

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELI LIMA DE FARIA

**IMAGENS DIGITAIS E QUIMIOMETRIA – UMA ABORDAGEM EM DOCUMENTOSCOPIA
NA AVALIAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS PRETAS**

CAMPO MOURÃO

2021

GABRIELI LIMA DE FARIA

**IMAGENS DIGITAIS E QUIMIOMETRIA – UMA ABORDAGEM EM
DOCUMENTOSCOPIA NA AVALIAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS PRETAS**

**Digital images and chemometrics – A documentoscopy approach in the
evaluation of black pen inks**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora): Prof Dra. Patrícia Valderrama

**CAMPO MOURÃO
2021**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

GABRIELI LIMA DE FARIA

**IMAGENS DIGITAIS E QUIMIOMETRIA – UMA ABORDAGEM EM
DOCUMENTOSCOPIA NA AVALIAÇÃO DE TINTAS DE CANETAS PRETAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciada em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 25/Novembro/2021

Patrícia Valderrama
Doutorado em Ciências/Química Analítica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Marcos Antônio Piza
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Estela dos Reis Crespan
Doutorado em Química Inorgânica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2021

Dedico este trabalho a minha família, especialmente a meu filho Elano minha razão de viver e a minha orientadora sem a qual não teria conseguido concluir esta difícil tarefa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me permitido alcançar mais essa vitória.

A minha orientadora Profa. Dra. Patrícia Valderrama, que também me deu a oportunidade de ser sua aluna de Iniciação Científica, agradeço pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, por todo apoio, conselhos e compreensão e pelo acolhimento durante esse período em que estávamos em meio a uma pandemia e eu também estava grávida, minha eterna gratidão por tudo.

Aos meus amados pais, Valdinei de Faria e Maria Isabel de Lima Faria, por todo esforço para comigo, carinho, apoio, compreensão, força e amor. Ao meu irmão Gabriel Lima de Faria e minha irmã Bibiane da Costa Matias, quem me levou pra fazer minha matrícula, nunca esquecerei, e sempre serei grata por seu apoio. Agradeço também ao meu cunhado Vanderson Matias e aos meus sogros Sandra e Edio que me deram suporte e apoio.

Agradeço ao meu marido Eduardo Manfio que compartilhou comigo todo estresse e ansiedade da reta final, obrigado por todo apoio, carinho e incentivo, que se desdobrou para que conseguíssemos elaborar nossos trabalhos, obrigado por segurar minha mão em todos os choros e todo trabalho em equipe que realizamos com o bebê e você também finalizando a faculdade, obrigado amor da minha vida sem você não conseguiria.

Aos meus tios que tanto me apoiaram, me incentivaram e se orgulharam de mim, e agora serei a primeira da família a ter um diploma de ensino superior.

Aos meus colegas que com certeza tornaram estes anos muito mais agradáveis e divertidos, obrigado por todo carinho, apoio, paciência, e cobrança, desejo tudo de melhor na vida de vocês.

Aos professores, pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso, pela ajuda e pela paciência com a qual me guiaram até o fim do curso.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela valiosa oportunidade concedida.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização deste sonho.

“Cada um de nós é, sob uma perspectiva cósmica, precioso. Se um humano discorda de você, deixe-o viver. Em cem bilhões de galáxias, você não vai achar outro.”
(SAGAN, 1980).

RESUMO

A análise de tintas de canetas em papéis é uma área importante na química forense, podendo esta análise ser utilizada para identificar falsificações e alterações em um documento. Entretanto, muitos dos métodos instrumentais de análise são caros e/ou destrutivos, e nesta área, a destruição de documento deve ser evitada sempre que possível. Desta forma, este trabalho propõe a aplicação da ferramenta quimiométrica análise de fatores paralelos (PARAFAC) em imagens digitais obtidas a partir de um *smartphone* (*Xiaomi Mi A1*) para a avaliação não destrutiva de quatro tipos de canetas ballpoint, rollerball, gel, e felt tip. Os resultados sugerem que uma avaliação não destrutiva pode ser realizada em um documento, a partir de uma imagem digital e da ferramenta quimiométrica PARAFAC, que mostrou uma distinção entre os diferentes tipos de canetas. Os *loadings* do modo das replicatas representam uma medida de precisão no nível de repetibilidade, enquanto os *loadings* relativos ao modo dos canais R (*red*), G (*green*), B (*blue*) mostram a porção destes canais que influenciam na separação.

