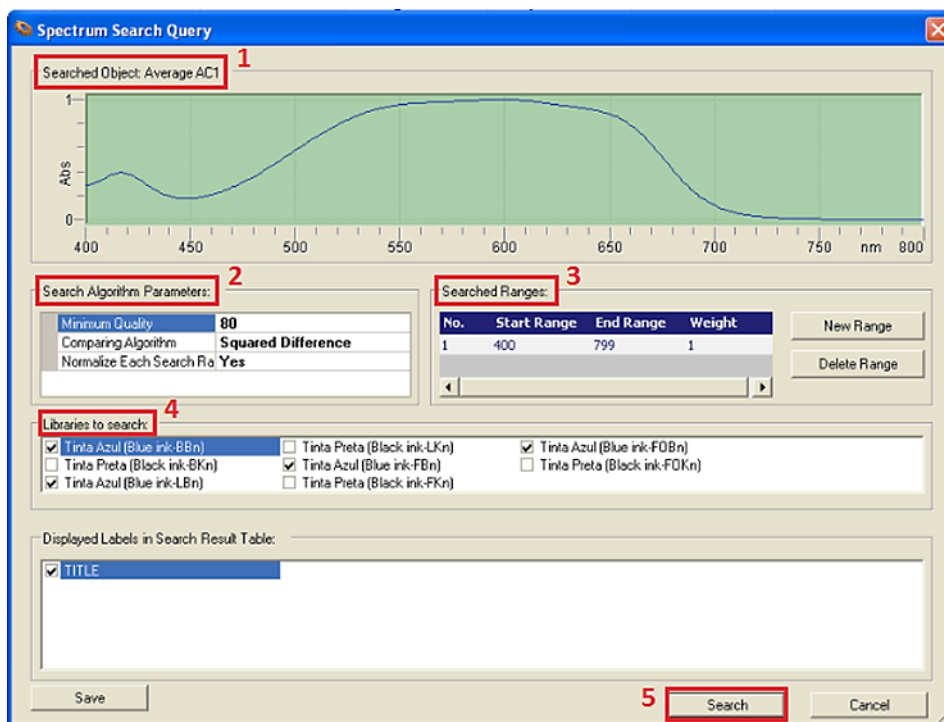


Figura 3.13. Diferentes parâmetros existentes para o processo de *match* de uma amostra desconhecida.

Na Figura 3.13 encontram-se os vários critérios utilizados para o processo do *match*. Em *Searched Object* (1) observa-se o espectro da amostra em análise; no *Search Algorithm Parameters* (2) é onde se encontram os diferentes parâmetros utilizados para o *match*; o *Searched Ranges* (3) permite escolher a região do espectro, da amostra em estudo, que se quer comparar com os dados inseridos nas bibliotecas; o *Libraries to search* (4) corresponde à seleção da (s) biblioteca (s) onde se quer que se faça a procura. Depois de selecionados todos os parâmetros, faz-se *Search* (5).

Na escolha dos parâmetros dos algoritmos (*Search Algorithm Parameters*), existem 3 critérios nomeadamente:

- ✓ Qualidade Mínima;
- ✓ Algoritmo de Comparação;
- ✓ Normalização de Cada Região de Pesquisa.

A Qualidade Mínima (*Minimum Quality*) corresponde à qualidade da correspondência (que varia entre 0 e 100) entre amostra em estudo e os dados inseridos na biblioteca. Sendo que quando se define este valor como 100, significa que apenas uma amostra com um espectro totalmente sobreposto com o espectro da base de dados é que será considerado *match*. O Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*) é o parâmetro que permite comparar os dados da amostra desconhecida com os que estão inseridos na biblioteca. Neste caso, tem-se os seguintes algoritmos: Diferença (*Difference*); Diferença de quadrados (*Squared Difference*); Derivada (*Derivate*); Derivada

ao quadrado (*Squared Derivative*); Coeficiente de Correlação (*Correlation Coefficient*); Derivada do Coeficiente de Correlação (*Derivative Correlation Coefficient*); Produto escalar (*Scalar Product*). Por fim tem-se a Normalização de Cada Região de Pesquisa (*Normalize Each Search Range*) em que se pode escolher Não ou Sim (*No or Yes*).

Foi feito um breve estudo sobre os vários parâmetros existentes no *panorama 3* para o processo de otimização de *match* de uma amostra desconhecida que se encontra no Anexo C. Com o resultado deste pequeno estudo optou-se por escolher os seguintes critérios:

- ✓ Qualidade Mínima: 80;
- ✓ Algoritmo de Comparação: Diferença de quadrados (*Squared Difference*);
- ✓ Normalização de cada região de pesquisa: Sim

Seguem-se dois exemplos para demonstrar os resultados obtidos para as amostras cegas utilizando o processo do *match* do *panorama 3*.

➤ Amostra Cega 2 (AC2)

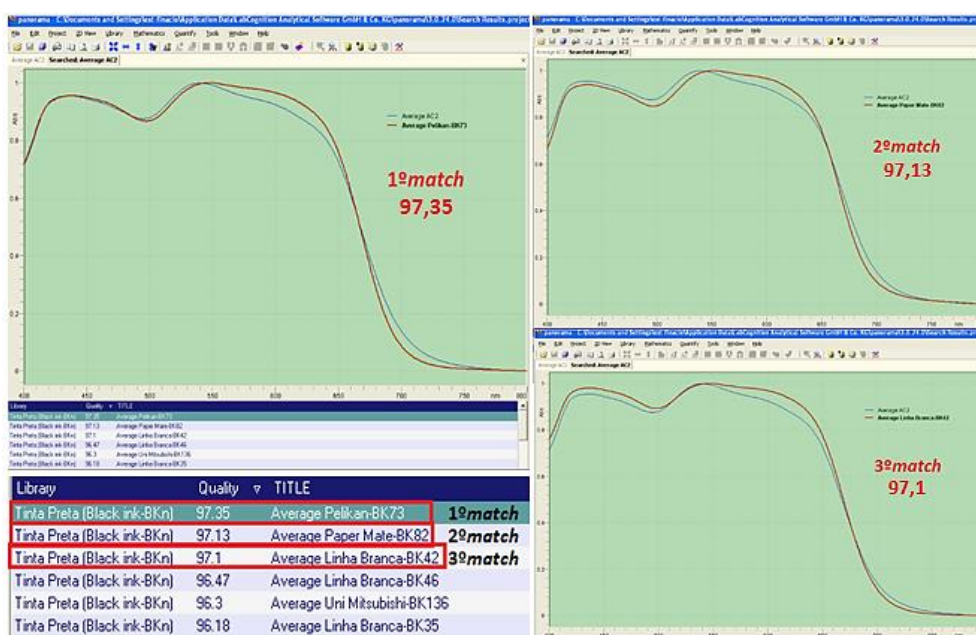


Figura 3.14. Resultados obtidos para o *match* da amostra AC2 com os dados inseridos na biblioteca. Destaca-se o 1º, 2º e 3º *match* para se poder observar as diferenças espectrais entre os diferentes *match*. O espectro a vermelho representa os dados que estão inseridos na biblioteca enquanto que o espectro a azul representa a amostra em análise.

O valor da 1ª correspondência foi de 97,35 entre a amostra desconhecida (AC2) e uma esferográfica preta da marca Pelikan (BK73). A AC2 é na realidade, uma esferográfica preta de marca Pelikan mas que não foi inserida nas bibliotecas logo é considerada como uma amostra desconhecida. Desta forma, a correspondência obtida (97.35) permitiu identificar a amostra desconhecida.

➤ **Amostra Cega 3 (AC3)**

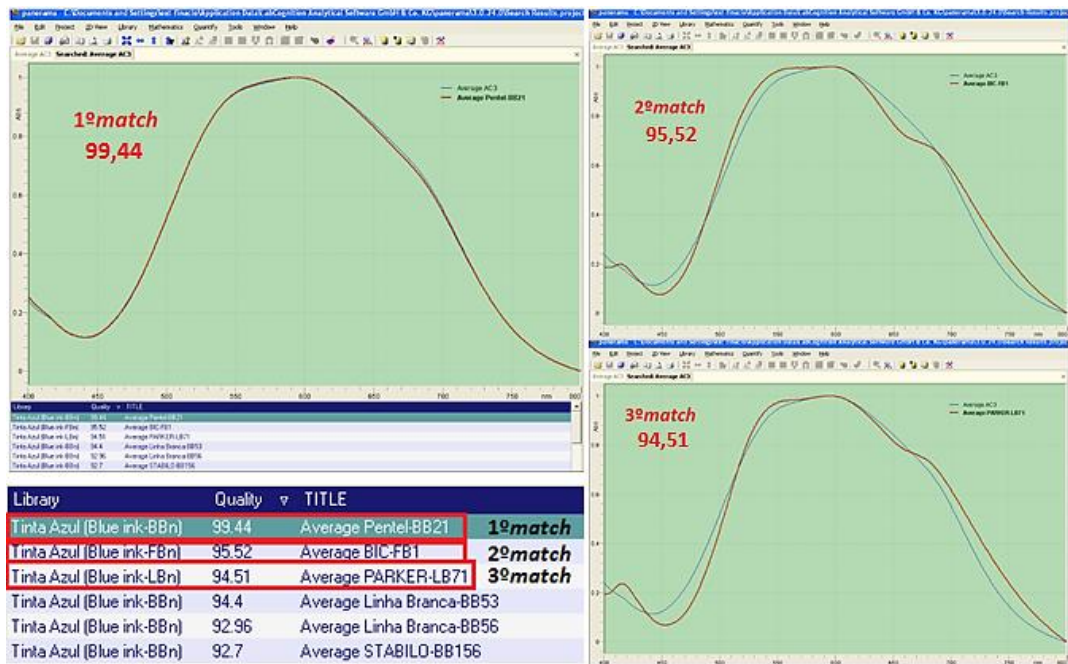


Figura 3.15. Resultados obtidos para o *match* da amostra AC3 com os dados inseridos na biblioteca. Destaca-se o 1º, 2º e 3º *match* para se poder observar as diferenças espectrais entre os diferentes *match*. O espectro a vermelho representa os dados que estão inseridos na biblioteca enquanto que o espectro a azul representa a amostra em análise.

O valor do 1º *match* foi de 99,44 para uma esferográfica azul da marca Pentel (BB21). A AC3 é na realidade, a esferográfica azul de marca Pentel BB21 que já foi inserida nas bibliotecas, logo esta amostra cega é considerada como uma amostra conhecida. Desta forma, a correspondência tão elevada (99.44) deve-se ao facto de se tratar da mesma amostra.

A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos para o *match* das 22 amostras cegas. Este conjunto de amostras é composto por instrumentos manuais de escrita de cor azul (9) e preta (13). Das 22 amostras, 8 são totalmente desconhecidas (identificadas por BBn, BK n e FOKn) e as restantes 14 já foram inseridas nas bibliotecas criadas.

Tabela 3.1. Resultado obtido para o *match* das 22 amostras cegas. Assinalado com as cores azul e cinzento encontram-se as amostras cegas de cores azul e preta, respetivamente.

Amostra Cega	1º, 2º e 3º <i>match</i>		Instrumento manual de escrita utilizado como Amostra Cega	Identificação da amostra cega
AC1	94,54	Paper Mate (FB7)	Paper Mate Ink Joy 100 (BBn)	✗
	94,08	Linha Branca (LB27)		
	93,89	Paper Mate (BB91)		
AC2	97,35	Pelikan (BK73)	Pelikan (BKn)	✓
	97,13	Paper Mate (BK82)		
	97,1	Linha Branca (BK42)		
AC3	99,44	Pentel (BB21)	Pentel (BB21)	✓
	95,52	BIC (FB1)		
	94,51	PARKER (LB71)		
AC4	98,73	LINC (BB151)	LINC GLYCER (BB151)	✓
	97,94	Linha Branca (BB40)		
	95,51	Linha Branca (BB31)		
AC5	98,29	Uni Mitsubishi (BB81)	Uni Lakubo-Mitsubishi (BB81)	✓
	93,71	WATERMAN (BB166)		
	93,3	Linha Branca (BB33)		
AC6	98,25	mab (BK92)	mab (BK92)	✓
	98,12	Linha Branca (BK38)		
	95,17	mab (BK91)		
AC7	99,01	BIC (BK5)	BIC (BK1)	✗
	98,53	WATERMAN (BK151)		
	98,33	BIC (BK1)		
AC8	99,09	Pentel (BK22)	Pentel (BK22)	✓
	95,65	BIC (BK6)		
	94,42	Linha Branca (BK45)		
AC9	98,08	Linha Branca (BK39)	Linha Branca (BKn)	✓
	97,98	Epene (BK122)		
	97,9	Linha Branca (BK32)		
AC10	99,16	Office Cover (BB136)	Office Cover-Astro (BB136)	✓
	98,65	Linha Branca (BB54)		
	97,31	ACVILA (BB121)		
AC11	98,44	Paper Mate (FB7)	Paper Mate flair M (FB7)	✓
	92,95	Paper Mate (BB91)		
	91,16	Linha Branca (BB57)		
AC12	98,79	ergo marker (FB11)	ergo marker (FB11)	✓
	91,22	Pentel (BB21)		
	90,64	PARKER (LB71)		
AC13	99,47	Paper Mate (FK1)	Paper Mate flair M (FK1)	✓
	98,48	Linha Branca (FK7)		
	96,82	Linha Branca (LK25)		
AC14	98,1	Uni Mitsubishi (LK73)	Zebra J-Roller (LK51)	✗
	97,05	Linha Branca (LK21)		
	95,32	Uni Mitsubishi (LK76)		

Amostra Cega	1º, 2º e 3º <i>match</i>		Instrumento manual de escrita utilizado como Amostra Cega	Identificação da amostra cega
AC15	97,95	Linha Branca (LK21)	Uni Mitsubishi (LK73)	✗
	94,4	Uni Mitsubishi (LK73)		
	92,86	Linha Branca (LK22)		
AC16	92,3	Linha Branca (LB25)	Linha Branca (LB25)	✓
	91,12	Uni Mitsubishi (LB65)		
	90,65	Uni Mitsubishi (LB63)		
AC17	97,8	Uni Mitsubishi (LB61)	Uni Mitsubishi (LB61)	✓
	84,28	Uni Mitsubishi (LB62)		
	83,77	BIC (LB1)		
AC18	82,81	PARKER (LK81)	recarga AURORA (BKn)	✗
	82,35	mab (BK91)		
	80,61	AURORA (FOK21)		
AC19	84,94	PARKER (BK146)	Paper Mate Replay USA (BKn)	✗
	84,77	Q-CONNECT (BK131)		
	84,57	PLUS B-2 (BK101)		
AC20	95,01	PARKER (LK81)	Tinta Permanente LAMY (FOKn)	✗
	92,6	PILOT (LK61)		
	91,16	CROSS (FOK17)		
AC21	95,22	PARKER (FOK9)	Rotring (BKn)	✗
	95,16	Paper Mate (FK1)		
	95,06	Linha Branca (BK34)		
AC22	91,77	Linha Branca (BK41)	Fisher Space Pen (BKn)	✗
	91,27	Q-CONNECT (BK131)		
	90,44	PLUS B-2 (BK101)		

No conjunto das 22 amostras cegas, conseguiu-se obter um *match* funcional correto para 13 amostras, sendo que 8 pertencem a instrumentos manuais de escrita de cor azul e 5 a instrumentos de cor preta. Das 8 amostras desconhecidas, conseguiu-se identificar a marca de 2 delas (AC2, AC9). Isto acontece porque, os instrumentos manuais de escrita de cor azul apresentam características espectrais diferentes entre si e entre marcas ao contrário do que acontece com os de cor preta, daí ter-se obtido um melhor resultado de correspondência e, conseqüentemente, identificação dos instrumentos de escrita de cor azul.

As amostras cegas AC9 e AC18 a AC22 foram inseridas nas bibliotecas tendo ficado com os códigos BK47, BK166, BK83, FOK6, BK171 e BK176, respetivamente. Os resultados obtidos, em relação ao *match*, das amostras cegas encontram-se no Anexo D.

3.3. Formação de grupos das amostras de tinta recolhida em estudo

Devido ao vasto número de amostras analisadas e sabendo que algumas destas apresentam características espectrais semelhantes entre si, verificou-se a necessidade de as agrupar, de modo a

tornar mais fácil a sua caracterização e conseqüentemente a sua identificação. Para tal recorreu-se a dois tipos de procedimentos, um que pode ser considerado mais indicativo (com um grau de subjetividade elevado) e outro mais analítico (que pode ser considerado mais objetivo).

O primeiro baseia-se na observação e comparação de espectros tendo como fundamento a 1ª derivada, ou seja, utiliza-se os gráficos da 1ª derivada para agrupar as amostras. Considera-se este processo subjetivo pois está dependente só do observador e do seu conceito de comparação, daí o seu grau de subjetividade. O segundo processo deve ser considerado mais objetivo pois utiliza uma ferramenta matemática da análise multivariada, a análise de agrupamento hierárquico (HCA). Este método permite verificar como um conjunto de elementos se relacionam entre si, o quanto estes são semelhantes segundo as variáveis utilizadas.

3.3.1. Agrupamento de dados utilizando a 1ª derivada

Para agrupar as amostras em estudo, foi necessário calcular a 1ª derivada a partir dos dados relativos à média do conjunto das 5 medidas efetuadas para cada amostra. Efetuaram-se comparações e sobreposições com os gráficos da 1ª derivada de modo a formar os grupos das amostras em estudo.

Na Figura 3.16 está o exemplo de dois grupos: um de esferográficas de cor azul (BBn) e outro de cor preta (BKn).

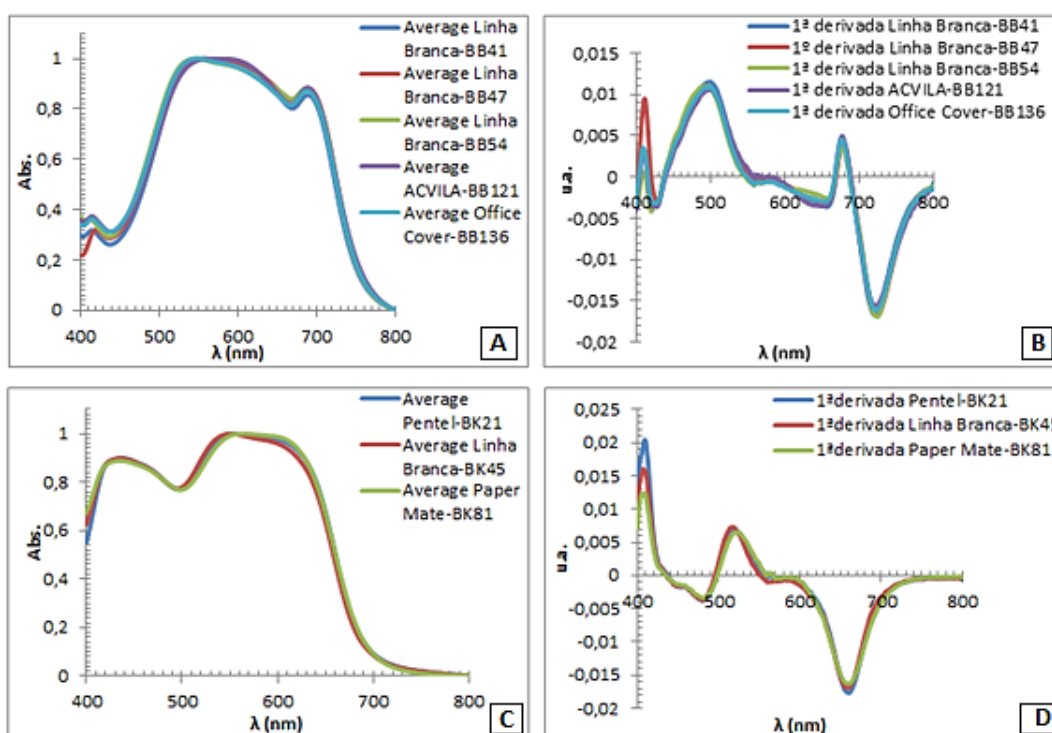


Figura 3.16. Da esquerda para a direita. Espectros de absorção correspondente à média dos 5 ensaios realizados para as amostras BB41, BB47, BB54, BB121 e BB136 (A) e respetivos gráficos da 1ª derivada (B). Espectros de absorção correspondente à média dos 5 ensaios realizados para as amostras BB41, BB47, BB54, BB121 e BB136 (C) e respetivos gráficos da 1ª derivada (D).

Os restantes dados, relativos à comparação e sobreposição dos gráficos da 1ª derivada encontram-se no Anexo E. Com este sistema de agrupamento obtiveram-se vários grupos para as diferentes categorias de tinta dos instrumentos de escrita, que se encontram descritos nas Tabelas E9 a E12 do Anexo E.

Num modo geral, foi possível criar alguns grupos, utilizando a sobreposição dos gráficos da 1ª derivada das amostras. Na Tabela 3.2 encontra-se, de forma resumida, o número de grupos gerados e respetivo número de amostras por grupo.

Tabela 3.2. Número de grupos formados, utilizando a sobreposição dos gráficos da 1ª derivada, tendo em conta o número de amostras existente para cada tipo de tinta.

Instrumentos manuais de escrita		Nº de Grupos	Nº de amostras	Nº de amostras por Grupo (de G1 a G26)
Esferográficas	Tinta de cor Azul	26	56	2, 3, 1, 3, 1, 3, 1, 3, 2, 2, 4, 2, 5, 2, 2, 1, 1, 3, 2, 5, 2, 1, 2, 1, 1, 1
	Tinta de cor Preta	26	55	13, 2, 2, 3, 3, 1, 3, 3, 2, 2, 2, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1
Canetas de Tinta Líquida	Tinta líquida (<i>rollerball</i> e gel) de cor Azul	12	17	5, 1, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1
	Tinta líquida (<i>rollerball</i> e gel) de cor Preta	5	17	13, 1, 1, 1, 1
	Canetas com Ponta de Feltro de cor Azul	5	5	1, 1, 1, 1, 1
	Canetas com Ponta de Feltro de cor Preta	4	5	1, 2, 1, 1
	Tinta Permanente de cor Azul	2	2	1, 1
	Tinta Permanente de cor Preta	7	10	2, 3, 1, 1, 1, 1, 1

Este sistema de formação de grupos, com base nas sobreposições dos gráficos da 1ª derivada, demonstrou como a microespectrofotometria é uma boa técnica de diferenciação de tintas. O problema está no facto de quando existe um elevado número de amostras para analisar, este sistema de agrupamento torna-se insuficiente e pouco prático pois esta análise é qualitativa e feita manualmente. Assim sendo, é necessário recorrer a outro tipo de análise, que utilize ferramentas de análise matemáticas e informáticas mais complexas, de forma a conseguir inserir todas as amostras em estudo em grupos. Para tal, recorreu-se à análise de agrupamento hierárquico (HCA), subcapítulo 2.3.1.

3.3.2. Agrupamento de dados utilizando a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)

A análise de agrupamento hierárquico interliga os objetos pelas suas associações, originando um dendrograma (representação bidimensional) em que os objetos semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupados entre si. Quanto menor a distância entre os objetos, maior a semelhança entre eles.^[46,47,48,49]

A escolha das variáveis teve como fundamento o tipo de dados obtidos nos espectros de absorção, através da técnica de microespectrofotometria. Assim têm-se como variáveis o número de bandas existente em cada espectro de absorção para cada amostra, o valor máximo de absorção de cada banda (sendo que a 1ª banda corresponde a de menor comprimento de onda e a 2ª a de maior comprimento de onda e assim sucessivamente) e respetivo comprimento de onda e os valores da 1ª derivada dos valores máximos de absorção. Adicionalmente, foi utilizado outro parâmetro, característico das amostras em estudo, a existência ou não de luminescência. Para tal, as amostras foram excitadas na região do visível entre os 485 e os 610 nm e a existência ou não de luminescência foi observada a olho nu, através de um comparador vídeo espectral, marca *foster+freeman* e modelo *VSC5000*. Esta análise de luminescência, com limite do intervalo do comprimento de onda (485 a 610 nm), foi selecionada apenas para fornecer um parâmetro de diferenciação para a execução do dendrograma. Esta metodologia qualitativa de estudo das reações de absorção/fluorescência das tintas (utilizando vários tipos de iluminação: IV, UV e Visível) consta de procedimentos validados e aceites internacionalmente por todos os laboratórios forenses oficiais.

Os dados das amostras em estudo referentes às variáveis escolhidas encontram-se no Anexo F. Os dendrogramas, resultantes destes conjuntos de dados, foram obtidos usando a distância euclidiana e o método de ligação Ward. Para cada conjunto de dados (BBn, BKn, LBn, LKn, FBn, FKn, FOBn, FOKn) existe um dendrograma em que cada objeto é representado pelo código da amostra.

➤ Esferográficas de cor Azul

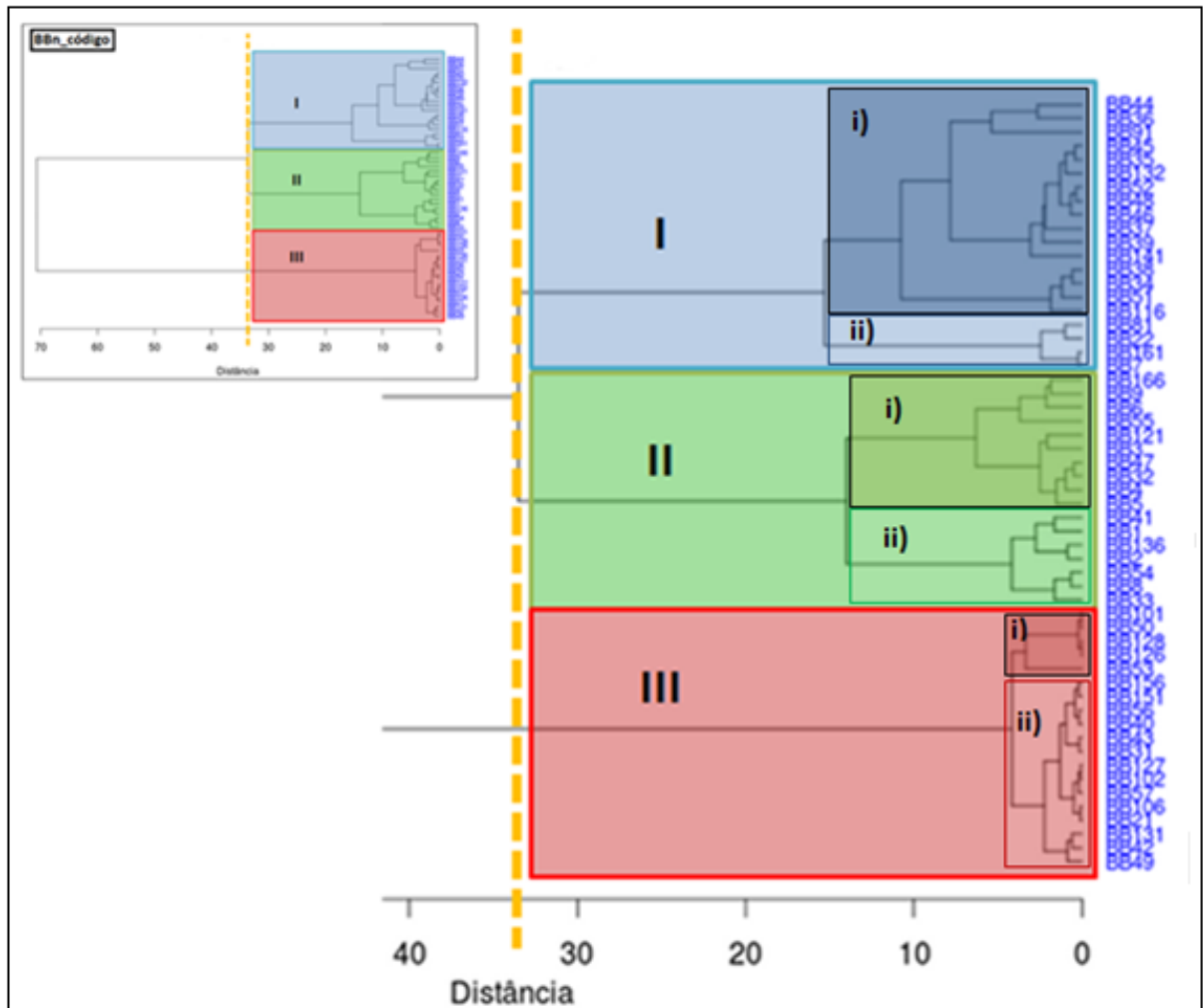


Figura 3.17. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 56 amostras de tinta de esferográfica de cor azul (BBn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. Em cada grupo formado encontram-se dois subgrupos representados por i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.17, para as esferográficas de cor azul (BBn) existem 3 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)
- ✓ Grupo III (assinalado com a cor vermelha)

A grande diferença entre os três grupos formados está no número de bandas existente em cada amostra. No Grupo I encontram-se as amostras que apresentam duas bandas (a primeira situa-se entre os 415-423 nm e a segunda entre 584-602 nm), no Grupo II encontram-se as amostras que têm três bandas (a primeira situa-se entre 424-427 nm, a segunda entre 550-605 nm e a terceira

entre 672-689 nm) e no Grupo III estão as amostras que apresentam uma única banda (situada entre 547-599 nm).

Dentro de cada grupo consegue-se diferenciar alguns subgrupos, os quais serão seguidamente analisados de forma mais detalhada.

O Grupo I é composto por 20 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.17). No subgrupo i) estão presentes as marcas molin, Pelikan, RTC, Paper Mate e Linha Branca. É constituído por 16 amostras que têm o máximo de absorção na segunda banda enquanto o subgrupo ii) é constituído pelas marcas Uni Mitsubishi Pencil, Pentel, A.G.SPALDING BROS e BIC. É composto por 4 amostras que têm o valor máximo de absorção na primeira banda.

O Grupo II é composto por 17 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.17). No subgrupo i) estão presentes as marcas WATERMAN, BIC, Linha Branca e ACVILA. É constituído por 7 amostras onde o valor da 1ª derivada para a 3ª banda é positiva enquanto no subgrupo ii) é negativa. Neste subgrupo estão presentes as marcas BIC, Linha Branca e Office Cover e é composto por 10 amostras.

O Grupo III é composto por 19 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.17). No subgrupo i) estão presentes as marcas Corvina, Linha Branca, Lecce Pen. É constituído por 5 amostras enquanto no subgrupo ii) estão presentes as marcas STABILO, LINC, Linha Branca, Lecce Pen, Corvina, Reynolds, Pentel e RTC. É composto por 14 amostras.

Resumindo, no Grupo I, II e III estão presentes oito (G7, G10 a G11, G16 a G17, G22, G24 e G26), seis (G1 a G3, G5, G9 e G13) e cinco grupos (G6, G8, G12, G14 e G25) com 12, 17 e 11 elementos, respetivamente, criados recorrendo ao sistema de sobreposição dos gráficos da 1ª derivada enquanto que por HCA temos 2 grupos para cada um deles. Apesar de ter menos grupos com mais elementos este ainda é subdividido pelo que é mais rigoroso.

➤ Esferográficas de cor Preta

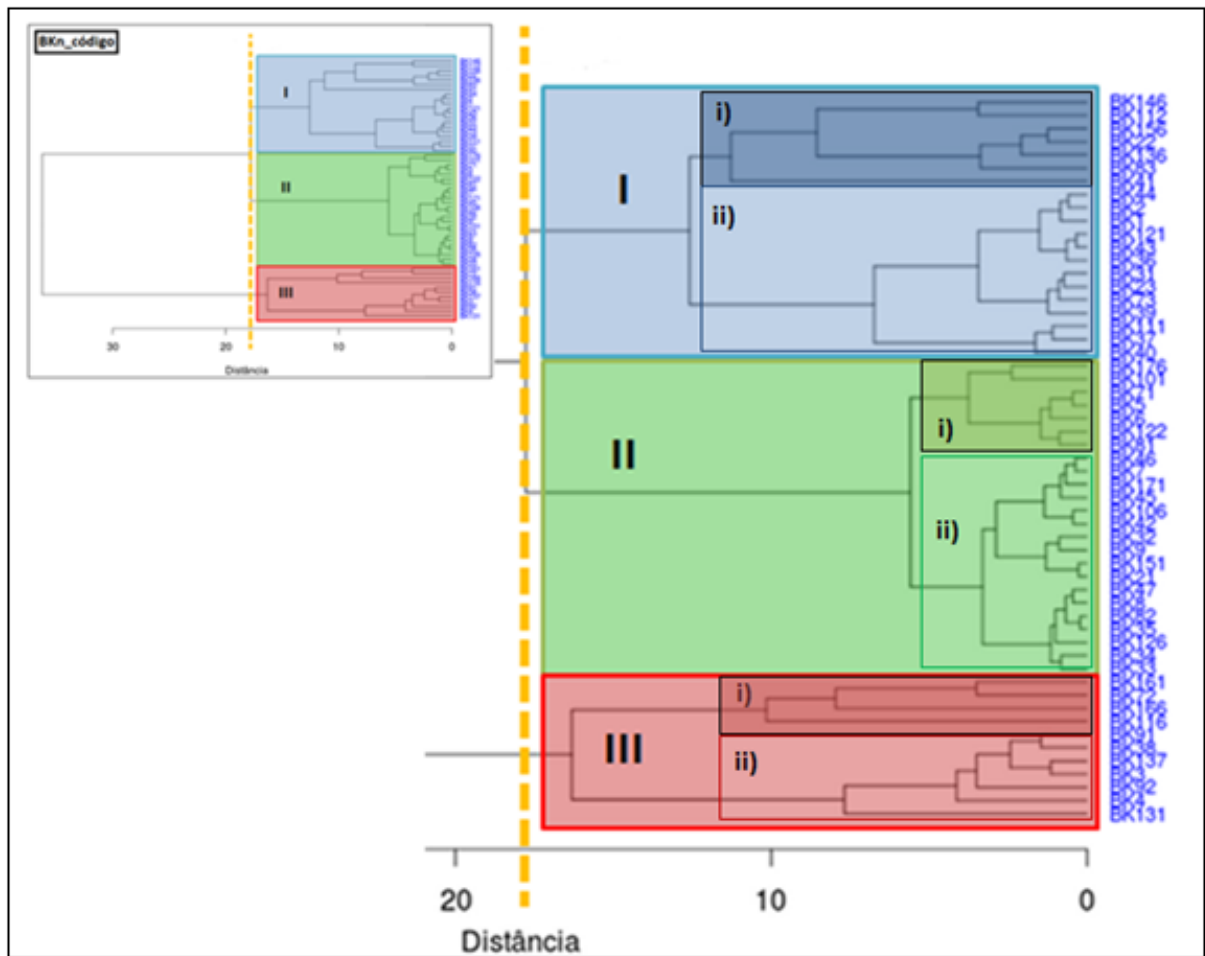


Figura 3.18. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 55 amostras de tinta de esferográfica de cor preta (BKn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. Em cada grupo formado encontram-se dois subgrupos representados por i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.18, para as esferográficas de cor preta (BKn) existem 3 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)
- ✓ Grupo III (assinalado com a cor vermelha)

No Grupo I e II encontram-se as amostras que apresentam duas bandas (a primeira situa-se entre os 421-565 nm e a segunda entre 545-594 nm), no Grupo III encontram-se (no geral) as amostras que apresentam três bandas (a primeira situa-se entre os 422-466 nm, a segunda entre 541-593 nm e a terceira entre 565-684 nm).

As diferenças entre o Grupo I e II estão na existência de luminescência nas amostras e nos valores obtidos para a 1ª derivada.

Dentro de cada grupo consegue-se diferenciar alguns subgrupos, os quais serão seguidamente analisados de forma mais detalhada.

O Grupo I é composto por 20 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.18). No subgrupo i) estão presentes as marcas PARKER, RTC, A.G.SPALDING BROS, Pentel, Uni Mitsubishi Pencil, Paper Mate e Linha Branca. É constituído por 7 amostras. Pertencem ao subgrupo i) as amostras que não tenham luminescência ou aquelas que tenham luminescência tenham a derivada das duas bandas de absorção positiva enquanto no subgrupo ii) estão presentes as canetas que não apresentem luminescência e não tenham a derivada das duas bandas de absorção positiva. A este subgrupo pertencem as marcas Linha Branca, BIC, Epene, Pentel, Pelikan, RTC. É composto por 13 amostras.

O Grupo II é composto por 24 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.18). No subgrupo i) estão presentes as marcas Fisher Space Pen, PLUS B-2, Pelikan, BIC, Epene, Paper Mate. É constituído por 7 amostras que têm duas bandas onde a segunda tem um máximo de absorção entre 554 e 567 nm enquanto no subgrupo ii) têm duas bandas entre 543 e 555 nm. É constituído pelas marcas Linha Branca, BIC, Rotring, Office Cover, WATERMAN, Pentel, Paper Mate, Fegol. É composto por 17 amostras.

O Grupo III é composto por 11 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.18). No subgrupo i) estão presentes as marcas MONTE LEMA, Pelikan, AURORA, Unix. É constituído por 4 amostras em que as amostras apresentam ou duas ou três bandas de absorção acompanhado de luminescência. Para além disso, também pertencem a este grupo as amostras que apresentarem três bandas, não apresentarem luminescência mas em que a 1ª derivada de todas as bandas for positiva. No subgrupo ii) estão presentes as marcas mab, Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil, BIC, Q-CONNECT. É composto por 7 amostras. Para pertencerem ao subgrupo ii) têm de possuir três bandas de absorção, não apresentar luminescência e para além disso, nenhuma das amostras pode ter as derivadas das três bandas todas positivas.

No Grupo I, II e III estão presentes sete (G6, G10, G12, G15, G18 e G22), seis (G3, G5, G7, G17, G25 e G26) e sete grupos (G2, G11, G14, G16, G19, G23 e G24) com 8, 11 e 9 elementos, respetivamente criados recorrendo ao sistema de sobreposição dos gráficos da 1ª derivada enquanto por HCA são todos divididos em 2 subgrupos i) e ii). Os subgrupos i) possuem 7, 7 e 4 enquanto o subgrupo ii) possuem 13, 17 e 7, elementos respetivamente.

Conforme referido para as esferográficas azuis, apesar de haver mais elementos, cada subgrupo é novamente dividido em outros subgrupos que, por sua vez, também são divididos o que torna o HCA mais adequado.

➤ Canetas de Tinta Líquida

↳ *Rollerball* e Canetas de gel de cor Azul

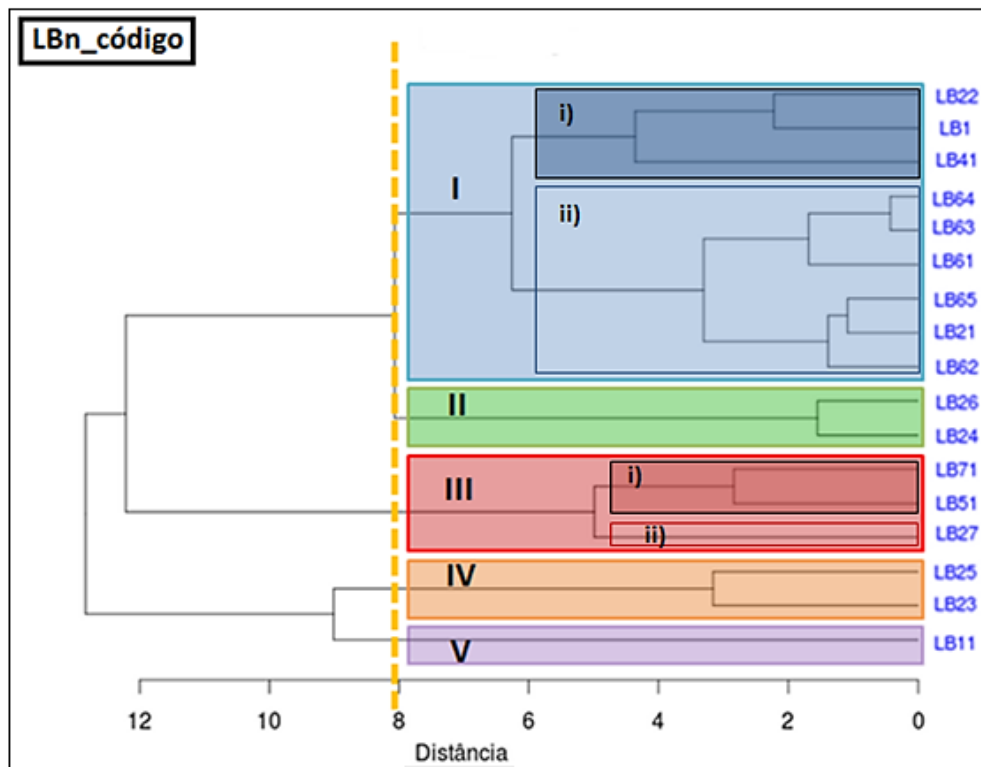


Figura 3.19. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 17 amostras de tinta de rollerball e canetas de gel de cor azul (LBn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. No Grupo I e no Grupo III encontram-se dois subgrupos assinalados com i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.19 para canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor azul (LBn) existem 5 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)
- ✓ Grupo III (assinalado com a cor vermelha)
- ✓ Grupo IV (assinalado com a cor laranja)
- ✓ Grupo V (assinalado com a cor lilás)

O Grupo III apenas possui 3 bandas de absorção. Os Grupos IV e V possuem 4 bandas de absorção mas a derivada da 1ª banda é positiva apenas no caso do Grupo V. No Grupo I também existe uma amostra com 4 bandas de absorção, no entanto essa distingue-se do grupo IV uma vez que a 1ª derivada da 3ª banda é negativa o que não acontece no Grupo IV. O Grupo I e II possuem ambos duas bandas no entanto a derivada da banda de menor comprimento de onda é negativa apenas no Grupo I.

No subgrupo i) do Grupo I estão presentes as marcas Linha Branca, BIC, Paper Mate. É constituído por 3 amostras em que a derivada da primeira banda é negativa enquanto que no ii) não. O subgrupo ii) é composto por 6 amostras onde estão presentes as marcas Linha Branca e Uni Mitsubishi Pencil.

O Grupo II é composto por 2 elementos o LB26 e LB24 (Figura 3.19) pertencentes à marca Linha Branca. No subgrupo i) do Grupo III estão presentes 2 amostras das marcas PARKER e PILOT e não possuem luminescência enquanto no subgrupo ii) possuem. Este último subgrupo é constituído por 1 amostra da linha Branca.

O Grupo IV e V são compostos por 2 (LB25 e LB23) e 1 (LB11) elemento/s da Linha Branca e da Pentel, respetivamente (Figura 3.19).

Nos Grupos I a V estão presentes 5 (G3, G1, G8, G10 e G11), 1 (G5), 3 (G7, G9 e G12), 2 (G4 e G6) e 1 (G2) grupo/s com 9, 2, 3, 2 e 1 elementos, respetivamente criados recorrendo ao sistema de sobreposição dos gráficos da 1ª derivada.

➤ Canetas de Tinta Líquida

↳ *Rollerball* e Canetas de gel de cor Preta

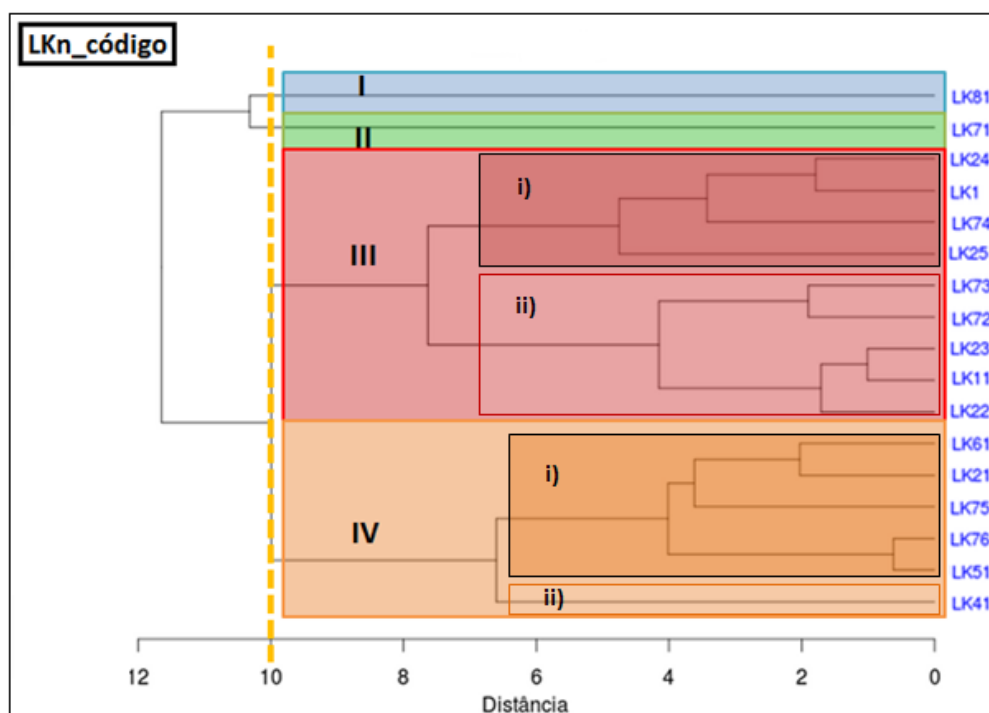


Figura 3.20. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 17 amostras de tinta de *rollerball* e canetas de gel de cor preta (LKn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. No Grupo III e Grupo IV encontram-se dois subgrupos assinalados com i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.20, para canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor preta (LKn) existem 4 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)
- ✓ Grupo III (assinalado com a cor vermelha)
- ✓ Grupo IV (assinalado com a cor laranja)

A grande diferença entre os quatro grupos formados está no número de bandas existente em cada amostra. No Grupo I encontra-se a amostra que apresenta uma única banda (a 509 nm), no Grupo II encontra-se a amostra que apresenta quatro bandas (a primeira situa-se a 435 nm, a segunda a 596 nm, a terceira a 663 nm e a quarta a 764 nm), no Grupo III encontram-se as amostras que têm três bandas (a primeira situa-se entre 426-439 nm, a segunda entre 531-592 nm e a terceira entre 583-657 nm) e no Grupo IV estão as amostras que apresentam duas bandas (a primeira situa-se entre os 423-441 nm e a segunda entre 542-657 nm).

Os Grupos I e II são compostos por 1 elemento, LK81 e LK71 pertencente à marca PARKER e Uni Mitsubishi Pencil, respetivamente.

O Grupo III é composto por 9 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.20). O subgrupo i) é constituído por 4 amostras com as marcas Linha Branca, BIC, Uni Mitsubishi Pencil enquanto o subgrupo ii) é composto por 5 amostras das marcas Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil e Pentel. Só pertencem ao subgrupo ii) aquelas que tiverem apenas a 1ª derivada da primeira banda positiva ou as que tiverem a 1ª derivada das duas primeiras bandas positivas.

O Grupo IV é composto por 6 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.20). No subgrupo i) estão presentes as marcas Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil, PILOT e ZEBRA. É constituído por 5 amostras, que têm o valor máximo de absorção na primeira banda enquanto que o subgrupo ii) é composto por uma amostra da marca STAEDTLER mas aqui o valor máximo de absorção encontra-se na segunda banda.

Nos Grupo I, II, III e IV estão presentes o grupo G5, elementos do G1, o grupo G2 e os grupos G3 e G4 criado recorrendo à sobreposição dos gráficos da 1ª derivada.

➤ Canetas de Tinta Líquida

↳ Canetas com ponta de feltro de cor Azul

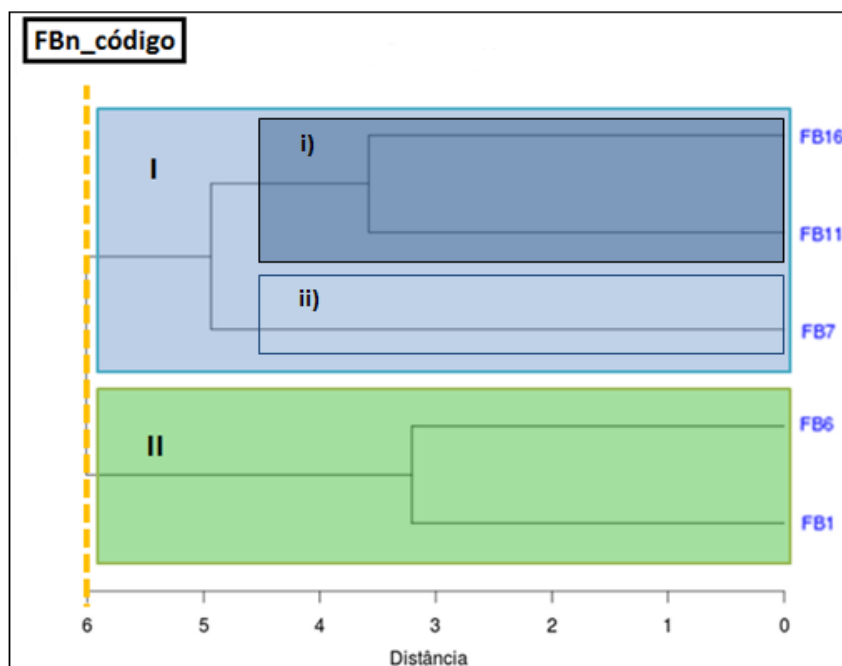


Figura 3.21. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 5 amostras de tinta de canetas com ponta de feltro de cor azul (FBn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. No Grupo I encontram-se dois subgrupos assinalados com i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.21, para canetas com ponta de feltro de cor azul (FBn) existem 2 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)

A grande diferença entre os dois grupos formados está no número de bandas existente em cada amostra. No Grupo I encontram-se as amostras que apresentam três bandas (a primeira situa-se entre 416-419 nm, a segunda entre 557-599 nm e a terceira entre 629-636 nm), enquanto no Grupo II encontram-se as amostras que têm duas bandas (a primeira situa-se entre 414-416 nm e a segunda entre os 596-629 nm).

O Grupo I é composto por 3 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.21). No subgrupo i) estão presentes as marcas Linha Branca e ergo marker que é constituído por 2 amostras que apresentam o valor máximo de absorção na segunda banda enquanto no subgrupo ii) está presente apenas uma amostra da marca Paper Mate cujo máximo de absorção se encontra na

terceira banda. Para além disso, estes dois subgrupos distinguem-se pela derivada da 1ª e 3ª bandas que são negativa e positiva no subgrupo i) e o contrário no ii).

O Grupo II é composto por 2 elementos o FB6 e FB1 (Figura 3.21) pertencentes às marcas Paper Mate e BIC, respetivamente.

No Grupo I e II estão presentes 3 (G3, G4 e G5) e 2 (G1 e G2) grupos com 3 e 2 elementos, respetivamente recorrendo à sobreposição dos espectros de 1ª derivada e por HCA enquanto os Grupos I e II possuem 2 grupos com 3 e 2 elementos, respetivamente.

➤ Canetas de Tinta Líquida

↳ Canetas com ponta de feltro de cor Preta

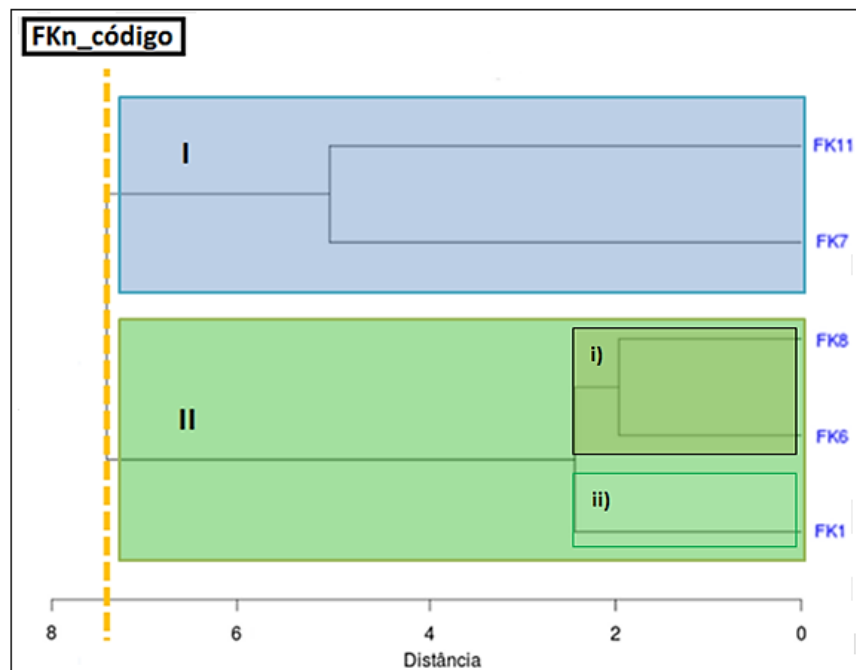


Figura 3.22. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 5 amostras de tinta de canetas com ponta de feltro de cor preta (FKn). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. No Grupo II encontram-se dois subgrupos assinalados com i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.22, para canetas com ponta de feltro de cor preta (FKn) existem 2 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)

A grande diferença entre os dois grupos formados está no número de bandas existente em cada amostra. No Grupo I encontram-se as amostras que apresentam três bandas (a primeira situa-se entre 433-441 nm, a segunda entre 532-586 nm e a terceira entre 588-656 nm), enquanto no Grupo II encontram-se as amostras que têm duas bandas (a primeira situa-se entre 424-440 nm e a segunda entre os 542-556 nm).

O Grupo I é composto por 2 elementos o FK11 e FK7 (Figura 3.22) pertencentes às marcas Rotring e Linha Branca, respetivamente.

O Grupo II é composto por 3 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.22). No subgrupo i) está presente a marca Linha Branca e é constituído por 2 amostras que têm os valores da 1ª derivada para a segunda banda negativos enquanto que no subgrupo ii) apenas existe uma amostra da marca Paper Mate cujo valor da 1ª derivada para a segunda banda é positivo.

Em ambos os grupos (Grupos I e II) estão presentes 2 grupos (G3 e G4 com 1 elemento cada, e G1 e G2 com 1 e 2 elementos, respetivamente) recorrendo à sobreposição dos gráficos da 1ª derivada.

➤ Canetas de Tinta Líquida

↳ Canetas de tinta permanente de cores Azul e Preta

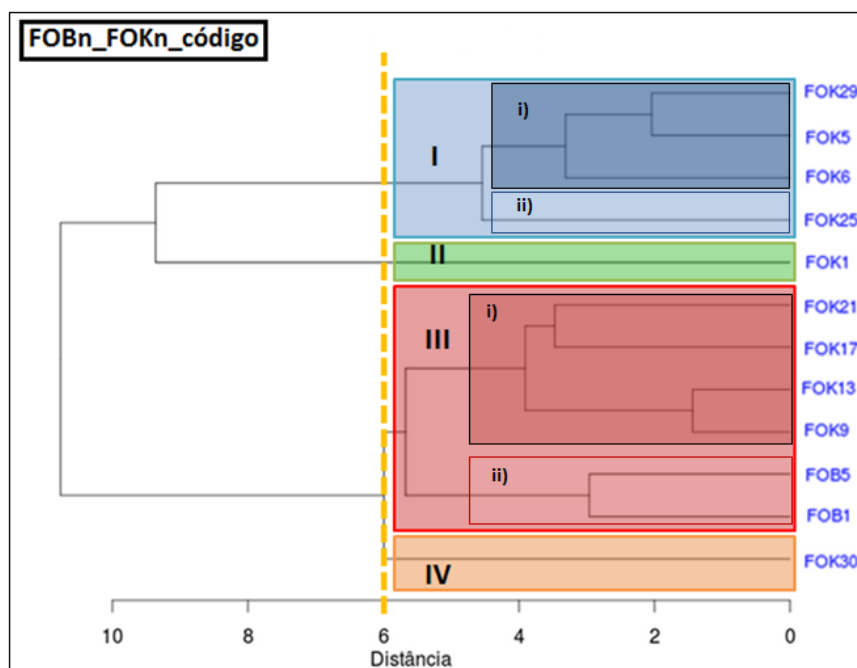


Figura 3.23. Dendrograma construído por agrupamento hierárquico (Método de ligação Ward) sobre o conjunto de dados das 12 amostras de tinta de canetas de tinta permanente de cores azul (2) e preta (10). São usadas cores diferentes para representar os grupos formados de acordo com as suas semelhanças. Nos Grupos I e III encontram-se dois subgrupos assinalados com i) e ii).

Segundo o dendrograma representado pela Figura 3.23, para canetas de tinta permanente de cores azul (FOBn) e preta (FOKn) existem 4 grandes grupos:

- ✓ Grupo I (assinalado com a cor azul)
- ✓ Grupo II (assinalado com a cor verde)
- ✓ Grupo III (assinalado com a cor vermelha)
- ✓ Grupo IV (assinalado com a cor laranja)

A grande diferença entre os quatro grupos formados está no número de bandas existente em cada amostra. No Grupo I encontram-se as amostras que apresentam três bandas (a primeira situa-se entre 420-423 nm, a segunda entre 485-515 nm e a terceira entre 586-637 nm), no Grupo II encontra-se a amostra que tem quatro bandas (a primeira situa-se a 443 nm, a segunda a 480 nm, a terceira a 554 nm e a quarta a 596 nm). No Grupo III e IV encontram-se as amostras que apresentam 2 bandas. No Grupo III estão amostras de cor preta e azul. A diferença entre os Grupos III e IV, para as amostras de cor preta, está na presença de luminescência para o Grupo III e a não existência desta para o Grupo IV.

O Grupo I é composto por 4 elementos e pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.23). O subgrupo i) é constituído por 3 amostras das marcas Pelikan e LAMY (FOK5, FOK6 e FOK29) com o valor da 1ª derivada da 3ª banda positivo enquanto no subgrupo ii) é negativo sendo constituído por uma amostra da marca MONT BLANC.

O Grupo II é composto por 1 elemento o FOK1, pertencente à marca HERO.

O Grupo III é composto por 6 elementos que pode ser dividido em dois subgrupos, o i) e o ii) (Figura 3.23). O subgrupo i) é constituído por 4 amostras onde estão presentes as marcas AURORA, CROSS, WATERMAN e PARKER todas de cor preta enquanto o subgrupo ii) encontram-se apenas 2 amostras azuis da marcas Pelikan e HERO.

O Grupo IV é composto por 1 elemento o FOK30, pertencente à marca Pelikan.

No Grupo I estão presentes 2 grupos (G5 e G6) e dois elementos do grupo G2, no Grupo II apenas existe um elemento do grupo G1, no Grupo III estão presentes os grupos G3 e G4, elementos do grupo G1 e G2 de FOKn e os grupos G1 e G2 do FOBn enquanto que no Grupo IV está presente o grupo G7 criados recorrendo à sobreposição dos gráficos da 1ª derivada.

Todos os resultados discutidos, relativamente à formação de grupos utilizando a análise de agrupamento hierárquico, encontram-se numa forma sintetizada, nas Tabelas 3.3 a 3.6. Os grupos formados com HCA encontram-se no Anexo G.

Tabela 3.3. Grupos formados para as esferográficas de cores azul (Bbn) e preta (Bkn) utilizando a análise de agrupamento hierárquico.

Grupos	Sub grupos	Amostras	Nº de bandas	Localização da absorção máxima	Luminescência	Marcas	Valores da 1ª derivada				
							1ª banda	2ª banda	3ª banda		
Bbn AZUL	I	1	BB44, BB36, BB91, BB45, BB35, BB132, BB52, BB48, BB46, BB37, BB39, BB141, BB38, BB34, BB51, BB116	2	2ª banda	Sim, excepto BB141	molin, Pelikan, RTC, Paper Mate, Linha Branca	positivo negativo	positivo negativo		
		2	BB81, BB22, BB161, BB7	2	1ª banda	Não	Uni Mitsubishi Pencil, Pentel, A.G.SPALDING BROS, BIC	positivo negativo	positivo negativo		
	II	1	BB41, BB1, BB136, BB2, BB54, BB8, BB33	3	2ª banda	Não	WATERMAN, BIC, Linha Branca, ACVILA	positivo	positivo negativo	positivo	
		2	BB166, BB9, BB6, BB55, BB121, BB3, BB47, BB32, BB4, BB5	3	2ª banda	Não	BIC, Linha Branca, Office Cover	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo	
	III	1	BB101, BB50, BB128, BB126, BB53	1	1ª banda	Sim, excepto BB53	Corvina, Linha Branca, Lecce Pen	negativo			
			BB156, BB151, BB56, BB40, BB43, BB31, BB127, BB102, BB57, BB106, BB21, BB131, BB42, BB49	1	1ª banda	Sim	STABLO, LINC, Linha Branca, Lecce Pen, Corvina, Reynolds, Pentel, RTC	positivo negativo			
		2	BB146, BK112, BK156, BK22, BK136, BK83, BK41	2	2ª banda	Não, excepto BK112	PARKER, RTC, A.G.SPALDING BROS, Pentel, Uni Mitsubishi Pencil, Paper Mate, Linha Branca.	positivo negativo	positivo negativo		
			BK2, BK1, BK121, BK43, BK36, BK31, BK23, BK73, BK39, BK111, BK37, BK40, BK44	2	2ª banda	Sim	Linha Branca, BIC, Eprene, Pentel, Pelikan, RTC	positivo negativo	positivo negativo		
	Bkn PRETA	I	1	BK176, BK101, BK71, BK5, BK6, BK122, BK81	2	2ª banda	Sim	Fisher Space Pen, PLUS B-2, Pelikan, BIC, Eprene, Paper Mate	positivo negativo	positivo negativo	
			2	BK46, BK7, BK171, BK45, BK106, BK42, BK32, BK9, BK151, BK21, BK47, BK8, BK82, BK35, BK126, BK34, BK33	2	2ª banda	Sim	Linha Branca, BIC, Rotring, Office Cover, WATERMAN, Pentel, Paper Mate, Fegol	positivo negativo	positivo	
1			BK161, BK72, BK166, BK116	3, excepto BK116 (2)	2ª banda, excepto BK116 (1ª banda)	Sim, excepto BK166	MONTE LEMA, Pelikan, AURORA, Unix	positivo negativo	positivo negativo	positivo	
II		1	BK91, BK38, BK137, BK3, BK92, BK4, BK131	3	2ª banda	Não	mab (2), Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil, BIC, Q-CONNECT	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo	
			2								
		III									

Tabela 3.4. Grupos formados para as canetas de tinta líquida (*rollerball* e gel) de cores azul (LBn) e preta (LKn) utilizando a análise de agrupamento hierárquico.

Grupos	Sub grupos	Amostras	Nº de bandas	Localização da absorção máxima	Luminescência	Marcas	Valores da 1ª derivada			
							1ª banda	2ª banda	3ª banda	4ª banda
LBn AZUL	I	LB22, LB1, LB41	3, excepto LB41 (4)	2ª banda	Não	Linha Branca, BIC, Paper Mate	negativo	positivo	positivo negativo	positivo (LB41)
		LB64, LB63, LB61, LB65, LB21, LB62	3	2ª banda	Não	Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil (5)	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo	
	II	LB26, LB24	3	3ª banda	Não	Linha Branca	positivo	negativo	positivo	
	III	LB71, LB51	2	2ª banda	Não	PARKER e PILOT	positivo negativo	negativo		
		LB27	2	2ª banda	Sim	Linha Branca	positivo	negativo		
IV	LB25, LB23	4	2ª banda, excepto LB23 (3ª banda)	Não	Linha Branca	negativo	positivo negativo	positivo	negativo	
V	LB11	4	3ª banda	Não	Pentel	positivo	negativo	positivo	negativo	
LKn PRETA	I	LK81	1	1ª banda	Sim	PARKER	positivo			
	II	LK71	4	1ª banda	Não	Uni Mitsubishi Pencil	positivo	negativo	negativo	negativo
		LK24, LK1, LK74, LK25	3	1ª banda, excepto LK25 (2ª banda)	Não, excepto LK25	Linha Branca, BIC, Uni Mitsubishi Pencil	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo
	III	LK73, LK72, LK23, LK11, LK22	3	1ª banda	Não	Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil, Pentel	positivo	negativo	positivo negativo	negativo
		LK61, LK21, LK75, LK76, LK51	2	1ª banda	Não	Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil, PILOT, ZEBRA	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo	positivo negativo
	IV	LK41	2	2ª banda	Não	STAEDTLER	negativo	negativo	negativo	negativo

Tabela 3.5. Grupos formados para as canetas com ponta de feltro de cores azul (FBn) e preta (FKn) utilizando a análise de agrupamento hierárquico.

Grupos	Sub grupos	Amostras	Nº de bandas	Localização da absorção máxima	Luminescência	Marcas	Valores da 1ª derivada			
							1ªbanda	2ªbanda	3ªbanda	4ªbanda
FBn AZUL	I	1	3	2ª banda	Sim	Linha Branca, ergo marker	negativo	negativo	positivo	
		2	3	3ª banda	Sim	Paper Mate	positivo	negativo	negativo	
	II	1	2	2ª banda	Sim	Paper Mate, BIC	positivo	positivo e negativo		
FKn PRETA	I	1	3	1ª banda(FK11) excepto FK7 (2ª banda)	Não, excepto FK7	Rotring, Linha Branca	positivo	negativo	negativo	negativo
		1	2	segunda banda	Sim	Linha Branca	positivo	negativo	negativo	
	II	2	2	segunda banda	Sim	Paper Mate.	negativo	positivo		

Tabela 3.6. Grupos formados para as tintas permanentescanetas de cores azul (FOBn) e preta (FOKn) utilizando a análise de agrupamento hierárquico.

Grupos	Sub grupos	Amostras	Nº de bandas	Localização da absorção máxima	Luminescência	Marcas	Valores da 1ª derivada			
							1ªbanda	2ªbanda	3ªbanda	4ªbanda
FOBn AZUL e FOKn PRETA	I	1	3	2ª banda (excepto FOK5 (3ªbanda))	Sim	Pelikan, LAMY	positivo	positivo	positivo	
		2	3	2ª banda	Sim	MONT BLANC	positivo	positivo	negativo	
	II	1	4	4ª banda	Não	HERO	positivo	positivo	negativo	negativo
		1	2	2ª banda excepto FOK17,FOK21 (1ªbanda)	Sim	AURORA, CROSS, WATERMAN, PARKER	positivo	positivo	negativo	
	III	2	2	2ª banda	Não,excepto FOB5	Pelikan, HERO	positivo	positivo		
	IV	1	2	1ª banda	Não	Pelikan	positivo	positivo		

Tendo em conta as variáveis que foram utilizadas para a construção dos dendrogramas, observa-se que os instrumentos manuais de escrita da mesma marca nem sempre se encontram no mesmo grupo.

Nas esferográficas azuis (BBn) não se encontra nenhuma marca, com mais do que um modelo, no mesmo grupo. Quanto às esferográficas pretas (BKn), as canetas da marca mab (2) aparecem no mesmo grupo e subgrupo [III, ii)]. Também existem casos em que se encontra a mesma marca em grupos diferentes (como por exemplo, acontece com a BIC).

Nas *rollerball* e canetas de gel azuis (LBn) as canetas da marca Uni Mitsubishi Pencil (5) aparecem todas juntas no Grupo I e subgrupo ii). Para as *rollerball* e canetas de gel pretas (LKn) não existe nenhuma marca, com mais do que um uma caneta, que se encontre no mesmo grupo.

Quer para as canetas com ponta de feltro quer para as tintas permanentes de cores azul e preta, não se encontra nenhuma marca, com mais do que um modelo, no mesmo grupo.

As marcas dos instrumentos de escrita em estudo não foram consideradas variáveis para a construção dos dendrogramas, porque sabe-se que as canetas da mesma marca podem ter tintas de composição diferente oriundas de um mesmo fabricante ou de fabricantes diferentes.

3.4. Identificação de agentes corantes nas tintas em estudo (Estudo complementar)

Um dos principais componentes utilizados na composição da tinta de escrita são os agentes corantes, que podem ser corantes ou pigmentos, responsáveis pela cor que as tintas dos instrumentos manuais de escrita apresentam.

Através das imagens obtidas com microespectrofotómetro, observa-se que a cor da tinta nem sempre apresenta as mesmas características. Na Figura 3.24 encontram-se duas amostras de tinta de esferográfica de cor azul de marcas diferentes (uma BIC e outra Corvina) submetidas às mesmas condições (de recolha e iluminação). Apesar de ambas serem de cor azul, existe uma ligeira diferença na tonalidade da cor azul entre elas. O instrumento manual de escrita de marca BIC apresenta uma cor azul forte enquanto o instrumento de marca Corvina apresenta uma cor azul violeta.

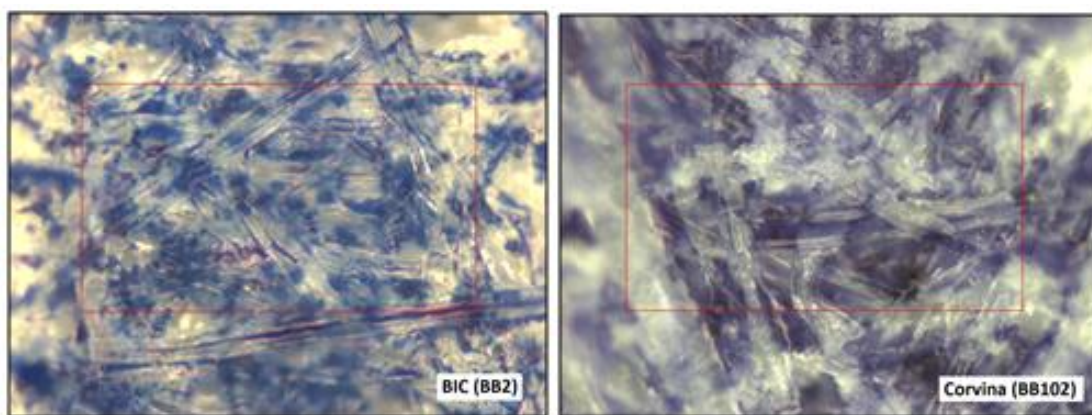
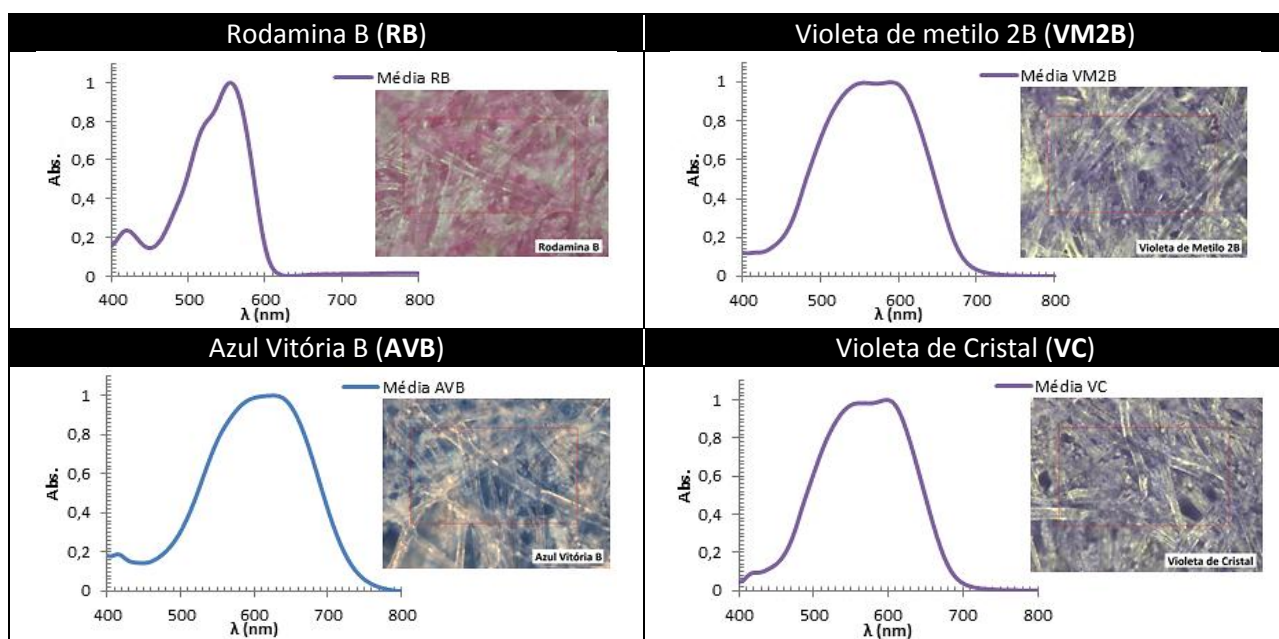


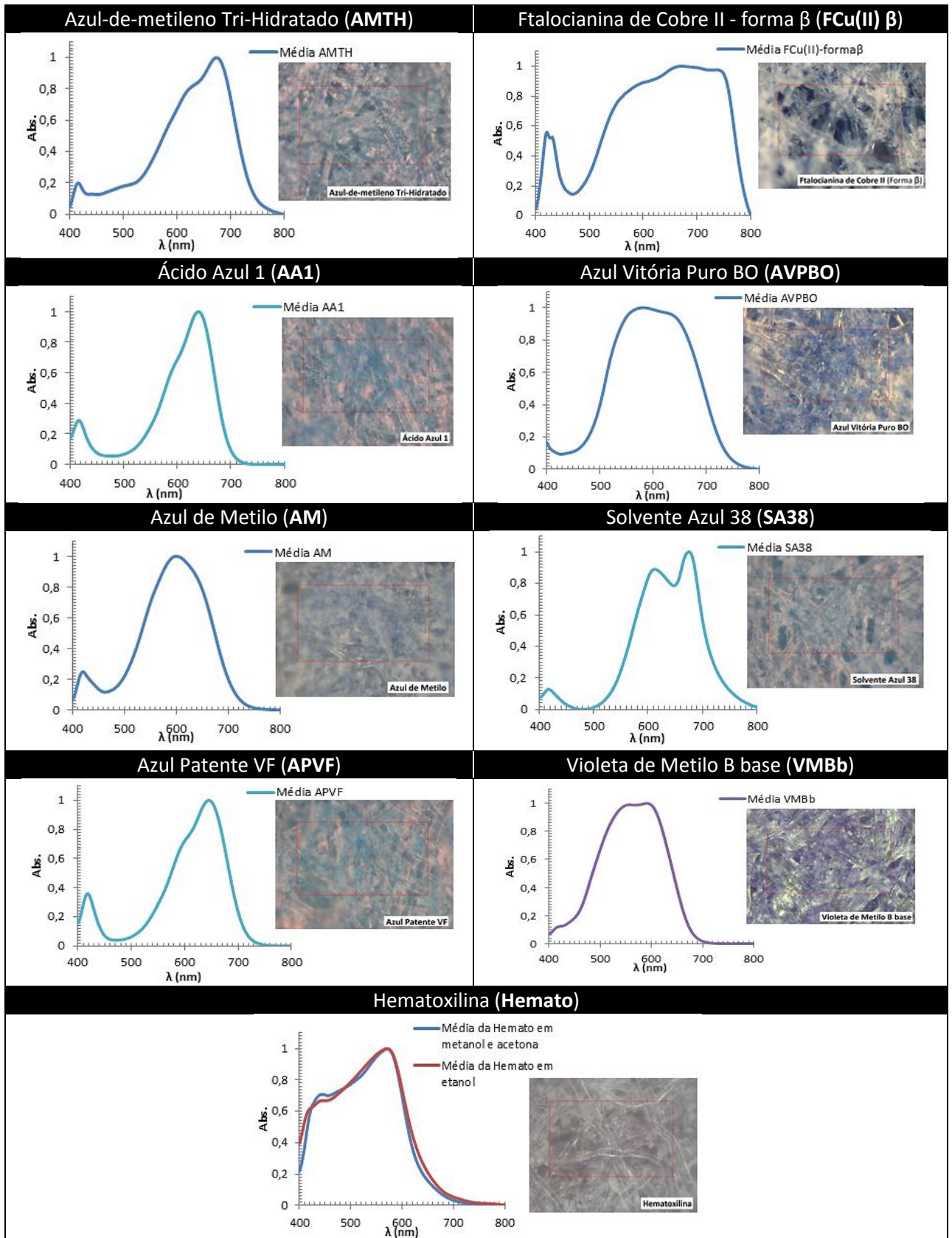
Figura 3.24. Da esquerda para direita. Imagens da morfologia da tinta das amostras BB2(BIC) e BB102(Corvina), depositada sobre uma folha de papel branco, ampliada 200x.

Visto que os agentes corantes têm capacidade para absorver na região do visível (entre os 400-800 nm), mesma região utilizada para aquisição dos espectros das amostras em estudo, poder-se-á identificar que agente corante está presente numa determinada amostra de tinta por sobreposição espectral, e assim adquirir mais um dado para a caracterização da mesma.

Para tal foram escolhidos, com base na literatura^[22,23,24,25] existente, alguns agentes corantes possivelmente presentes nas tintas das canetas como Rodamina B, Violeta de metilo 2B, Azul Vitória B, Violeta de Cristal, Azul-de-metileno Tri-Hidratado, Ftalocianina de Cobre II (forma β), Ácido Azul 1, Azul Vitória Puro BO, Azul de Metilo, Solvente Azul 38, Azul Patente VF, Violeta de Metilo B base e Hematoxilina. Os espectros e as respectivas imagens da morfologia do agente corante no papel, encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Características físicas e espectrais dos agentes corantes em estudo.





Para saber se um determinado agente corante está presente numa amostra de tinta efetuou-se um teste preliminar com base na sobreposição entre um conjunto de agentes corantes (com características espectrais idênticas entre si) e um grupo de amostras de tinta formado com a análise de agrupamento hierárquico (Figura 3.25).

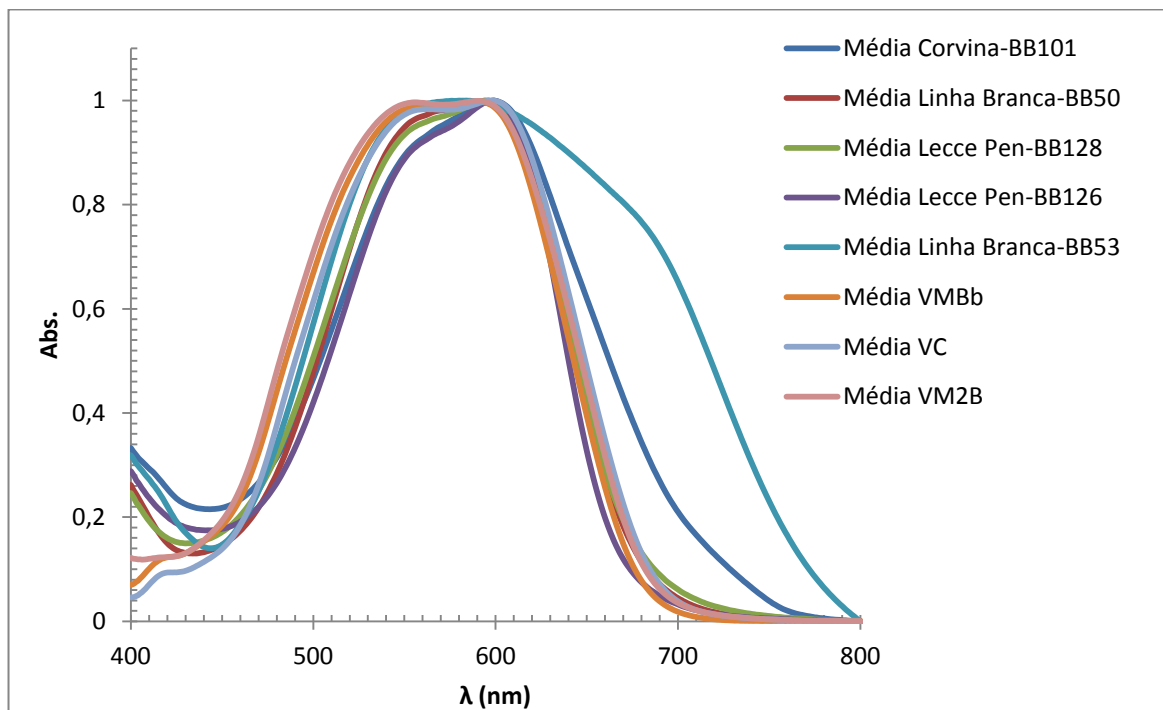


Figura 3.25. Sobreposição dos espectros de absorção de um grupo de esferográfias de cor azul com um conjunto de agentes corantes que inclui, Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B).

A partir da Figura 3.25 observa-se que as amostras BB101, BB50, BB128 e BB126 apresentam características espectrais semelhantes às dos agentes corantes Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B). No entanto, com base só nesta semelhança não se pode afirmar que estes agentes corantes façam parte da composição destas amostras. Os dados obtidos através dos espectros da Figura 3.25, encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Absorção máxima e respetivo comprimento de onda para as amostras BB50, BB53, BB101, BB126 e BB128 e para os agentes corantes Violeta de metilo 2B (VM2B), Violeta de Metilo B base (VMBb) e Violeta de Cristal (VC).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	Corante	1ºλ máx. (nm)	Abs. (1ºλ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs. (2º λ máx.)
BB50	Linha Branca	596	0,99993	VM2B	556	0,99624	591	0,99903
BB53	Linha Branca	584	0,99969	VMBb	557	0,98646	591	0,99727
BB101	Corvina	599	1	VC	599	0,99962		
BB126	Lecce Pen	599	0,99996					
BB128	Lecce Pen	596	0,99983					

Com os dados obtidos, relativamente aos espectros apresentados na Figura 3.25 (Tabela 3.8), verifica-se a existência de pequenos desvios no valor do comprimento de onda das amostras BB50, BB53 e BB128 em relação aos valores obtidos para os agentes comerciais puros [(à exceção das amostras BB101, BB126 que obtiveram o mesmo comprimento de onda que o violeta de cristal (células assinaladas a cinzento))].

A causa destes desvios está associada ao facto de que os espectros adquiridos para as amostras de tinta, representam as características espectrais de todos os componentes que fazem parte da composição das mesmas, enquanto os espectros adquiridos para os agentes corantes representam apenas o composto puro na sua forma comercial. Mesmo que os componentes da tinta, como solventes, resinas ou outro aditivo não absorvam diretamente na região de aquisição em estudo (região do visível) estão, indiretamente, envolvidos em interações com os agentes corantes que fazem parte da composição da tinta, de modo que podem influenciar também a existência dos presentes desvios. Outros exemplos de sobreposições dos agentes corantes em estudo com alguns grupos formados com HCA encontram-se no Anexo H.

Uma outra questão que impede a identificação dos agentes corantes está na formação dos grupos das amostras. Apesar de se ter utilizado a análise de agrupamento hierárquico, para agrupar as amostras, ao se visualizar os grupos formados através dos seus espectros de absorção (Anexo G) existem casos em que as características espectrais não são semelhantes. Por exemplo, no grupo analisado anteriormente (Figura 3.25), a amostra BB53 apresenta características espectrais diferentes em relação às restantes amostras BB101, BB50, BB128 e BB126 no enquanto, com base nas variáveis escolhidas, o HCA agrupa a amostra BB53 neste grupo.

Daí existir a necessidade de utilizar outras técnicas, como o HPLC, o HPTLC ou realizar a caracterização fotoquímica (como obter os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência e tempos de vida de fluorescência) de modo a conseguir obter-se mais dados sobre todas as amostras em estudo (como áreas, intensidade dos picos, tempos de retenção), de modo a que possam ser utilizados como variáveis para análise de agrupamento hierárquico, melhorando assim a qualidade dos grupos formados.

Ainda em relação à identificação de agentes corantes, as técnicas de HPLC ou HPTLC poderiam ser uma alternativa para se conseguir identificar que agentes corantes estão presentes nas tintas recolhidas, pois são técnicas que permitem separar, identificar cada um dos componentes numa mistura.

4. Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho foram estudadas e analisadas 167 amostras de tintas de diferentes instrumentos manuais de escrita de cores azul e preta tais como, esferográficas, *rollerball*, canetas de gel, canetas com ponta de feltro e canetas de tinta permanente, de 36 marcas diferentes, utilizadas comumente nos mercados nacionais e internacionais, através da técnica de microespectrofotometria.

Foram criadas 8 bibliotecas, uma para cada tipo de tinta, que funcionarão como base de dados para tintas de instrumentos manuais de escrita. Para verificar e compreender o funcionamento da correspondência (*match*) utilizando a base de dados criada, foi efetuado um teste de correspondência preliminar com 22 amostras cegas, sendo que 9 eram de cor azul e 13 de cor preta. Conseguiu-se obter uma correspondência coerente e correta para 13 amostras (das 22), sendo que 8 pertencem a instrumentos manuais de escrita de cor azul e 5 a instrumentos de cor preta. Este teste, apesar de preliminar, permitiu concluir que microespectrofotometria é uma boa técnica para diferenciação de tintas, sobretudo para tintas de cores azuis.

Para tornar mais fácil e simples a análise das várias amostras em estudo, optou-se por agrupá-las. Para tal recorreu-se a dois sistemas, um com base na sobreposição e nas diferenças espectrais dos gráficos da 1ª derivada para as várias amostras tendo-se conseguido formar 26 grupos para esferográficas quer de cor azul quer de cor preta, 12 grupos para as *rollerball* e canetas de gel de cor azul e 5 para as de cor preta, 5 grupos para canetas com ponta de feltro de cor azul e 4 para as de cor preta, 2 grupos para as tintas permanentes de cor azul e 7 para as de cor preta.

Para minimizar o erro associado a esta sistematização, que consiste no agrupar segundo a sobreposição dos gráficos da 1ª derivada, recorreu-se a uma outra ferramenta matemática mais complexa, a análise de agrupamento hierárquico. Para tal, foram escolhidas como variáveis os dados referentes as informações retiradas utilizando a microespectrofotometria, tais como o número de bandas existente em cada espectro de absorção para cada amostra, a absorção máxima para cada banda e respetivo comprimento de onda, os valores da 1ª derivada referentes aos valores de máxima absorção e a existência (ou não) de luminescência. Obtiveram-se assim, 3 grupos para as esferográficas de cor azul e 3 para as de cor preta, 5 grupos para as *rollerball* e canetas de gel de cor azul e 4 para as de cor preta, 2 grupos para canetas com ponta de feltro de cor azul e 2 para as de cor preta e para as canetas de tinta permanente de cores azul e preta formaram-se 4 grupos.

No entanto, é de salientar que não chega o uso de ferramentas matemáticas e informáticas para a formação dos grupos de tintas dos instrumentos manuais de escrita. É necessário que haja sempre uma avaliação final criteriosa, realizada por um perito forense.

Foi também efetuado um estudo complementar e preliminar da identificação de alguns agentes corantes que apresentam uma elevada probabilidade de fazerem parte da composição da tinta das amostras em estudo: Rodamina B, Violeta de metilo 2B, Azul Vitória B, Violeta de Cristal, Azul-de-metileno Tri-Hidratado, Ftalocianina de Cobre II (forma β), Ácido Azul 1, Azul Vitória Puro BO, Azul de Metilo, Solvente Azul 38, Azul Patente VF, Violeta de Metilo B base, Hematoxilina e Ftalocianina de Cobre II foram os agentes corantes utilizados sendo que este último não foi possível analisar devido à dificuldade em encontrar um solvente de dissolução adequado para posterior concentração no papel.

Efetuuou-se a sobreposição de espectros entre um grupo formado com sistema HCA e um conjunto de agentes corantes, tendo-se chegado à conclusão de que a microespectrofotometria dá apenas uma informação meramente indicativa da possibilidade de existir determinado agente corante numa amostra da tinta.

Assim com este trabalho conseguiu-se explorar um pouco mais a técnica da microespectrofotometria, que apesar de existirem ainda escassos estudos sobre a mesma, esta apresenta fascinantes vantagens sobretudo ao nível forense. Tem uma óptima capacidade de diferenciação de tintas, é uma técnica não destrutiva (se usada no modo de refletância) e permitir a analisar pequenas amostras sem que seja preciso um tratamento prévio. Com a criação da base de dados ganha agora mais uma vantagem, a de fornecer uma lista de tintas com características espectrais idênticas à que se está a analisar.

A microespectrofotometria juntamente com outras técnicas existentes nos laboratórios forenses possibilitará, num futuro próximo, a identificação de marcas de tinta e posteriormente contribuirá para a datação de tintas.

O próximo passo para investigações futuras, de modo a conseguir atingir os objetivos mencionados anteriormente, será um estudo intensivo com outras técnicas como o HPLC, HPTLC ou obter mais detalhes no que diz respeito à luminescência utilizando como amostras as tintas recolhidas e analisadas no presente trabalho, de modo a conseguir-se obter mais informações sobre as características destas amostras através da criação de bases de dados para cada uma destas técnicas mencionadas.

Os dados retirados das bases de dados criadas para o HPLC, HPTLC e comparador vídeo espectral, poderão ser utilizadas como variáveis para reformular a construção de novos grupos utilizando a análise de agrupamento hierárquica. Posteriormente dever-se-á efetuar uma análise de componentes principais (do inglês *Principal Component Analysis* -PCA) de modo a identificar que variáveis mais importantes contribuirão para a formação dos grupos.

5. Bibliografia

- [1] Sebastiany, A. P., Pizzato, M. C., Pino, C. J., & Salgado, T. D. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. *DIDÁCTICA DE LA QUÍMICA - Educación Química*,**24**(1),2013, pp. 49-56.
- [2] *POLÍCIA JUDICIÁRIA ONLINE*: Laboratório de Policia Cientifica.[online]
<http://www.policiajudiciaria.pt/PortalWeb/page/%7B56EA791D-D759-489E-BDEE-7D51C857EFE5%7D>
consultado a 07 de Março de 2015
- [3] Pinheiro, M. T. em *CSI Criminal*. Porto: edições Universidade Fernando Pessoa, 2008, pp.157-158.
- [4] Hammond, D.L. Overview of Forensic Document Examination. in J. A. Siegel, & P. J. Saukko, *Encyclopedia of Forensic Sciences* (2ª ed., pp. 391–394). USA: Elsevier Ltd.,2013.
- [5] Neumann, C., & Mazzella, W. D. FORENSIC SCIENCES:Questioned Documents. in P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole, *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 465–471). Elsevier Ltd.,2005
- [6] Gondra, M. E., & Grávalos, G. R. em *Análise Forense de Documentos: Instrumentos de Escrita Manual e suas Tintas* (Vol. I). Campinas/SP: Millennium Editora,Ltda.,2012, pp. 1-103.
- [7] *Wikipedia, the free encyclopedia*:Pictogram. [online]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Pictogram> consultado a 20 de Abril de 2015
- [8] Beaumont, Émilie. en *Imagia - Inventions*. France: Éditions Fleurus.,2005, pp. 56-57.
- [9] Mendes, L. B. em *Documentoscopia*. 3ª ed., Campinas/SP: Millennium Editora,Ltda.,2010,pp,135-138
- [10] Ezcurra, M., Góngora, J. M., Maguregui, I., & Alonso, R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*,197,2010, pp. 1-20.
- [11] *Royal Society of Chemistry*:Ink chemistry. [online]
<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/March/inkchemistry.asp>
consultado a 30 de Abril de 2015
- [12] Niaounakis, M. Chapter 14 – Inks. in M. Niaounakis, *Biopolymers: Processing and Products* (p. 447). Elsevier Ltd., 2015.

- [13] Coman, V., & Copaciu, F. Chapter 20 - Analysis of Dyes and Inks. in C. Poole, *Instrumental Thin-Layer Chromatography* (p. 559). Elsevier Ltd.,2015
- [14] Brunelle, R. L., & Crawford, K. R. in *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. USA: CHARLES C THOMAS - PUBLISHER, LTD.,2003
- [15] Siegel, J. Ink Analysis. In J. Siegel , & P. Saukko , *Encyclopedia of Forensic Sciences* (2^a ed., pp. 375–379). USA: Elsevier Ltd., 2013.
- [16] Adam, C., Sherratt, S., & Zholobenko, V. Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV–vis absorption spectra. *Forensic Science International*, 174,2008, pp.16-25
- [17] Reed, G., Savage, K., Edwards, D., & Daeid, N. N. Hyperspectral imaging of gel pen inks: An emerging tool in document analysis. *Science and Justice*,54, 2014,pp.71-80.
- [18] Mazzella, W. D., & Buzzini, P. Raman spectroscopy of blue gel pen inks. *Forensic Science International*, 152,2005, pp.241–247.
- [19] Xu, Y., Wang, J., & Yao, L. Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV–vis spectrophotometer. *Forensic Science International*,162,2006,pp. 140-143.
- [20] Wang, X.-F., Yu, J., Xie, M.-X., Yao, Y.-T., & Han, J. Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Forensic Science International*,180,2008,pp. 43-49.
- [21] Griffiths, J. in *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. London: Society of Chemical Industry by Blackwell Scientific Publications.,1984
- [22] COUSINS, D., PLATONI, C., & RUSSELL, L. The use of microspectrophotometry for the identification of pigments in small paint samples. *Forensic Science International*, 24,1984,pp. 183-196.
- [23] TRZCIŃSKA, B. Investigation into the possibility of identifying dyes in the pararosaniline derivatives group in violet blue ballpoint pen inks by microspectrophotometry in the visible range (MSP-VIS). *Problems of Forensic Sciences*,2010, vol. LXXXIII, pp.233–242.
- [24] Fuller, N.A. Analysis of Thin-Layer chromatograms of paint pigments and dyes by direct microspectrophotometry. *Forensic Science International*, 27, 1985,pp.189-204.
- [25] Lateef, Syed Salman. Fast analysis of ink dyes using the Agilent 1290 Infinity LC System coupled to Agilent 6140 single quadrupole LC/MS System for forensic analysis of ink pens and markers. *Agilent Technologies, Inc.*, 2010, 5990-6205EN, pp.1-8.
- [26] *Hematoxylin Formulae*, by Bryan D.Llewellyn. [online]
<http://stainsfile.info/StainsFile/downloads/hxformulas.pdf> consultado a 20 de Julho de 2015

- [27] Soares, T.F.A., Tese de Mestrado “**Comparação da Marcação Nuclear para Evidenciação de ADN**”, Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra (PT),2013
- [28] Ghani, F., Kristen, J., & Riegler, H. Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents. *Journal of Chemical e Enginneering Data*, 57,2012,pp.439–449.
- [29] COPPER PHTHALOCYANINE CAS Nº147-14-8. [online]
<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/147148.pdf> consultado a 20 de Julho de 2015
- [30] Zięba-Palus, J. Microspectrophotometry in Forensic Science. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.,2006.
- [31] Martin, P., & Eyring, M. Chapter 13 - Microspectrophotometry. In *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Vol. 46, pp. 489–517). Elsevier Ltd.,2014.
- [32] Kapitza, H. G. *Microscopy from the very beginning*. Jenna: Carl Zeiss Mikroskopie, 1997.
- [33] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S., em *Fundamentos de Química Analítica*. Thomson., 2005.
- [34] Atkins, Peter.,& Paula, Julio. In *ATKINS, PHYSICAL CHEMISTRY*. 8ª ed.,OXFORD-University Press, 2006.
- [35] PFEFFERLI, PETER W. Application of Microspectrophotometry in Document Examination. *Forensic Science International*, 23,1983, pp. 129-136.
- [36] Martyna, Agnieszka., Lucy,David., Zadora, Grzegorz, et al. The evidential value of microspectrophotometry measurements made for pen inks. *Analytical Methods*, 5,2013, pp.6788-6795
- [37] Burrows, Hugh D., & Pereira, Mariette. Em *Química - Síntese e Estutura. Uma Abordagem Prática*. Escolar Editora, 2006.
- [38] TOTTY, R., ORDIDGE, M., & ONION, L. (1985). A Comparison of the use of visible microspectrometry and high performance thin layer chromatography for the discrimination of aqueous inks used in porous tip and roller ball pens. *Forensic Science International*, 28,1985, pp.137-144.
- [39] LAING, D., & ISAACS, M. (1983). The Comparison of Nanogram Quantities of Ink Using Visible Microspectrometry. *Journal of the Forensic Science Society*, 23,1983,pp.147-154.
- [40] Seipp, U. Applications of UV/VIS-Microspectrophotometry and microspectrofluorimetry in document examination. *Internacional Journal of Forensic Document Examiners*,3,1997, pp.14-30.
- [41] Harris, D. In *Quantitative Chemical Analysis* .7ª ed.. W. H. Freeman and Company,2007
- [42] GmbH, J&M. *TIDAS-Microscope Spectrometer - Instructions for Use*,version 1.0 E, 2000

- [43] Brown, S., Sum, S., & Despagne, F. Chemometrics. *Analytical Chemistry*,68, 1996, pp. 21-61.
- [44] Jain, A., Duin, R., & Mao, J. Statistical Pattern Recognition: A Review. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. 22(1),2000, pp.4-34.
- [45] Anderson T. W. in *An introduction to multivariate statistical analysis*. New York:John Wiley & Sons, 1984
- [46] Kaufman L., Rousseeuw P. J. in *Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis*.New York: Wiley, 1990.
- [47] Wu J., Mo C., Gan G. *Data Clustering: Theory, Algorithms and Applications*. SIAM 2007: 3-17, 19-24, 67-71, 74-96.
- [48] Cova, Tânia Firmino G. G.,Tese de Mestrado “**Aplicações em quimiometria. Do diagnóstico médico à ciometria**”, Faculdade de Ciencias e Tecnologia da Universidade de Coimbra (PT),2011
- [49] Mendlein, A., Szkudlarek, C., & Goodpaster, J. Chemometrics. In J. Siegel , & P. Saukko , *Encyclopedia of Forensic Sciences* (2ª ed. pp. 646-651). USA:Elsevier Ltd.,2013
- [50] Anderberg M. R. in *Cluster analysis for applications*. New York: Academic Press, 1973

5.1. Bibliografia de imagens

- [i] *Wikipedia, the free encyclopedia*:Bic Cristal. [online]
https://en.wikipedia.org/wiki/Bic_Cristal consultado a 30 de Junho de 2015
- [ii] *Wikipedia, the free encyclopedia*: Ballpoint pen. [online]
https://en.wikipedia.org/wiki/Ballpoint_pen consultado a 30 de Junho de 2015
- [iii] *Uni Mitsubishi Pencil*: uni-ball Eye Liquid Ink Rollerball Pen. [online]
<http://uniball.com.au/rollerball/liquid-ink/uni-ball-eye-needle-point-liquid-ink-rollerball-pen-clone/>. consultado a 30 de Junho de 2015.
- [iv] *Uni Mitsubishi Pencil*:uni-ball Signo Gel Ink Rollerball Pen. [online]
<http://uniball.com.au/rollerball/gel-ink/uni-ball-signo-207-colours-retractable-gel-ink-pen-clone/> consultado a 30 de Junho de 2015
- [v] *Paper Mate*:Pens. [online]
<http://www.papermate.com/pages/products> consultado a 30 de Junho de 2015
- [vi] *Jetpen*:Paper Mate Flair Felt Tip Pen - Medium Point - Blue.[online]
<http://www.jetpens.com/Paper-Mate-Flair-Felt-Tip-Pen-Medium-Point-Blue/pd/13341>. consultado a 30 de Junho de 2015

- [vii] VINTAGE WATERMAN PENS:All pens. [online]
<http://vintagewatermanpens.com/product/waterman-22-taper-cap-bchr-with-hand-chaed-wide-bands-w15152/> consultado a 17 de Julho de 2015
- [viii] WATERMAN Paris: Éléance Black Fountain Pen GT. [online]
<http://www.waterman.com/en/elegance/46-black-fountain-pen-gt-3501170898611.html> consultado a 17 de Julho de 2015
- [ix] Seipp, U. Applications of UV/VIS-Microspectrophotometry and microspectrofluorimetry in document examination. *Internacional Journal of Forensic Document Examiners*,3,1997, pp.14-30.
- [x] GmbH, J&M. TIDAS-*Microscope Spectrometer - Instructions for Use*,version 1.0 E, 2000

6. ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Tabelas com os dados relativos à recolha de tinta dos diferentes instrumentos manuais de escrita em estudo.	87
Anexo B. Características físicas e espectrais das tintas de instrumentos de escrita	101
Anexo C. Estudo preliminar dos parâmetros de optimização para efetuar a correspondência (<i>match</i>)	117
Anexo D. Resultados da correspondência (<i>match</i>) para as amostras cegas	125
Anexo E. Grupos formados a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada (Espectros e Tabelas)	131
Anexo F. Dados das amostras em estudo referentes às variáveis escolhidas para a construção dos dendrogramas	149
Anexo G. Grupos formados a partir da análise de agrupamento hierárquico	157
Anexo H. Sobreposições dos espectros entre os agentes corantes e os grupos formados com HCA (Exemplos)	169

Anexo A. Tabelas com os dados relativos à recolha de tinta dos diferentes instrumentos manuais de escrita em estudo.