Palavras-chave: canetas pretas; imagem digital; quimiometria.

ABSTRACT

The pen ink analysis on paper is an important area in forensic chemistry that can be used to identify forgeries and alterations in a document. However, many of analytical instrumental methods are expensive and/or destructive, and in this area, document destruction should be avoided whenever possible. Thus, this work proposes the application of the parallel factor analysis (PARAFAC) chemometric tool in digital images obtained from a smartphone (Xiaomi Mi A1) for the non-destructive evaluation of ballpoint, rollerball, gel, and felt tip pen types. The results suggest that a non-destructive evaluation can be performed on a document by using a digital image and the chemometric tool PARAFAC, which showed a distinction between the different pen types. Replicate mode loadings represent a measure of precision in the repeatability level, while R (red), G (green), B (blue) channel loadings show the portion of these channels that influence the separation.

Keywords: pen inks. digital images. chemometric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Decomposição de dados bilineares por PCA.....	19
Figura 2 - Decomposição de dados tridimensionais por PARAFAC.....	19
Figura 3 - Cubo RGB.....	21
Figura 4 – Aplicativo Photometrix. (A) Interface inicial do aplicativo, (B) Janela para captura das imagens.....	22
Figura 5 - Obtenção do tensor de dados.....	25
Figura 6 – Amostra de diferentes tipos de canetas e canais R, G, B. (A) Ballpoint Bic Crystal, (B) Ballpoint Compactor Economic, (C) Ballpoint Paper Mate Kilometrica, (D) Rollerball Schneider Xtra 825, (E) Gel Tilibra Flow, (F) Felt Tip Compactor Microline.....	27
Figura 7 – Scores da PARAFAC. (A) Fator 1, (B) Fator 2.....	25
Figura 8 – <i>Loadings</i> da PARAFAC no Fator 1.....	30
Tabela 1 - Quantidade de amostras dos diferentes tipos de canetas e suas características.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PRAFAC - Análise de Fatores Paralelos (do inglês *Parallel Factor Analysis*)

R - Red

G - Green

B - Blue

PCA - Análise de Componentes Principais (do inglês *Principal Component Analysis*)

CCD - *Charge-Coupled Device*

CMOS – *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

HSV - Matiz, Saturação e Valor

HSL - Matiz, Saturação e Luminosidade

HSI - Matiz, Saturação e Intensidade

MIA - Análise multivariada de imagem

H - Matriz (do inglês *Hue*)

S - Saturação (do inglês *Saturation*)

V - Valor (do inglês *Value*)

L - Luminosidade (do inglês *Luminosity*)

I - Intensidade (do inglês *Intensity*)

HDR - *High Dynamic Range*

CORCONDIA - Diagnóstico de Consistência do Núcleo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	14
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 DOCUMENTOSCOPIA	15
3.2 QUIMIOMETRIA	18
3.3 IMAGENS DIGITAIS E TRATAMENTO DOS DADOS.....	1919
3 METODOLOGIA	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	32
REFERÊNCIAS.....	33
ANEXO A - Amostras produzidas para aquisição das imagens digitais.	40

1 INTRODUÇÃO

O emprego do conhecimento científico para a elucidação de crimes tem sido cada vez mais decisivo com o avanço da tecnologia. Dessa forma, tem-se investido cada vez mais em ferramentas que tragam resultados satisfatórios de maneira rápida e objetiva. Na ciência forense, a química forense tem um papel de grande destaque com a aplicação dos conhecimentos da ciência química aos problemas de natureza forense (FARIAS, 2010, p.103).