Tabela A.1. Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cor azul (BBn).

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BB1	0070330129627 / -- -----	15 14 33 33 33 03 XS	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	10-12-2014	12-01-2015	_____
BB2	_____	50 13 33 33 33 06 VS	Armação de Pêra (Algarve)	10-12-2014	10-12-2014	13-01-2015	_____
BB3	_____	26 99 33 33 39 12 ME	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	13-01-2015	_____
BB4	_____	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	13-01-2015	_____
BB5	_____	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	14-01-2015	_____
BB6	_____	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014 (10-8-2010 última recolha)	14-01-2015	_____
BB7	_____	24 04 33 33 33 32 VK	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014 (10-08- 2010 última recolha)	14-01-2015	_____
BB8	_____	15 03 33 33 33 31 VK	Roménia	Setembro de 2004	10-12-2014 (10-08- 2010 última recolha)	19-01-2015	_____
BB9	_____	16 05 33 33 33 23 DM	Chamusca	27-10-2014	06-01-2015	19-01-2015	_____
BB21	_____	(Pentel Ø 0,7<F>BKL7 FRANCE 14 01)	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	10-12-2014	19-01-2015	_____
BB22	_____	(Pentel BKL7 TAIWAN 99.04)	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB31	_____	TC ENYES 05 2009	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB32	_____	_____	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB33	_____	Toppoint ISO 12757-2- Germany	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB34	_____	klio eterna ISO 12757-2	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB35	_____	klio eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BB36	_____	kilo eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	20-01-2015	_____
BB37	_____	kilo eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	21-01-2015	_____
BB38	_____	kilo eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	21-01-2015	_____
BB39	_____	kilo eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	21-01-2015	_____
BB40	_____	A carga não sai da amostra.	Tagus Park (Porto Salvo)	09-10-2014	10-12-2014	21-01-2015	_____
BB41	43231 / MF2502-4	YANYAN 03.14	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	10-12-2014	22-01-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107631. Fabricado na China. Cód. de fornecedor: 22101.
BB42	41984 / MF936063- 3	_____	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	10-12-2014	22-01-2015	Modelo igual à amostra BB43. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 099455. Fabricado na China. Cód. de fornecedor: 22101.
BB43	41984 / MF936063- 3	_____	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	10-12-2014	22-01-2015	_____
BB44	_____	A/02	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014	22-01-2015	_____
BB45	_____	10 / 98	Desconhecida	Anterior a 2014	10-12-2014 (10-08- 2010 última recolha)	26-01-2015	_____
BB46	4045 / 158331	_____	Staples Portugal-Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	10-12-2014	26-01-2015	Cód. de barras (da embalagem): 4 045348 963361 s. Fabricado na Alemanha.
BB47	43231/MF2502-4	YANYAN 03.14	Continente Hipermercados S.A. (Covilhã)	07-12-2014	05-01-2015	26-01-2015	Cód. (da embalagem): 5 601493 107631. Fabricado na China. Cód. de fornecedor: 22101.
BB48	28268/KA 1126	6 MD	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	05-01-2015	26-01-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107624. Fabricado na China.
BB49	_____	ERGA D/04	Tunísia	Maio de 2005	06-01-2015	26-01-2015	_____
BB50	_____	MK4.06	Internarché (Chamusca)	27-10-2014	06-01-2015	27-01-2015	_____
BB51	----- / 26529	3 21 D0102	Staples Portugal-Equip. Escr. SA (Evora)	17-01-2015	27-01-2015	27-01-2015	_____
BB52	_____	_____	Santander Totta S.A. (sucursal no Porto Alto)	29-01-2015	30-01-2015	02-02-2015	_____

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BB53		Não tem	Caixa Geral de depósitos (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09-02-2015	
BB54		Não tem	Holanda	11-02-2015	12-02-2015	12-02-2015	
BB55		SW0313	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	19-02-2015	24-02-2015	
BB56		09 10	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	19-02-2015	24-02-2015	
BB57		060 H 0102	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	04-03-2015	06-03-2015	
BB81		uni SA-7N JAPAN 14.04-K51	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	03-03-2015	06-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 716960. Fabricado no Japão. Ponta de 0,7mm.
BB91	3501 / 260898	- S- 22 14	Staples Portugal-Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	06-01-2015	27-01-2015	Traço de 0,4mm e tinta de óleo. Fabricado na Índia. Cód. de barras (da embalagem): 3 501170 957219. Referência do fornecedor: S0957210.
BB101		UNIVERSAL 04 01	Desconhecida	Anterior a 2014	06-01-2015	27-01-2015	" Corvina WH-T by UNIVERSAL Italy".
BB102		79	Desconhecida	Anterior a 2014	06-01-2015 (10-8-2010 última recolha)	27-01-2015	"Corvina 51 UNIVERSAL MADE ITALY".
BB106		A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	06-01-2015	27-01-2015	"Made in France".
BB116		MOLIN	Desconhecida	Anterior a 2014	06-01-2015	27-01-2015	
BB121		Não tem	Roménia	Setembro de 2004	06-01-2015	27-01-2015	
BB126		01 / 04	Roménia	Setembro de 2004	06-01-2015	28-01-2015	
BB127		01 / 04 1	Roménia	Setembro de 2004	06-01-2015	28-01-2015	
BB128		01 / 04 1	Roménia	Setembro de 2004	06-01-2015	28-01-2015	
BB131			Roménia	Setembro de 2004	06-01-2015	28-01-2015	
BB132			Roménia	Setembro de 2004	28-01-2015	28-01-2015	

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BB136	P5605319923122 / -----	EI	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica (Almada)	09-10-2014	06-01-2015	28-01-2015	_____
BB141	_____	02 (98)	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	19-02-2015	24-02-2015	_____
BB151	_____	LINC Glycer F.11-14	Birmânia	Fevereiro de 2015	18-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras: 8 904106 834830. Fabricado na Índia.
BB156	___/ 818MBL3B2	STABILO 0800 M (3 09 13)	Continente Hipermercados SA (Porto Alto)	06-03-2015	18-03-2015	20-03-2015	_____
BB161	_____	RF JAPAN 99-08	Desconhecida	Anterior a 2014	05-05-2015	05-05-2015	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BB166	_____	E8	Desconhecida	Anterior a 2014	05-05-2015	05-05-2015	Fabricado nos Estados Unidos da America (Made in U.S.A). Tipo de amostra: Recarga para esfereográfica

Tabela A.2. Dados relativos à recolha de tinta de esfereográficas de cor preta (Bkn).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK1	0070330129665 / ----- -----	08 14 33 33 33 02 XS	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK2	_____	35 13 33 33 33 02 XS	Armação de Pêra (Algarve)	10-12-2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK3	_____	Ilegal	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK4	_____	26 99 33 33 39 11 MH	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK5	_____	06 05 33 33 33 10 VK	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK6	_____	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK7	_____	23 03 33 33 33 20 VK	Roménia	Setembro de 2004	30-01-2015	09-02-2015	_____
BK8	_____	A carga não sai da amostra.	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	19-02-2015	24-02-2015	_____

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK9		23 14 33 33 33 01 XS	FCT.UNL, Campus da Caparica	12-02-2015	24-02-2015	25-02-2015	
BK21		(Pentel Ø 0,7<F>BK17 FRANCE 13 12)	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	30-01-2015	10-02-2015	
BK22		(Pentel BK17 TAIWAN 99.03)	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	10-02-2015	
BK23		(Pentel BKL FRANCE 99.08)	Desconhecida	Anterior a 2014	30-01-2015	10-02-2015	
BK31	4045 / 158331		Staples Portugal-Equip.Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	02-02-2015	10-02-2015	Fabricado na Alemanha. Cód. de barras (da embalagem): 4 045348 963361 s.
BK32	43231 / MF2502-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	02-02-2015	10-02-2015	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107631.
BK33	43231 / MF2502-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Covilhã)	07-12-2014	02-02-2015	10-02-2015	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107631.
BK34	28268 / KA 1126	6 MA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	02-02-2015	10-02-2015	Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107624
BK35		K1.13	Tagus Park (Porto Salvo)	09-10-2014	02-02-2015	11-02-2015	
BK36		A carga não sai da amostra.	Chamusca	27-10-2014	02-02-2015	11-02-2015	
BK37		Não tem	Caxias	17-10-2014	02-02-2015	11-02-2015	
BK38			LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	02-02-2015	11-02-2015	
BK39		Prostar 0806	Pequim (China)	2014	02-02-2015	11-02-2015	
BK40		Prostar 0306	Desconhecida	Anterior a 2014	03-02-2015	11-02-2015	
BK41	___ / AA935B-3B	PX-6KA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	05-02-2015	12-02-2015	Cód. de fornecedor: 22100. Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107655
BK42		A 14	Crédito Agrícola (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	12-02-2015	

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK43	_____	MX 3.10	Novo Banco (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	12-02-2015	_____
BK44	_____	TK 2-14	Banco Português de Investimento (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	12-02-2015	_____
BK45	_____	PX-11-M-H	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em SamoraCorreia)	04-02-2015	05-02-2015	12-02-2015	_____
BK46	_____	000 11	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em SamoraCorreia)	04-02-2015	05-02-2015	16-02-2015	_____
BK47	_____	060 H 0102	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	18-05-2015 (amostra cega)	_____
BK71	_____	PX - 6.E.B	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2015	02-02-2015	16-02-2015	_____
BK72	_____	MAG.98	Desconhecida	Anterior a 2014	02-02-2015	16-02-2015	_____
BK73	_____	PX - 2.N.S	Santander Totta (Sucursal em Samora Correia)	04/02/2015	05-02-2015	16-02-2015	_____
BK81	_____	M 6 D1	Desconhecida	Anterior a 2014	02-02-2015	16-02-2015	_____
BK82	3501 / 260919	L - S - 0214	Staples Portugal-Equip. Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	02-02-2015	16-02-2015	Traço de 0,4mm e tinta de óleo. Cód. de barras (da embalagem): 3 501170 957202. Fabricado na Índia. Referência do fornecedor: S0957200.
BK83	_____	A carga não saiu da amostra.	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	19-05-2015 (amostra cega)	_____
BK91	_____	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	02-02-2015	16-02-2015	_____
BK92	_____	Não tem	Chamusca	27-10-2014	02-02-2015	16-02-2015	_____
BK101	_____	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	03-02-2015	17-02-2015	_____
BK106	P5605319923122 / --- -----	FD	Papelaria Solução, FCT:UNL Campus da Caparica	09-10-2014	03-02-2015	17-02-2015	_____

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK111			Roménia	Setembro de 2004	03-02-2015	18-02-2015	
BK112			Roménia	Setembro de 2004	03-02-2015	18-02-2015	
BK116		UNIVERSAL Ø 0,7 T.C.	Desconhecida	Anterior a 2014	03-02-2015	18-02-2015	
BK121		EJ	Millennium bcp (sucursal em Entrecampos - Lisboa)	03-02-2015	03-02-2015	18-02-2015	
BK122		Não tem	Millennium bcp (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	18-02-2015	
BK126		04 08.13	BIC (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	19-02-2015	
BK131		D8 13 H	Montepio (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	19-02-2015	
BK136		uni SA-7N JAPAN 13.10 - K05	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	03-03-2015	06-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 716953. Fabricado no Japão. Ponta de 0,7mm.
BK137		SA-7 H 98.03-K02	Desconhecida	Anterior a 2014	04-03-2015	06-03-2015	
BK146		DIN 16 554/2	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	05-05-2015	Fabricado no Reino Unido (Made in U.K). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK151		G8	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	05-05-2015	Fabricado nos Estados Unidos da America (Made in U.S.A). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BK156		RF JAPAN 99-05	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	05-05-2015	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BK161		Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	05-05-2015	Fabricado na Suíça (Made in SWISS). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK166		B 111	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	19-05-2015 (amostra cega)	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica. Cód. que se encontra na recarga: cod:00132.
BK171		A carga não sai da amostra..	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	19-05-2015 (amostra cega)	

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK176	/PR4	Jl B# 39 R 2/12	LPC (Lisboa) - Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	19-05-2015 (amostra cega)	Boulder City, NY 89005 U.S.A. e www.spacepen.com. Tipo de amostra: Recarga para esférica.

Tabela A.3. Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (rollerball e gel) de cor azul (LBN).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB1	_____	SW86 3413 SZM	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	06-03-2015	Ponta de 0,7mm, Fabricado no Vietnam. Cód. de barras: 0070330191990. Cód. de barras (da embalagem): 0 07330 318779.
LB11	_____	Pentel Ø 0.8 KF8 JAPAN 9C	Desconhecida	Anterior a 2014	04-03-2015	06-03-2015	Cód. de barras: 3 474377 920020 "Pentel JAPAN -> B18"
LB21	27880/zw-1201	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	06-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 152389. Cód. de fornecedor: 22099. Fabricado na China.
LB22	38010/GA101202-AC	13,06	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	09-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107686. Cód. de fornecedor: 22100. Fabricado na China.
LB23	_____	_____	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	09-03-2015	Caneta de tinta de gel.
LB24	_____	_____	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	09-03-2015	Caneta de tinta de gel.
LB25	_____	_____	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	09-03-2015	Caneta de tinta de gel com brilhantes.
LB26	_____	_____	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	09-03-2015	Caneta de tinta de gel com brilhantes.
LB27	_____	A carga não sai da amostra.	LIDL (Chamusca)	Agosto 2014	13-03-2015	16-03-2015	Caneta de Tinta Líquida
LB41	_____	A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	10-03-2015	"JAPAN"
LB51	_____	A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	10-03-2015	"JAPAN"

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB61	_____	A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	10-03-2015	Cód. de barras: 4 902778 553459. Fabricado no Japão. É uma <i>Rollerball</i> pen, à prova de água (waterproof)
LB62	_____	UMR-5 JAPAN 99.10-K204	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	10-03-2015	_____
LB63	_____	uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 14.04-K304	Continente Hipermercados SA (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	10-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 017616. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 207796. ID:KBA03639851585. É uma <i>Rollerball</i> com tinta pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); com uma esfera de 0,7mm e um traço médio de 0,4 mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon,Lda (www.reymon.pt) Esta tinta é considerada uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes, não desaparece quando imersa em água, acetona, glicerina, lixívia e outros químicos usados pelos falsificadores. www.uniball.com
LB64	_____	A carga não sai da amostra.	Continente Hipermercados SA (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	10-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 913772. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 150023. É uma <i>Rollerball</i> com tinta líquida, tem uma esfera com 0,5mm e um traço fino de 0,3mm.Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt).Tem um sistema "UNI-FLOW SYSTEM. A sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes. Para mais informações:www.uniball.com
LB65	_____	uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 12.09-K102	Continente Hipermercados SA (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	10-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 805114. Cód. de barras (na embalagem):5 605319 120026. A sua tinta é pigmentada e em gel, à prova de água. Tem uma esfera com 0,5 mm e um traço de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor:Reymon, Lda www.uniball.com

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB71	_____	8LD	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	04-05-2015	Cód. de barras (na embalagem) 5 011247 066204. Fabricado no Reino Unido (Made in U.K.). Tipo de amostra: Recarga Rollerball.

Tabela A.4 Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (*rollerball* e gel) de cor preta (LKn).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de Aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK1	_____	SW86 3213 S7M	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	11-03-2015	Tem uma onta de 0,7 mm. Fabricado no Vietnam. Cód. de barras: 0070330191983. Cód. de barras (na embalagem): 0 070330 318779
LK11	_____	Pentel Ø 0,6 KF6 JAPAN 7H	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	11-03-2015	Tem uma esfera com 0,6mm. "Pentel JAPAN 2".
LK21	27880 / zw-1201	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	11-03-2015	Cód. de barras: 5 601493 152389. Cód. de fornecedor: 22099. Fabricado na China
LK22	38010 / GA101202-AC	13,06	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	11-03-2015	Cód. de barras: 5 601493 107686. Cód. de fornecedor: 22100. Fabricado na China
LK23	_____	_____	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	11-03-2015	Caneta de tinta de gel
LK24	_____	_____	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	11-03-2015	Caneta de tinta de gel com brilhantes.
LK25	_____	A carga não sai da amostra.	Lidl (Chamusca)	Agosto 2014	13-03-2015	16-03-2015	Caneta de Tinta Líquida
LK41	_____	STAEDTLER GEL ROLLER REFILL 465 50	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	11-03-2015	_____
LK51	_____	ZEBRA J 98.05	Desconhecida	Anterior a 2014	05-03-2015	12-03-2015	_____
LK61	_____	A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	06-03-2015	12-03-2015	"JAPAN".
LK71	_____	A carga não sai da amostra.	Desconhecida	Anterior a 2014	12-03-2015	16-03-2015	Cód. de barras: 4 902778 553442. É uma <i>Rollerball</i> à prova de água (Waterproof).
LK72	_____	UMR-5 JAPAN 98-07-K132	Desconhecida	Anterior a 2014	12-03-2015	16-03-2015	_____
LK73	_____	_____	Desconhecida	Anterior a 2014	13-03-2015	16-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 913949. Fabricado no Japão. A sua tinta é resistente e à prova de água

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de Aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK74	_____	uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 13-11-K203	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 017609. Cód. de barras (da embalagem): 5 605319 207796. ID:KAA01399025702. É uma <i>Rollerball</i> com tinta pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); tem uma esfera com 0,7mm e um traço de 0,4 mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon,Lda. A sua tinta é considerada como uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes. www.uniball.com
LK75	_____	_____	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 913765. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 150047.É uma <i>Rollerball</i> com tinta líquida, tem uma esfera com 0,5mm e um traço fino de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda Tem um sistema "UNI-FLOW SYSTEM". A sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes: www.uniball.com
LK76	_____	uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 14.04-K101	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16-03-2015	Cód. de barras: 49 02778 805107. Cód. de barras (da embalagem):5 605319 120040. A sua tinta é pigmentada e em gel à prova de água. Tem uma esfera com 0,5 mm e um traço 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor:Reymon, Lda. www.uniball.com
LK81	_____	8MA	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	04-05-2015	Cód. de barras (da embalagem):5 011247 066211. Fabricado no Reino Unido (Made in U.K.). Tipo de amostra:Recarga <i>Rollerball</i> .

Tabela A.5. Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida com ponta de feltro de cor azul (FBn).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
FB1	_____	_____	Desconhecida	Anterior a 2014	17-03-2015	19-03-2015	_____
FB6	_____	_____	Desconhecida	Anterior a 2014	17-03-2015	19-03-2015	_____
FB7	8008 / 518063	A carga não sai da amostra.	Staples Portugal-Equip. Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	18-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 8 008285 310342. É do tipo Marcador fineliner com uma ponta de fibra (Nylon) de 1mm, e traço de 0,8 mm. A sua tinta é à base de água, não trespassa o papel. Referência do fornecedor segundo a embalagem: S0191026. Fabricado no México.
FB11	_____	_____	Desconhecida	Anterior a 2014	17-03-2015	19-03-2015	_____
FB16	43231 / SC0719-4	A carga não sai da amostra.	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	18-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 151177. Cód. de fornecedor: 22101. Fabricado na China.

Tabela A.6. Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida com ponta de feltro de cor preta (FKn).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
FK1	8008 / 550303	A carga não sai da amostra.	Staples Portugal-Equip. Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08/12/2014	18-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras(da embalagem):8 008285 310144. É do tipo Marcador fineliner com uma ponta de fibra (Nylon) de 1mm, e traço de 0,8 mm. A sua tinta é à base de água, não trespassa o papel. Referência do fornecedor segundo a embalagem: S0190986. Fabricado no México
FK6	_____	A carga não sai da amostra.	Tagus Park - (Porto Salvo)	09/10/2014	18/03/2015	19/03/2015	_____

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
FK7	43231 / SC0719-4	A carga não sai da amostra.	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	18-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 151177. Cód. de fornecedor: 22101. Fabricado na China.
FK8	_____	A carga não sai da amostra.	Tagus Park - (Porto Salvo)	09/10/2014	18-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras: 8 001237 810273. Fabricado em Itália (Mondial LUS S.p.A. Milano). Amostra com ponta de fibra (1mm) e tinta à base de água.
FK11	35011 / 23466	A carga não sai da amostra.	Staples Portugal-Equip. Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08/12/2014	18-03-2015	19-03-2015	É do tipo Marcador fineliner com ponta de feltro com tinta pigmentada e traço de 0,5mm. Referência de fornecedor: S 0814840. Fabricado na China. Cód. de barras:3 501170 814772.. A tinta é resistente à luz e à água.

Tabela A.7. Dados relativos à recolha de tinta para canetas de tinta permanente de cor azul (FOBn).

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
FOB1	_____	_____	Lisboa	Março de 2015	09-03-2015	19-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 6 940328 702023. Fabricado em Sanghai. ISO9001:2008
FOB5	_____	_____	Alemanha	2012	12-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras do frasco de tinta: 4 012700 329448. Produzido na Alemanha, fabricado em R.F.A. (República Federal da Alemanha)

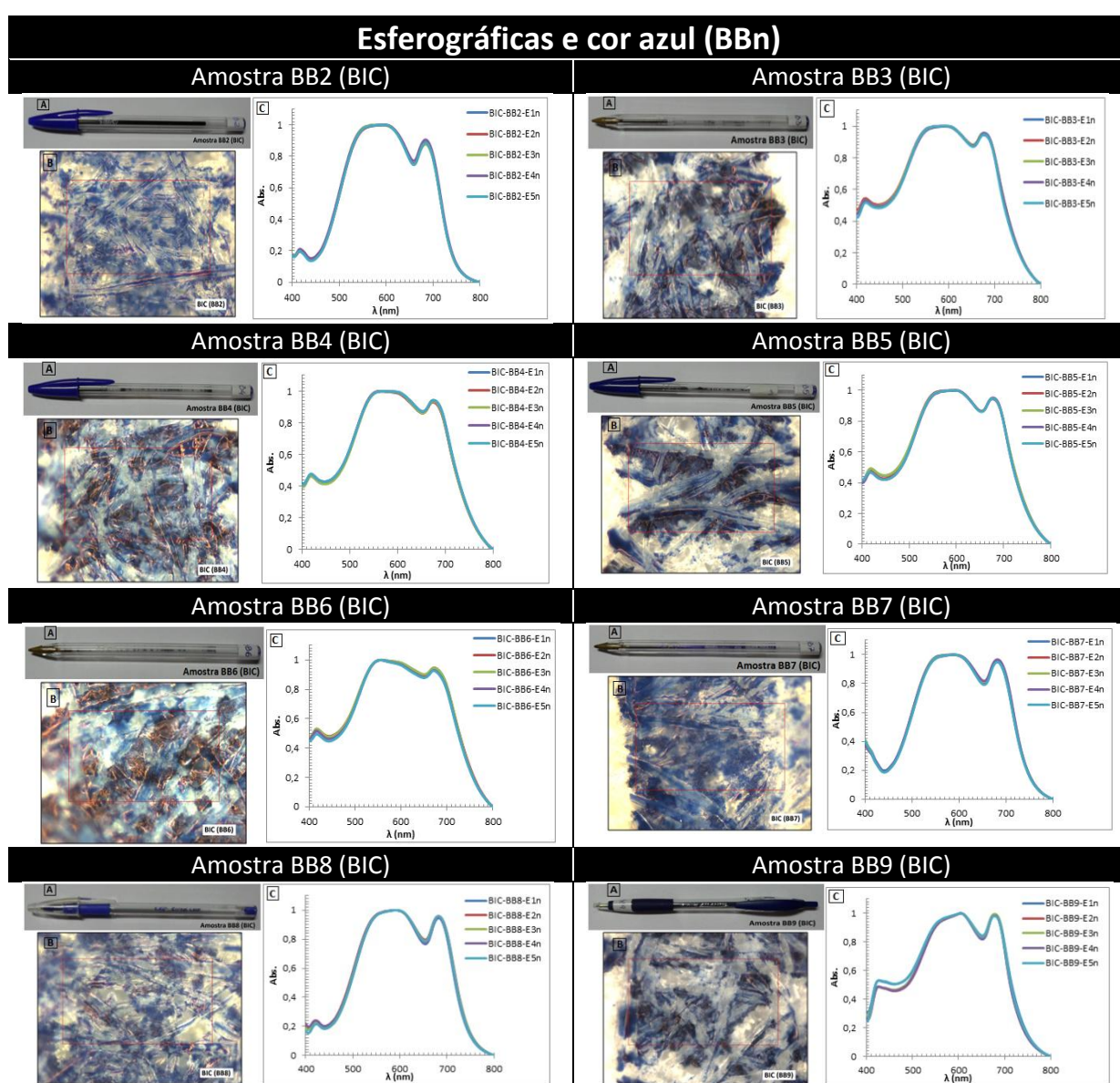
Tabela A.8. Dados relativos à recolha de tinta para canetas de tinta permanente de cor preta (FOKn).

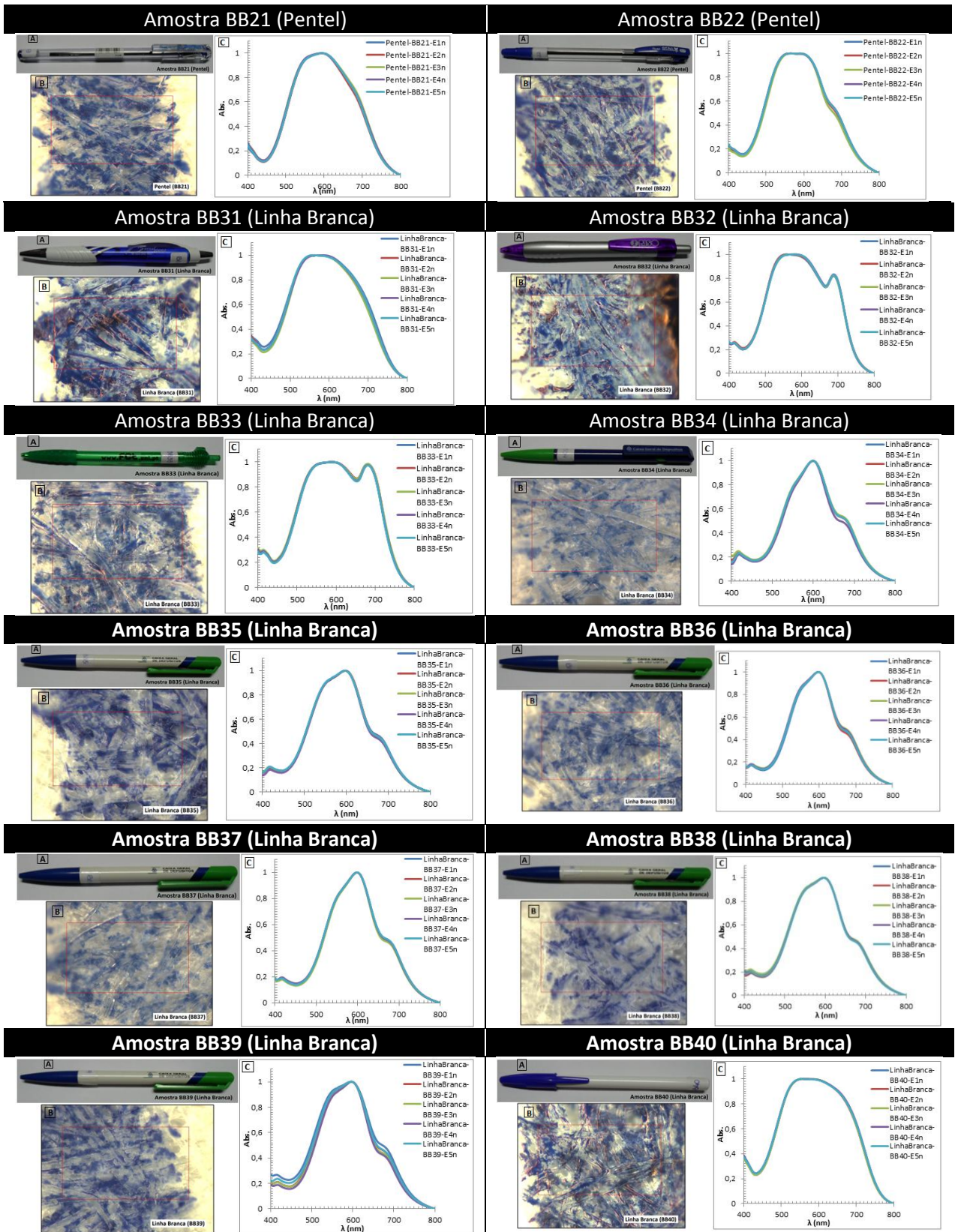
Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
FOK1	_____	_____	Lisboa	Março de 2015	09-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco):6 940328 702047. Fabricado em Sanghai. ISO9001:2008
FOK5	_____	_____	Lisboa	2001	09-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 4 014519 089315. Fabricado na Alemanha.
FOK6	_____	_____	LPC (Lisboa)- Área dos documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	19-05-2015 (amostra cega)	_____
FOK9	_____	_____	Lisboa	2001	10-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 5 011247 021661. Fabricado em Inglaterra. Volume do frasco: 2fl oz aprox 57cm3
FOK13	_____	_____	Lisboa	2001	10-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco):3 034325 106199. Fabricado na França (Paris).
FOK17	_____/89055	_____	Lisboa	Indeterminada	10-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 0 73228 00181 4. Fabricado na Alemanha.
FOK21	_____	_____	Lisboa	Indeterminada	11-03-2015	20-03-2015	_____
FOK25	_____/39100	_____	Lisboa	2010	11-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco):4 017941 125699. Frasco de 50mL. Fabricado na Alemanha. No folheto que vem dentro da embalagem retira-se as seguintes informações: Ident. No.:32442; Mont blanc 11/98
FOK29	_____	_____	Alemanha	2012	12-03-2015	20-03-2015	Cód. de barras (do frasco):4 012700 329523. Produzido na Alemanha, fabricado em R.F.A. (República Federal da Alemanha)
FOK30	_____	_____	Indeterminada	Indeterminada	12-03-2015	20-03-2015	Fabricado na Alemanha. Garrafa de um litro (1L aprox 36FLOZ)

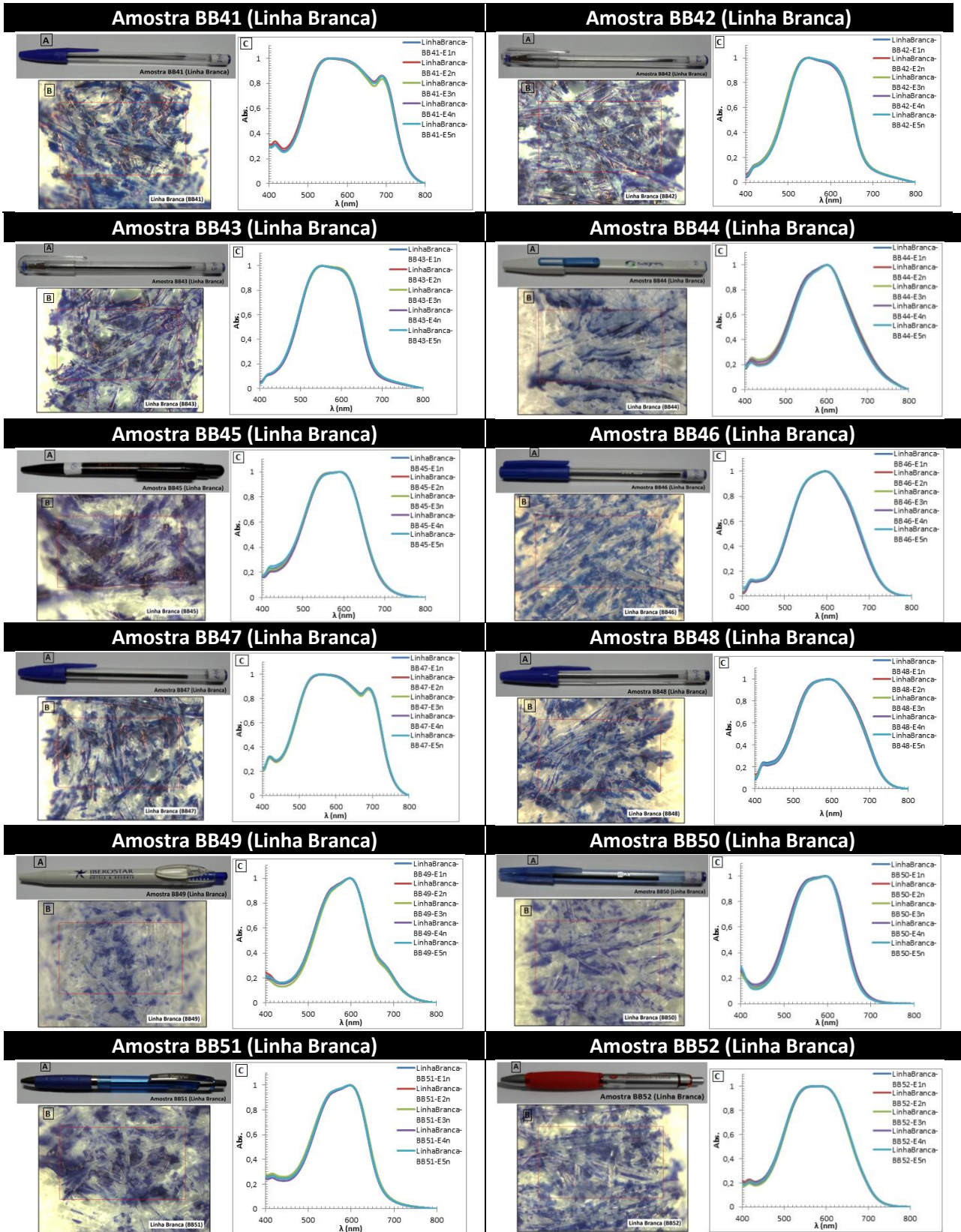
Anexo B. Características físicas e espectrais das tintas de instrumentos de escrita

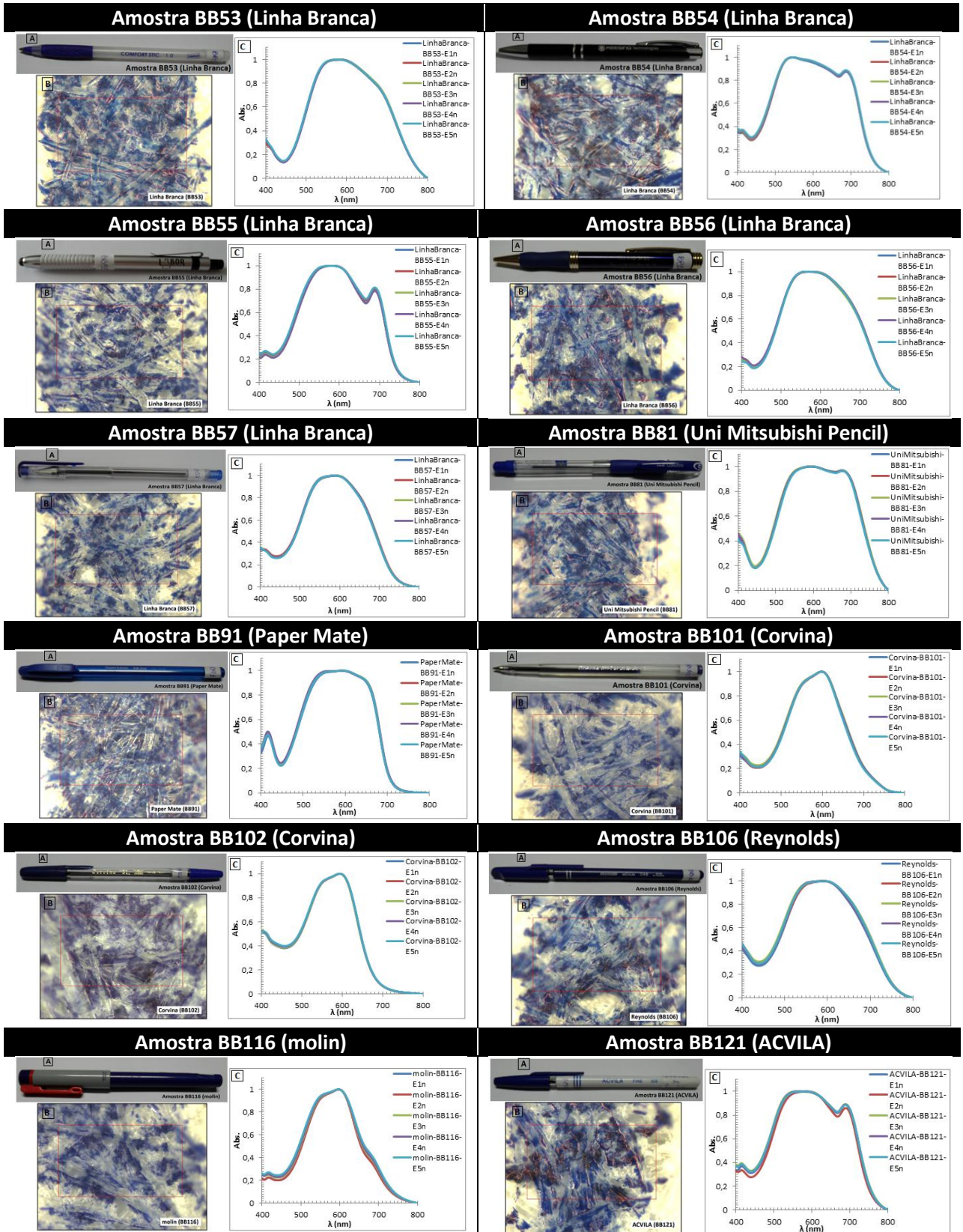
Neste anexo encontram-se as características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra, e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para amostra.

Tabela B.1. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às esferográficas de cor azul, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.









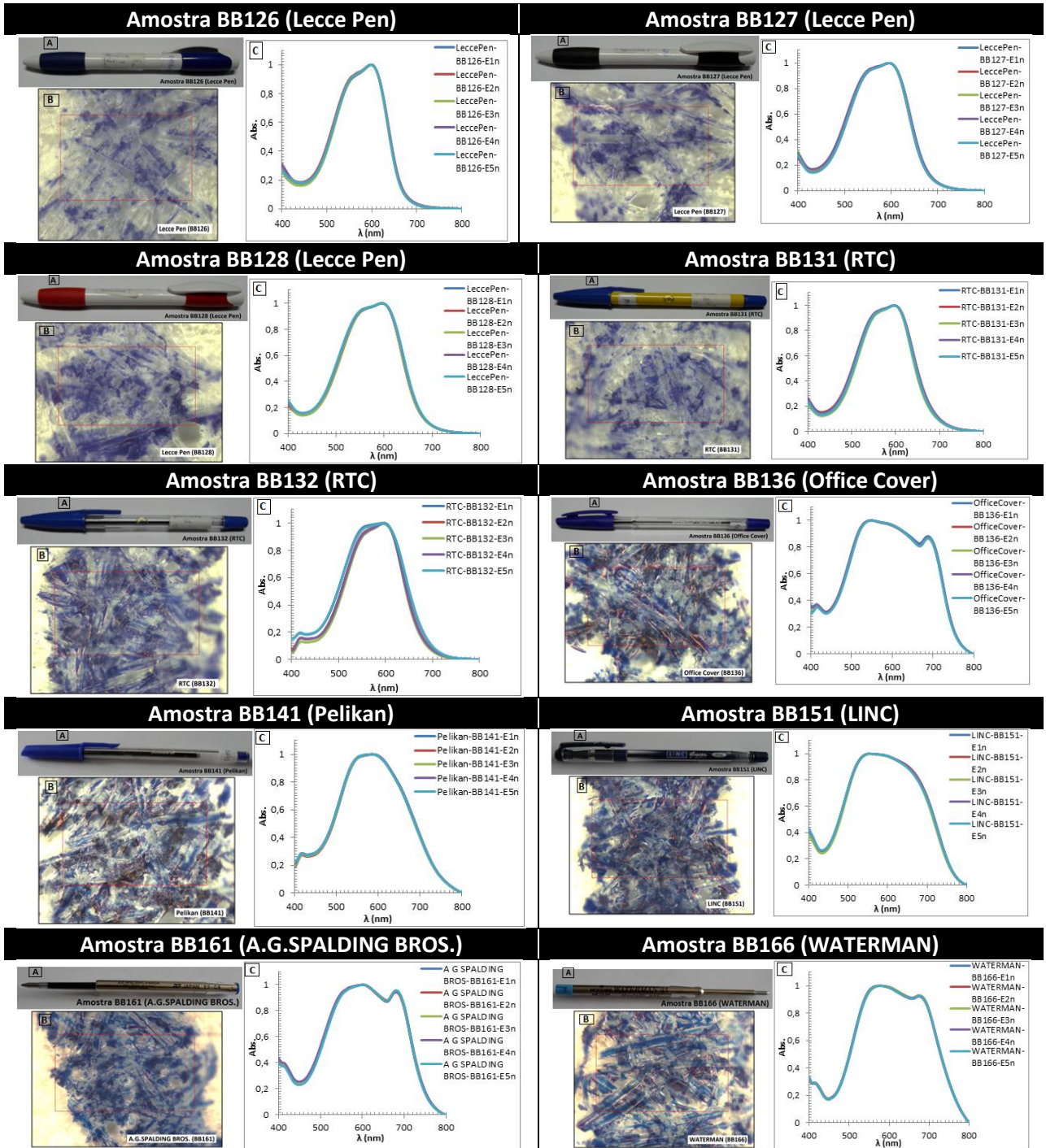
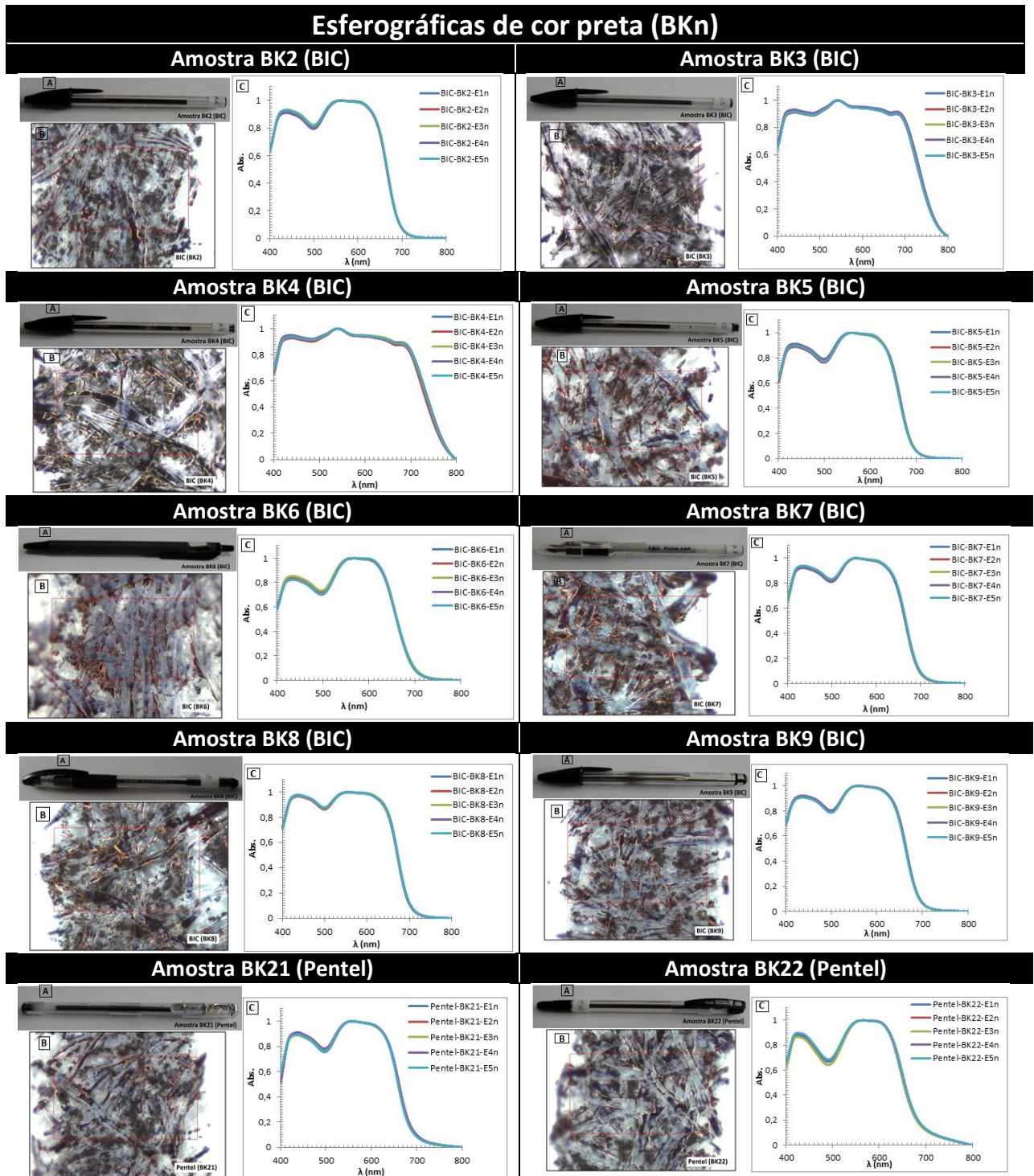
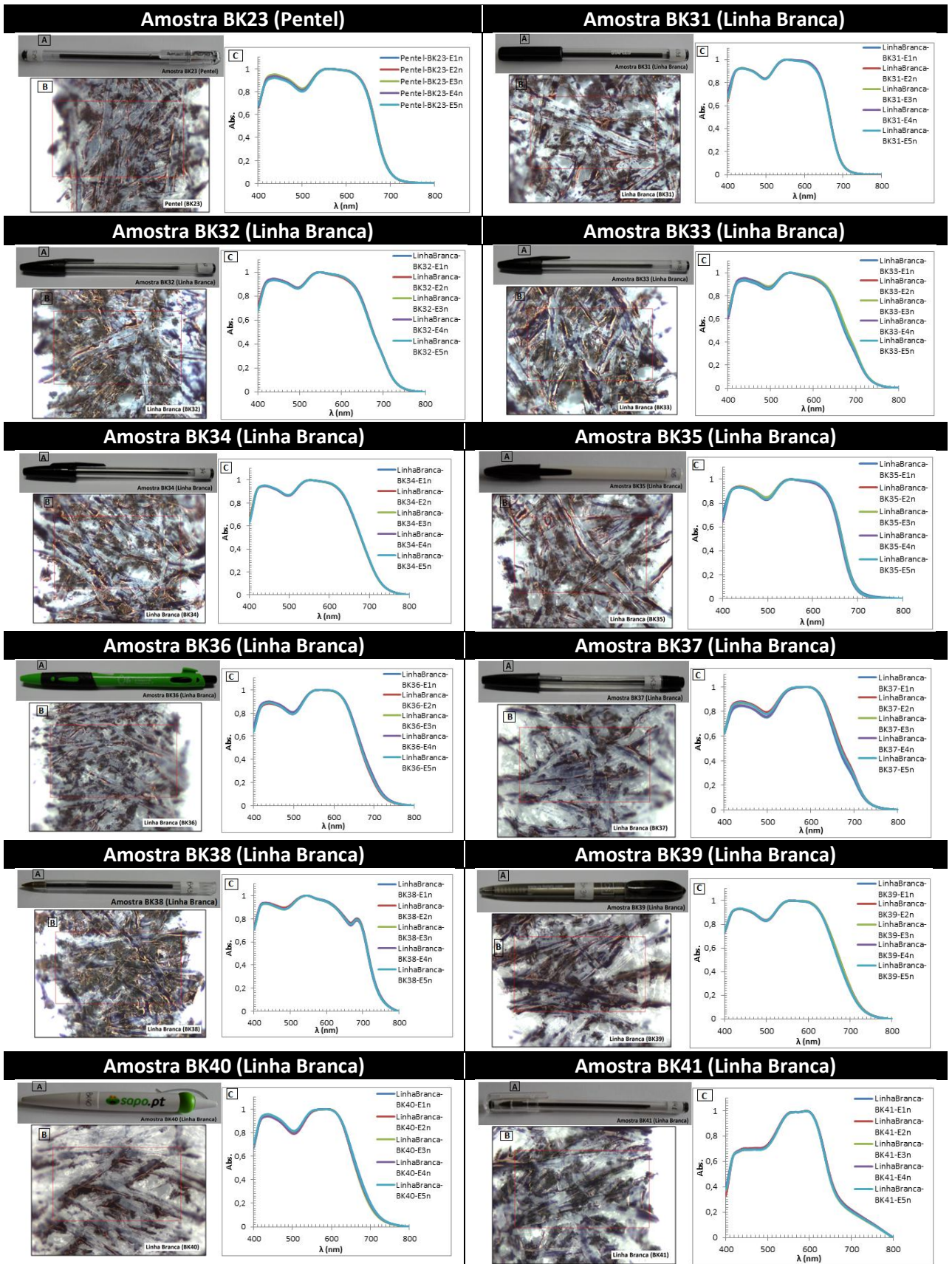
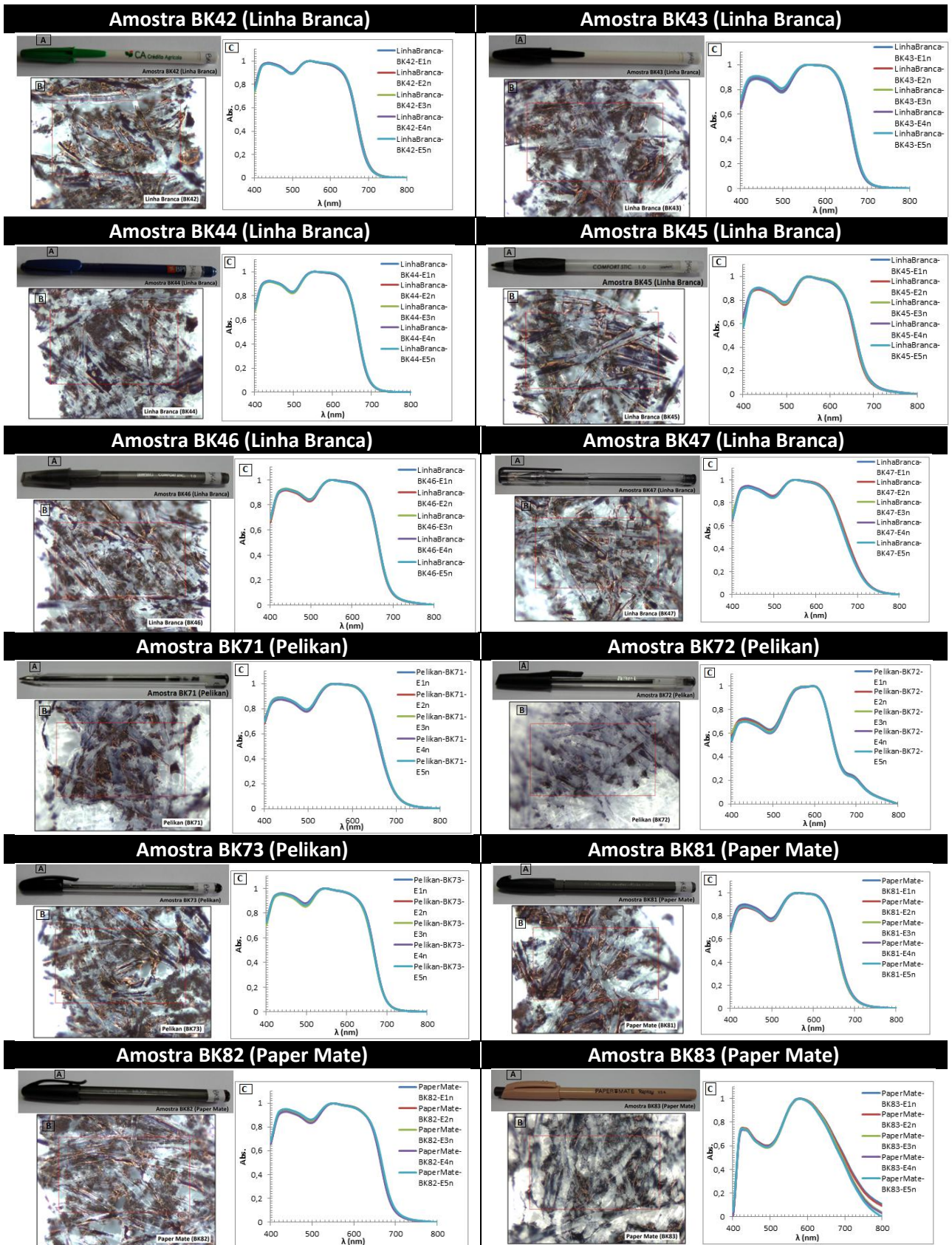
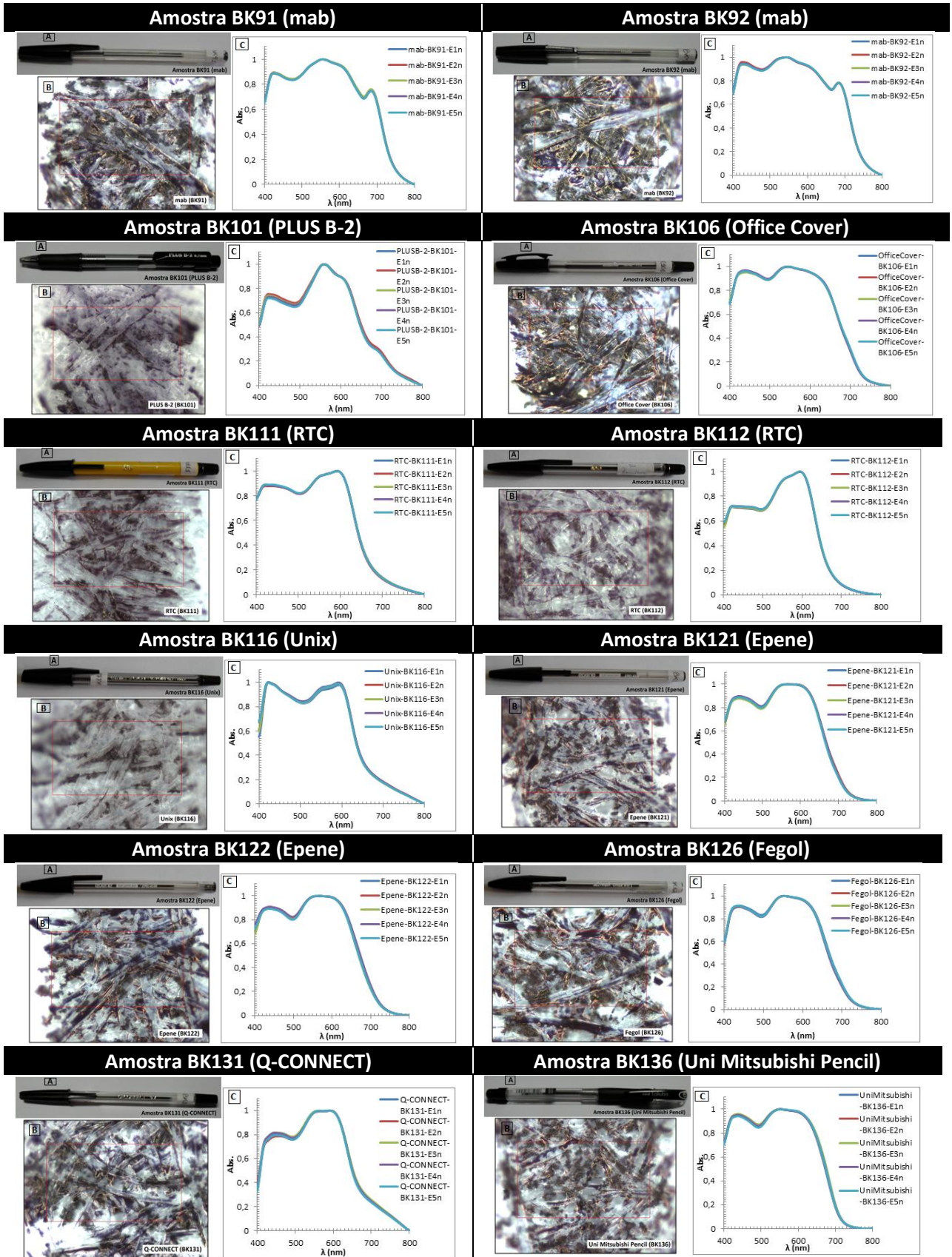


Tabela B.2. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às esferográficas de cor preta, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.









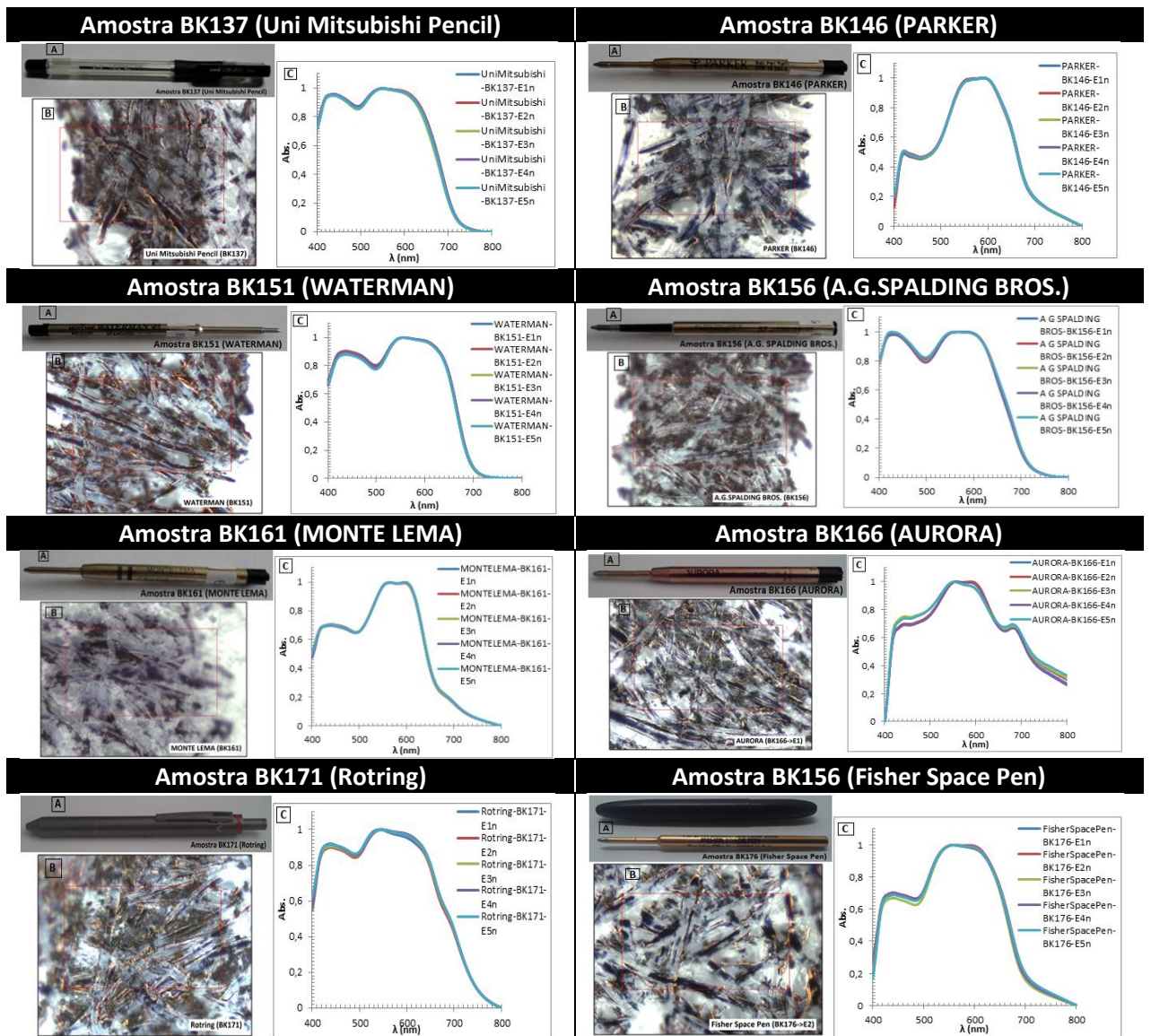
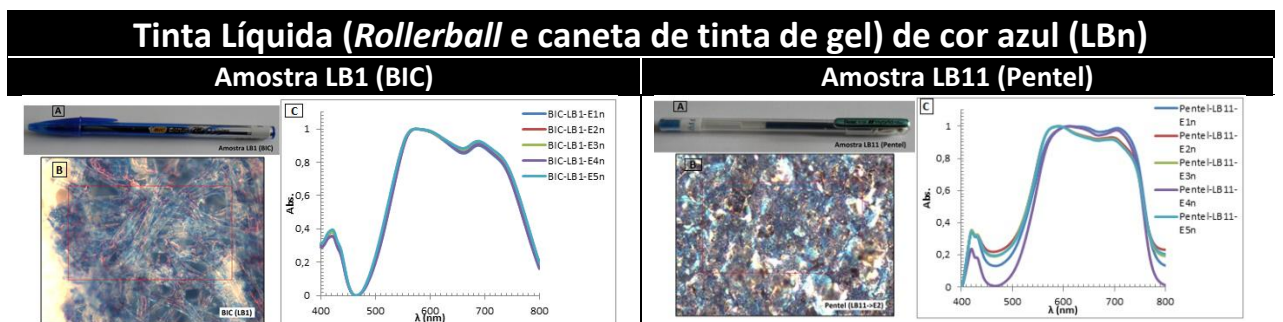
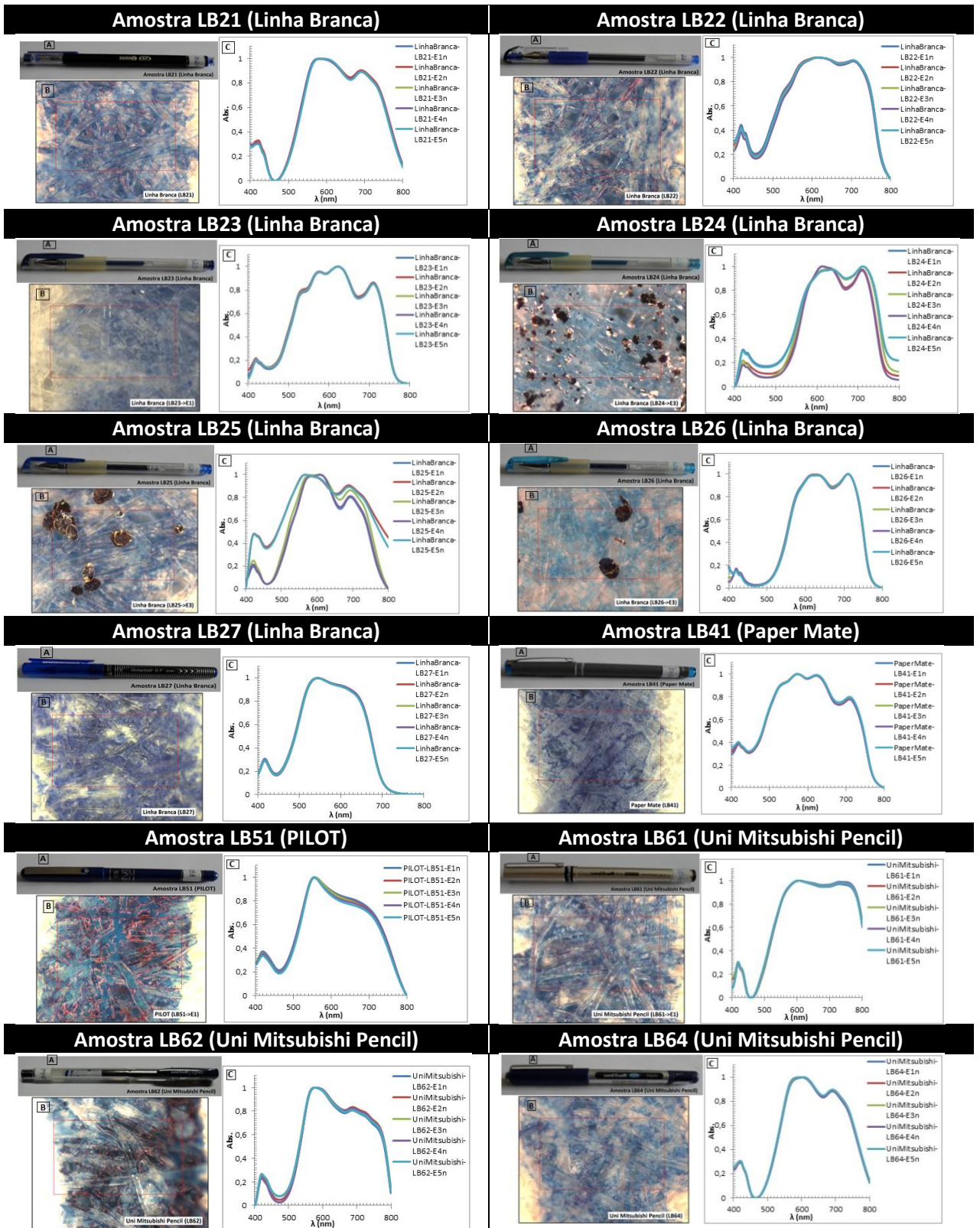


Tabela B.3. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas de tinta líquida (*rollerball* e gel) de cor azul, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.





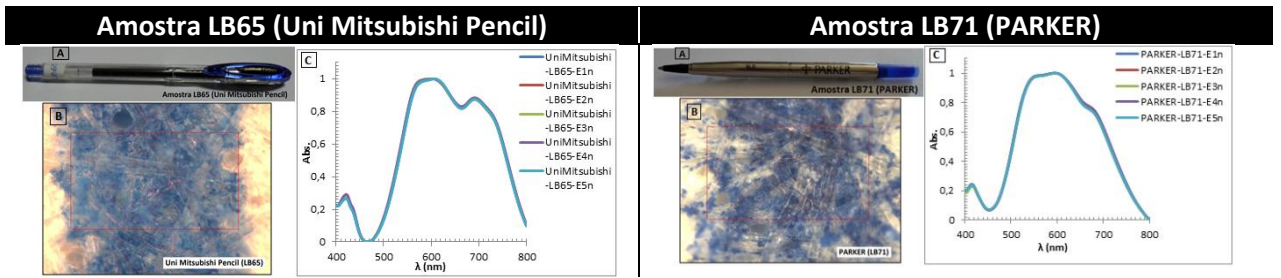
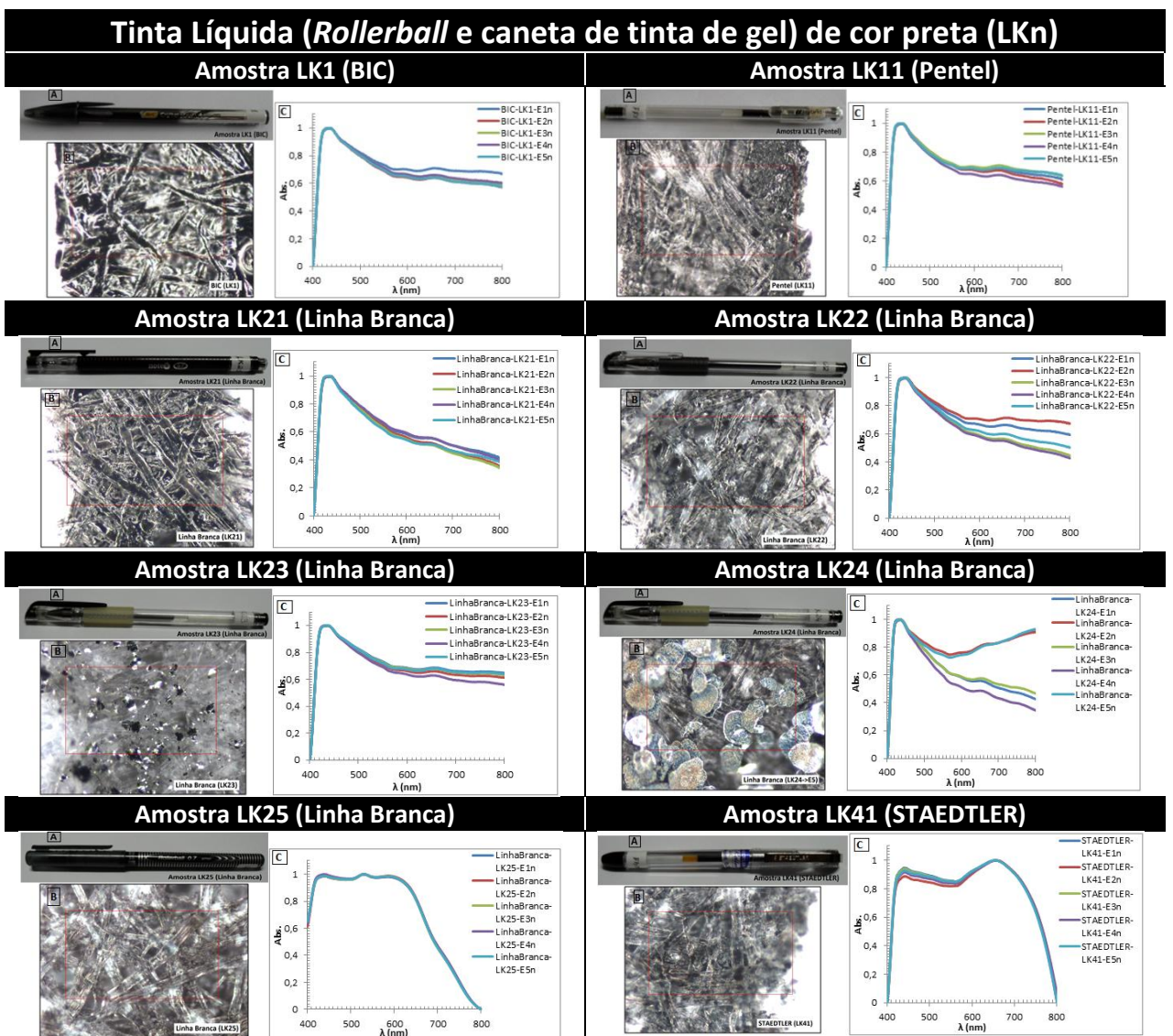


Tabela B.4. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas de tinta líquida (*rollerball* e gel) de cor preta, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.



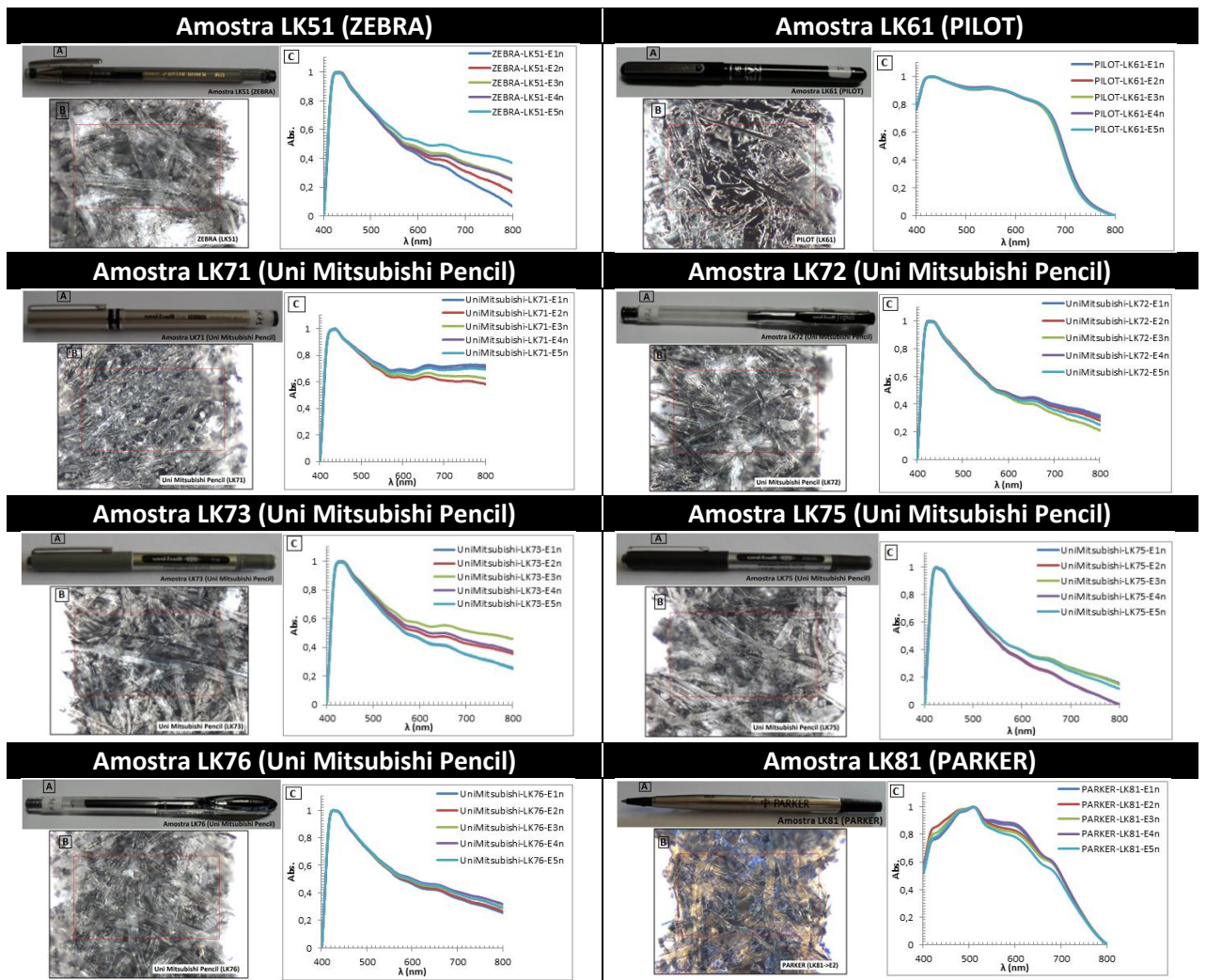
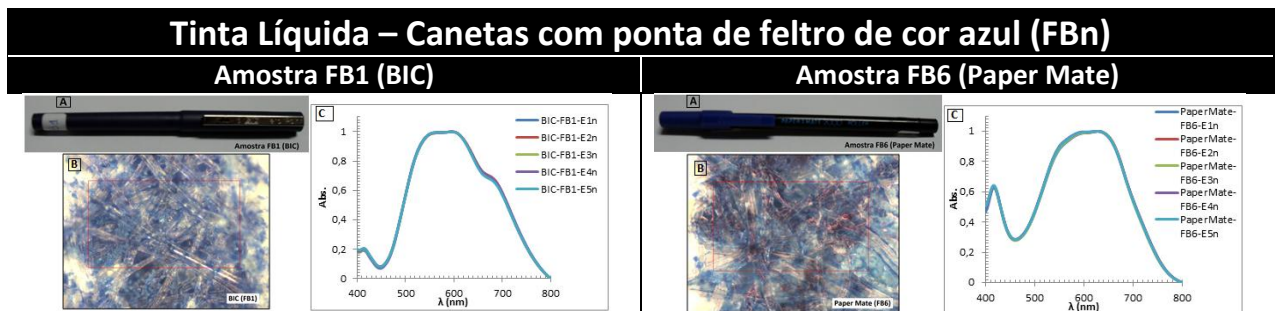


Tabela B.5. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas com ponta de feltro de cor azul, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.



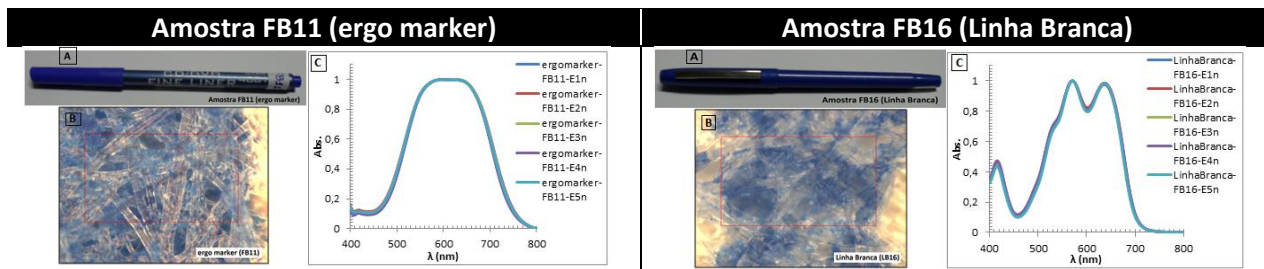


Tabela B.6. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas com ponta de feltro de cor preta, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra.

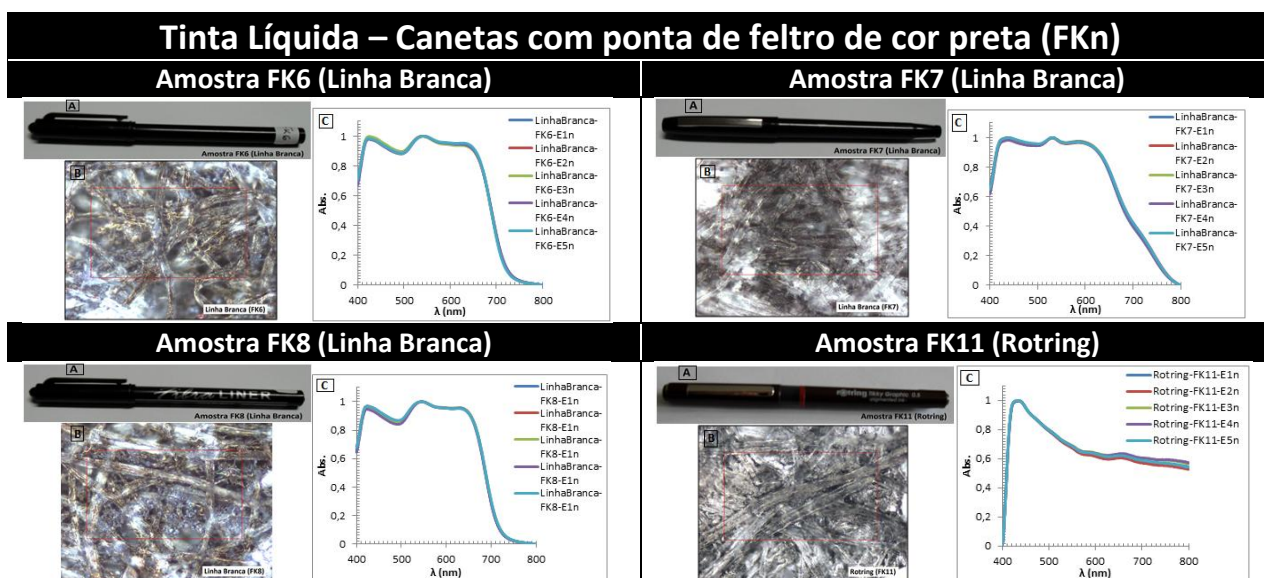


Tabela B.7. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas de tinta permanente de cor azul, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra

Tinta Líquida-Tinta Permanente de cor azul (FOBn)
Amostra FOB1 (HERO)

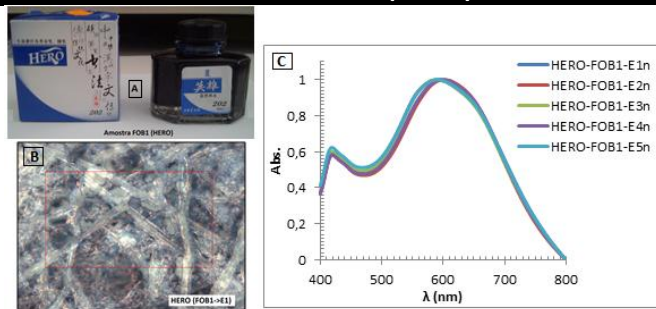
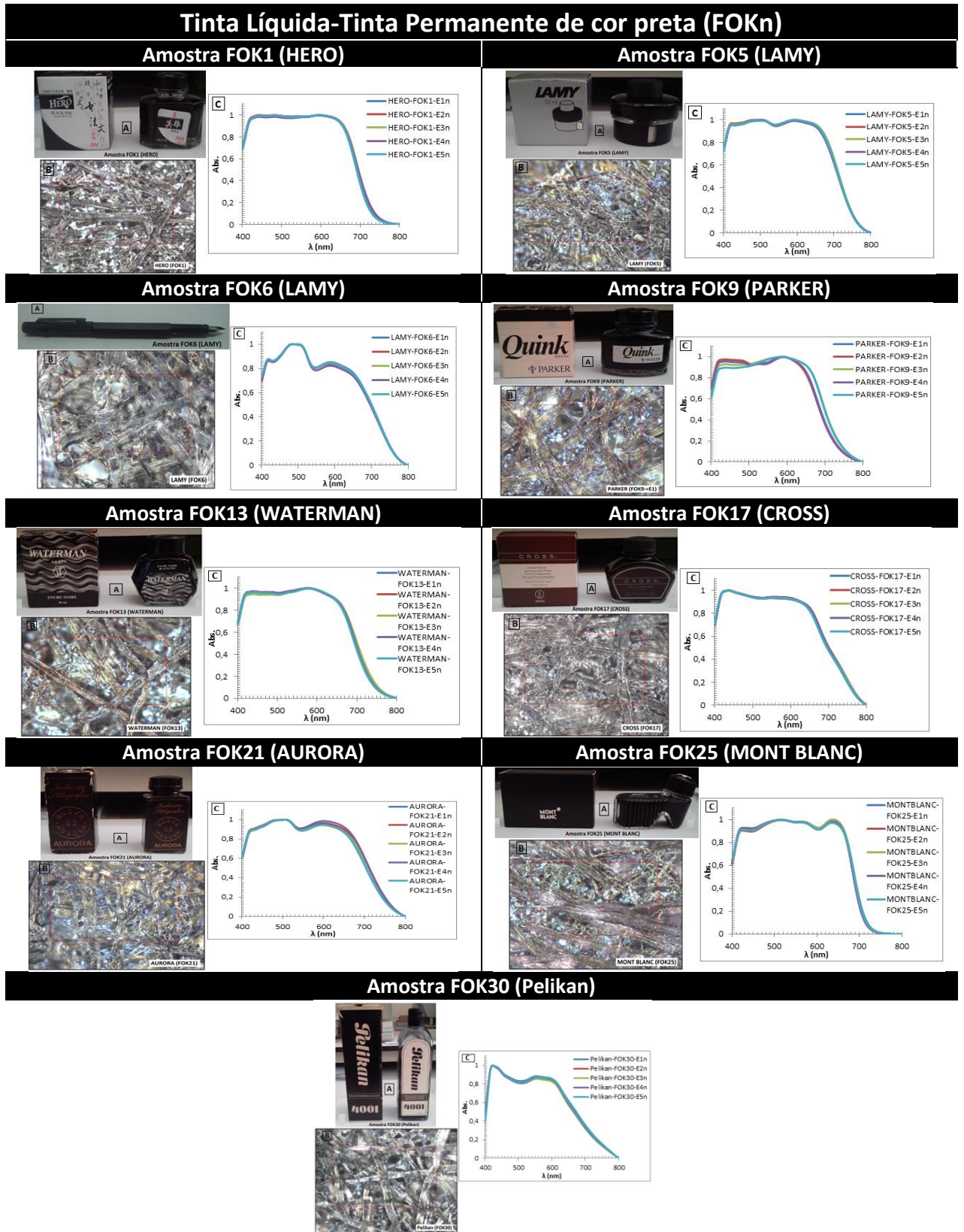


Tabela B.8. Características físicas e espectrais das restantes amostras em estudo, relativas às canetas de tinta permanente de cor preta, em que A corresponde ao instrumento manual de escrita, B corresponde à imagem da morfologia da tinta da amostra e C corresponde aos espectros de absorção dos 5 ensaios efetuados para cada amostra



Anexo C. Estudo preliminar dos parâmetros de otimização para efetuar a correspondência (*match*)

Foi realizado um estudo preliminar aos diferentes parâmetros existentes, no programa *panorama 3*, para a execução da correspondência de uma amostra desconhecida com os dados existentes nas bibliotecas da base de dados. Este estudo teve o intuito de otimizar estes parâmetros de modo a conseguir-se obter um resultado final fidedigno. Para tal, foi utilizado um conjunto aleatório de esferográficas.

Os parâmetros existentes no *panorama 3* que permitem otimizar o processo de procura da amostra desconhecida nas bibliotecas criadas são:

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*), que corresponde ao valor mínimo de correspondência com os dados inseridos na biblioteca;
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*), que é o parâmetro que permite comparar os dados da amostra desconhecida com os que estão inseridos na biblioteca. Neste caso, tem-se os seguintes algoritmos: Diferença (*Difference*); Diferença de quadrados (*Squared Difference*); Derivada (*Derivate*); Derivada ao quadrado (*Squared Derivative*); Coeficiente de Correlação (*Correlation Coefficient*); Derivada do Coeficiente de Correlação (*Derivative Correlation Coefficient*); Produto escalar (*Scalar Product*);
- ✓ Normalização de cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*), em que se pode escolher Não ou Sim (*No or Yes*).

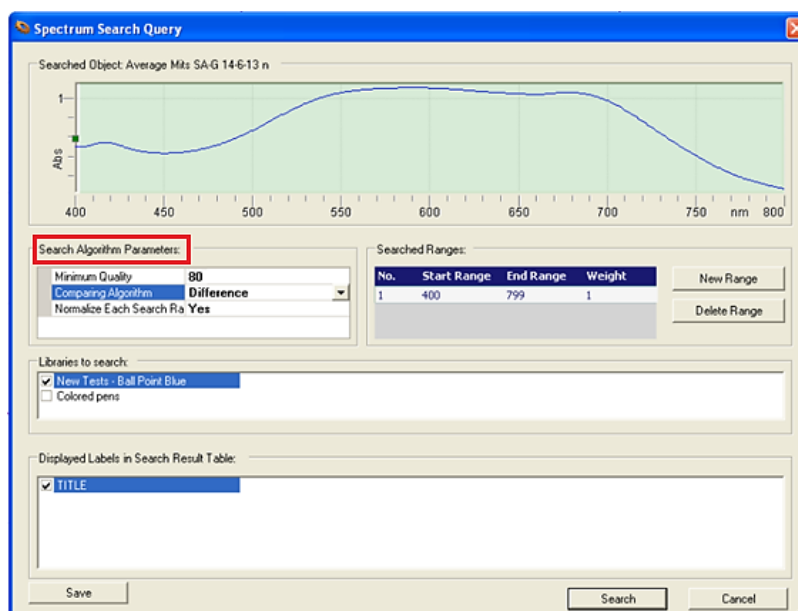


Figura C.1. Parâmetros que podem ser alterados (assinalado com o retângulo vermelho) permitindo assim a otimização do processo de correspondência de uma amostra desconhecida com as bibliotecas das bases de dados.

➤ **As várias possibilidades de combinação dos diferentes Parâmetros:**

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Diferença (*Difference*)
- ✓ Normalização de cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim (A) ou Não (B)

(A)



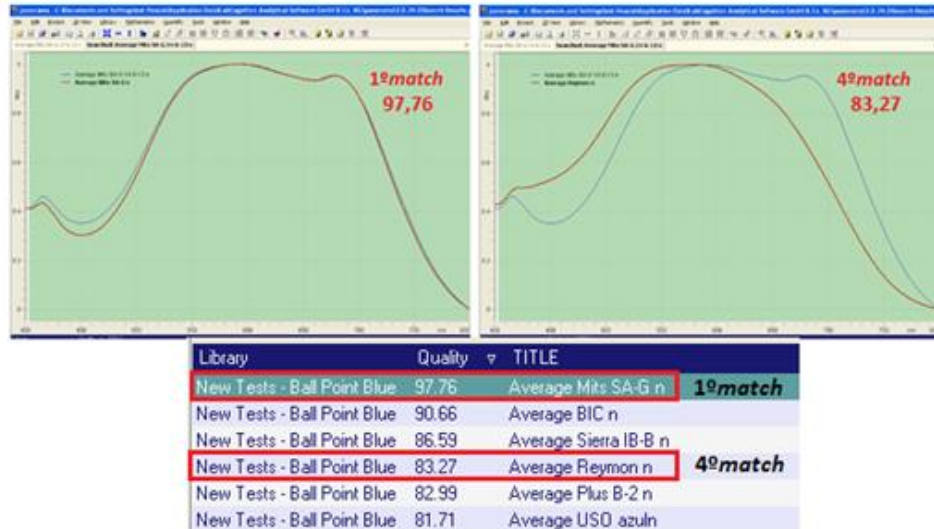
(B)



Figura C.2. De cima para baixo. Resultados obtidos quando o parâmetro escolhido é a Diferença com e sem normalização, A e B respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Diferença de quadrados (*Squared Difference*)
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim (C) ou Não (D).

(C)



(D)

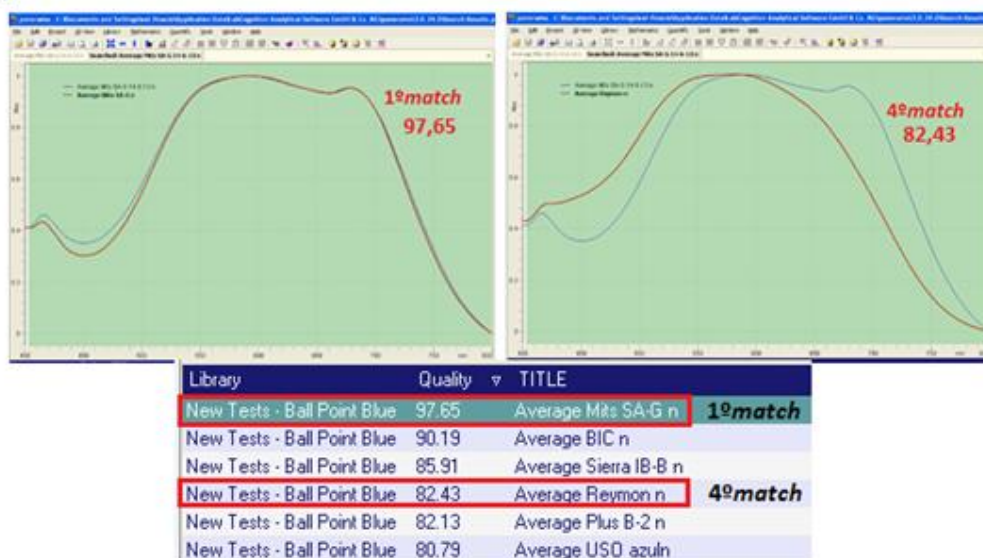


Figura C.3. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é a Diferença de quadrados com e sem normalização, C e D respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Derivada (*Derivate*)
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim (E) ou Não (F)

(E)



(F)

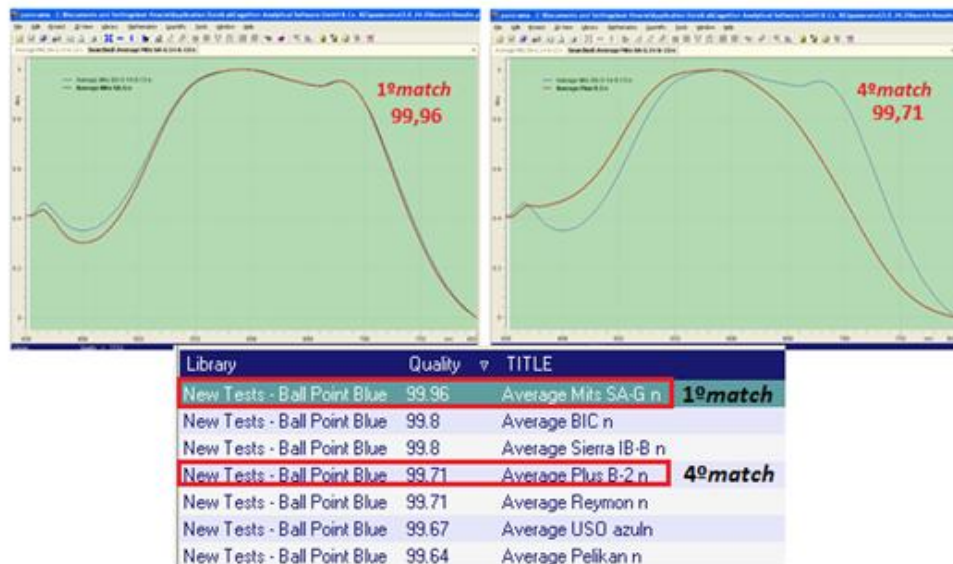
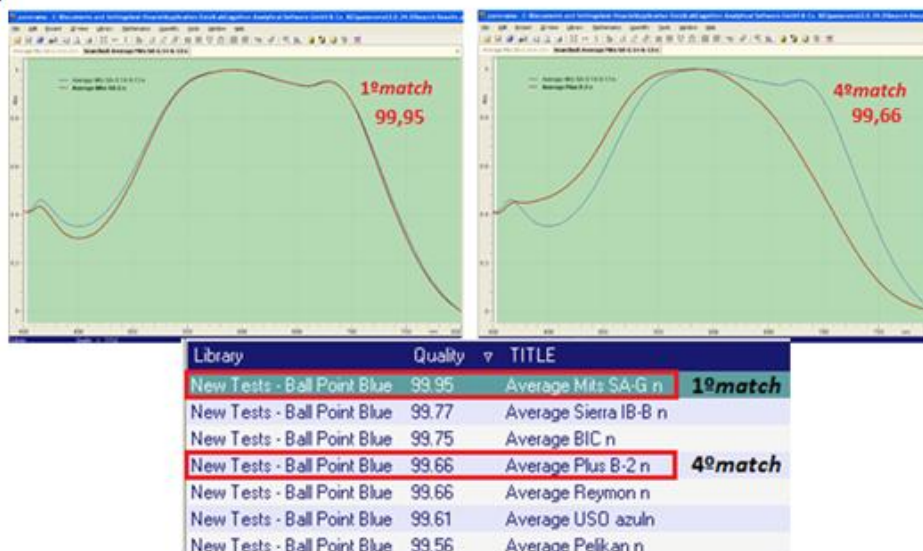


Figura C.4. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é a Derivada com normalização e sem normalização, E e F respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Derivada ao quadrado (*Squared Derivative*);
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim (G) ou Não (H)

(G)



(H)



Figura C.5. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é a Derivada ao quadrado com normalização e sem normalização, G e H respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Coeficiente de Correlação (*Correlation Coefficient*);
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim(I) ou Não (J)

(I)



(J)



Figura C.6. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é o Coeficiente de Correlação com e sem normalização, I e J respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Derivada do Coeficiente de Correlação (*Derivative Correlation Coefficient*)
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim(K) ou Não (L)

(K)



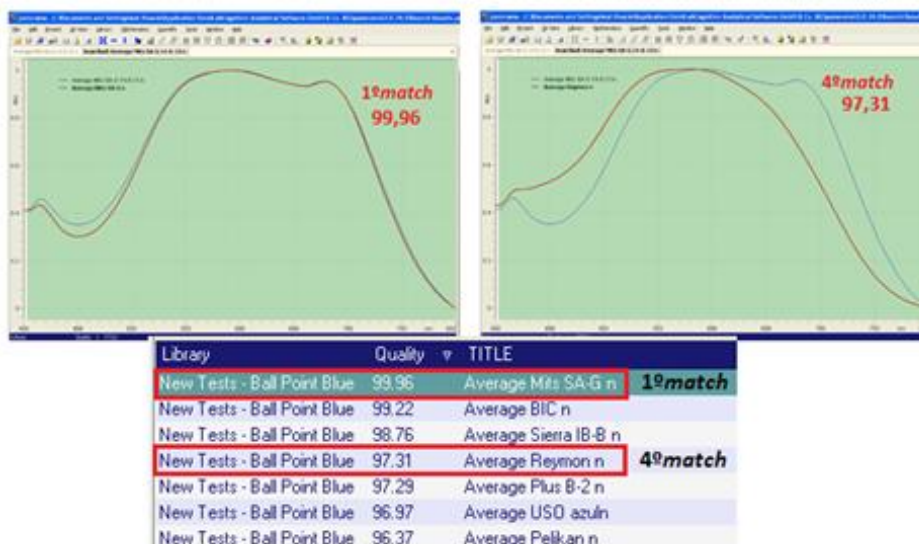
(L)



Figura C.7. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é a Derivada do Coeficiente de Correlação com e sem normalização, K e L respectivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

- ✓ Qualidade Mínima (*Minimum Quality*): 80
- ✓ Algoritmo de Comparação (*Comparing Algorithm*): Produto escalar (*Scalar Product*);
- ✓ Normalizar cada região de pesquisa (*Normalize Each Search Range*): Sim (M) ou Não (N)

(M)



(N)



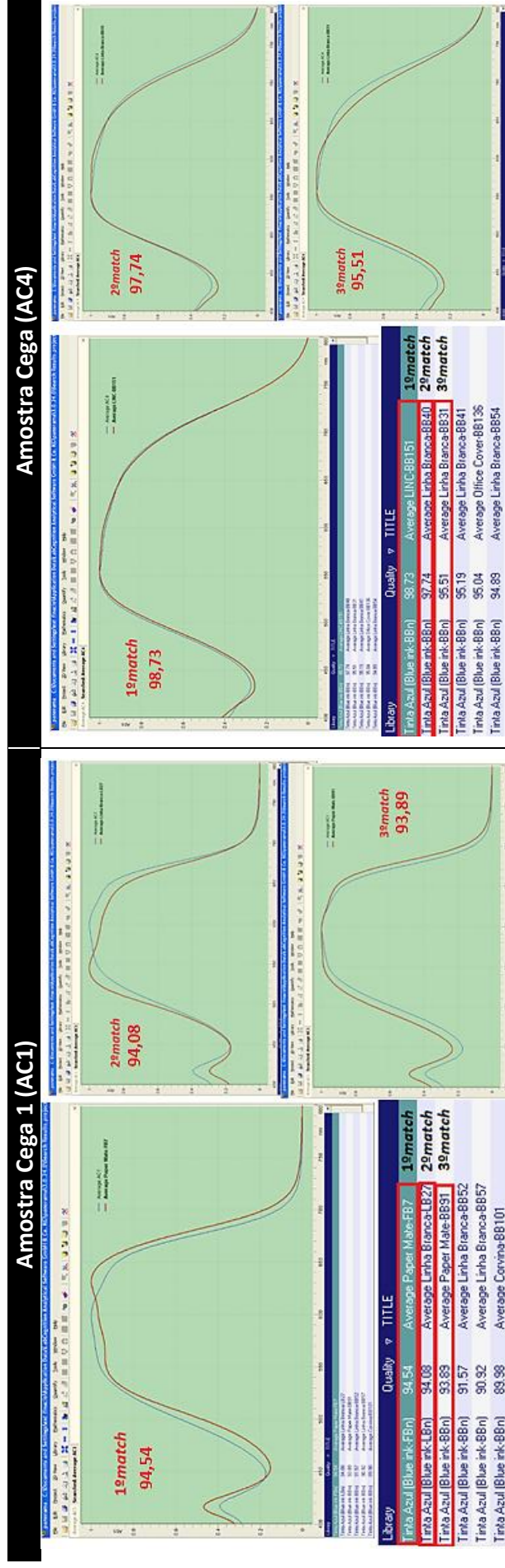
Figura C.8. De cima para baixo. Resultados obtidos quando parâmetro escolhido é o Produto escalar com e sem normalização, M e N respetivamente. O espectro a vermelho representa as amostras inseridas na biblioteca das bases de dados, enquanto o espectro a azul representa a amostra desconhecida.