A documentoscopia é um dos campos de atuação da química forense, e pode ser definida como a análise de tintas e papéis realizada para verificar a autenticidade de um documento e, em caso contrário, investigar a ocorrência de falsificação. Nestes casos as técnicas não destrutivas são geralmente preferidas para a análise por preservarem a integridade do documento analisado (SILVA *et al.*, 2013). Na documentoscopia existem três subáreas principais a grafoscopia, mecanografia e exame de autenticidade documental, onde se investiga a procedência do papel, da assinatura, como data e tipo de tinta usada, impressoras, ou canetas.

Nas últimas décadas a ciência forense vem exercendo grande impacto na solução de crimes, e a química forense por sua vez ganhou um papel de muito destaque. Aplicada a documentoscopia, ela vem fazendo grandes avanços, sendo uma grande aliada na determinação de documentos falsos e/ou falsificados. Entretanto, muitos dos métodos disponíveis destroem o documento, enquanto aqueles que não os destroem precisam de equipamentos que possuem um elevado custo.

A análise de tintas de canetas da cor azul vem sendo investigada a partir de técnicas analíticas instrumentais como a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) (SILVA *et al.*, 2013) e empregando imagem hiper espectral na região do infravermelho próximo (NIR) (SILVA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014b). Entretanto, apesar dessas técnicas apresentarem o potencial não destrutivo, normalmente o equipamento apresenta um custo elevado. Além disso, as imagens digitais e quimiometria já foram empregadas com sucesso na discriminação de tintas de canetas da cor azul (VALDERRAMA, VALDERRAMA, 2016; VALDERRAMA *et al.*, 2020).

A Quimiometria pode ser definida como a área da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou melhorar métodos experimentais e para extrair uma maior quantidade de informação e obter melhores resultados analíticos (OLIVEIRA, 2019; FERREIRA, 2015).

Na investigação de tintas de canetas da cor preta, ferramentas quimiométricas

acopladas às técnicas analíticas baseadas na espectroscopia na região do infravermelho médio (GAUTAM *et al.*, 2021), UV-Vis-NIR (ORTIZ-HERRERO *et al.*, 2018) e espectrometria de massas (ALMEIDA *et al.*, 2019) também já foram investigadas. No entanto, até o momento, não foram encontrados trabalhos empregando imagens digitais e quimiometria na avaliação de diferentes tipos de canetas pretas, devido a dificuldade em fazer análises na mesma.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi investigar o emprego de imagens digitais e quimiometria na distinção de tintas de canetas pretas, colaborando para o desenvolvimento de um método não destrutivo e que não gere resíduos, para assim colaborar com os princípios da química verde e sustentável. Ainda, a execução deste trabalho colabora para o desenvolvimento de um método eficaz, rápido e não destrutivo para auxiliar nas análises de documentos, a partir de equipamentos simples, que podem ser de fácil acesso, não utilizando reagentes ou necessitando de preparo da amostra.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor uma metodologia para avaliar tintas de canetas pretas a partir de imagens digitais e quimiometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Investigar diferentes tipos e marcas de canetas pretas no contexto da documentoscopia e propor um método para distinguir os tipos de canetas.
- Colaborar para o desenvolvimento de metodologias analíticas de baixo custo e não destrutivas

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 DOCUMENTOSCOPIA

De acordo com o Instituto de Criminalística do Paraná o setor de documentoscopia é encarregado de fazer testes para constatar a autenticidade ou falsidade de documentos e assinaturas, sendo considerado um documento, “qualquer registro físico de um conhecimento que representa um fato”. (INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA DO PARANÁ)

Uma das subáreas da documentoscopia para identificar assinaturas falsas é a grafoscopia que identifica a falsificação advinda do ‘traço’, não do material utilizado, como por exemplo a caneta. Neste método para se constatar a falsificação precisa-se de um profissional especialista em grafoscopia para analisá-la, não necessariamente empregando um método digital com algum aparelho específico (DOMINGUES, 2015). Outras duas subáreas são a mecanografia e exames de autenticidade documental. A mecanografia executa exames em documentos que foram impressos por algum tipo de máquina, seja ela de escrever, fax, impressoras ou outros, com intuito de identificar ou eliminar qual tenha sido utilizado. Respectivamente, a terceira subárea faz exames em documentos com elementos de segurança, como cédulas monetárias que contém marca d'água por exemplo, e também documentos que não o contenha, sendo analisado documentos falsos, falsificados ou alterados, podendo estes serem totalmente ou parcialmente falsos (FERREIRA, 2020)

As tintas usadas para assinar ou preencher documentos ganham destaque nos estudos e métodos de análises da autenticidade documental, que pode ser verificada por meio de cruzamento de traços, datação e identificação das tintas e lavagem química.