Numa apreciação global, o que se observa através das Figuras C.2 a C.8 é que o valor do 4th match, na maioria dos casos é muito elevado (superior a 90) e o que acontece é que a sobreposição do espectros da amostra desconhecida com o existente na biblioteca da base de dados é quase inexistente. O algoritmo que apresenta um valor mais coerente, tendo em conta a sobreposição existente, é a Diferença ao Quadrado, daí ter-se escolhido este algoritmo como parâmetro.

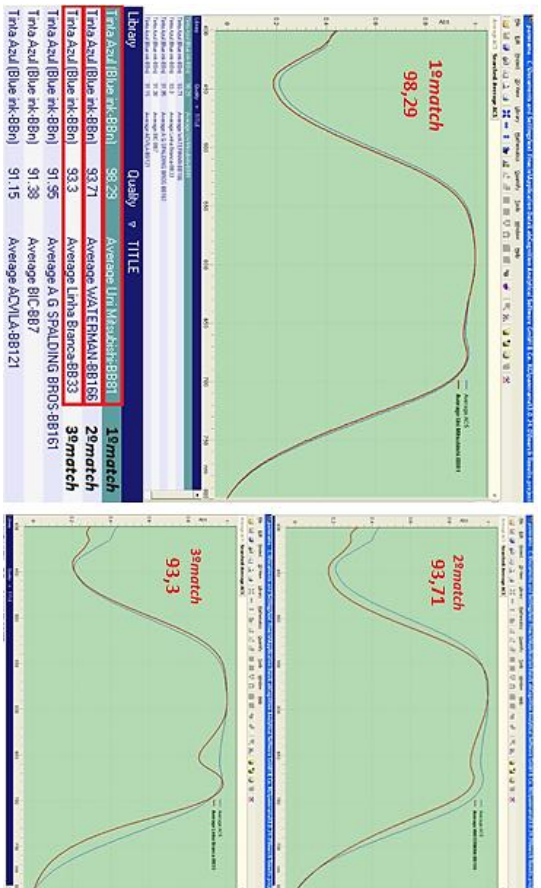
Anexo D. Resultados da correspondência (*match*) para as amostras cegas

Seguem-se os resultados obtidos, no processo de correspondência (*match*) do paronama 3, para as restantes amostras cegas. Destaca-se o 1º, 2º e 3º *match* para se poder observar as diferenças espectrais entre os diferentes *match*. O espectro a vermelho representa os dados que estão inseridos na biblioteca enquanto que o espectro a azul representa a amostra em análise.

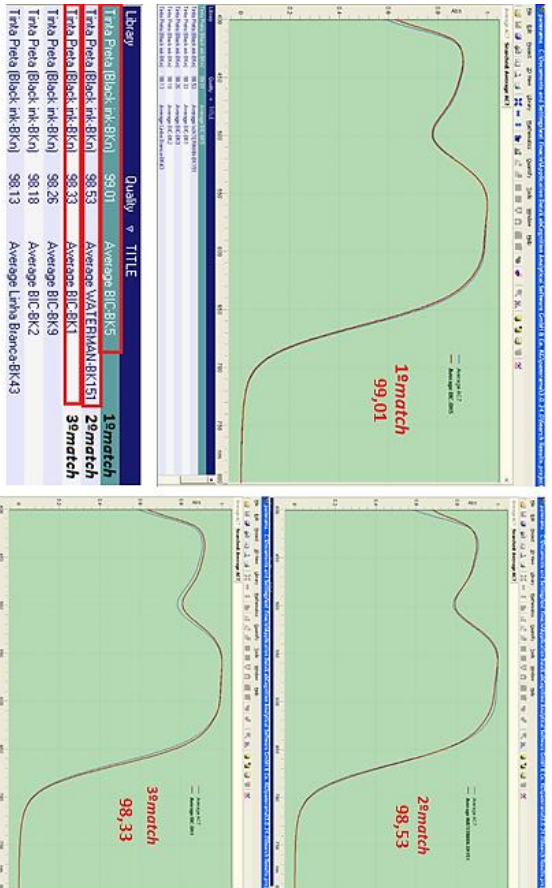
Tabela D.1. Resultados obtidos para a correspondência (*match*) das restantes amostras cegas (AC) com os dados inseridos na biblioteca. Destaca-se o 1º, 2º e 3º *match* para se poder observar as diferenças espectrais entre os diferentes *match*. O espectro a vermelho representa os dados que estão inseridos na biblioteca enquanto que o espectro a azul representa a amostra em análise.



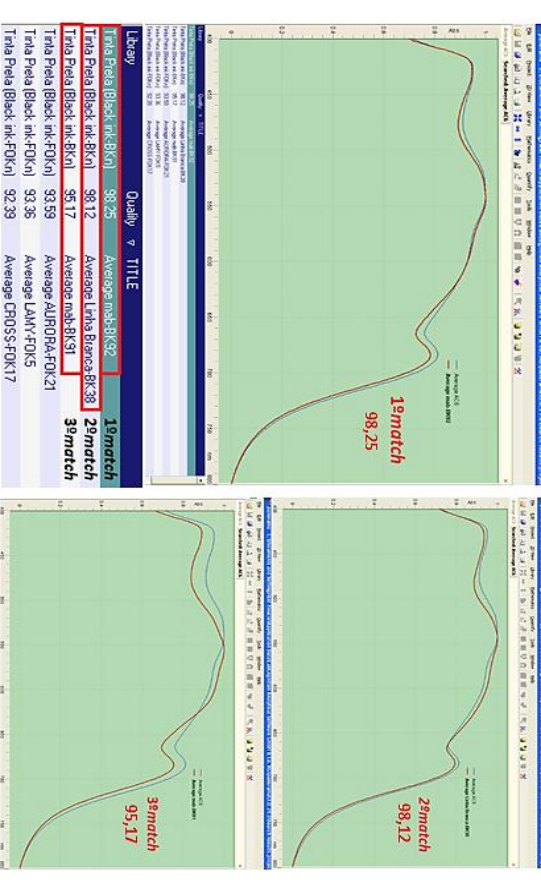
Amostra Cega 5 (AC5)



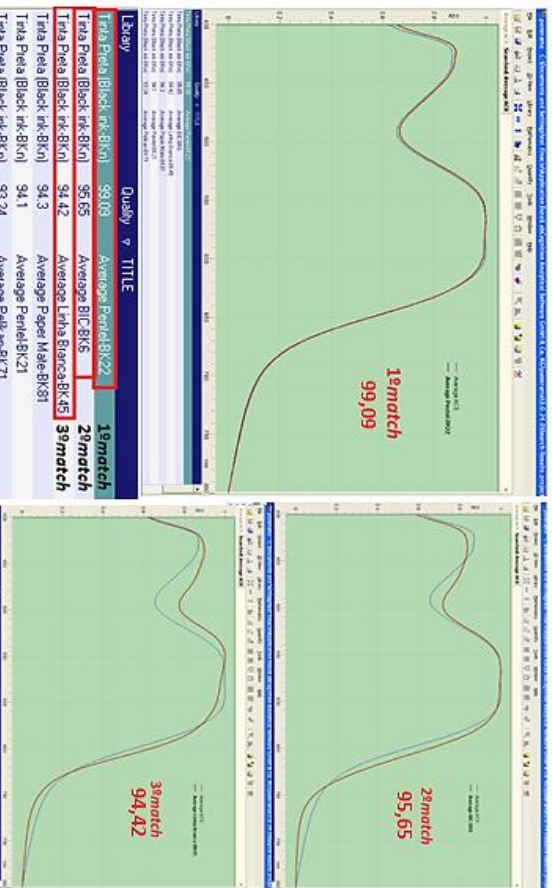
Amostra Cega (AC7)



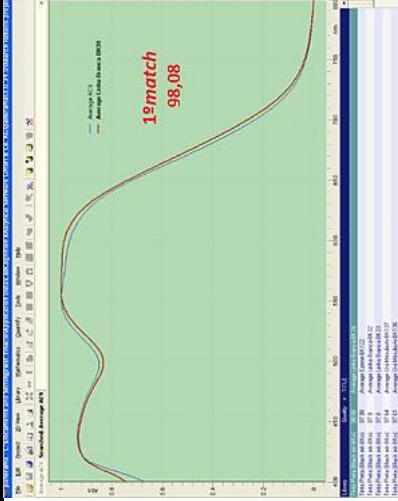
Amostra Cega 6 (AC6)



Amostra Cega (AC8)

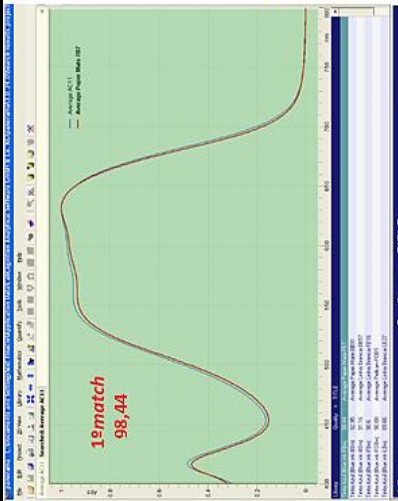


Amostra Cega (AC9)



Library	Quality	TITLE
Tinta Preta (Black ink-BKc)	98,08	Average Linha Branca-BK33
Tinta Preta (Black ink-BKc)	97,98	Average Ecosse-BK122
Tinta Preta (Black ink-BKc)	97,9	Average Linha Branca-BK32
Tinta Preta (Black ink-BKc)	97,8	Average Linha Branca-BK33
Tinta Preta (Black ink-BKc)	97,64	Average Uni Mtsubishi-BK137
Tinta Preta (Black ink-BKc)	97,61	Average Uni Mtsubishi-BK136

Amostra Cega (AC11)



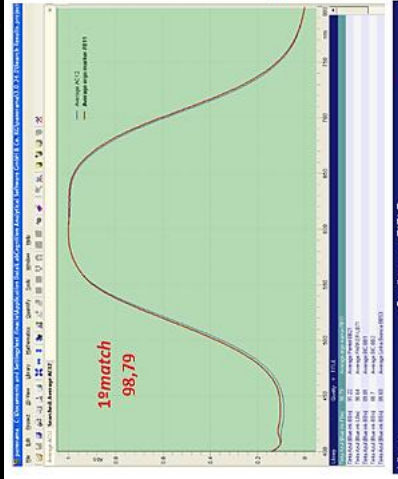
Library	Quality	TITLE
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	98,44	Average Paper Mate-FB7
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	92,95	Average Paper Mate-BB91
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	91,16	Average Linha Branca-BB57
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	90,6	Average Linha Branca-FB16
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	90,09	Average Pelikan-FD85
Tinta Azul (Blue ink-LBn)	89,66	Average Linha Branca-LB27

Amostra Cega (AC10)



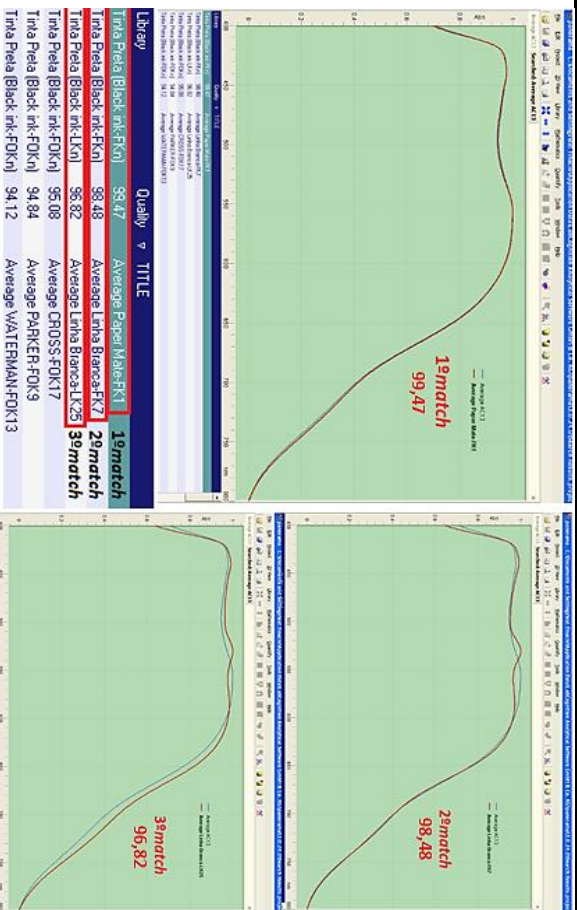
Library	Quality	TITLE
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	99,16	Average Office Cover-BB186
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	98,65	Average Linha Branca-BB54
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	97,31	Average ACVILA-BB121
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	96,68	Average Linha Branca-BB47
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	96,47	Average Linha Branca-BB41
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	94,21	Average UNC-BB151

Amostra Cega (AC12)

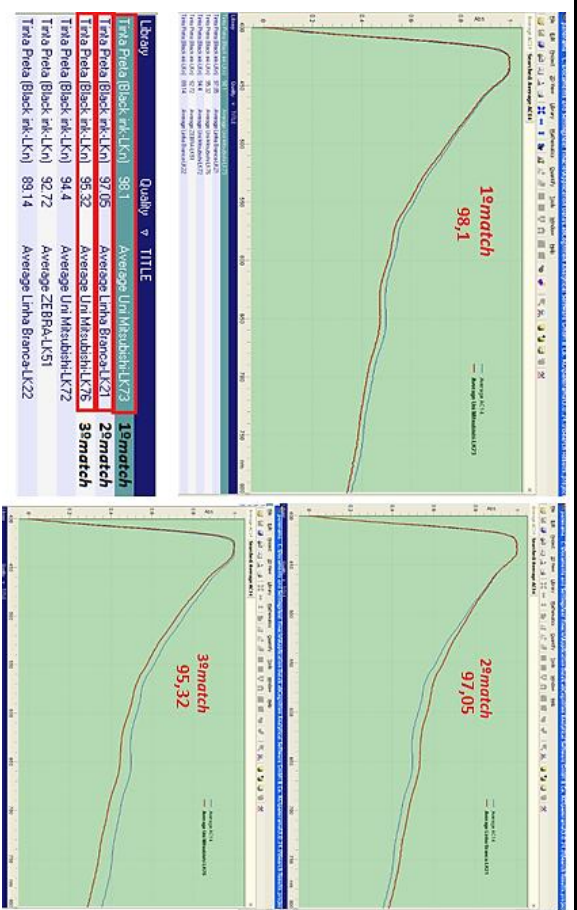


Library	Quality	TITLE
Tinta Azul (Blue ink-FBn)	98,79	Average expo marker-FB11
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	91,22	Average Pentel-BB21
Tinta Azul (Blue ink-LBn)	90,64	Average PARKER-LB71
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	89,01	Average BIC-BB1
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	88,7	Average BIC-BB2
Tinta Azul (Blue ink-8Bn)	88,69	Average Linha Branca-BB63

Amostra Cega 13 (AC13)



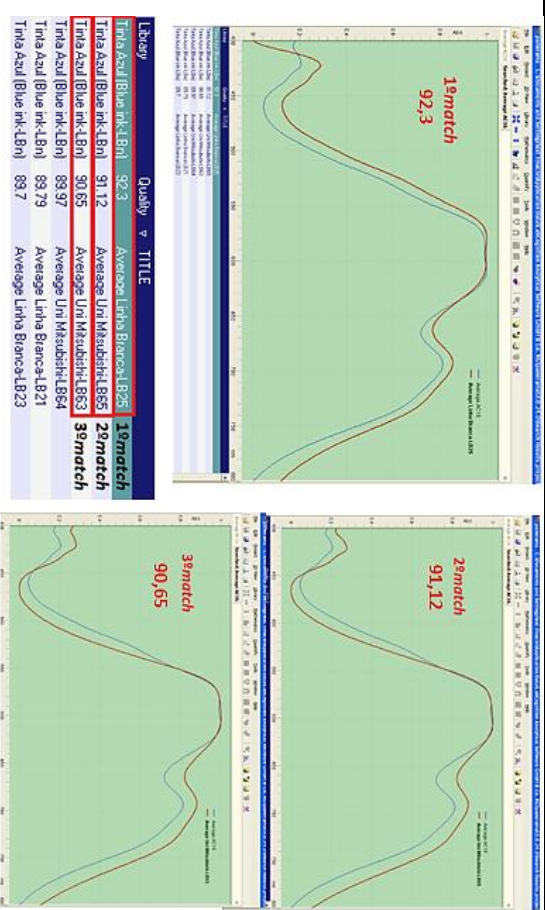
Amostra Cega 14 (AC14)



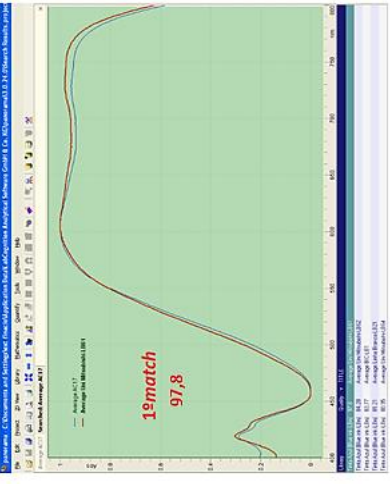
Amostra Cega 15 (AC15)



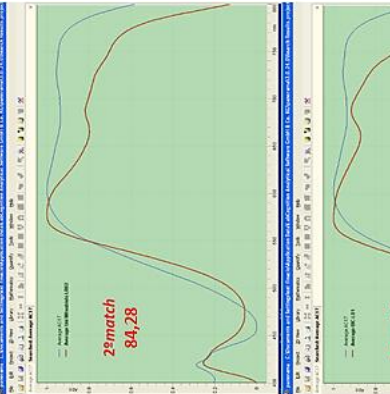
Amostra Cega 16 (AC16)



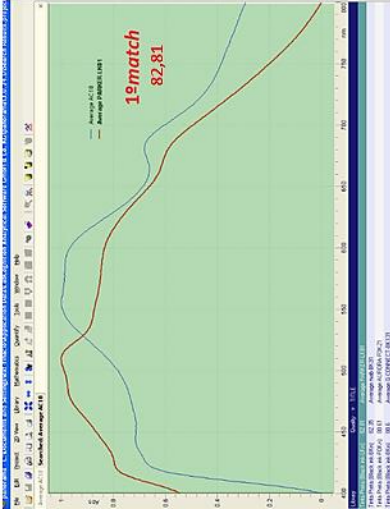
Amostra Cega 17 (AC17)



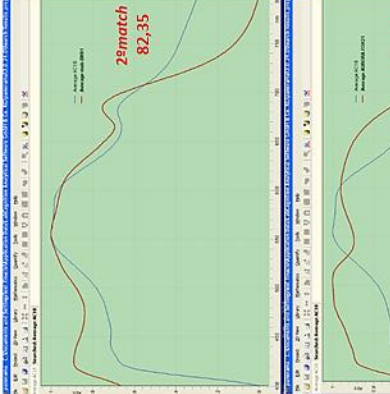
Library	Quality	TITLE
Tinta Azul (Blue ink-Lb)	97,8	Average Uni Mitsubishi-LB61
Tinta Azul (Blue ink-Lb)	84,28	Average Uni Mitsubishi-LB62
Tinta Azul (Blue ink-Lb)	83,77	Average BiCLB1
Tinta Azul (Blue ink-Lb)	81,21	Average Linha Branca-LB21
Tinta Azul (Blue ink-Lb)	80,95	Average Uni Mitsubishi-LB64



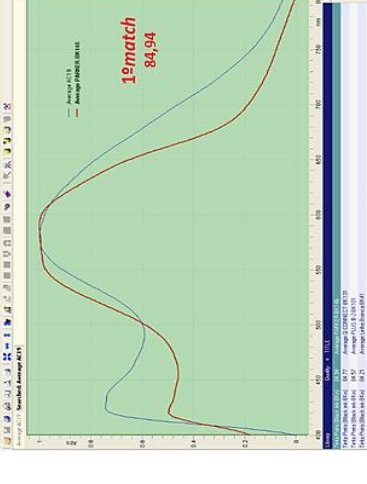
Amostra Cega 18 (AC18)



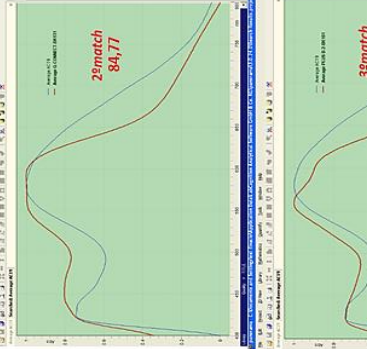
Library	Quality	TITLE
Tinta Preta (Black ink-Lk)	82,81	Average PARKERLK81
Tinta Preta (Black ink-Lk)	82,35	Average mab-BK31
Tinta Preta (Black ink-FOk)	80,61	Average AUORRA-FOK21
Tinta Preta (Black ink-BKn)	80,6	Average O-CONNECT-BK131
Tinta Preta (Black ink-BKn)	80,55	Average mab-BK32
Tinta Preta (Black ink-BKn)	80,44	Average Linha Branca-BK38



Amostra Cega 19 (AC19)



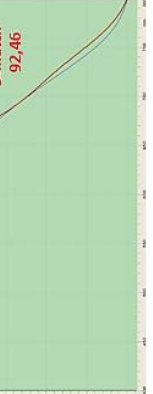
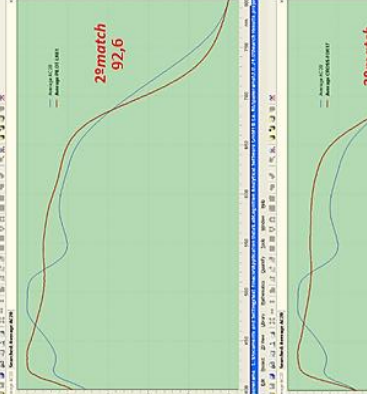
Library	Quality	TITLE
Tinta Preta (Black ink-BKn)	84,94	Average PARKERBK146
Tinta Preta (Black ink-BKn)	84,77	Average O-CONNECT-BK131
Tinta Preta (Black ink-BKn)	84,57	Average PLUS B-2-BK101
Tinta Preta (Black ink-BKn)	84,21	Average Linha Branca-BK41
Tinta Preta (Black ink-BKn)	83,47	Average Linha Branca-BK37
Tinta Preta (Black ink-BKn)	83,31	Average Pelikan-BK72



Amostra Cega 20 (AC20)



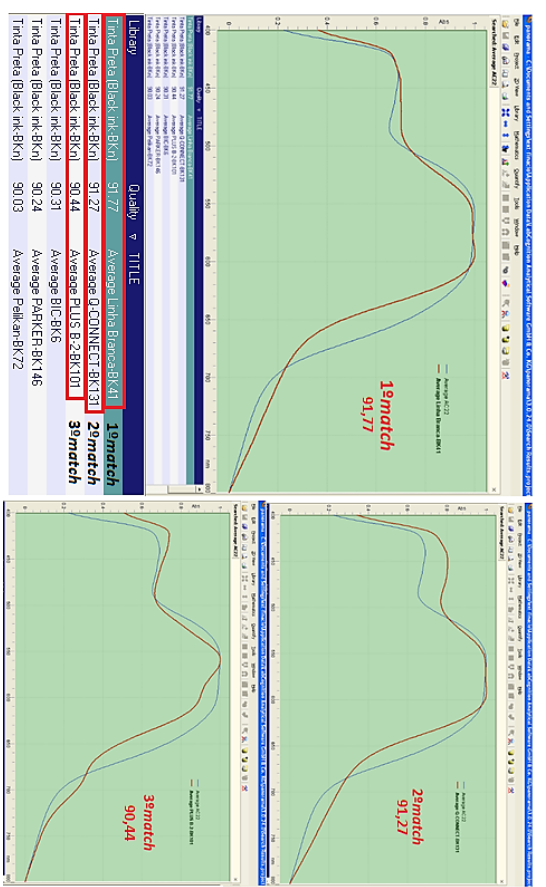
Library	Quality	TITLE
Tinta Preta (Black ink-Lk)	95,01	Average PARKERLK81
Tinta Preta (Black ink-Lk)	92,6	Average PILOT-LK65
Tinta Preta (Black ink-FOk)	92,46	Average CROSS-FOK17
Tinta Preta (Black ink-FOk)	91,99	Average AUORRA-FOK21
Tinta Preta (Black ink-FKn)	91,16	Average Linha Branca-FK7
Tinta Preta (Black ink-FKn)	90,95	Average Paper Mate-FK1



Amostra Cega 21 (AC21)



Amostra Cega 22 (AC22)

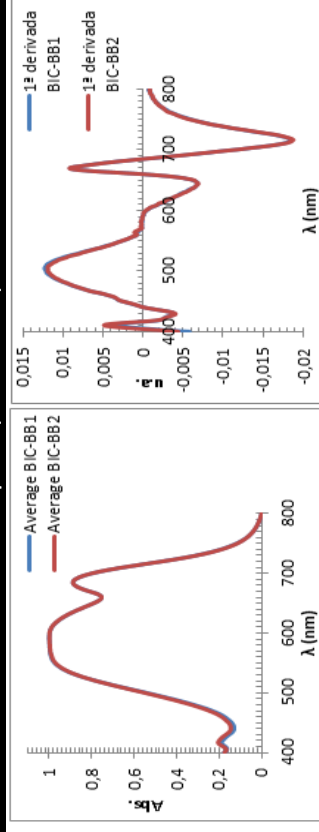


Anexo E. Grupos formados a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada (Espectros e Tabelas)

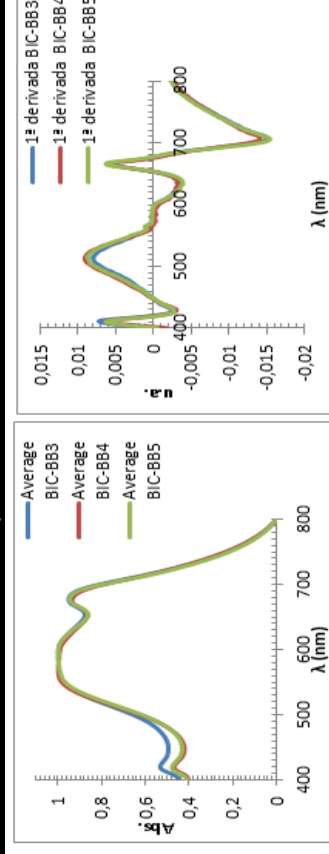
Tabela E.1. Formação dos restantes grupos para as esferográficas de cor azul (BBn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Da esquerda para a direita. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Esfográficas de cor azul (BBn)

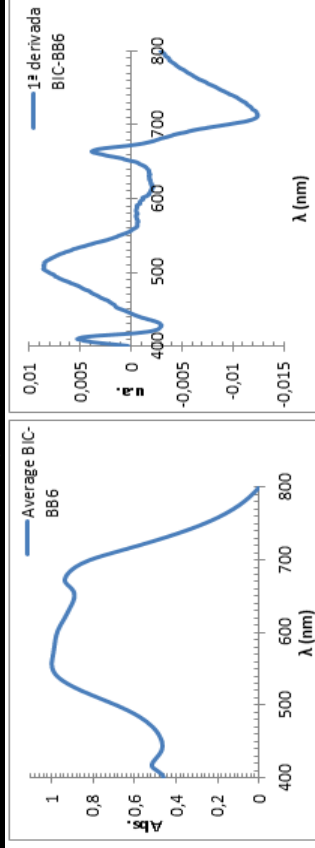
Grupo 1 (BB1 e BB2)



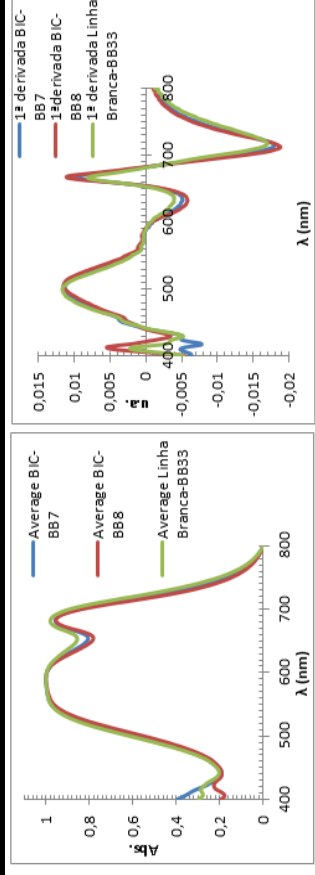
Grupo 2 (BB3, BB4 e BB5)



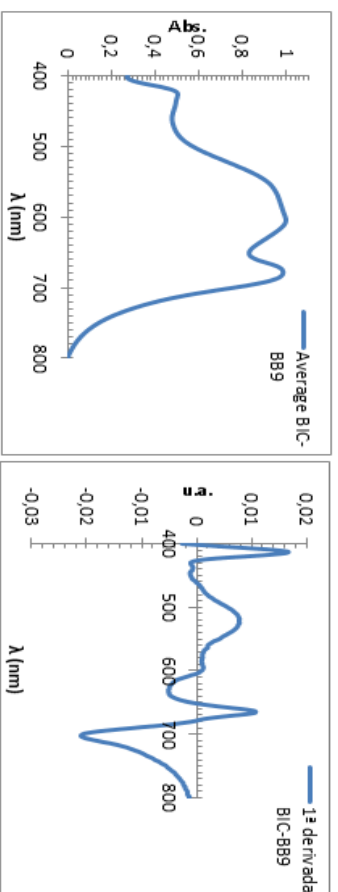
Grupo 3 (BB6)



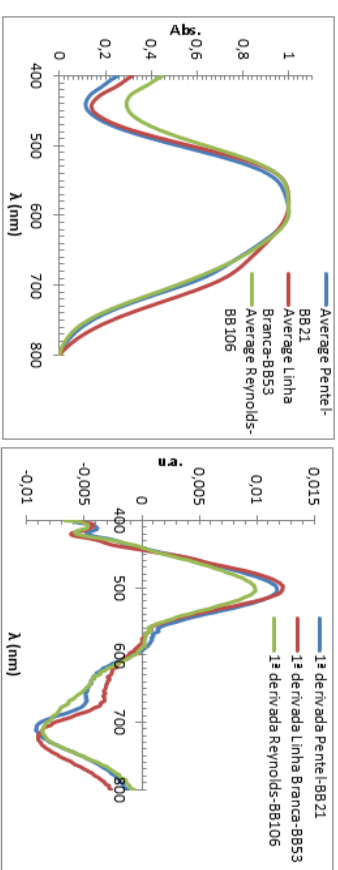
Grupo 4 (BB7, BB8 e BB33)



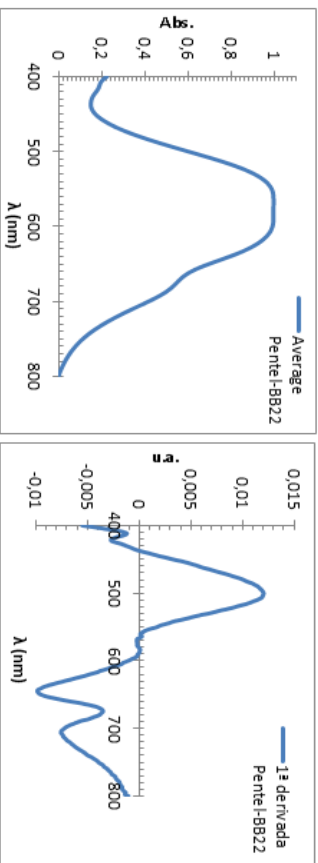
Grupo 5 (BB9)



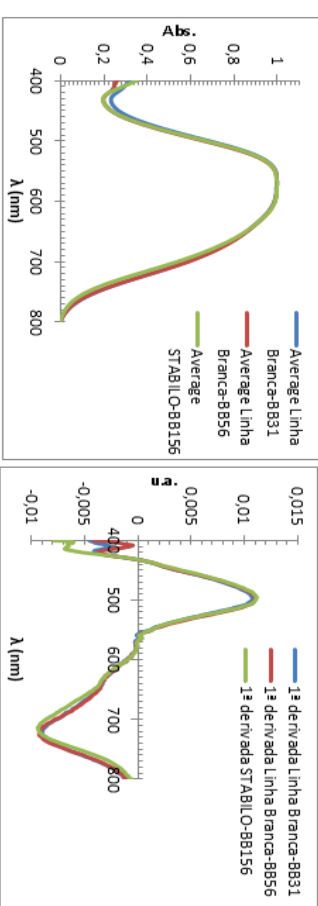
Grupo 6 (BB21, BB53 e BB106)



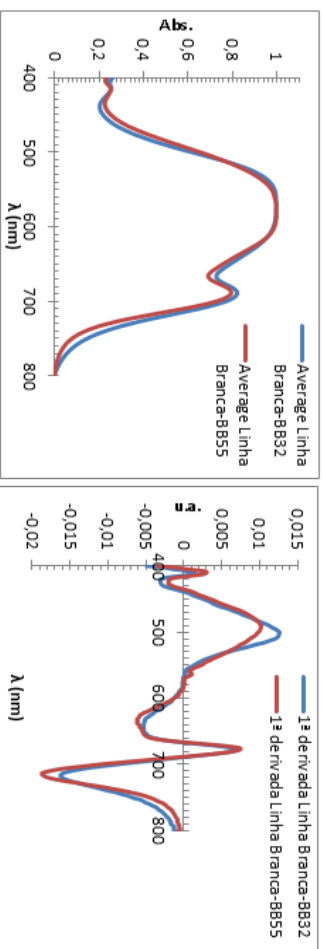
Grupo 7 (BB22)



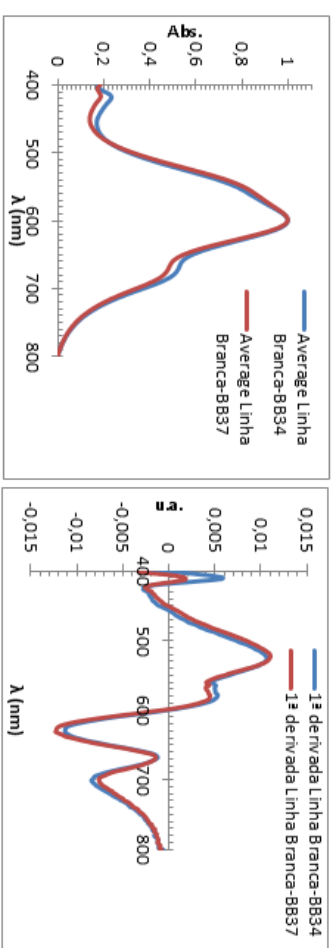
Grupo 8 (BB31, BB56 e BB156)



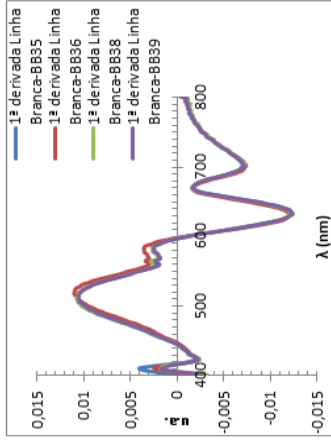
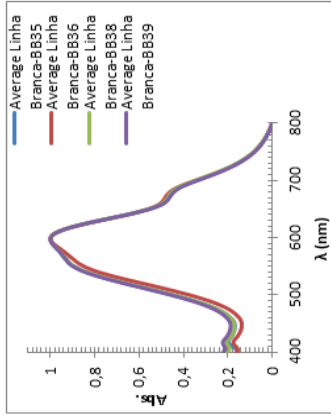
Grupo 9 (BB32 e BB55)



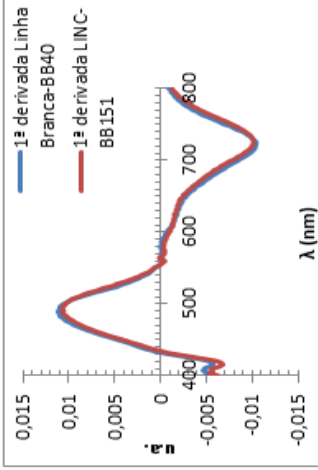
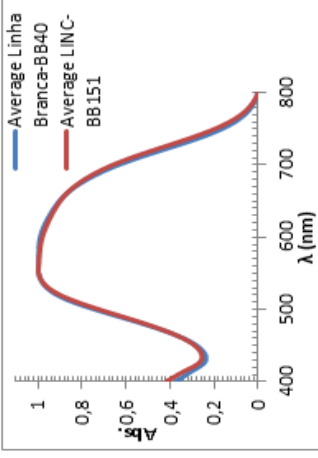
Grupo 10 (BB34 e BB37)



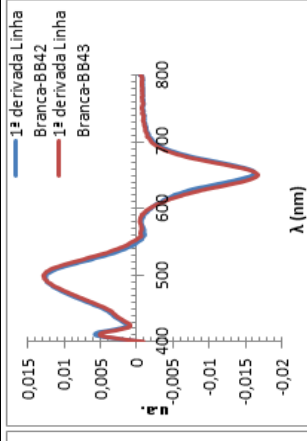
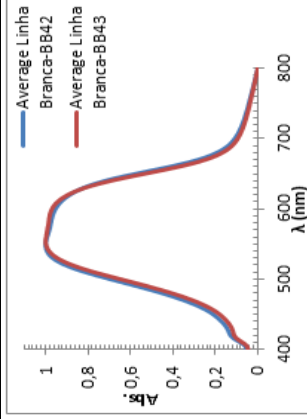
Grupo 11 (BB35, BB36, BB38 e BB39)



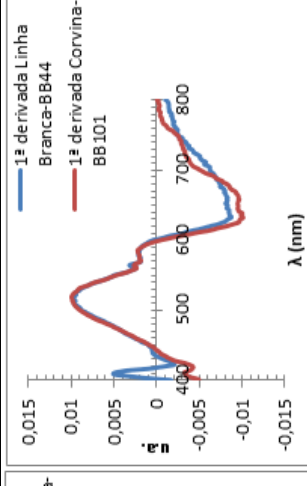
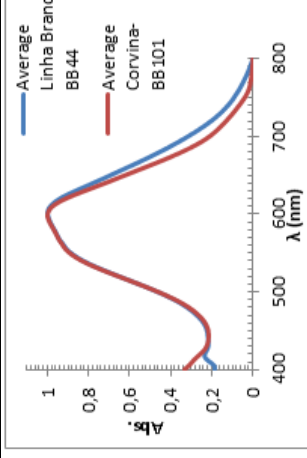
Grupo 12 (BB40 e BB151)



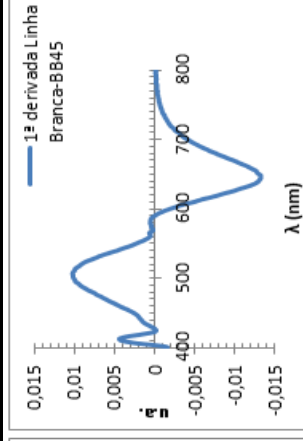
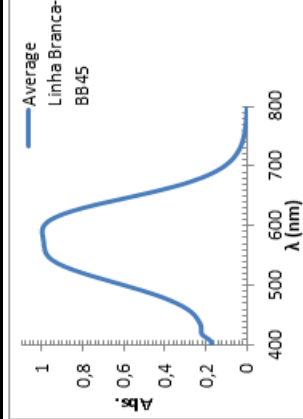
Grupo 14 (BB42 e BB43)



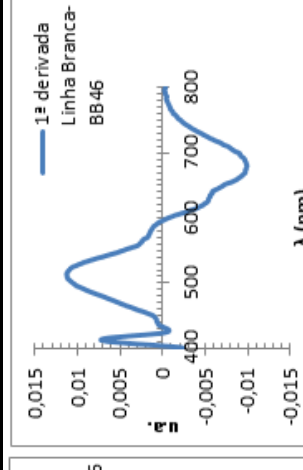
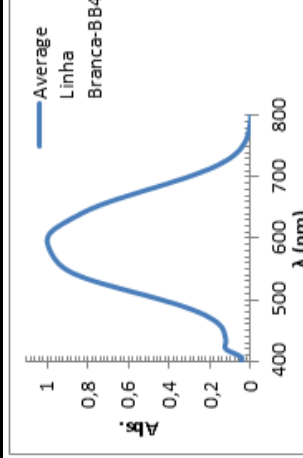
Grupo 15 (BB44 e BB101)



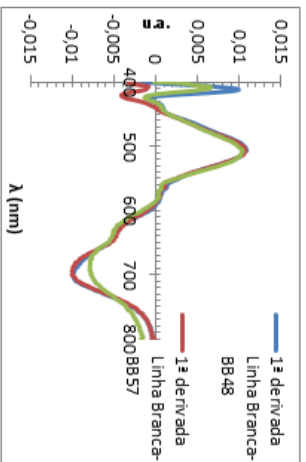
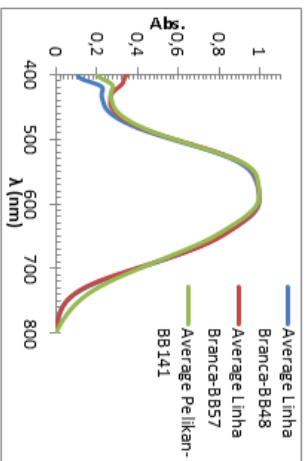
Grupo 16 (BB45)



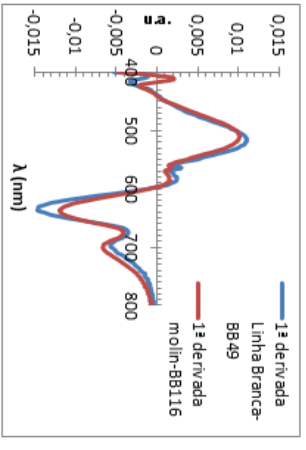
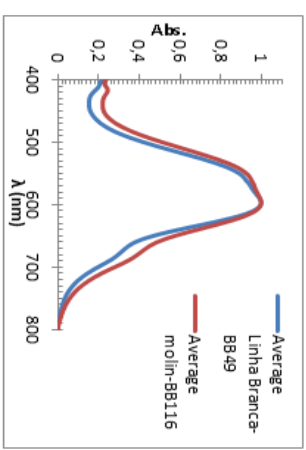
Grupo 17 (BB46)



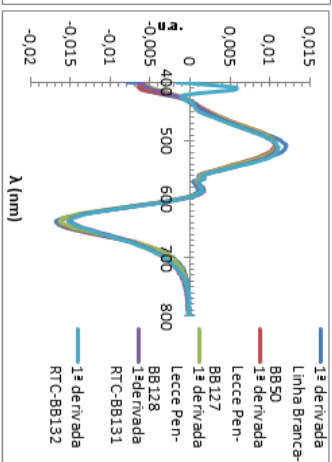
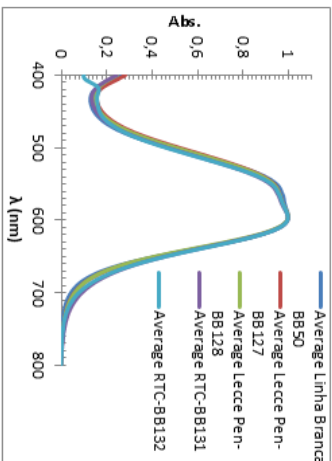
Grupo 18 (BB48, BB57 e BB141)



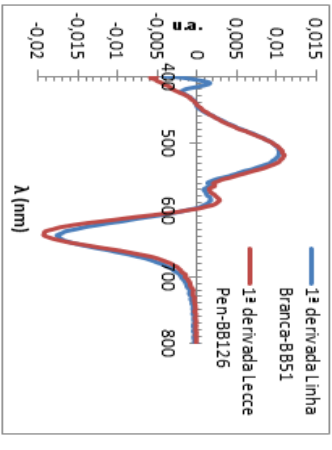
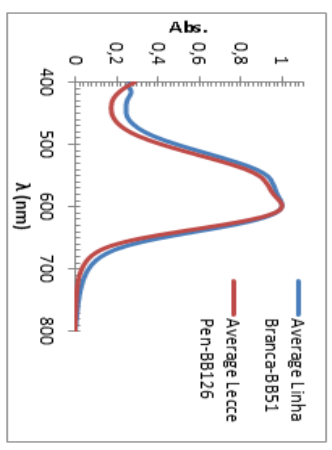
Grupo 19 (BB49 e BB116)



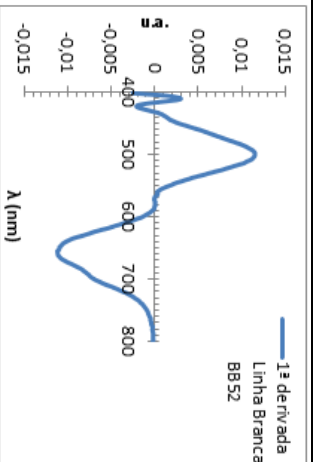
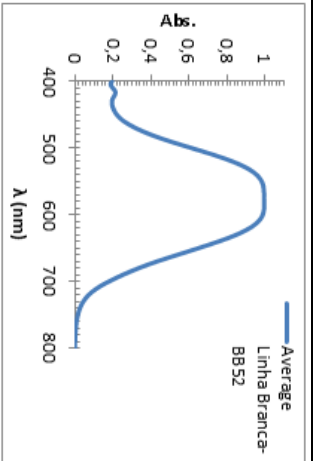
Grupo 20 (BB50, BB127, BB128, BB131 e BB132)