Por meio do cruzamento de traços pode-se verificar se houve acréscimos de dados ou reformulação dos mesmos em documentos, que podem ser drasticamente alterados, como um atestado médico ser prolongado e um valor de cheque alterado. Em autenticidade documental pode-se verificar se foram usadas tintas diferentes, indicando que a alteração ocorreu em momentos diferentes, sendo o suficiente para saber que o documento foi fraudado sem precisar da cronologia (cruzamento homogêneo). Por outro lado, é classificado como cruzamento heterogêneo quando os traços são de origens diferentes, como uma folha que foi assinada e depois impressa.

A datação e identificação das tintas é importante para identificar quando os

documentos foram feitos ou alterados, e se condizem com a data em que o documento supostamente fora emitido. A lavagem química consiste em aplicar uma substância ou mistura a fim de remover algum registro presente no documento, normalmente usados para fraudar cheques, cédulas de dinheiro, contratos, a fim de alterar seu valor monetário (FERREIRA, 2020).

A composição das tintas de caneta nem sempre são fáceis de serem removidas em lavagem química, muitos de seus componentes continuam presentes pois as tintas consistem em uma mistura de diversos compostos químicos. Independente de marca ou tipo da caneta as tintas possuem três elementos que são básicos: Colorante, veículos e aditivos.

Colorantes: são os responsáveis pela coloração. São divididos em corantes e pigmentos. Os corantes são solúveis no veículo enquanto os pigmentos são apenas finamente dispersos neste veículo. Veículos: são os responsáveis por dissolver ou dispersar os componentes da tinta mantendo-a homogênea. Dividem-se em solventes, são considerados a parte volátil do veículo, e resinas responsáveis pelas características reológicas, como viscosidade e aderência. Aditivos: conferem características específicas ou pode-se dizer que melhoram o desempenho da tinta (RISTON apud Valderrama 2015, p. 13).

Existem diferenças nos diversos tipos de tintas para seus diversos fins. No mercado existem seis tipos de canetas disponíveis que são divididos em dois grupos e podem ser diferenciados pelo tipo de veículo e colorante usados. Os solventes também variam de acordo com o tipo de caneta: a caneta esferográfica contém tinta a base de óleo e o colorante é corante; as não esferográficas, que incluem canetas como de tinteiro e gel, rollerball, marcadores de texto, contém solventes aquosos e os colorantes são corantes e/ou pigmentos. (SILVA, 2014, p. 10)

Os solventes utilizados podem envolver água, óleos ou solventes à base de glicol. Dentre aqueles mais comumente utilizados nas tintas de caneta esferográficas podem ser citados: fenoxietanol (2-fenoxietanol), 2-(2-fenoxietoxi)etanol, dipropilenoglicol, ácido oleico, álcool benzílico, 1,3 butilenoglicol . (CAIADO, 2018, p. 9)

As canetas do tipo não esferográficas como a Rollerball são a base de água com adição de líquidos orgânicos com objetivo de ter um processo de secagem da tinta tardio. A caneta do tipo Gel por sua vez, normalmente contém um pH mais ácido em seus corantes, assim podem ter uma remoção do papel mais fácil que pigmentos (ALBUQUERQUE, 2017).