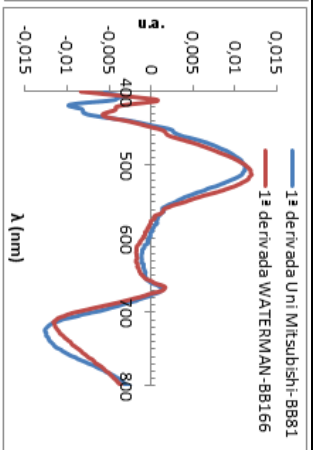
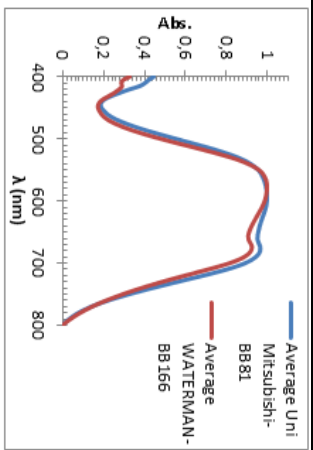
Grupo 21 (BB51 e BB126)



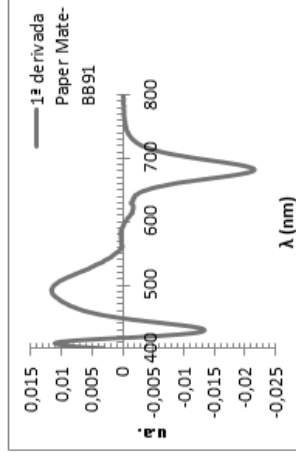
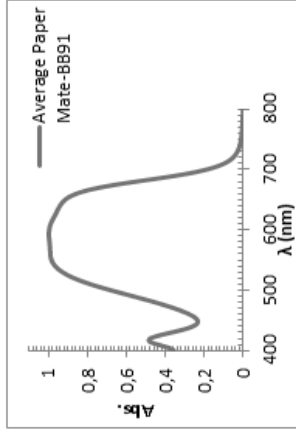
Grupo 22 (BB52)



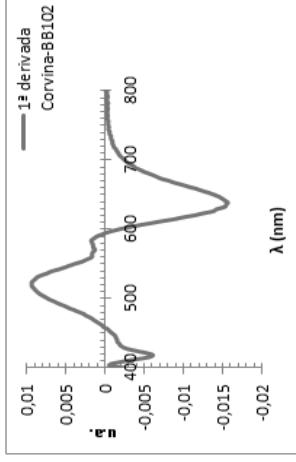
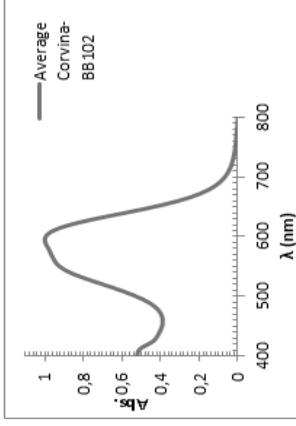
Grupo 23 (BB81 e BB166)



Grupo 24 (BB91)



Grupo 25 (BB102)



Grupo 26 (BB161)

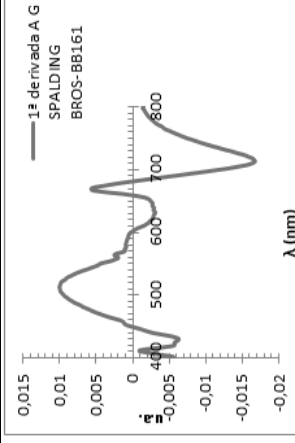
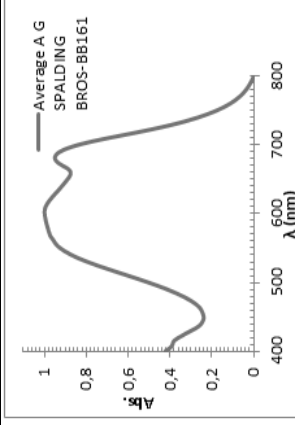
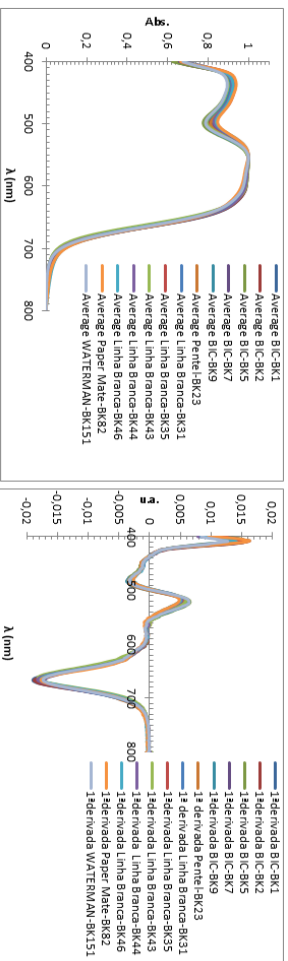


Tabela E.2. Formação dos restantes grupos para as esferográficas de cor preta (BK_n) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

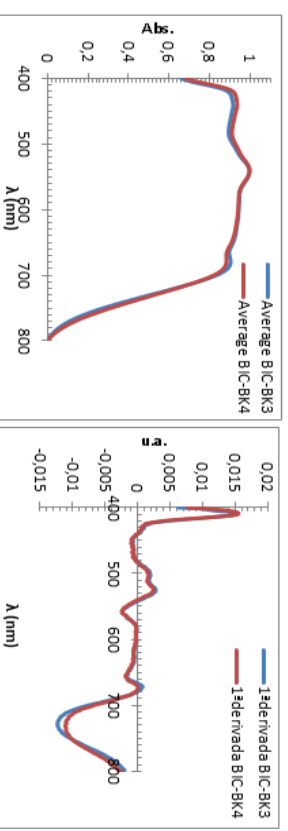
Esferográficas de cor Preta (BK_n)

Grupo 1

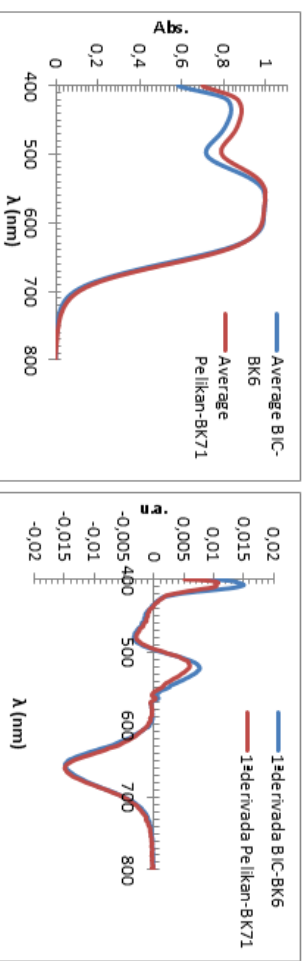
(BK1, BK2, BK5, BK7, BK9, BK23, BK31, BK35, BK43, BK44, BK46, BK82 e BK151)



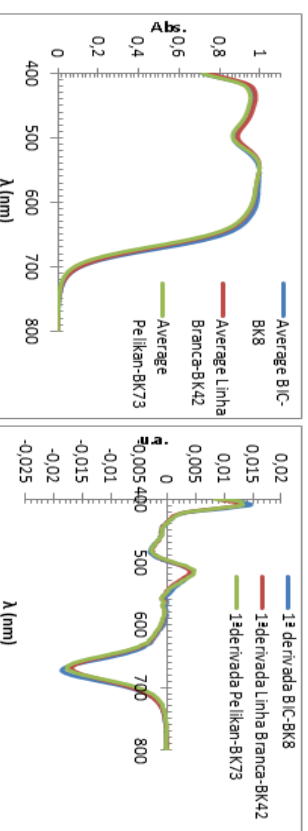
Grupo 2 (BK3 e BK4)



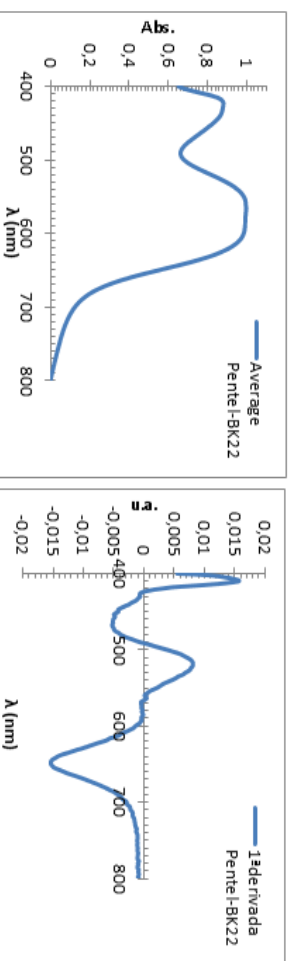
Grupo 3 (BK6 e BK71)



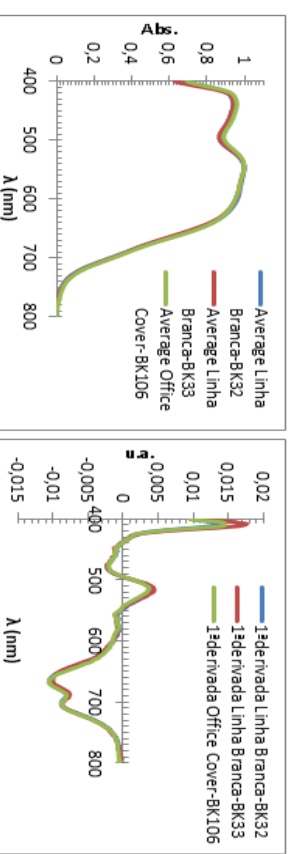
Grupo 4 (BK8, BK42 e BK73)



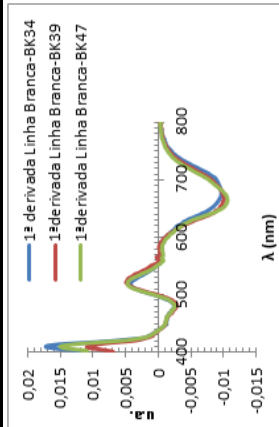
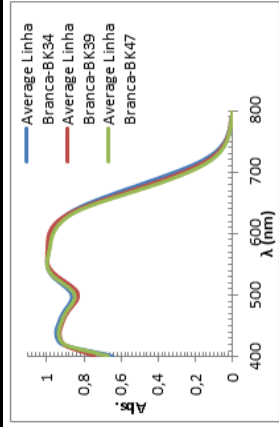
Grupo 6 (BK22)



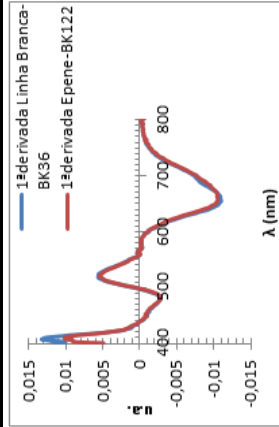
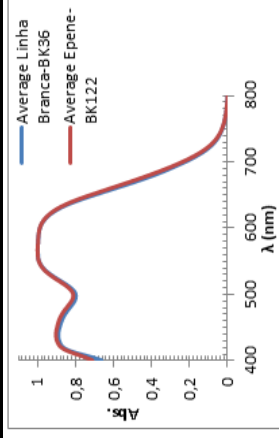
Grupo 7 (BK32, BK33, e BK106)



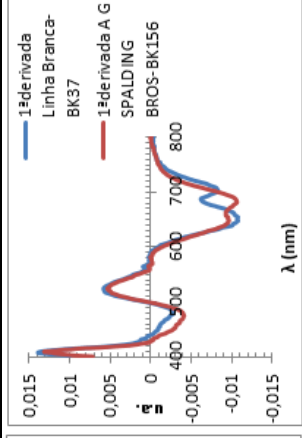
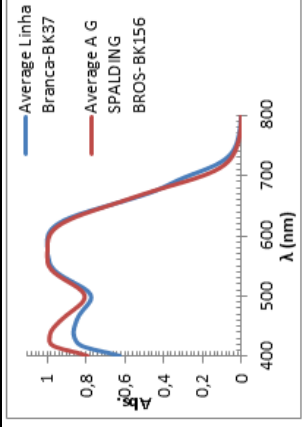
Grupo 8 (BK34, BK39 e BK47)



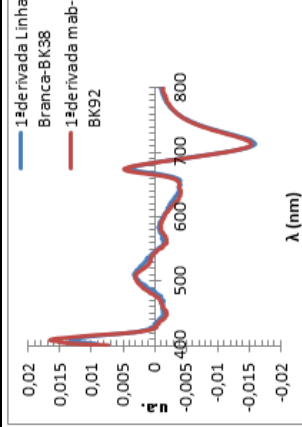
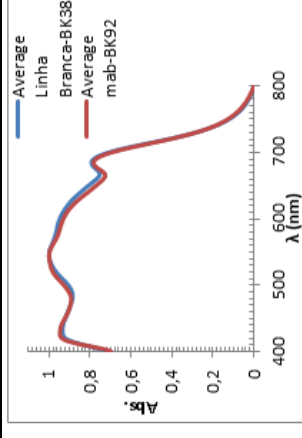
Grupo 9 (BK36 e BK122)



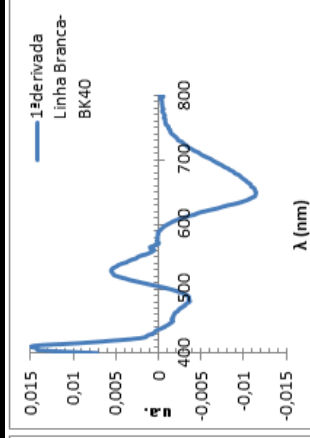
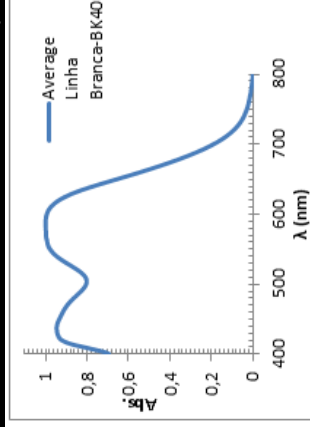
Grupo 10 (BK37 e BK156)



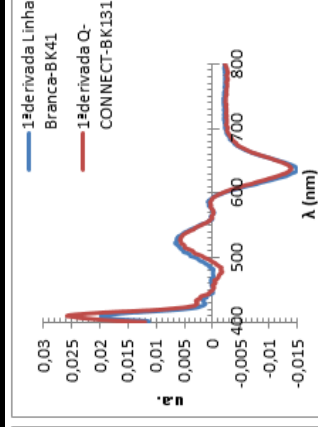
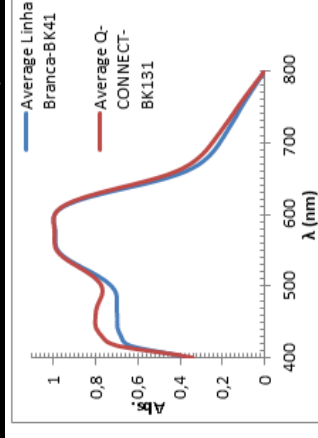
Grupo 11 (BK38 e BK92)



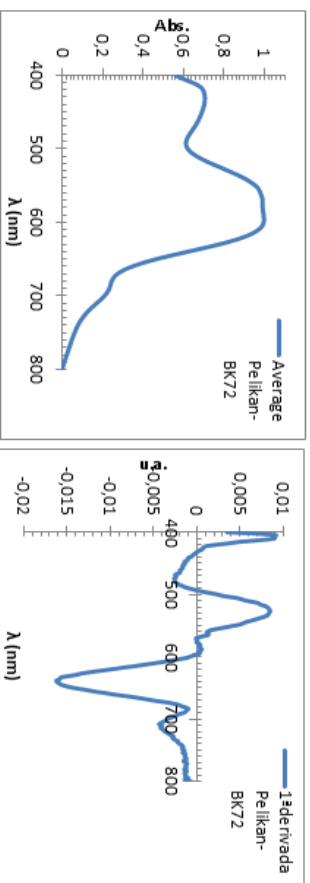
Grupo 12 (BK40)



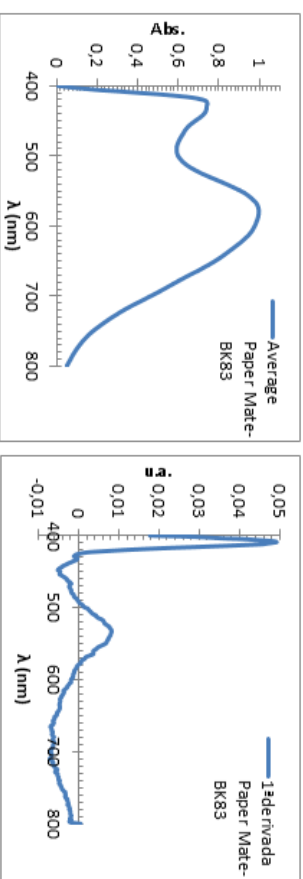
Grupo 13 (BK41 e BK131)



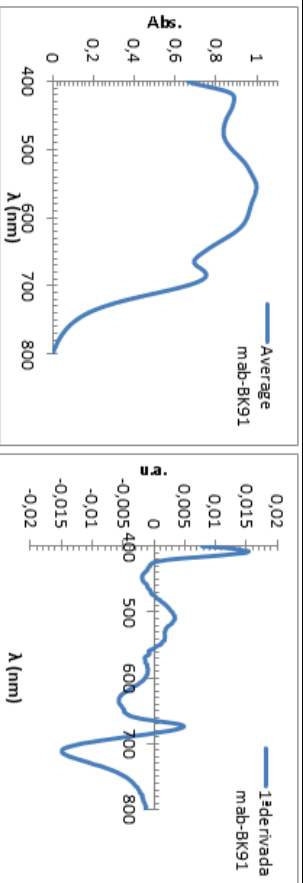
Grupo 14 (BK72)



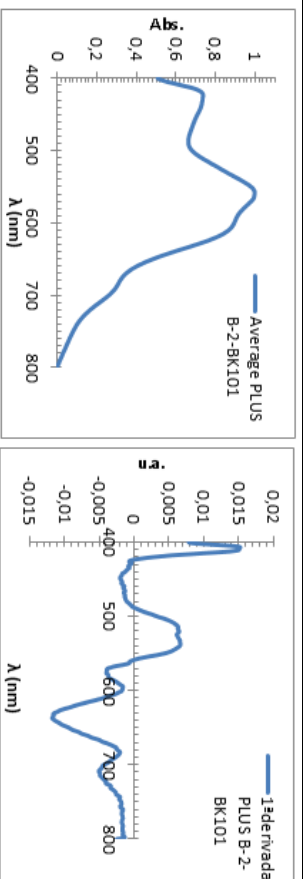
Grupo 15 (BK83)



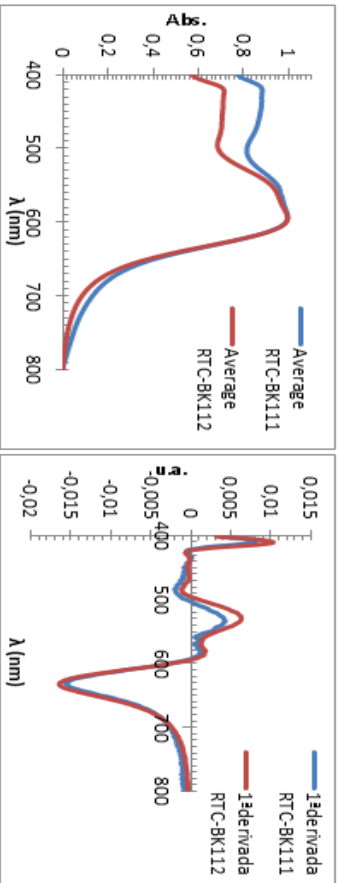
Grupo 16 (BK91)



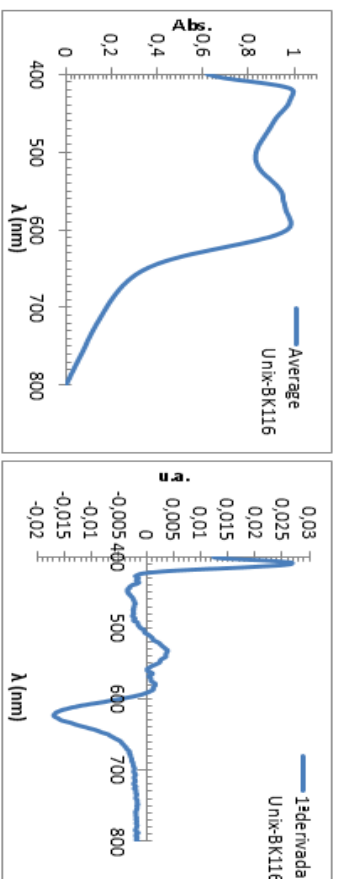
Grupo 17 (BK101)



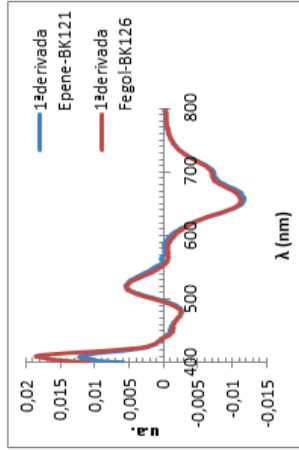
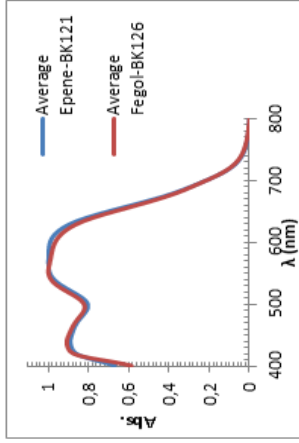
Grupo 18 (BK111 e BK112)



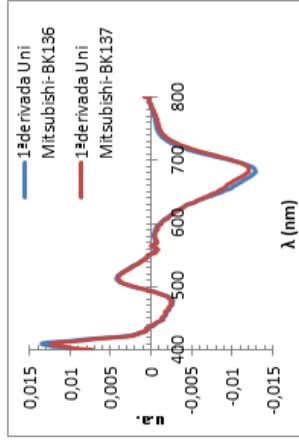
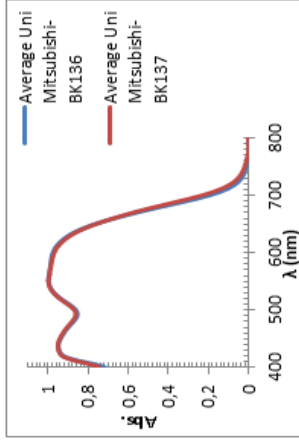
Grupo 19 (BK116)



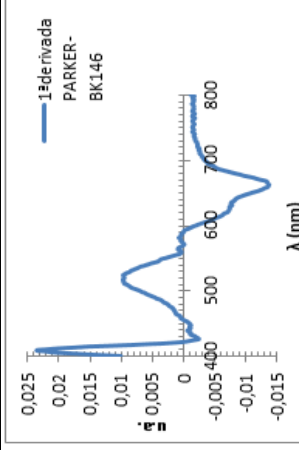
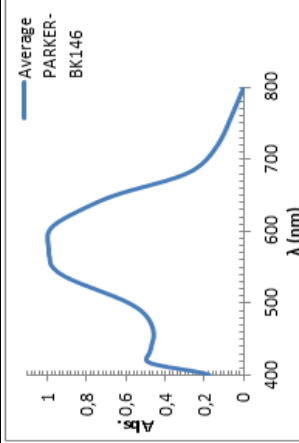
Grupo 20 (BK121 e BK126)



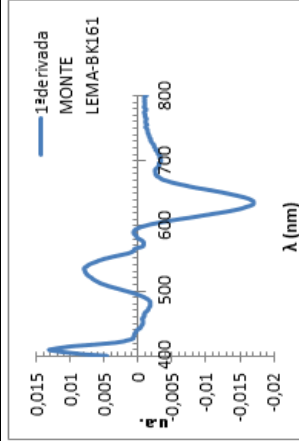
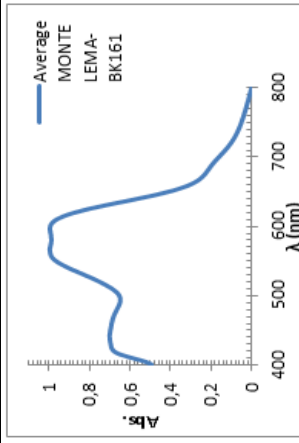
Grupo 21 (BK136 e BK137)



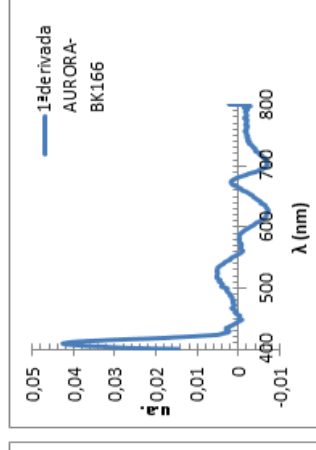
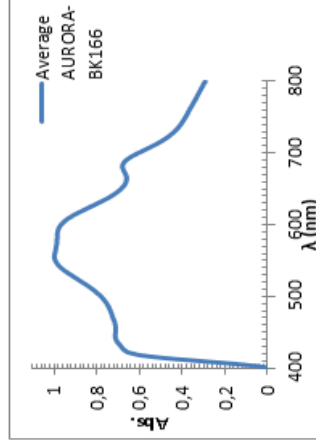
Grupo 22 (BK146)



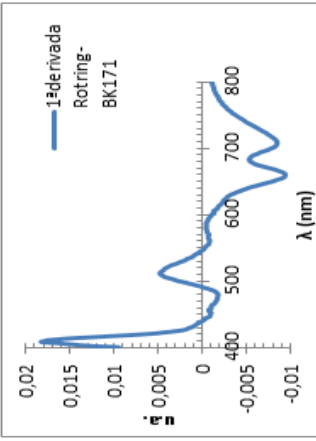
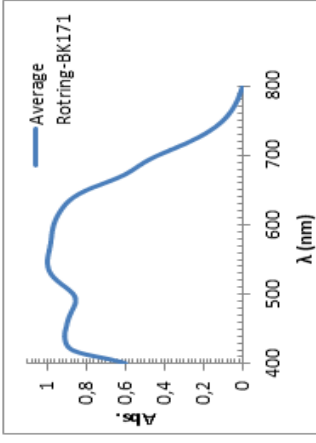
Grupo 23 (BK161)



Grupo 24 (BK166)



Grupo 25 (BK171)



Grupo 26 (BK176)

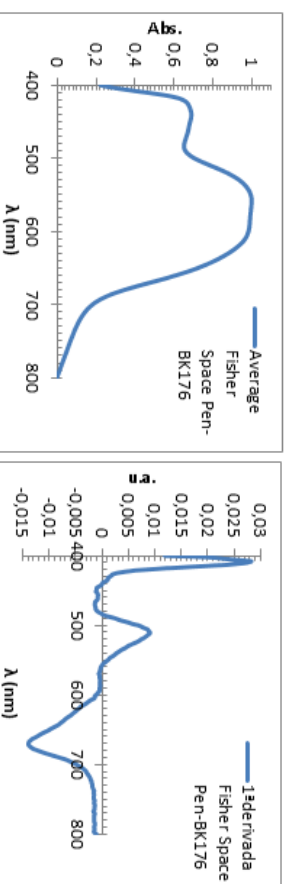
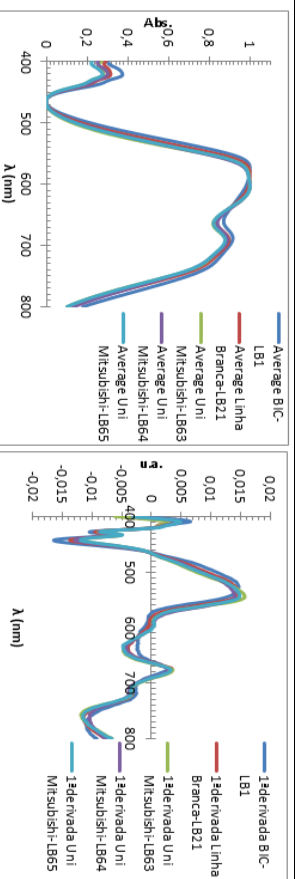


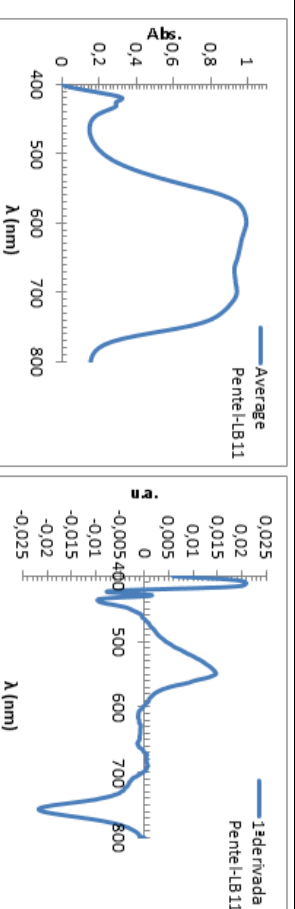
Tabela E.3 Formação dos restantes grupos para as Canetas de tinta líquida (*rollerball*) e canetas de gel) de cor azul (Lbn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Da esquerda para a direita. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Canetas de tinta líquida (*rollerball*) e canetas de gel) de cor azul (Lbn)

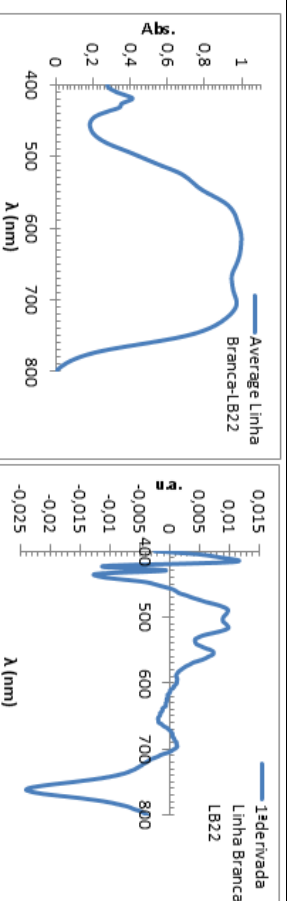
Grupo 1 (LB1, LB21, LB63, LB64 e LB65)



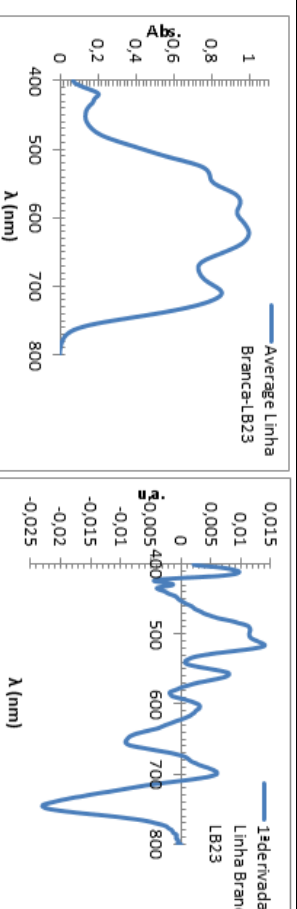
Grupo 2 (LB11)



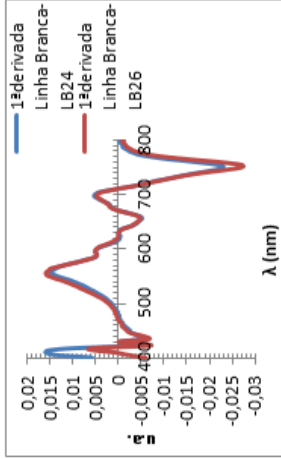
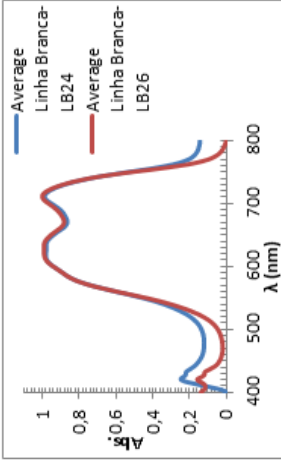
Grupo 3 (LB22)



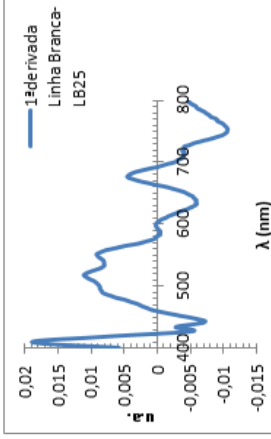
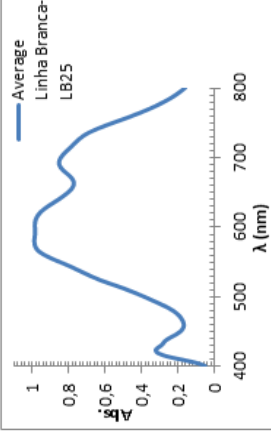
Grupo 4 (LB23)



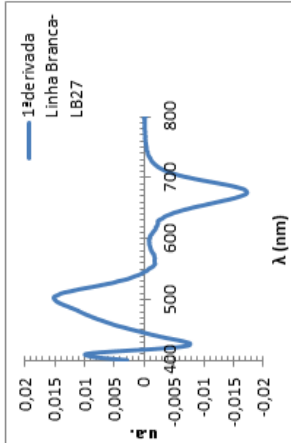
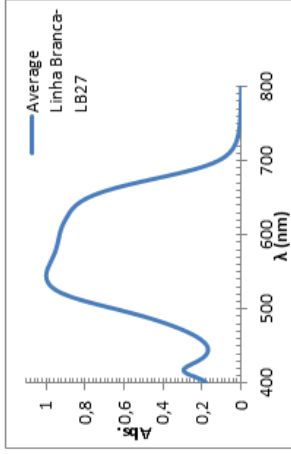
Grupo 5 (LB24 e LB26)



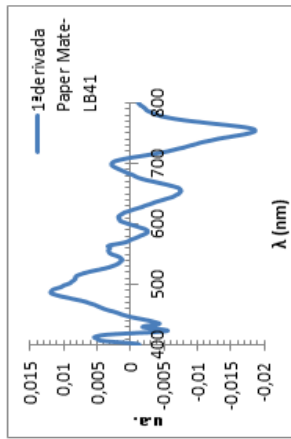
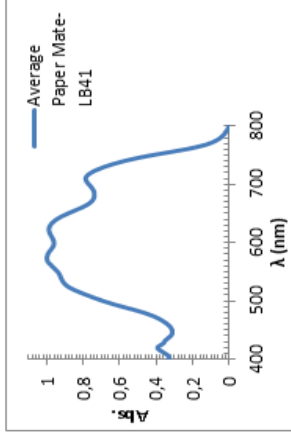
Grupo 6 (LB25)



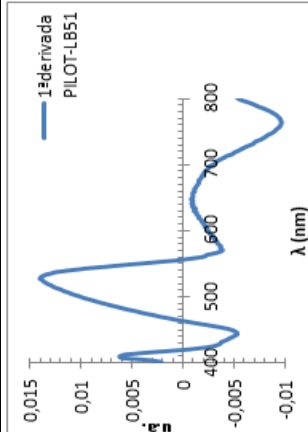
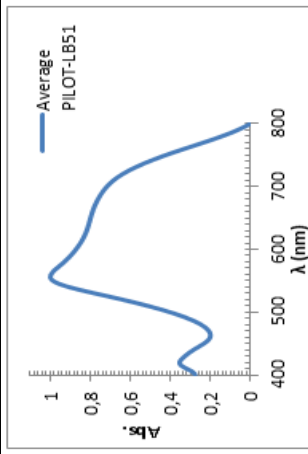
Grupo 7 (LB27)



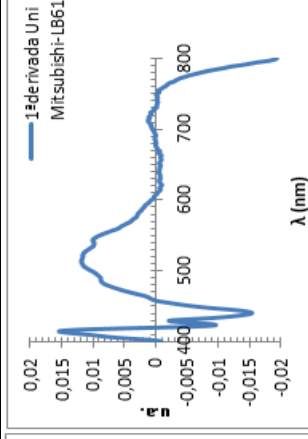
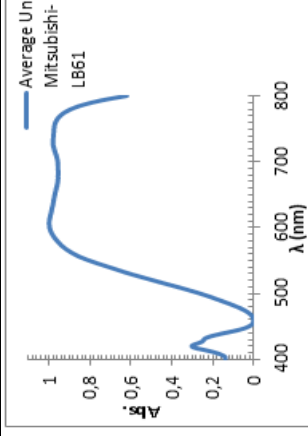
Grupo 8 (LB41)



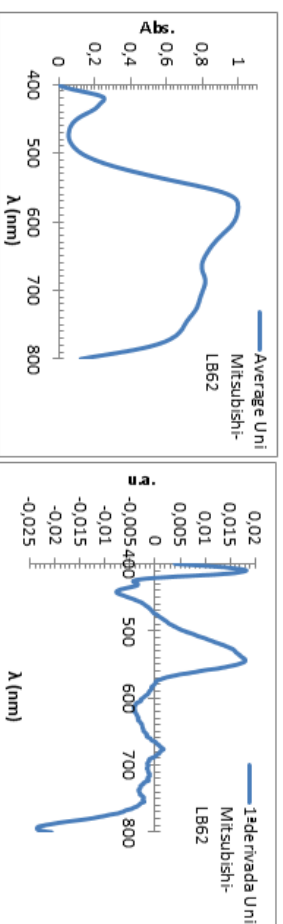
Grupo 9 (LB51)



Grupo 10 (LB61)



Grupo 11 (LB62)



Grupo 12 (LB71)

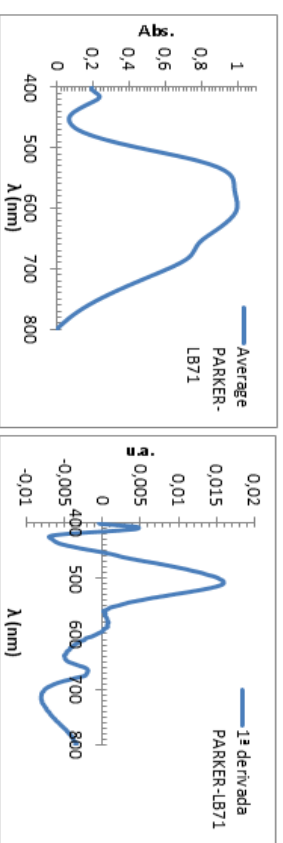
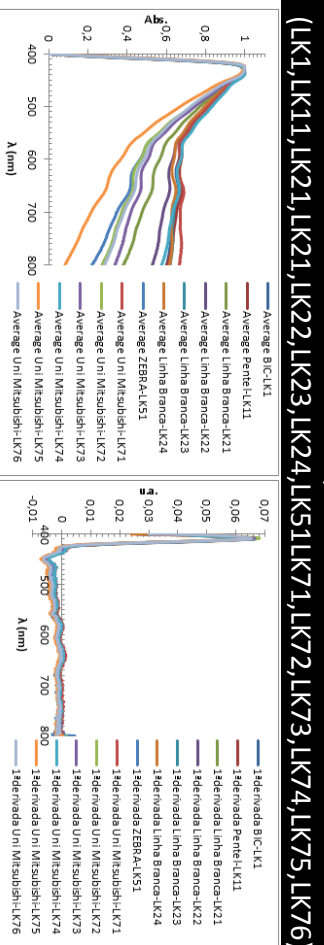


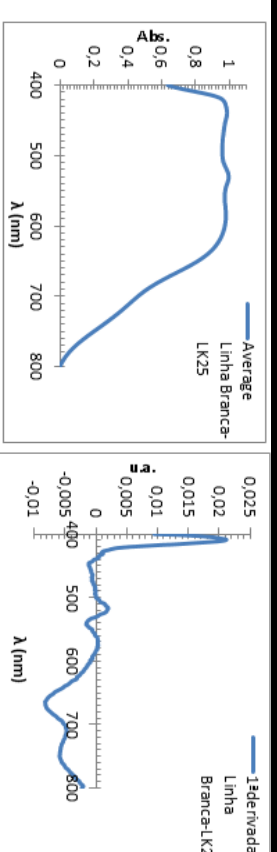
Tabela E.4. Formação dos restantes grupos para as Canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor preta (Lkn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. *Da esquerda para a direita.* Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor preta (Lkn)

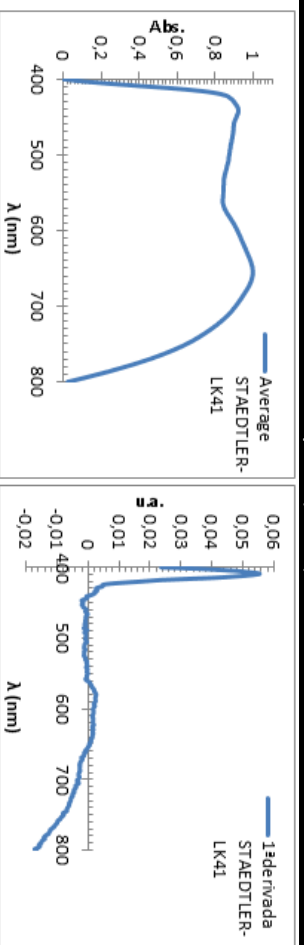
Grupo 1



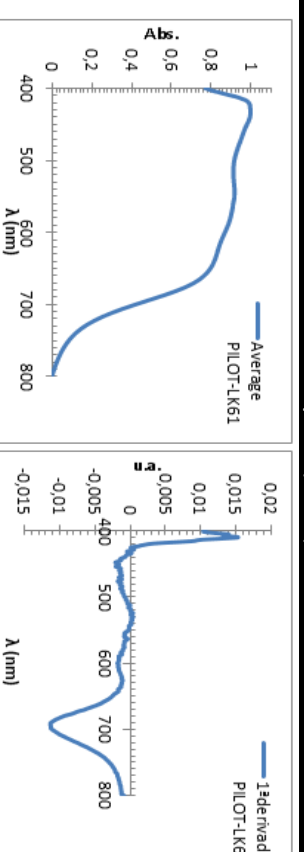
Grupo 2 (LK25)



Grupo 3 (LK41)



Grupo 4 (LK61)



Grupo 5 (LK81)

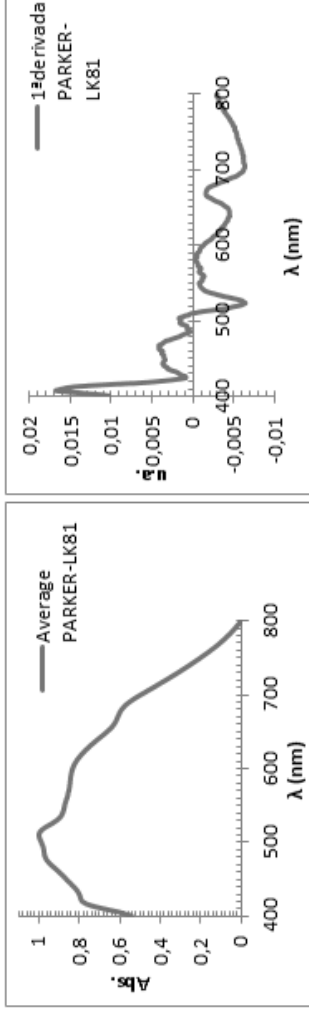
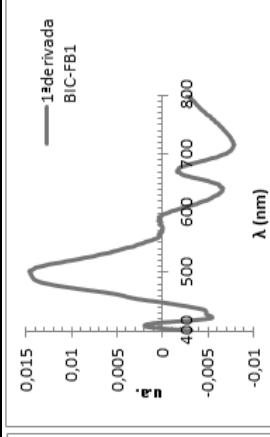
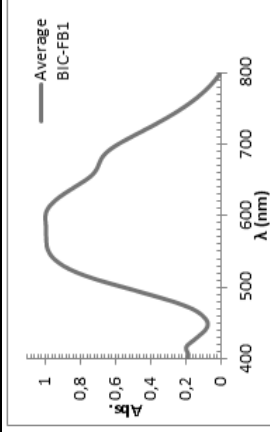


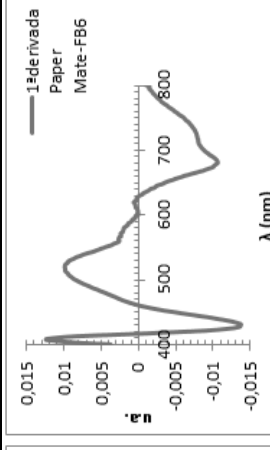
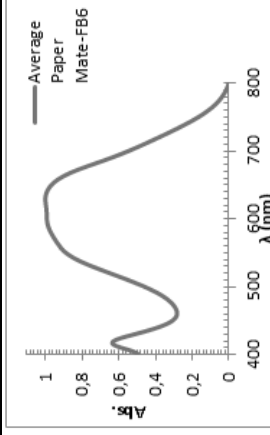
Tabela E.5. Formação dos restantes grupos para as Canetas com ponta de feltro azul (FBn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Da esquerda para a direita. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Canetas com ponta de feltro azul (FBn)

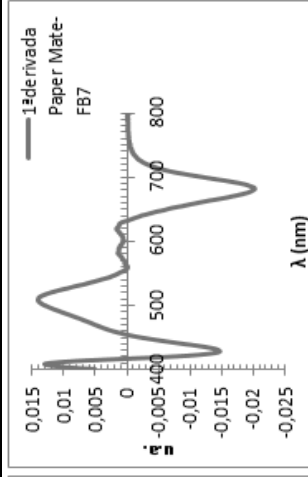
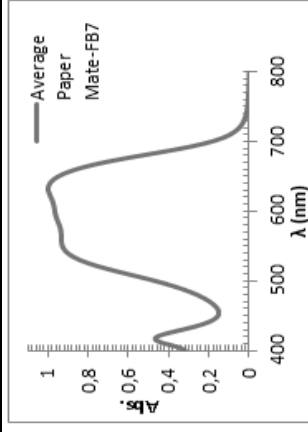
Grupo 1 (FB1)



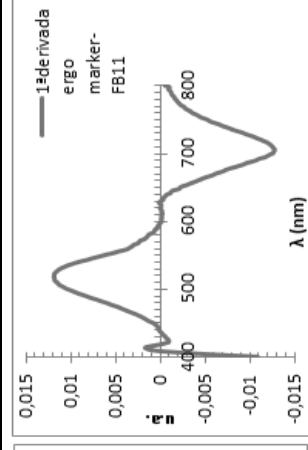
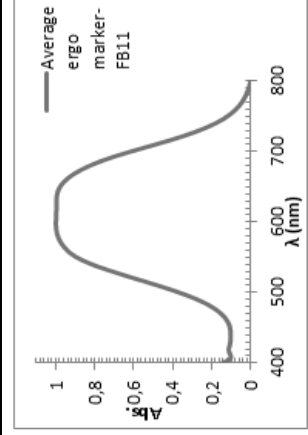
Grupo 2 (FB6)



Grupo 3 (FB7)



Grupo 4 (FB11)



Grupo 5 (FB16)

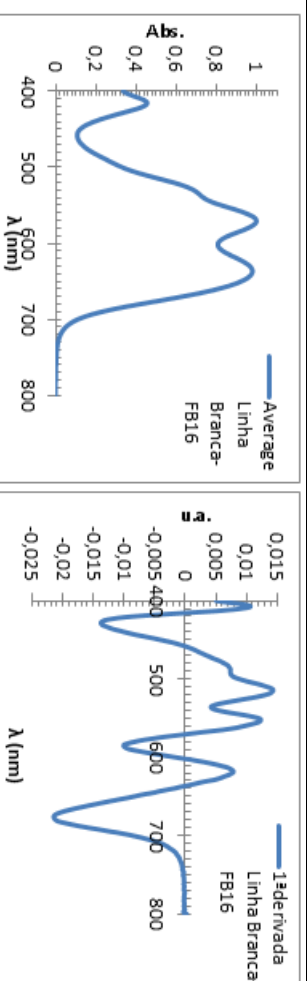
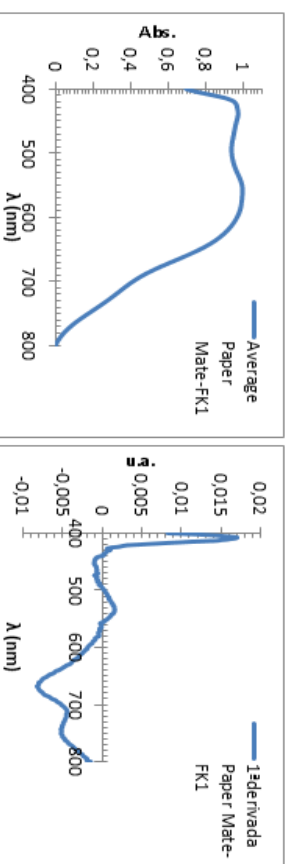
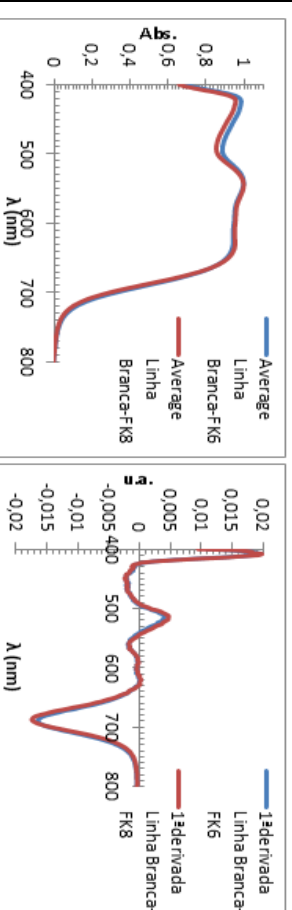


Tabela E. 6. Formação dos restantes grupos para as Canetas com ponta de feltro preta (FKn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ªderivada. *Da esquerda para a direita.* Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ªderivada.

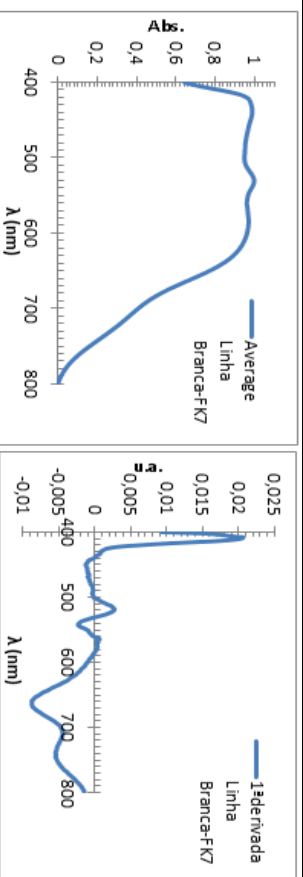
Grupo 1 (FK1)



Grupo 2 (FK6 e FK8)



Grupo 3 (FK7)



Grupo 4 (FK11)

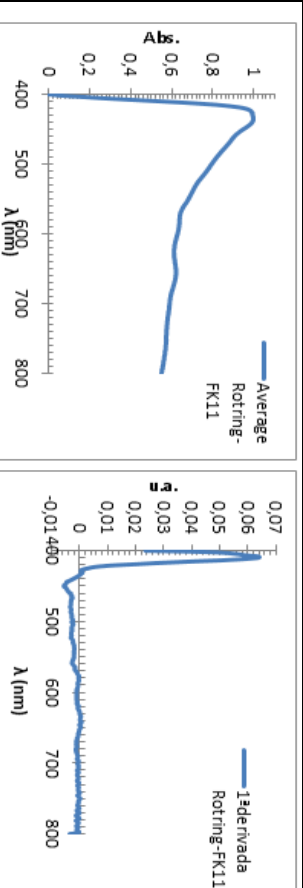
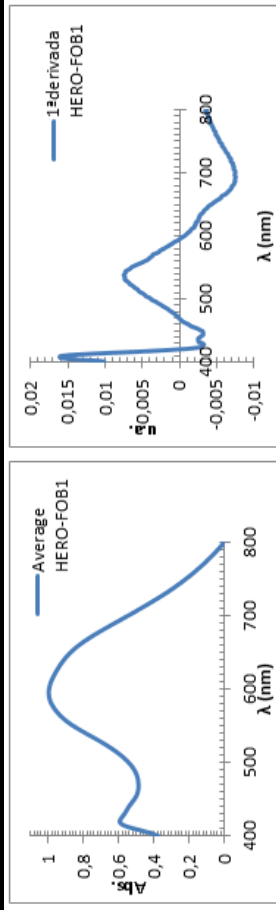


Tabela E.7. Formação dos restantes grupos para as Canetas de tinta permanente de cor azul (FOBn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Da esquerda para a direita. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Canetas de tinta permanente de cor azul (FOBn)

Grupo 1 (FOB1)



Grupo 2 (FOB5)

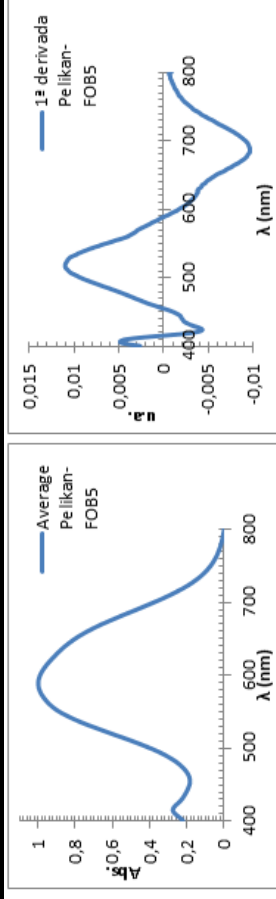
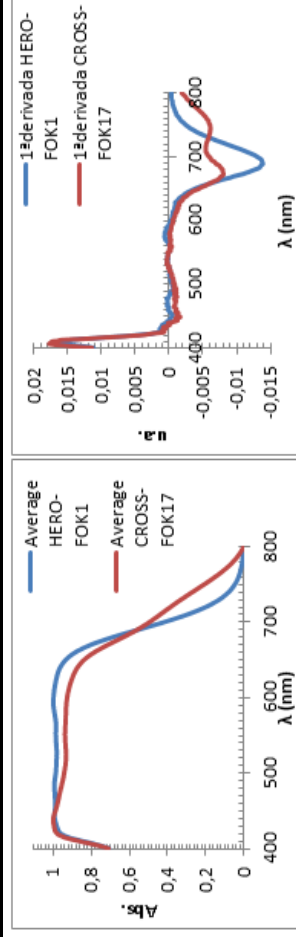


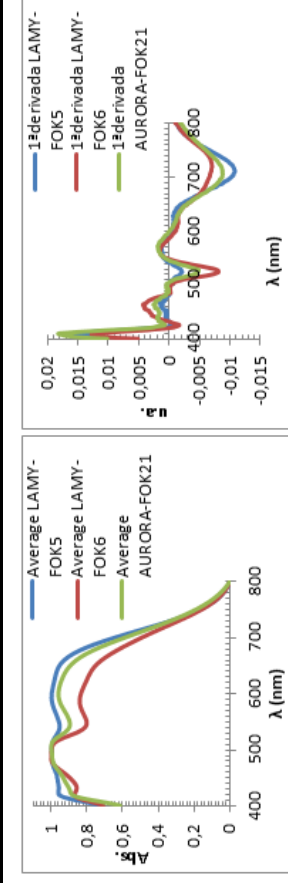
Tabela E.8. Formação dos restantes grupos para as Canetas de tinta permanente de cor preta (FOKn) a partir da sobreposição dos gráficos da 1ª derivada. Da esquerda para a direita. Em cada grupo encontra-se os espectros de absorção correspondente à média das amostras e os respetivos gráficos da 1ª derivada.

Canetas de tinta permanente de cor preta (FOKn)

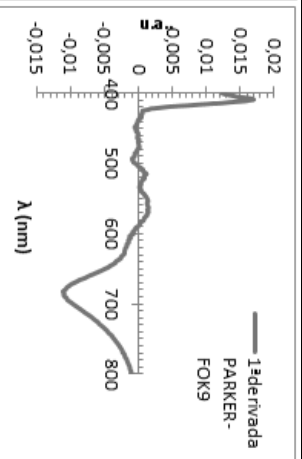
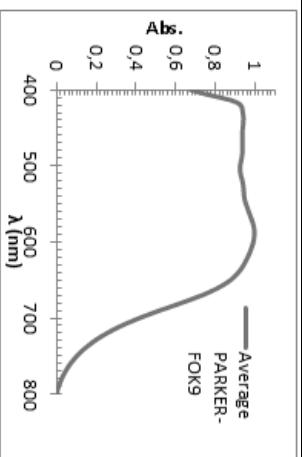
Grupo 1 (FOK1 E FOK17)



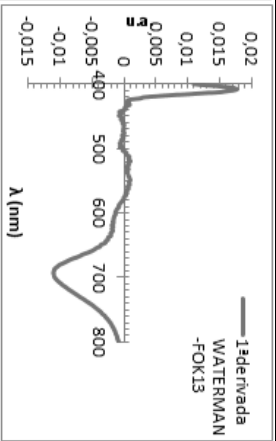
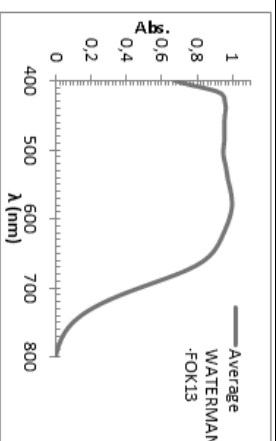
Grupo 2 (FOK5, FOK6, FOK21)



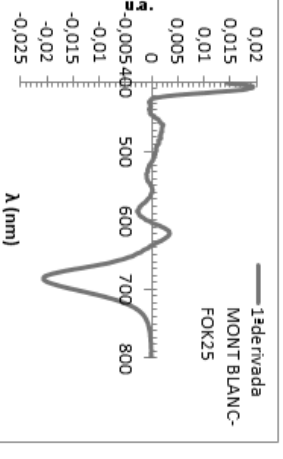
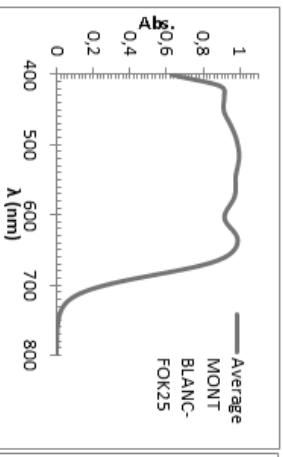
Grupo 3 (FOK9)



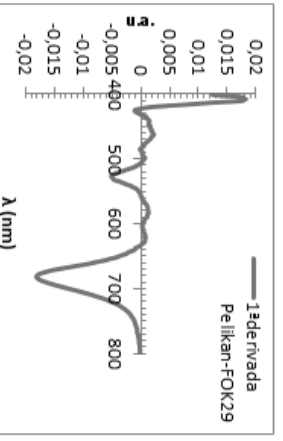
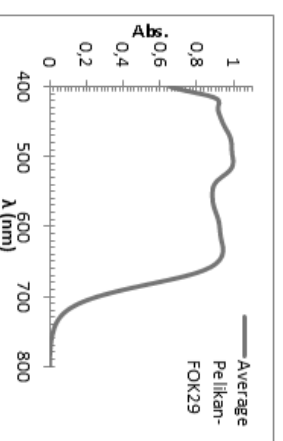
Grupo 4 (FOK13)



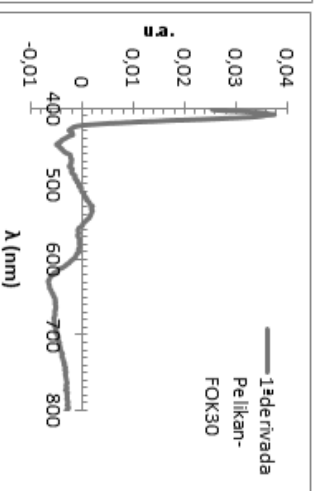
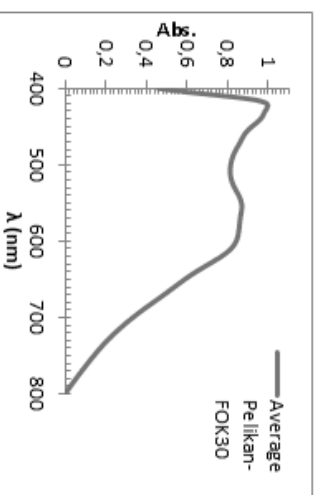
Grupo 5 (FOK25)



Grupo 6 (FOK29)



Grupo 7 (FOK30)



Com base na comparação e sobreposição dos gráficos da 1ª derivada, obtiveram-se vários grupos para os diferentes tipos de tinta em estudo, que se encontram descritos nas Tabelas E.9 a E.12.

Tabela E.9 Grupos para as amostras de tinta de esferográficas de cores azul (BBn) e preta (BKn) e respectivas marcas.

Grupo	Esferográficas de Cor Azul (BBn)		Esferográficas de Cor Preta (BKn)	
	Amostra	Marca	Amostra	Marca
G1	BB1, BB2	BIC	BK1, BK2, BK5, BK7, BK9, BK23, BK31, BK35, BK43, BK44, BK46, BK82, BK151	BIC, Pentel, Linha Branca, Paper Mate, WATERMAN
G2	BB3, BB4, BB5	BIC	BK3, BK4	BIC
G3	BB6	BIC	BK6, BK71	BIC, Pelikan
G4	BB7, BB8, BB33	BIC, Linha Branca	BK8, BK42, BK73	BIC, Linha Branca, Pelikan
G5	BB9	BIC	BK21, BK45, BK81	Pentel, Linha Branca, Paper Mate
G6	BB21, BB53, BB106	Pentel, Linha Branca, Reynolds	BK22	Pentel
G7	BB22	Pentel	BK32, BK33, BK106	Linha Branca, Office Cover
G8	BB31, BB56, BB156	Linha Branca, STABILO	BK34, BK39, BK47	Linha Branca
G9	BB32, BB55	Linha Branca	BK36, BK122	Linha Branca, Epene
G10	BB34, BB37	Linha Branca	BK37, BK156	Linha Branca, A.G.SPALDING BROS.
G11	BB35, BB36, BB38, BB39	Linha Branca	BK38, BK92	Linha Branca, mab
G12	BB40, BB151	Linha Branca, LINC	BK40	Linha Branca
G13	BB41, BB47, BB54, BB121, BB136	Linha Branca, ACVILA, Office Cover	BK41, BK131	Linha Branca, Q-CONNECT
G14	BB42, BB43	Linha Branca	BK72	Pelikan
G15	BB44, BB101	Linha Branca, Corvina	BK83	Paper Mate
G16	BB45	Linha Branca	BK91	mab
G17	BB46	Linha Branca	BK101	PLUS B-2
G18	BB48, BB57, BB141	Linha Branca, Pelikan	BK111, BK112	RTC
G19	BB49, BB116	Linha Branca, molin	BK116	Unix
G20	BB50, BB127, BB128, BB131, BB132	Linha Branca, Lecce Pen, RTC	BK121, BK126	Epene, Fegol
G21	BB51, BB126	Linha Branca, Lecce Pen	BK136, BK137	Uni Mitsubishi Pencil
G22	BB52	Linha Branca	BK146	PARKER
G23	BB81, BB166	Uni Mitsubishi Pencil, WATERMAN	BK161	MONTE LEMA
G24	BB91	Paper Mate	BK166	AURORA
G25	BB102	Corvina	BK171	Rotring
G26	BB161	A.G. SPALDING BROS	BK176	Fisher Space Pen

Tabela E.10. Grupos para as amostras de tinta de *rollerball* e canetas de gel de cores azul (LBn) e preta (LKn), e respectivas marcas.

Grupo	Canetas de Tinta líquida de cor Azul (<i>rollerball</i> e gel) (LBn)		Canetas de Tinta líquida de cor Preta (<i>rollerball</i> e gel) (LKn)	
	Amostra	Marca	Amostra	Marca
G1	LB1, LB21, LB63, LB64, LB65	BIC, Linha Branca, Uni Mitsubishi Pencil	LK1, LK11, LK21, LK22, LK23, LK24, LK51, LK71, LK72, LK73, LK74, LK75, LK76	BIC, Pentel, Linha Branca, ZEBRA, Uni Mitsubishi Pencil
G2	LB11	Pentel	LK25	Linha Branca
G3	LB22	Linha Branca	LK41	STAEDTLER
G4	LB23	Linha Branca	LK61	PILOT
G5	LB24, LB26	Linha Branca	LK81	PARKER
G6	LB25	Linha Branca		
G7	LB27	Linha Branca		
G8	LB41	Paper Mate		
G9	LB51	PILOT		
G10	LB61	Uni Mitsubishi Pencil		
G11	LB62	Uni Mitsubishi Pencil		
G12	LB71	PARKER		

Tabela E.11. Grupos para as amostras de tinta de canetas com ponta de feltro de cores azul (FBn) e preta (FKn), e respectivas marcas.

Grupo	Canetas com ponta de feltro de cor Azul (FBn)		Canetas com ponta de feltro de cor Preta (FKn)	
	Amostra	Marca	Amostra	Marca
G1	FB1	BIC	FK1	Paper Mate
G2	FB6	Paper Mate	FK6,FK8	Linha Branca
G3	FB7	Paper Mate	FK7	Linha Branca
G4	FB11	ergo marker	FK11	Rotring
G5	FB16	Linha Branca		

Tabela E.12. Grupos para as amostras de tinta de permanente de cores azul (FOBn) e preta (FOKn), e respectivas marcas.

Grupo	Canetas de Tinta Permanente de cor Preta (FOKn)		Canetas de Tinta Permanente de cor Azul (FOBn)	
	Amostra	Marca	Amostra	Marca
G1	FOK1, FOK17	HERO, CROSS	FOB1	HERO
G2	FOK5, FOK6, FOK21	LAMY, AURORA	FOB5	Pelikan
G3	FOK9	PARKER		
G4	FOK13	WATERMAN		
G5	FOK25	MONT BLANC		
G6	FOK29	Pelikan		
G7	FOK30	Pelikan		

Anexo F. Dados das amostras em estudo referentes às variáveis escolhidas para a construção dos dendrogramas

A escolha das variáveis teve como fundamento o tipo de dados obtidos nos espectros de absorção, através da técnica de microespectrofotometria. Assim têm-se como variáveis o número de bandas existente em cada espectro de absorção para cada amostra, o valor máximo de absorção de cada banda (sendo que a 1ª banda corresponde a de menor comprimento de onda e a 2ª a de maior comprimento de onda e assim sucessivamente), comprimento de onda máximo e os valores da 1ª derivada dos valores máximos de absorção. Adicionalmente, foi utilizado outro parâmetro, característico das amostras em estudo, a existência ou não de luminescência na região do visível entre os 485 e os 610 nm.

Tabela F.1. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as esferográficas de cor azul (BBn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BB1	BIC	416	0,18880573	9,38276E-05	591	0,99978435	-6,67833E-06	684	0,88824451	0,000312979	NO
BB2	BIC	416	0,20457979	0,000600047	591	0,999429166	7,18241E-06	684	0,88852495	0,000356755	NO
BB3	BIC	419	0,532816529	0,000657289	592	0,999691904	-1,45495E-06	677	0,95159471	-0,000129103	NO
BB4	BIC	419	0,470163703	8,91904E-05	570	0,999681711	-2,41837E-05	675	0,936908424	-6,70702E-05	NO
BB5	BIC	418	0,479223251	0,000226707	596	0,999962151	9,46105E-05	677	0,946787059	-9,30198E-05	NO
BB6	BIC	417	0,517690659	-0,000272833	555	0,999784648	0,00012839	672	0,936997592	-2,71821E-05	NO
BB7	BIC	588	0,999824464	-1,68001E-05	682	0,956929624	-0,000141203				NO
BB8	BIC	421	0,227706864	0,000190892	591	0,999968767	-3,83438E-05	682	0,953759134	0,000164637	NO
BB9	BIC	427	0,504977465	-0,00019856	605	0,999912202	-0,000112097	679	0,98710376	-0,00014043	NO
BB21	Pentel	595	0,999743819	-7,66542E-05							YES
BB22	Pentel	566	0,999796689	7,91195E-05	589	0,998553932	1,48706E-06				NO
BB31	Linha Branca	568	0,999585092	-0,000159788							YES
BB32	Linha Branca	414	0,257653296	0,000279106	568	0,998932421	-4,92004E-05	689	0,823494732	-7,61735E-05	NO
BB33	Linha Branca	414	0,288360357	0,000605948	589	0,999832988	-5,19216E-05	681	0,979332983	7,93803E-05	NO
BB34	Linha Branca	418	0,234330684	0,000290588	599	0,999940455	0,000340129				YES
BB35	Linha Branca	417	0,19926551	0,000191022	597	0,999953806	-2,90514E-05				YES
BB36	Linha Branca	416	0,175857231	0,000155801	599	0,999907196	-0,00049121				YES
BB37	Linha Branca	417	0,187766597	-0,000323085	599	1	-0,0001457				YES

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BB38	Linha Branca	416	0,206597298	0,000231203	596	0,999842048	0,000267796				YES
BB39	Linha Branca	415	0,223006099	0,000415024	597	0,999966741	-0,000154983				YES
BB40	Linha Branca	555	0,999945343	3,24008E-05							YES
BB41	Linha Branca	415	0,317754924	8,95262E-05	557	0,999909759	4,85452E-06	688	0,853997469	0,000513501	NO
BB42	Linha Branca	547	0,99977183	0,00015801							YES
BB43	Linha Branca	555	0,99976045	-0,0001528							YES
BB44	Linha Branca	419	0,234599322	-0,000673593	602	0,999973714	-0,000457943				YES
BB45	Linha Branca	422	0,224371895	7,94015E-05	590	0,999915957	-5,83224E-05				YES
BB46	Linha Branca	423	0,12805979	-8,7131E-05	596	0,999912918	-5,97292E-05				YES
BB47	Linha Branca	420	0,318512231	0,000200421	567	0,999396443	-9,15715E-05	689	0,883028269	-9,41482E-05	NO
BB48	Linha Branca	423	0,231242567	-0,000104276	592	0,999914169	-1,78493E-06				YES
BB49	Linha Branca	596	0,99989903	0,000366685							YES
BB50	Linha Branca	596	0,999933	-0,0002505							YES
BB51	Linha Branca	416	0,270756871	-1,86598E-06	596	0,9998194	0,00037698				YES
BB52	Linha Branca	417	0,214612514	-1,52512E-06	584	0,999738455	1,69743E-05				YES
BB53	Linha Branca	584	0,99969906	-5,376E-05							NO
BB54	Linha Branca	412	0,360363781	0,000251997	547	0,999849081	4,65839E-06	687	0,881569803	0,000122402	NO
BB55	Linha Branca	417	0,255061388	-0,000671192	581	0,99987644	8,04457E-06	688	0,796361089	0,000211024	NO
BB56	Linha Branca	569	0,999960303	3,80473E-05							YES
BB57	Linha Branca	589	0,999786019	-5,65341E-06							YES
BB81	Uni Mitsubishi Pencil	592	0,999955177	-6,78075E-05	676	0,96742028	0,000106555				NO
BB91	Paper Mate	417	0,485536128	-0,001006853	591	0,999748468	3,34449E-05				YES
BB101	Corvina	599	1	-0,000242736							YES
BB102	Corvina	594	0,999858618	2,82094E-05							YES
BB106	Reynolds	591	0,999912679	-4,53553E-05							YES
BB116	molin	417	0,246131614	-6,8786E-05	596	0,999960899	0,000164278				YES
BB121	ACVILA	415	0,373104781	0,00022494	581	0,998898625	-3,58649E-05	689	0,883339942	-0,000312938	NO
BB126	Lecce Pen	599	0,999963939	-0,00029141							YES
BB127	Lecce Pen	595	0,999966562	4,8298E-05							YES
BB128	Lecce Pen	596	0,999837637	-0,000287585							YES
BB131	RTC	596	0,99997771	0,00014314							YES
BB132	RTC	420	0,167315245	0,00018639	596	0,999495924	6,27427E-05				YES
BB136	Office Cover	415	0,362965614	0,000615202	550	0,999855518	-4,73007E-05	687	0,872124434	0,000283626	NO

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BB141	Pelikan	419	0,280853182	0,000161577	586	0,999851584	-2,78231E-05				NO
BB151	LINC	555	0,999848604	-4,28794E-05							YES
BB156	STABIO	571	0,999734282	-5,677E-05							YES
BB161	A.G. SPALDING BROS.	601	0,999878049	3,59104E-05	681	0,950418234	-0,000139697				NO
BB166	WATERMAN	415	0,290833265	-0,000619699	576	0,999544144	2,08259E-05	675	0,925822914	-0,000204666	NO

Tabela F.2. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as esferográficas de cor preta (BK n).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BK1	BIC	440	0,914785385	-0,000246961	562	0,999596357	-4,11846E-05				YES
BK2	BIC	439	0,923476577	-7,66437E-05	557	0,999479473	-2,24029E-05				YES
BK3	BIC	441	0,91895467	-4,4092E-05	541	0,999821842	0,000251067	680	0,906042755	-7,13602E-05	NO
BK4	BIC	440	0,938713431	-5,72589E-05	541	0,99991858	-0,000204194	676	0,886452675	3,69238E-05	NO
BK5	BIC	435	0,901349068	9,69301E-05	558	0,999763191	3,62528E-05				YES
BK6	BIC	434	0,837265253	9,69318E-05	567	0,999810457	4,23177E-05				YES
BK7	BIC	435	0,929950237	0,00011315	553	0,999875128	9,61181E-05				YES
BK8	BIC	440	0,97098577	-0,000110137	553	0,999904931	0,000106439				YES
BK9	BIC	437	0,913563251	-9,93978E-06	555	0,999813139	0,000295812				YES
BK21	Pentel	437	0,899290144	0,00011772	555	0,999784231	0,000186245				YES
BK22	Pentel	424	0,883333206	-1,6756E-05	566	0,999945343	9,98008E-05				NO
BK23	Pentel	437	0,934158087	2,72364E-05	558	0,999760866	-0,000170191				YES
BK31	Linha Branca	436	0,924819827	0,000234756	556	0,999834061	-0,000155846				YES
BK32	Linha Branca	438	0,941444516	-6,53917E-05	547	0,999831796	0,000214629				YES
BK33	Linha Branca	440	0,943866432	-0,000121906	545	0,999795496	4,97076E-05				YES
BK34	Linha Branca	438	0,950722218	6,91934E-05	552	0,999992609	3,58282E-05				YES
BK35	Linha Branca	438	0,936310053	-9,27399E-06	552	0,999751091	0,000120566				YES
BK36	Linha Branca	440	0,891390204	-0,000195329	568	0,999878526	-0,000106818				YES
BK37	Linha Branca	440	0,864270389	-0,000170014	591	0,999854565	-1,56311E-05				YES
BK38	Linha Branca	432	0,934299231	0,000106284	545	0,999847531	3,46737E-05	684	0,792577386	-4,18104E-05	NO

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BK39	Linha Branca	435	0,93134445	0,000156064	567	0,999709666	-0,000108181				YES
BK40	Linha Branca	436	0,946549773	0,000122027	589	0,999633491	-8,42334E-05				YES
BK41	Linha Branca	565	0,991313279	0,000184556	591	0,999803185	0,000136067				NO
BK42	Linha Branca	436	0,980879366	0,000176097	545	0,999854267	0,000125768				YES
BK43	Linha Branca	437	0,899028361	-6,88982E-05	566	0,999876261	-6,0809E-05				YES
BK44	Linha Branca	438	0,920407534	-7,42754E-05	555	0,999943733	-9,36859E-05				YES
BK45	Linha Branca	434	0,898528218	0,000269072	550	0,999794841	8,8081E-05				YES
BK46	Linha Branca	438	0,924977064	0,000142093	550	0,999942005	0,000127264				YES
BK47	Linha Branca	439	0,93706435	-0,000162082	551	0,999877155	0,000125326				YES
BK71	Pelikan	436	0,886839509	8,65291E-06	555	0,999661803	6,72136E-05				YES
BK72	Pelikan	433	0,707028329	-5,40398E-05	570	0,992002368	-3,49018E-06	596	1	0,000124061	YES
BK73	Pelikan	438	0,955778301	0,000164141	550	0,999853194	-0,000232619				YES
BK81	Paper Mate	434	0,888286173	0,000134808	566	0,999877632	0,000155715				YES
BK82	Paper Mate	437	0,939809084	-3,69666E-05	550	0,999891758	0,000110024				YES
BK83	Paper Mate	426	0,746163249	-0,000351952	579	0,999653816	7,4091E-05				NO
BK91	mab	425	0,890629709	-0,000120444	555	0,999805331	0,000126542	684	0,753149688	-3,89006E-06	NO
BK92	mab	428	0,946727037	-0,000277121	542	0,999900997	0,000171403	684	0,782522321	-0,000218069	NO
BK101	PLUS B-2	424	0,739036322	-8,5795E-05	558	0,999838889	0,000288602				YES
BK106	Office Cover	437	0,961342871	0,000229591	543	0,999857843	8,41752E-05				YES
BK111	RTC	422	0,887296677	-0,000111083	593	0,999952435	4,09975E-05				YES
BK112	RTC	422	0,717597544	0,000548573	594	1	0,000165424				YES
BK116	Unix	422	0,999797404	0,000997888	593	0,988520324	-0,000442585				YES
BK121	Epene	439	0,890917659	-2,98924E-05	568	0,999882638	-9,57102E-05				YES
BK122	Epene	440	0,90347755	-0,000103517	566	0,999890029	0,000142672				YES
BK126	Fegol	440	0,908290267	-0,000270582	552	0,999930799	0,000116641				YES
BK131	Q-CONNECT	452	0,802680135	-0,000126275	565	0,995708287	1,91656E-05	594	0,999668002	-0,000374803	NO
BK136	Uni Mitsubishi Pencil	437	0,950279832	-6,3805E-05	552	0,999921441	-0,00011751				NO
BK137	Uni Mitsubishi Pencil	437	0,952878356	-0,000117073	550	0,999823093	0,000271616	565	0,993595421	-2,33177E-05	NO
BK146	PARKER	421	0,496722132	0,000677211	589	0,999769986	3,63448E-05				NO
BK151	WATERMAN	435	0,895630836	0,00015802	554	0,999832451	0,000210567				YES
BK156	A.G. SPALDING BROS.	428	0,988566101	1,38487E-05	567	0,999741256	3,18499E-05				NO
BK161	MONTE LEMMA	440	0,702198088	0,000118618	566	0,998471141	1,75134E-05	596	0,997230053	9,24842E-05	YES

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	4º λ máx. (nm)	Abs (4º λ máx.)	1ª derivada (4º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
BK166	AURORA	466	0,719397962	0,001530258	555	0,999090791	2,59279E-05	680	0,680546343	0,000292651				NO
BK171	Rotring	439	0,911971033	4,18655E-05	545	0,999747515	0,000115198							YES
BK176	Fisher Space Pen	441	0,690164566	2,16772E-05	558	0,999821484	-5,9711E-06							YES

Tabela F.3. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas de tinta líquida (*rollerball*) e canetas de gel (LBn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	4º λ máx. (nm)	Abs (4º λ máx.)	1ª derivada (4º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
LB1	Bic	422	0,3747581	-0,00110870	574	0,999906	2,6593E-05	688	0,9156141	2,592E-05				NO
LB11	Pentel	420	0,3265820	0,00214740	431	0,294232	-0,00082030	598	0,9950156	7,2835E-05	699	0,944108	-6,9029E-05	NO
LB21	Linha Branca	420	0,3164901	0,00050584	583	0,999854	4,6718E-06	692	0,8974009	-0,000238				NO
LB22	Linha Branca	420	0,4134642	-0,00248569	614	0,999745	0,00013040	705	0,9743307	-8,275E-05				NO
LB23	Linha Branca	420	0,2067222	-0,00011312	576	0,954218	0,0001855	622	0,9999732	0,00012702	710	0,85636	-0,000471	NO
LB24	Linha Branca	420	0,2475260	0,00137125	617	0,980664	-8,7792E-05	710	0,9878473	0,00032044				NO
LB25	Linha Branca	423	0,3234632	-0,00045653	581	0,990719	-0,00014573	602	0,9882584	9,2977E-05	693	0,854866	-0,0003336	NO
LB26	Linha Branca	419	0,1575462	0,00162967	625	0,991048	-2,6851E-05	710	0,9999985	0,00034390				NO
LB27	Linha Branca	417	0,2956116	0,00021129	545	0,999887	-4,3333E-05							YES
LB41	Paper Mate	419	0,3931939	-0,00032607	573	1	3,8317E-05	622	0,9893782	-7,378E-05	709	0,787433	2,4722E-05	NO
LB51	PILOT	419	0,3555414	1,6342E-05	556	0,999581	-0,00015546							NO
LB61	Uni Mitsubishi Pencil	419	0,3027357	0,00151116	607	0,99974	-6,3135E-05	729	0,9810472	3,7538E-06				NO
LB62	Uni Mitsubishi Pencil	421	0,2544831	-3,53247E-05	579	0,999383	3,7577E-05	688	0,8169630	-0,000119				NO
LB63	Uni Mitsubishi Pencil	420	0,2818187	0,00030203	601	0,999580	6,9521E-05	692	0,8801051	2,6906E-05				NO
LB64	Uni Mitsubishi Pencil	420	0,3026513	0,00046689	601	0,999625	4,1511E-05	690	0,8900184	-7,4029E-06				NO
LB65	Uni Mitsubishi Pencil	421	0,2771511	4,90955E-05	604	0,999456	3,6493E-05	692	0,8778643	-0,000271				NO
LB71	PARKER	416	0,2369641	-0,00051982	596	0,999937	-7,5218E-06							NO

Tabela F.4. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas de tinta líquida (*rollerball*) e canetas de gel (LK_n).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	4º λ máx. (nm)	Abs (4º λ máx.)	1ª derivada (4º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
LK1	BIC	439	0,999202	-0,0012894	590	0,66916203	0,00010878	657	0,663836122	-1,34202E-05				NO
LK11	Pentel	432	0,998998	0,0007974	591	0,68088370	3,80238E-05	657	0,681002617	-9,51281E-06				NO
LK21	Linha Branca	432	0,9987483	0,0003820	644	0,53313553	-0,00015068							NO
LK22	Linha Branca	432	0,9988912	0,0007047	581	0,64490777	-0,00043199	653	0,619722426	-0,000169513				NO
LK23	Linha Branca	436	0,9997781	0,0002468	581	0,67663031	-9,93539E-05	656	0,66744107	-4,35656E-05				NO
LK24	Linha Branca	438	0,9992079	-0,0006921	581	0,64588236	-0,00014056	657	0,649401128	0,00021551				NO
LK25	Linha Branca	439	0,9902097	0,0001508	531	0,99971163	-4,09916E-05	583	0,98336935	0,000154475				YES
LK41	STAEOTLER	441	0,9229910	-0,0003373	657	0,99974399	-0,00024366							NO
LK51	ZEBRA	429	0,9998649	-0,0002775	656	0,41678923	-0,0008032							NO
LK61	PLOT	435	0,9996039	6,20992E-05	542	0,91944378	0,00019386							NO
LK71	Uni Mitsubishi Pencil	435	0,9997761	2,9901E-05	596	0,66916084	-0,00021777	663	0,690469086	-5,33584E-05	764	0,67866	-9,30E-05	NO
LK72	Uni Mitsubishi Pencil	427	0,9998740	0,0001736	583	0,48934155	-0,00075974	653	0,433618575	-0,000341414				NO
LK73	Uni Mitsubishi Pencil	426	0,998932	0,0006246	592	0,51647245	-0,00103290	653	0,473697752	-7,25936E-05				NO
LK74	Uni Mitsubishi Pencil	437	0,9995600	0,0001943	590	0,68036806	-8,15537E-05	653	0,668524683	0,00049738				NO
LK75	Uni Mitsubishi Pencil	423	0,9990877	0,0014465	651	0,30014038	-0,00057393							NO
LK76	Uni Mitsubishi Pencil	427	0,9995943	-0,00036569	655	0,441660285	-0,00059540							NO
LK81	PARKER	509	0,999964	0,0002536										YES

Tabela F.5. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas com ponta de feltro de cor azul (FBn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
FB1	Bic	414	0,198991179	0,000133845	596	0,999777794	6,56638E-05				YES
FB6	Paper Mate	416	0,63525039	0,000875053	629	0,999764621	-7,39703E-05				YES
FB7	Paper Mate	416	0,468734503	0,000620629	557	0,933734596	-8,53711E-06	632	0,999979615	-0,000246809	YES
FB11	ergo marker	419	0,112785153	-0,000258227	599	0,999912262	-0,000102114	629	0,997208059	3,75098E-05	YES
FB16	Linha Branca	416	0,457471043	-0,00078984	571	0,999964356	-0,000272829	636	0,980054855	0,000440664	YES

Tabela F.6. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas com ponta de feltro de cor preta (FKn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
FK1	Paper Mate	440	0,976782143	-8,24777E-05	556	0,999878347	6,47691E-05				YES
FK6	Linha Branca	425	0,987507403	-0,000145522	542	0,999708533	-1,39498E-05				YES
FK7	Linha Branca	441	0,989918649	-0,000222812	532	0,999235272	-0,00037756	588	0,970978856	-0,000206852	YES
FK8	Linha Branca	424	0,958558142	1,35254E-05	545	0,999789774	-7,72545E-05				YES
FK11	Rotring	433	0,999441564	0,000537291	586	0,638977408	-0,000358319	656	0,622637928	-0,000125679	NO

Tabela F.7. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas de tinta permanente de cor azul (FOBn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
FOB1	HERO	420	0,595012069	-0,000303987	594	0,998539209	6,24468E-05	NO
FOB5	Pelikan	415	0,275937825	0,000113549	588	0,999901533	9,62804E-05	YES

Tabela F.8. Dados referentes às variáveis utilizadas para a construção dos dendrogramas, para as canetas de tinta permanente de cor preta (FOKn).

Código	Marca	1º λ máx. (nm)	Abs (1º λ máx.)	1ª derivada (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs (2º λ máx.)	1ª derivada (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)	1ª derivada (3º λ máx.)	4º λ máx. (nm)	Abs (4º λ máx.)	1ª derivada (4º λ máx.)	Luminescência (485-610 nm)
FOK1	HERO	443	0,993123412	6,49612E-05	480	0,993971288	5,1049E-05	554	0,986144364	-3,92614E-05	596	0,999189496	-4,32961E-05	NO
FOK5	LAMY	422	0,959836185	2,89844E-05	499	0,996756136	7,0273E-05	593	0,997810006	2,7472E-05				YES
FOK6	LAMY	420	0,869012475	-0,000179025	485	0,999728024	-0,0002158	586	0,840428352	5,20936E-05				YES
FOK9	PARKER	439	0,943837523	-3,40166E-05	588	0,999520779	0,00015009							YES
FOK13	WATERMAN	442	0,964227617	-0,00039011	578	0,999806821	4,0381E-05							YES
FOK17	CROSS	435	0,999780059	0,00013642	552	0,938472331	-0,0001871							YES
FOK21	AURORA	504	0,999935389	6,14815E-05	599	0,959395111	-2,903E-06							YES
FOK25	MONT BLANC	423	0,919054031	0,000612993	515	0,99885428	0,00012955	637	0,990911961	-4,7745E-05				YES
FOK29	Pelikan	423	0,923071921	-0,000131966	506	0,999769568	0,0001503	633	0,945261955	9,81575E-05				YES
FOK30	Pelikan	422	0,999336898	0,000740299	556	0,871427715	6,5782E-05							NO

Anexo G. Grupos formados a partir da análise de agrupamento hierárquico

Esferográficas de cor Azul (BBn)

➤ Grupo I

↳ Subgrupo i)

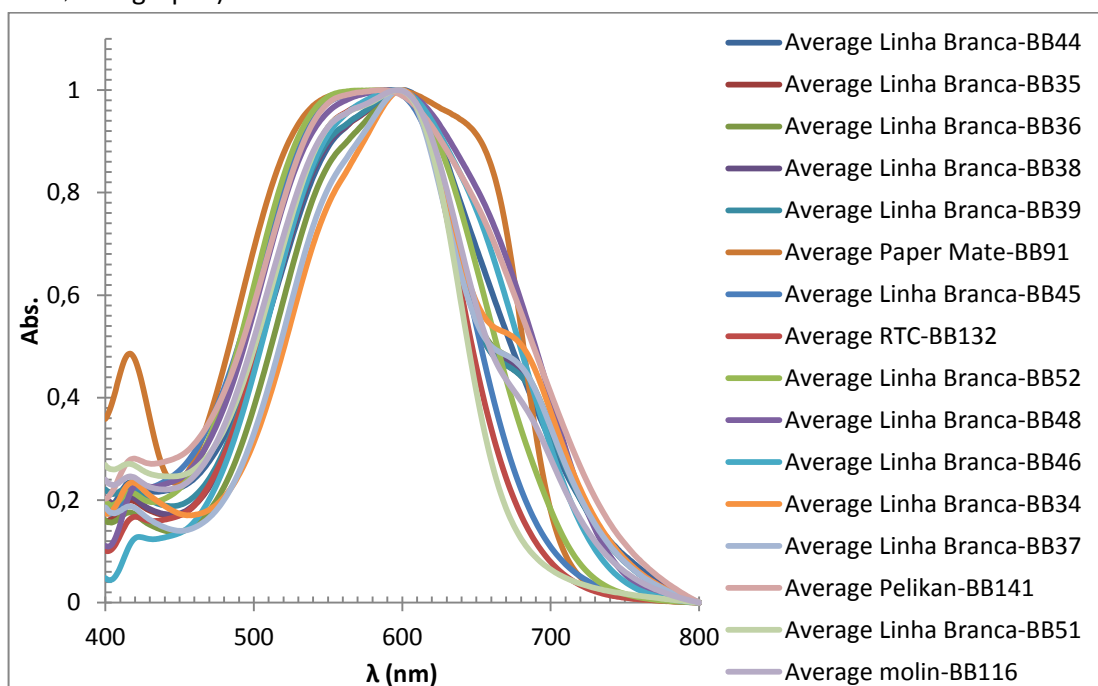


Figura G.1. Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB44, BB35, BB36, BB38, BB39, BB91, BB45, BB132, BB52, BB48, BB46, BB34, BB37, BB141, BB51 e BB116.

↳ Subgrupo ii)

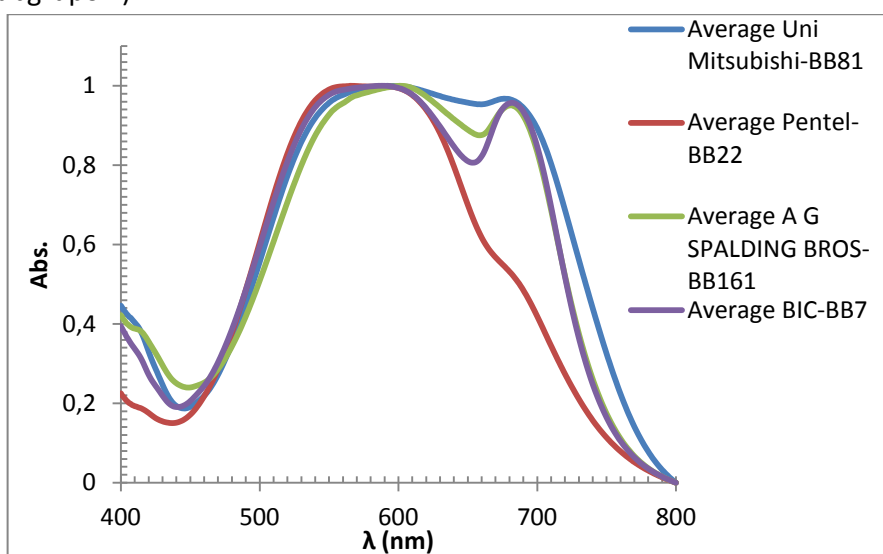


Figura G.2. Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB81, BB22, BB161 e BB7.

➤ **Grupo II**

↳ Subgrupo i)

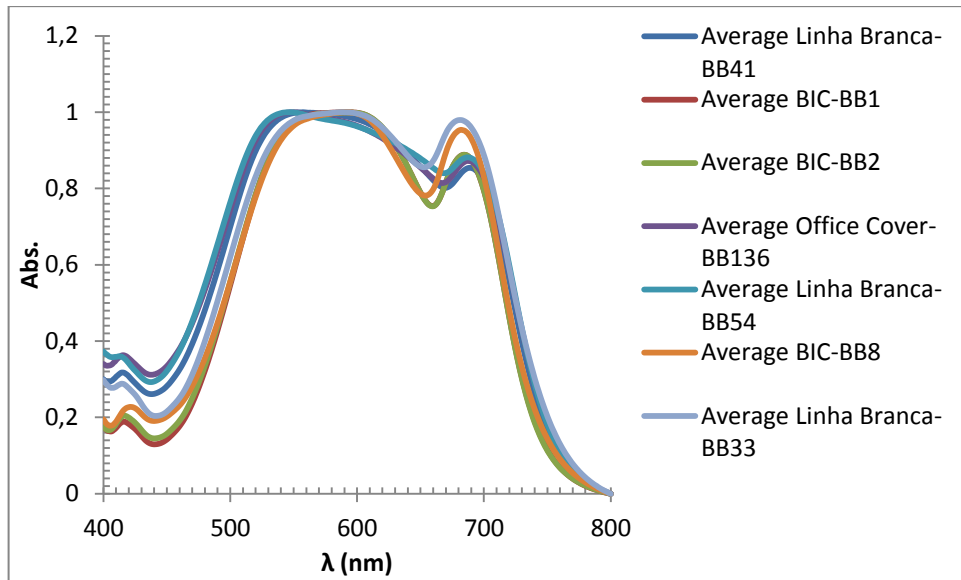


Figura G.3. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB41, BB1, BB2, BB136, BB54, BB8 e BB33.

↳ Subgrupo ii)

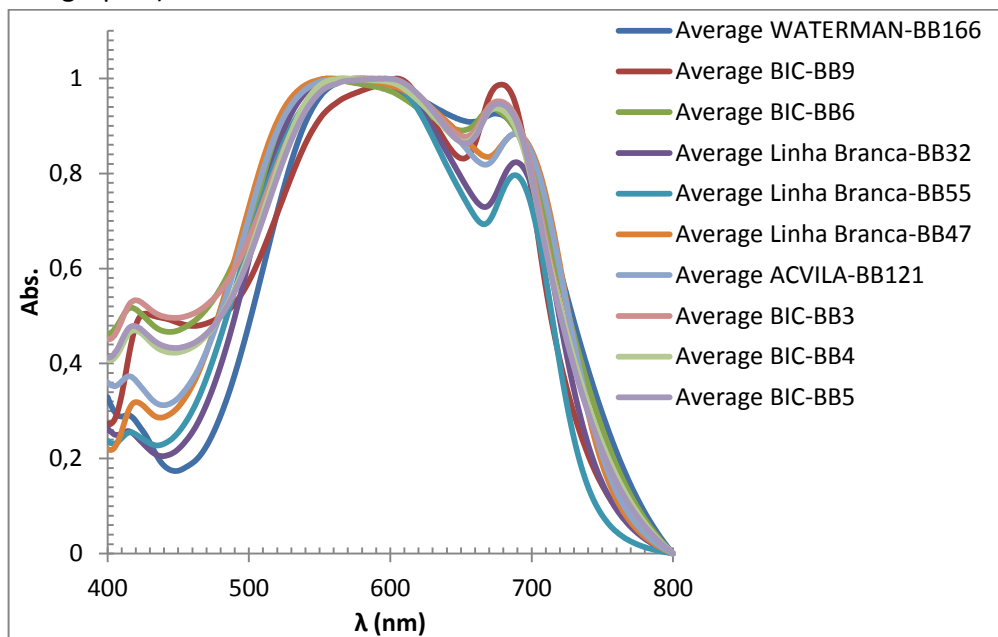


Figura G.4. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB166, BB9, BB6, BB32, BB55, BB47, BB121, BB3, BB4 e BB5.

➤ **Grupo III**

↪ Subgrupo i)

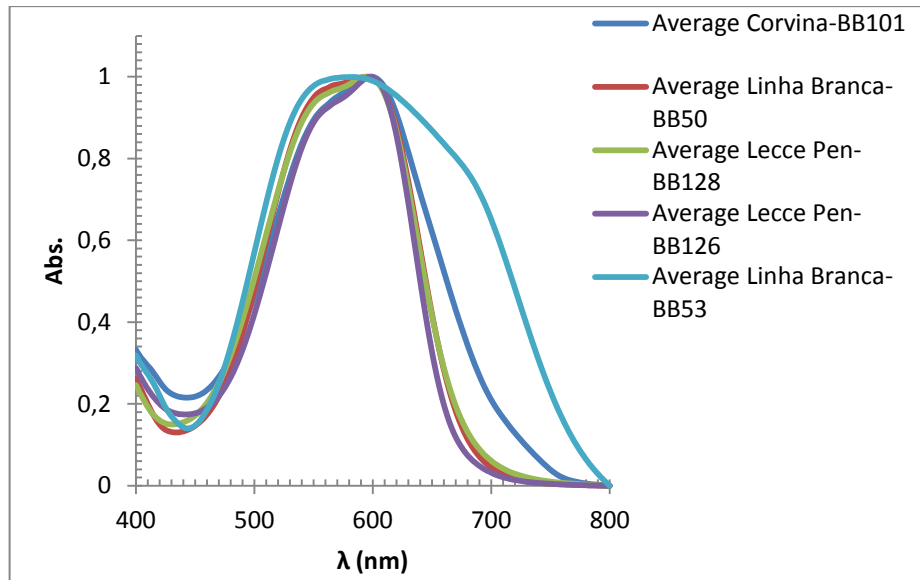


Figura G.5. Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB101, BB50, BB128, BB126 e BB53.

↪ Subgrupo ii)

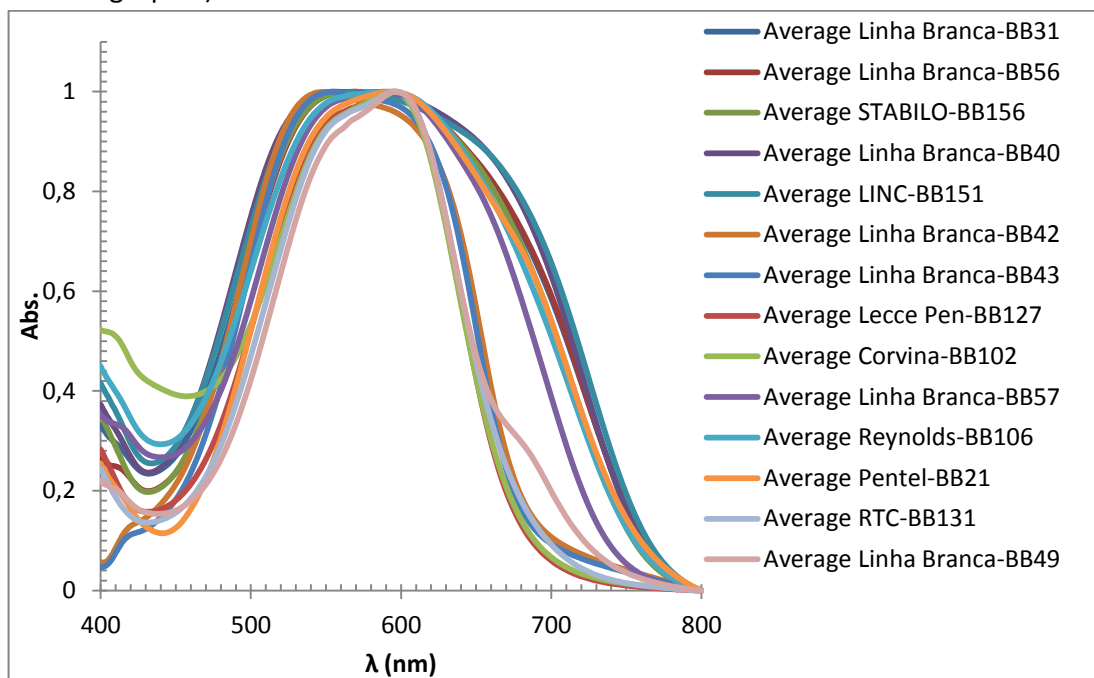


Figura G.6. Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BB31, BB56, BB156, BB40, BB151, BB42, BB43, BB127, BB102, BB57, BB106, BB21, BB131 e BB49.

Esferográficas de cor Preta (BKn)

Grupo I

↳ Subgrupo i)

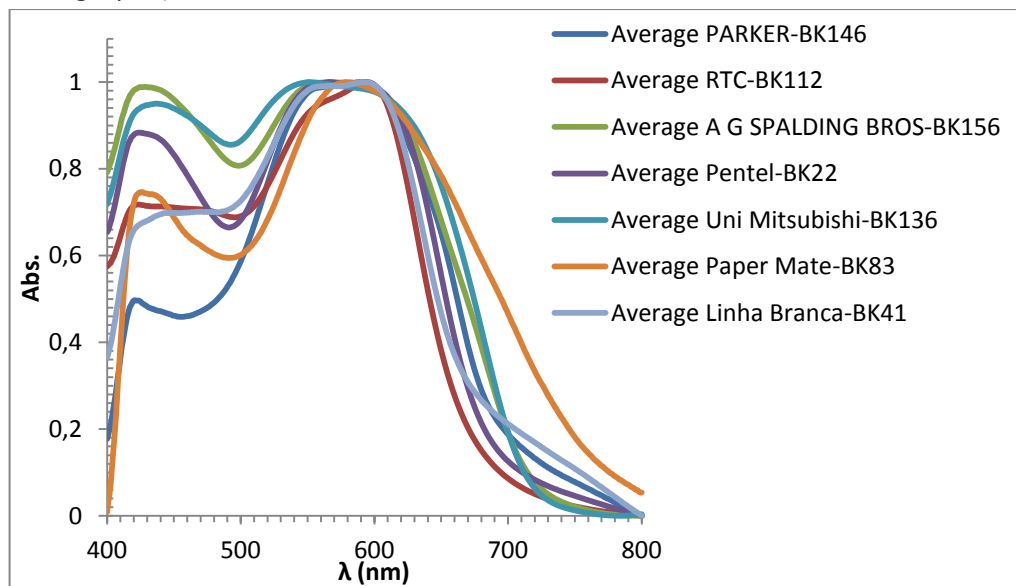


Figura G.7. Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK146, BK112, BK156, BK22, BK136, BK83 e BK41.

↳ Subgrupo ii)

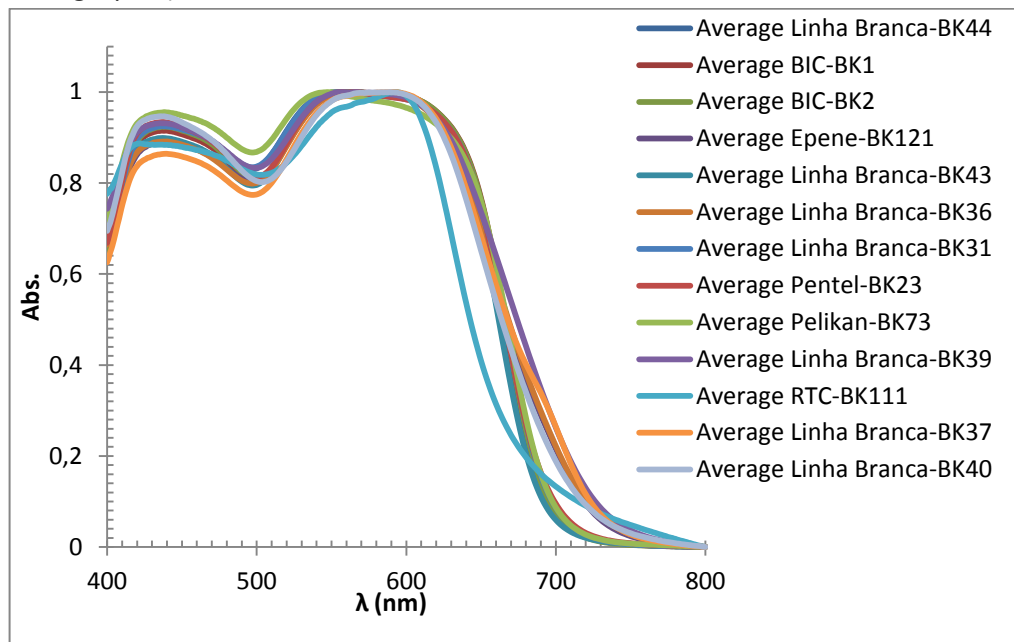


Figura G.8. Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK44, BK1, BK2, BK121, BK43, BK36, BK31, BK23, BK73, BK39, BK111, BK37 e BK40.

Grupo II

↳ Subgrupo i)

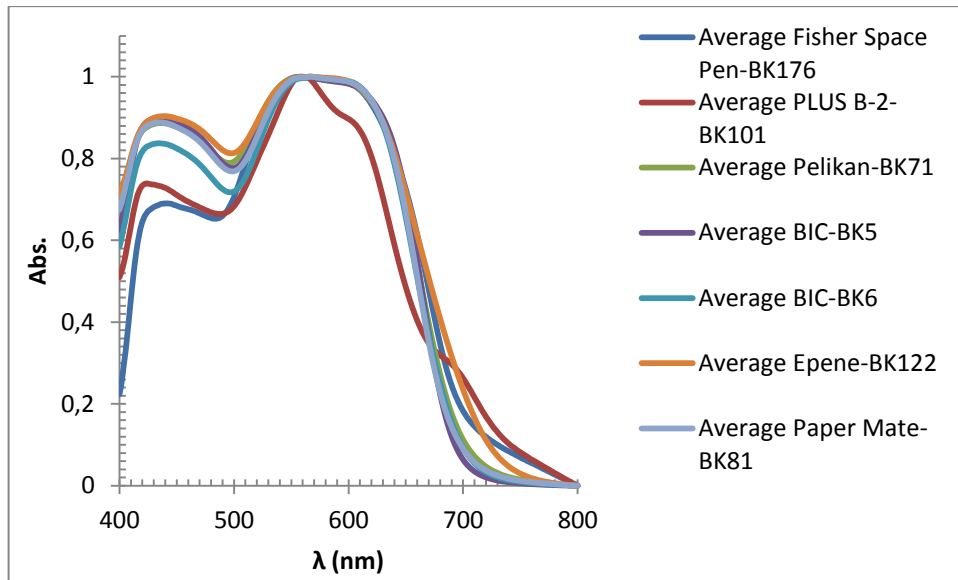


Figura G.9. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK176, BK101, BK71, BK5, BK6, BK122 e BK81.

↳ Subgrupo ii)

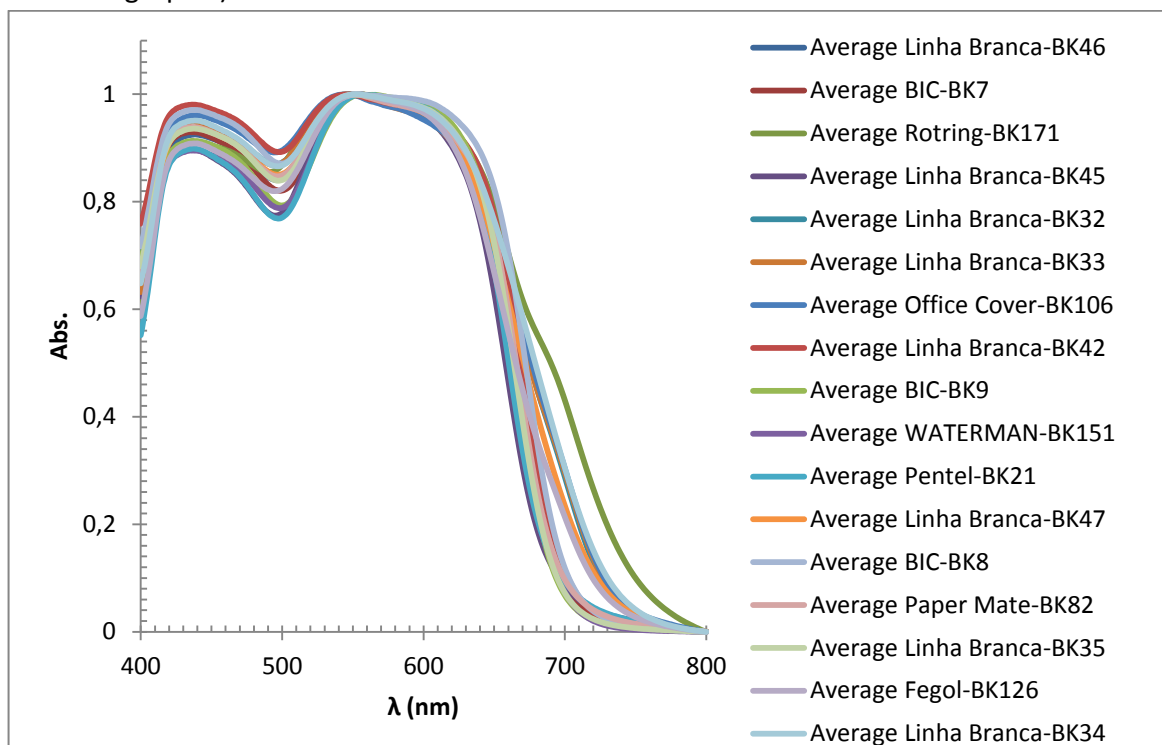


Figura G.10. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK46, BK7, BK171, BK45, BK32, BK33, BK106, BK42, BK9, BK151, BK21, BK47, BK8, BK82, BK5, BK126 e BK34.

➤ Grupo III

↪ Subgrupo i)

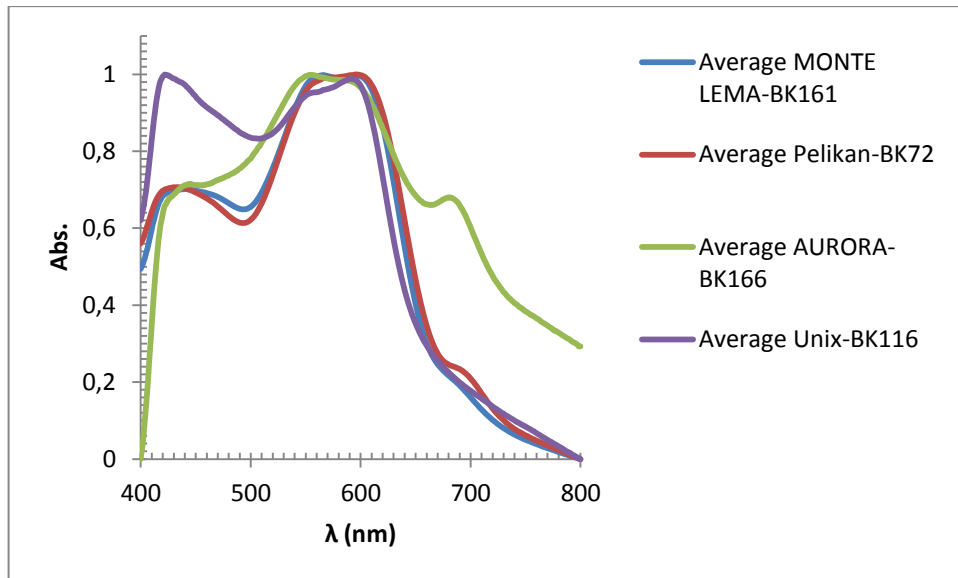


Figura G.11. Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK161, BK72, BK166 e BK116.

↪ Subgrupo ii)

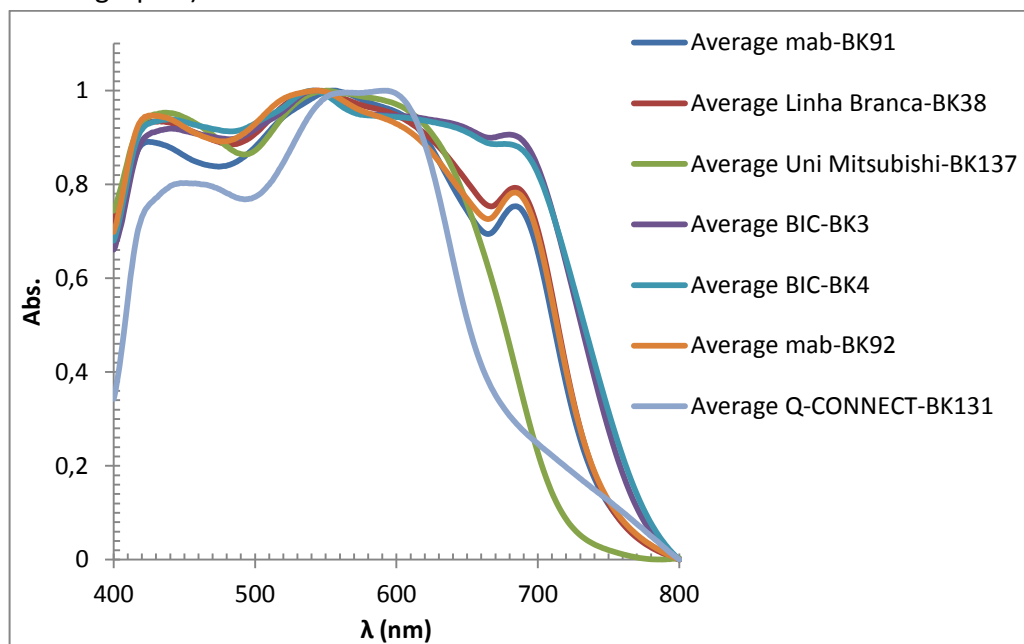


Figura G.12. Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras BK91, BK38, BK137, BK3, BK4, BK92 e BK131.

Canetas de Tinta Líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor Azul (LBn)

➤ Grupo I

Subgrupo i)

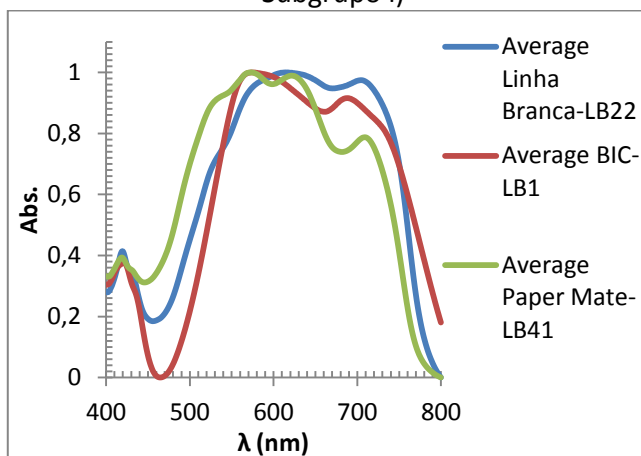


Figura G.13 Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras LB22, LB1 e LB41.

Subgrupo ii)

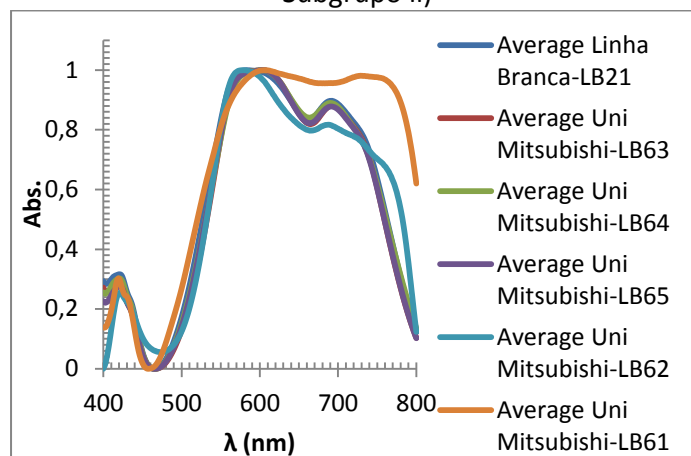


Figura G.14. Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras LB21, LB63, LB64, LB65, LB62 e LB61.

Grupo II

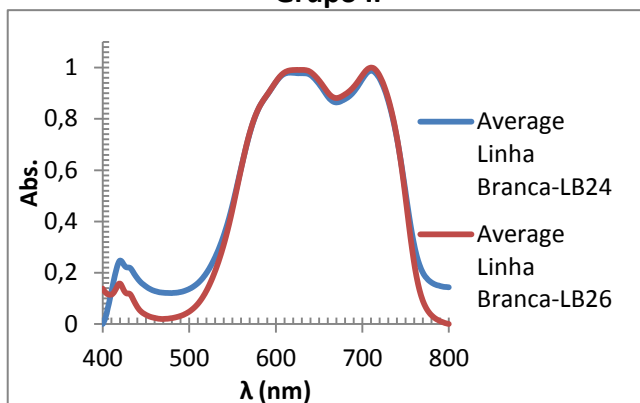


Figura G.15. Espectros de absorção do Grupo II. Neste grupo encontram-se as amostras LB24 e LB26.

Grupo III

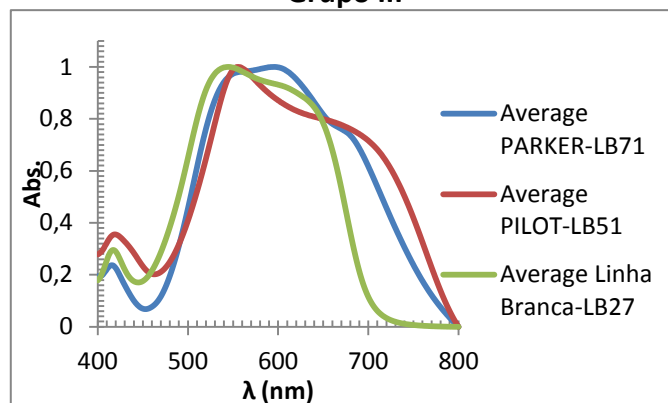


Figura G.16. Espectros de absorção do Grupo III. Neste grupo encontram-se as amostras LB71, LB51 e LB27.

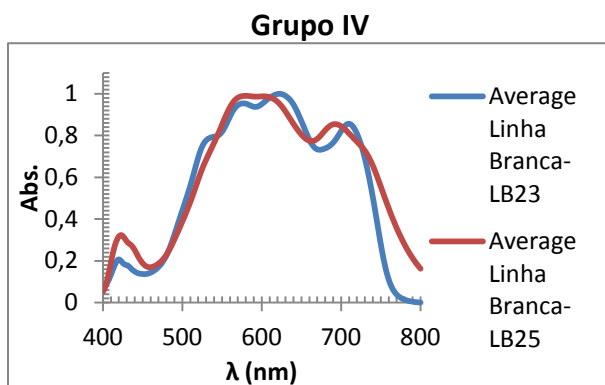


Figura G.17. Espectros de absorção do Grupo IV. Neste grupo encontram-se as amostras LB23 e LB25.

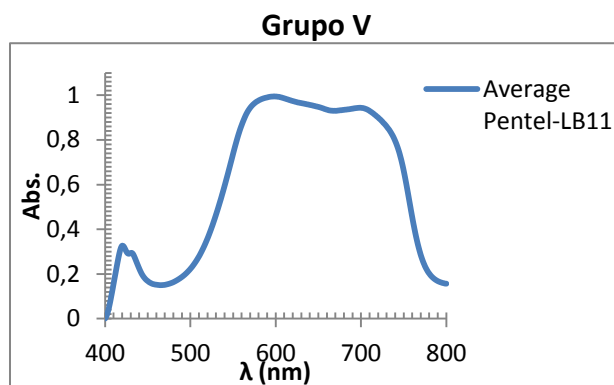


Figura G.18. Espectro de absorção do Grupo V. Neste grupo encontra-se a amostra LB11.

Canetas de Tinta Líquida (rollerball e canetas de gel) de cor Preta (LKn)

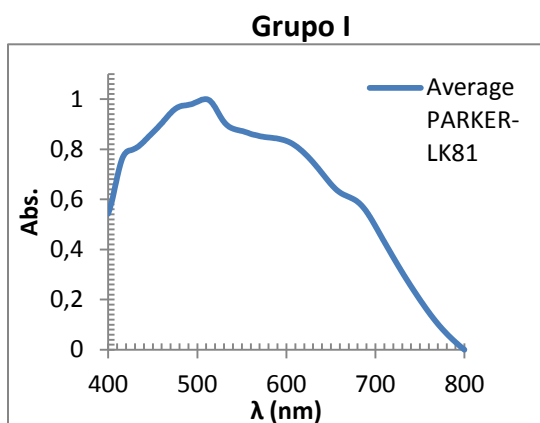


Figura G.19. Espectro de absorção do Grupo I. Neste grupo encontra-se a amostra LK81.

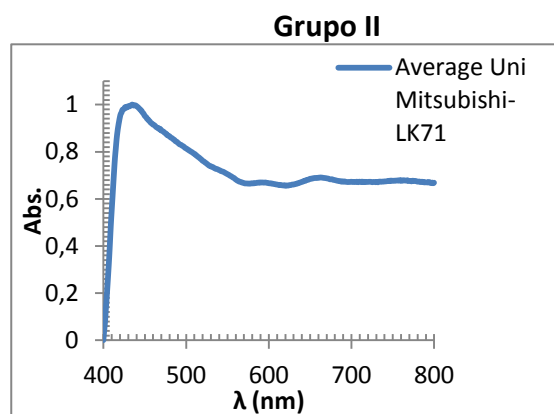


Figura G.20. Espectro de absorção do Grupo II. Neste grupo encontra-se a amostra LK71.

➤ **Grupo III**

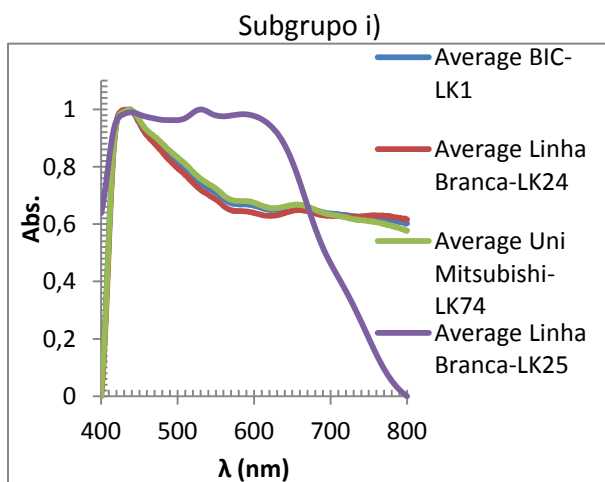


Figura G.21 Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras LK1, LK24, LK74 e LK25..

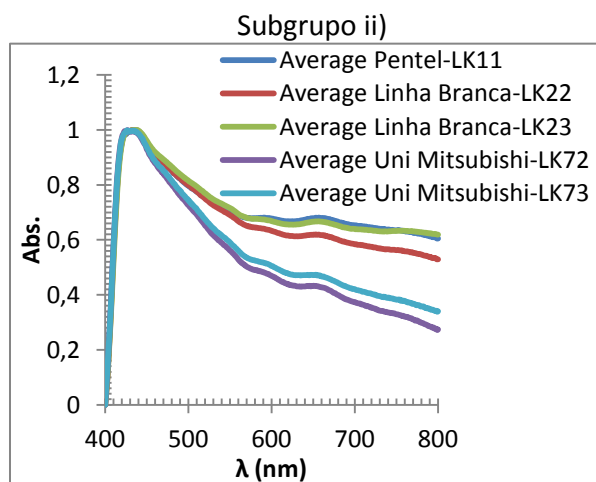


Figura G.22 Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras LK11, LK22, LK23, LK72 e LK73.

➤ Grupo IV

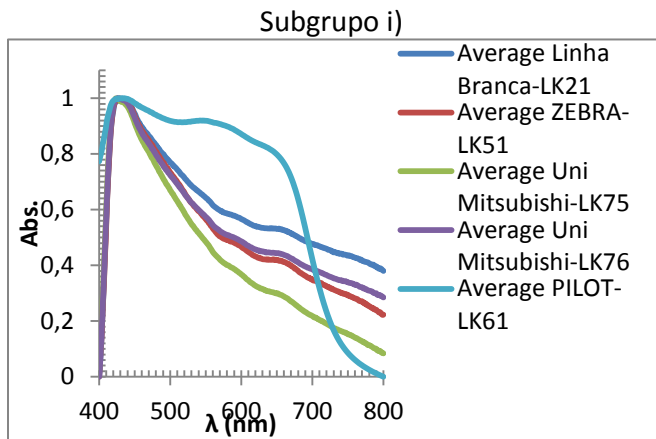


Figura G.23. Espectros de absorção do Grupo IV, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras LK21,LK51,LK75,LK76 e LK61.

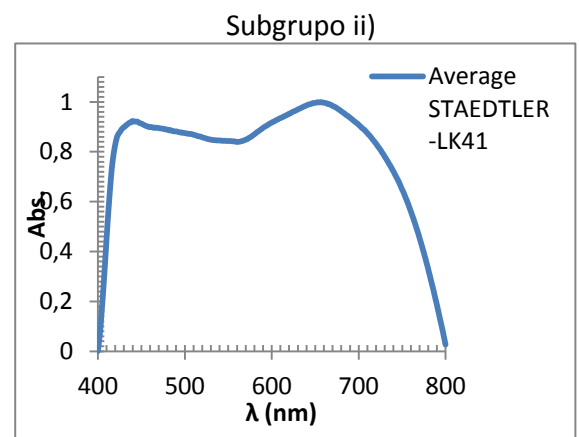


Figura G.24. Espectro de absorção do Grupo IV, subgrupo ii). Neste subgrupo encontra-se a amostra LK41.

Canetas com ponta de feltro de cor Azul (FBn)

➤ Grupo I

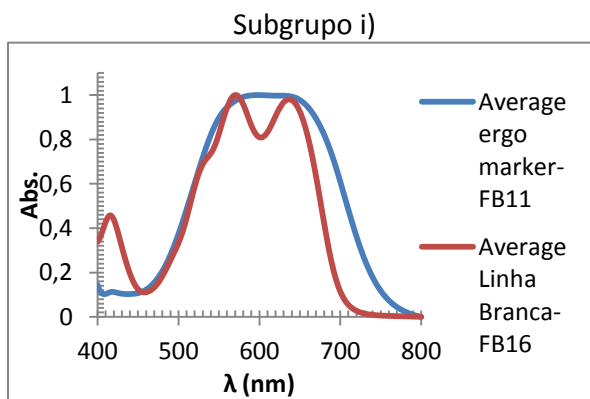


Figura G.25 Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras FB11 e FB16.

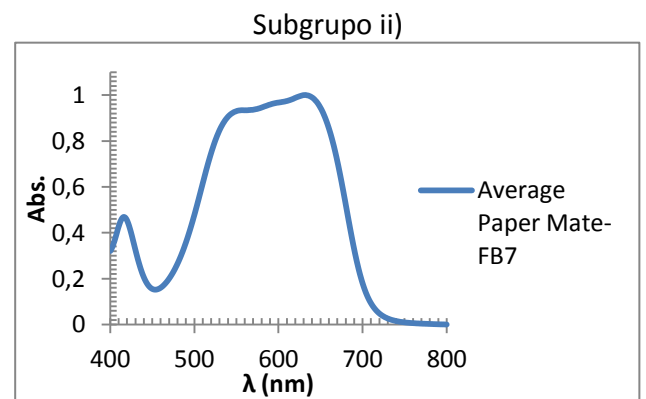


Figura G.26 Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo ii). Neste subgrupo encontra-se a amostra FB7..

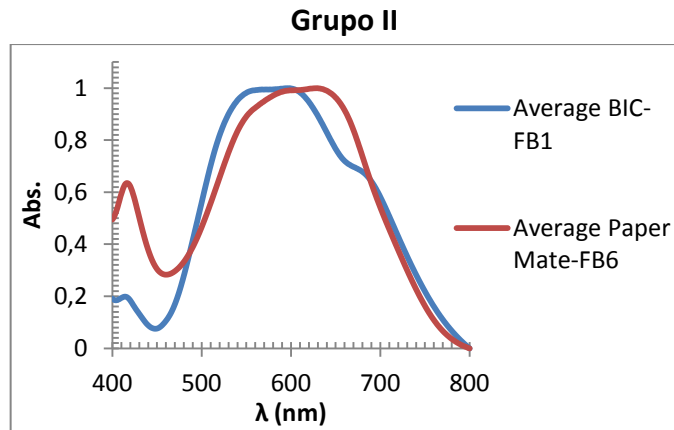


Figura G 27 Espectros de absorção do Grupo II. Neste grupo encontram-se as amostras FB1 e FB6.

Canetas com ponta de feltro de cor Preta (FOKn)

➤ Grupo I

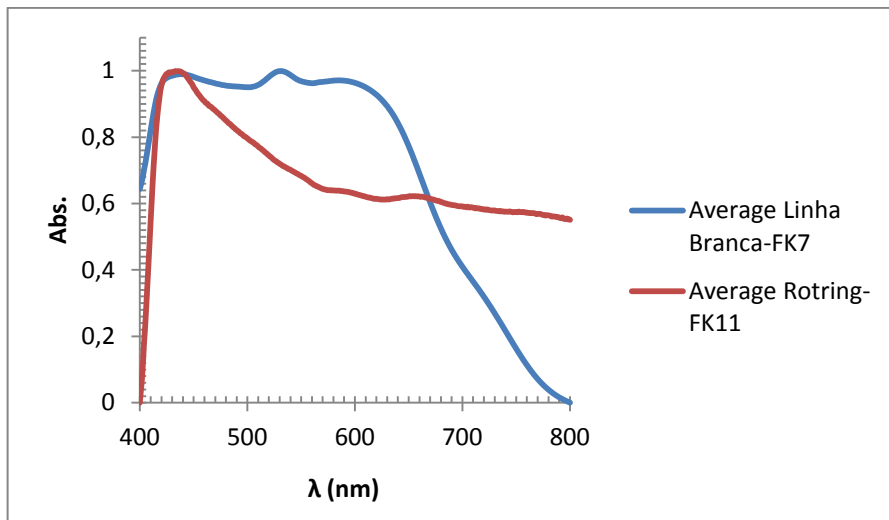


Figura G.28. Espectros de absorção do Grupo I. Neste grupo encontram-se as amostras FK7 e FK11.

➤ Grupo II

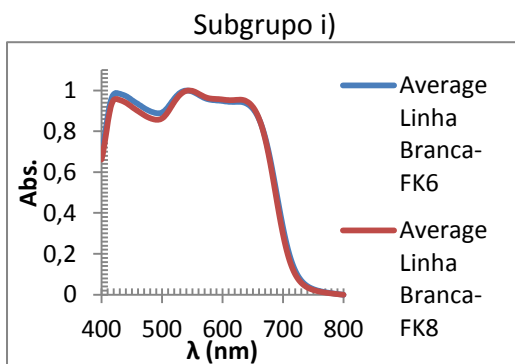


Figura G.29. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras FK6 e FK8.

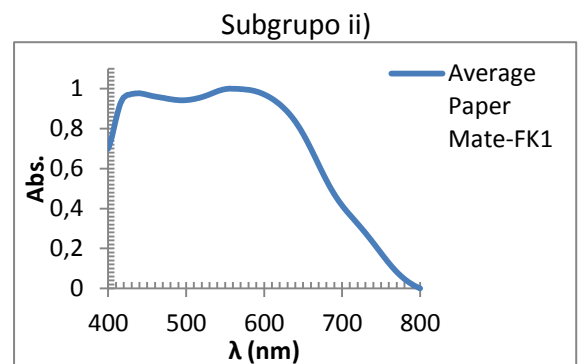


Figura G.30. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo ii). Neste subgrupo encontra-se a amostra FK1.

Canetas de tinta permanentes de cores Azul e Preta (FOBn e FOKn)

➤ Grupo I

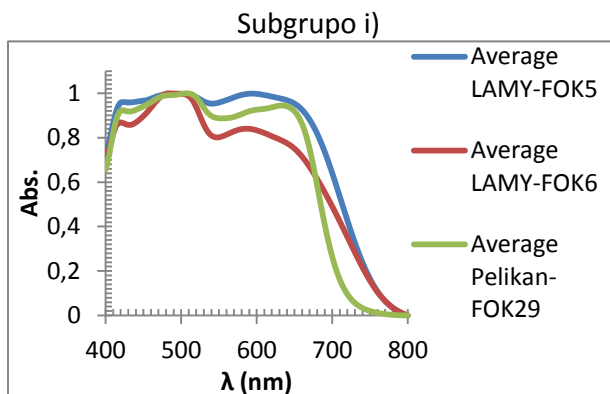


Figura G.31 Espectros de absorção do Grupo I, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras FK6 e FK8.

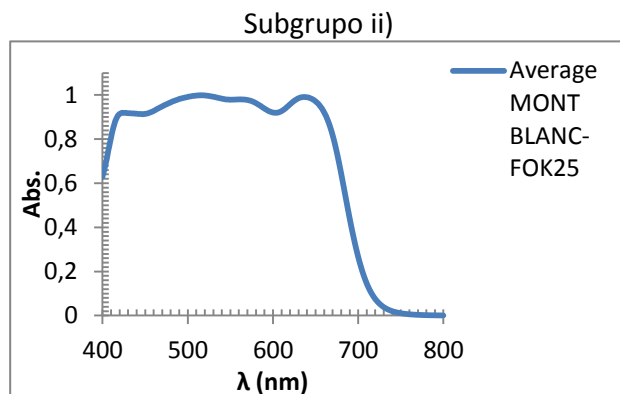


Figura G.32. Espectros de absorção do Grupo II, subgrupo ii). Neste subgrupo encontra-se a amostra FOK25..

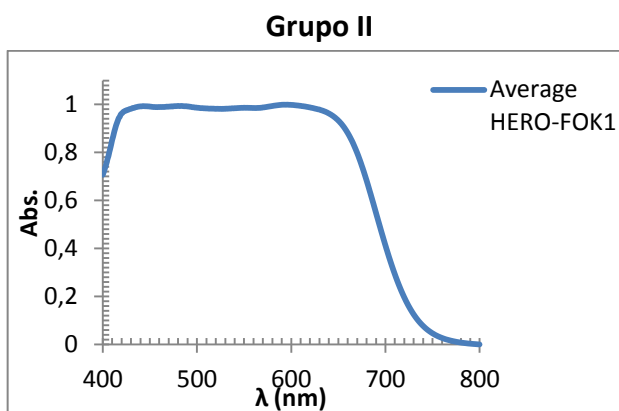


Figura G.33 Espectros de absorção do Grupo II. Neste grupo encontra-se a amostra FOK1.

➤ Grupo III

↪ Subgrupo i)

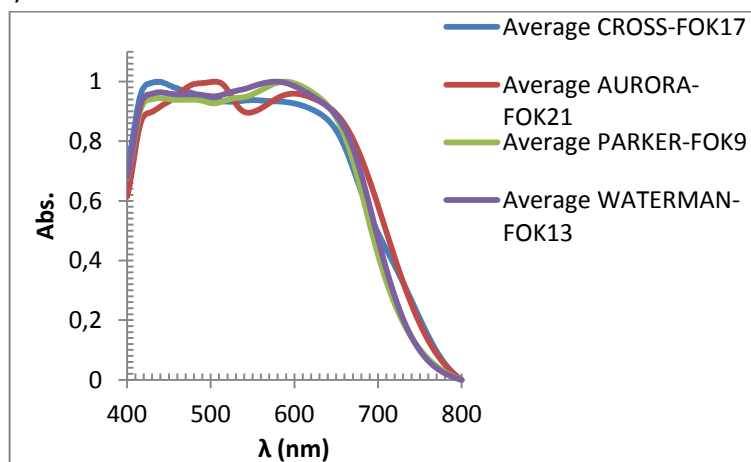


Figura G.34. Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo i). Neste subgrupo encontram-se as amostras FOK17, FOK21, FOK9 e FOK13..

➤ **Grupo III**

↪ Subgrupo ii)

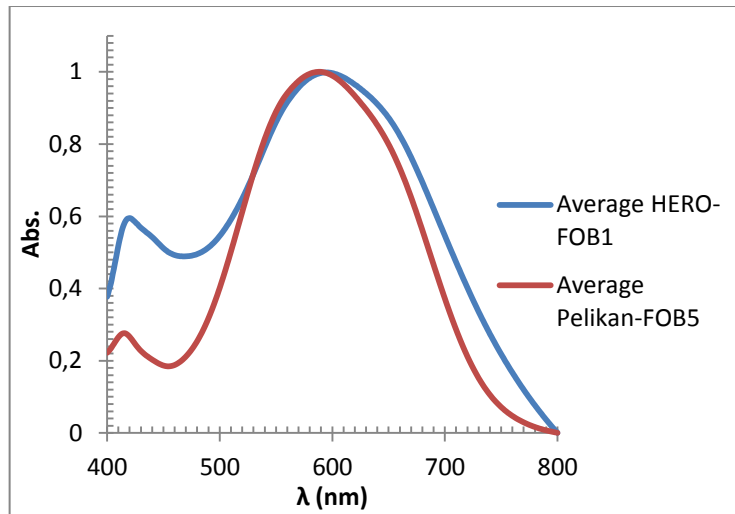


Figura G.35 Espectros de absorção do Grupo III, subgrupo ii). Neste subgrupo encontram-se as amostras FOB1 e FOB5.

Grupo IV

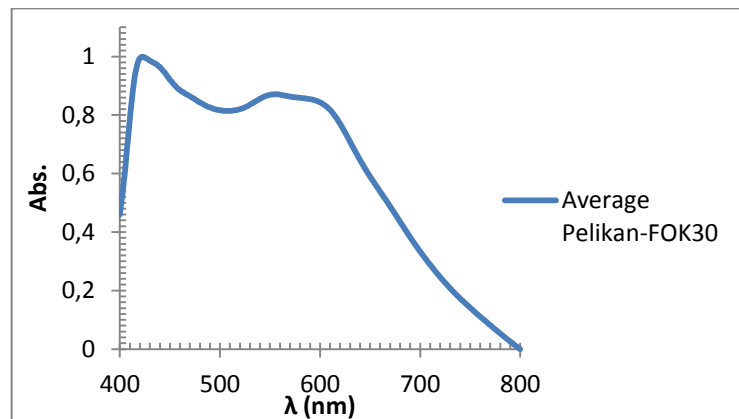


Figura G.36 Espectros de absorção do Grupo IV. Neste grupo encontra-se a amostra FOK30.

Anexo H. Sobreposições dos espectros entre os agentes corantes e os grupos formados com HCA (Exemplos)

Exemplo 1 (Figura H.1): Sobreposição entre o Grupo II, subgrupo ii), pertence às esferográficas de cor azul (BBn), com os agentes corantes Ácido Azul 1(AA1), Solvente Azul 38(SA38), Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B).

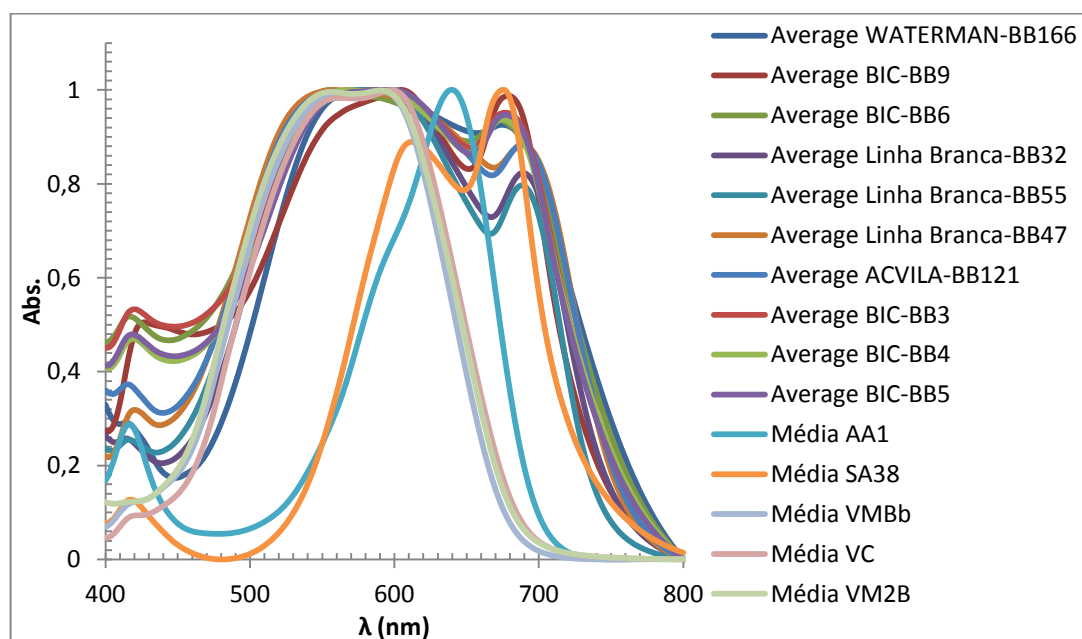


Figura H.1. Sobreposição dos espectros de absorção de um grupo de esferográficas de cor azul com um conjunto de agentes corantes que inclui, Ácido Azul 1(AA1), Solvente Azul 38(SA38), Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B).

Exemplo 2 (Figura H.2): Sobreposição entre o Grupo I, subgrupo ii), pertence às canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor azul (LBn), com o agente corante Ftalocianina de Cobre II - forma β (FCu(II) β).

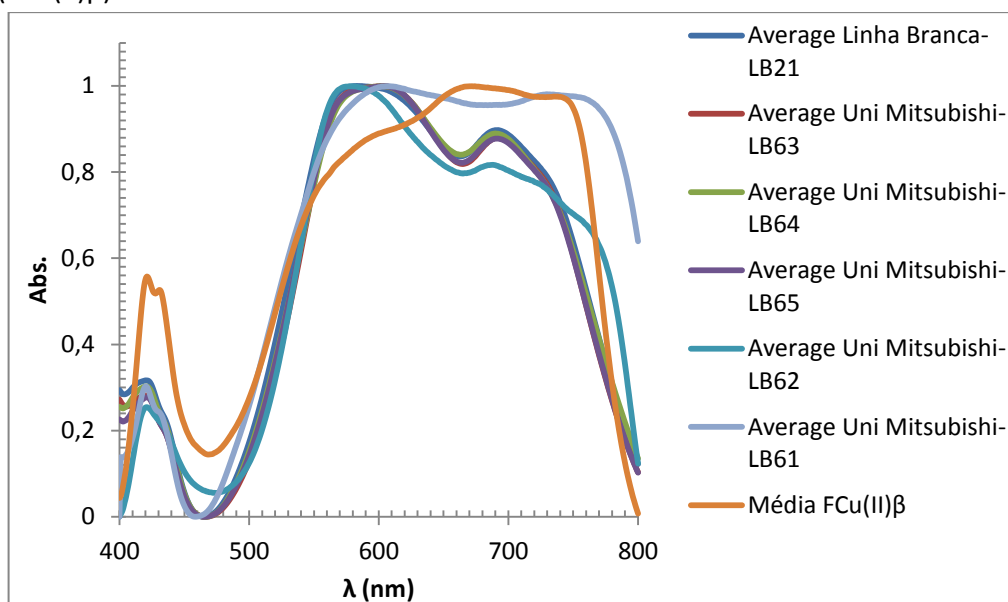


Figura H.2. Sobreposição dos espectros de absorção de um grupo de canetas de tinta líquida (*rollerball* e canetas de gel) de cor azul com um agente corante a Ftalocianina de Cobre II - forma β (FCu(II) β).

Exemplo 3 (Figura H.3): Sobreposição entre o Grupo II, subgrupo i), pertence às esferográficas de cor preta (BKn), com os agentes corantes Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B).

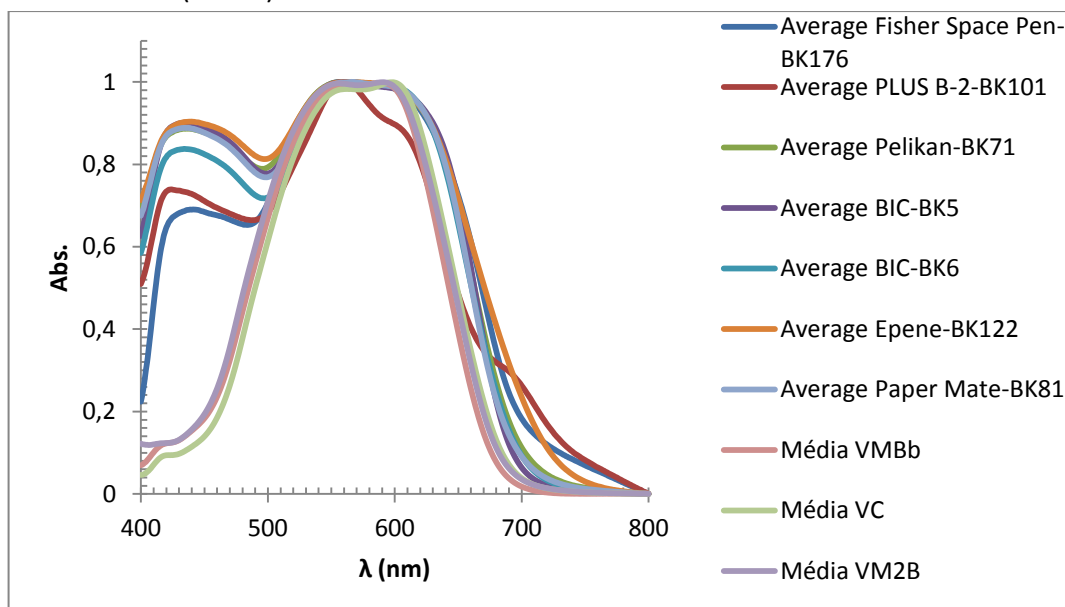


Figura H.3. Sobreposição dos espectros de absorção de um grupo de esferográficas de cor preta com um conjunto de agentes corantes que inclui, Violeta de Metilo B base (VMBb), Violeta de Cristal (VC) e Violeta de metilo 2B (VM2B).

Tabela H.1. Máximos de absorção e respectivos comprimentos de onda para todos os agentes corantes em estudo.

Agente Corante	1º λ máx. (nm)	Abs. (1º λ máx.)	2º λ máx. (nm)	Abs. (2º λ máx.)	3º λ máx. (nm)	Abs (3º λ máx.)
Rodamina B (RB)	420	0,235638	555	1		
Violeta de metilo 2B (VM2B)	556	0,996245	591	0,99903		
Azul Vitória B (AVB)	415	0,18907	627	0,999702		
Violeta de Cristal (VC)	599	0,999626				
Azul-de-metileno Tri-Hidratado (AMTH)	416	0,198792	674	0,9997		
Ftalocianina de Cobre II - forma β (FCu(II)β)	421	0,557512	431	0,526668	672	0,999716
Ácido Azul 1 (AA1)	416	0,288153	640	0,999951		
Azul Vitória Puro BO (AVPBO)	581	0,999821				
Azul de Metilo (AM)	420	0,248272	601	0,999893		
Solvente Azul 38 (SA38)	418	0,127485	612	0,889333	675	0,999855
Azul Patente VF (APVF)	418	0,359594	645	1		
Violeta de Metilo B base (VMBb)	557	0,986469	591	0,997277		
Hematoxilina em metanol e acetona	445	0,707771	571	1		
Hematoxilina em etanol	570	0,99986				