As moléculas deste tipo de corantes (que possuem pH mais ácido) contém anéis aromáticos ou um sistema conjugado o que lhes confere maior sensibilidade à luz, decompondo-se lentamente às condições ambiente, assim a análise de corantes pode fornecer informação muito útil acerca da datação destas tintas. Um fato interessante é que as tintas de gel, geralmente, contém alguns componentes de corantes com cores diferentes que são misturadas proporcionalmente para obter a cor preta. (ALBUQUERQUE, 2017, p. 4)

Nos dias de hoje há no mercado uma extensa variedade de tipos de canetas disponíveis. No caso de canetas com tinta preta, diferentes técnicas analíticas já foram empregadas na avaliação, tais como a espectroscopia no infravermelho médio com reflectância total atenuada (GAUTAM *et al.*, 2021; SHARMA *et al.*, 2021), cromatografia líquida de alta eficiência com formação de par iônico (LIU *et al.*, 2006), espectrometria de massas com dessorção/ionização a laser e com tempo de voo (WEYERMANN *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2019; GOACHER, 2021), espectroscopia de luminescência molecular (ADAM, 2008), espectroscopia na região do UV-Vis (ADAM *et al.*, 2008b) e na região do UV-Vis-NIR (ORTIZ-HERRERO *et al.*, 2018) e na região do Vis (ORTIZ-HERRERO *et al.*, 2020), cromatografia em camada delgada (LI, 2014), eletroforese capilar (ZLOTNICK, SMITH, 1998; COPEER *et al.*, 2019), espectroscopia Raman (NUNTAWONG *et al.*, 2020) e cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (NI *et al.*, 2020).

Considerando que as análises de tintas de canetas em documentos podem ser realizadas de forma destrutiva (uma porção do documento contendo a tinta é retirado e passa por dissolução em solventes previamente à análise por técnicas analíticas) ou não destrutiva (análise direta sobre o documento), as técnicas analíticas já empregadas na análise de tintas de canetas pretas, quando apresentarem o potencial não destrutivo, normalmente o equipamento apresenta um custo elevado (RISTON, ZACCA, 2014; VALDERRAMA 2016). Além disso, as tintas pretas dos diferentes tipos de canetas possuem uma composição química muito parecidas, o que dificulta a possibilidade de fazer uma discriminação dentre elas, principalmente por métodos não destrutivos, pois os resultados não são absolutos. Porém, ferramentas quimiométricas

associadas a métodos não destrutivos vem demonstrando, nos últimos anos, uma capacidade para solucionar esse problema (SILVA, 2014, p. 53).

3.2 QUIMIOMETRIA

Pode-se definir a Quimiometria como a área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou melhorar métodos experimentais e para extrair uma maior quantidade de informação e obter melhores resultados analíticos (OLIVEIRA, 2019).

As ferramentas da quimiometria permitem extrair informações relevantes de conjuntos de dados cada vez mais complexos. O avanço da instrumentação científica permite atualmente geral uma grande quantidade de dados e em diversos níveis de complexidade e, dessa forma, a aplicação de ferramentas da quimiometria permite um estudo das amostras de forma multivariada (OLIVEIRA, 2019, p. 20; FERREIRA, 2015).

A quimiometria teve seu início na década de 70, mas só foi consolidada quando os microcomputadores chegaram aos laboratórios como ferramentas de análise (MASSART *et al.*, 1988). Nesta década os microcomputadores ainda não haviam chegado ao Brasil e os cálculos eram feitos em computadores de grande porte, onde os algoritmos que eram utilizados eram sofisticados, mas limitados devido a tecnologia disponível. O primeiro programa quimiométrico chegou no Brasil em 1978, em uma fita magnética de 730 metros de extensão, pelo correio, o programa chamava-se ARTHUR, e havia sido produzido pelo grupo do Professor Bruce Kowalski nos Estados Unidos (NETO, 2006).

O uso da quimiometria cresceu rapidamente no Brasil em diversos campos de pesquisa, principalmente na química, engenharia química e de alimentos, entre outros. Até o ano de 2006, os trabalhos no Brasil classificavam-se em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada (NETO, 2006).

Atualmente, ferramentas quimiométricas para o tratamento de dados de ordem superior vem se desenvolvendo. Nesse sentido, a análise de fatores paralelos (PARAFAC - *Parallel factor analysis*) é uma ferramenta quimiométrica de decomposição de dados de segunda ordem, tridimensional. Esta ferramenta possibilita que os dados sejam organizados em formato de um cubo, em vez de em uma

matriz como em dados multivariados de primeira ordem, e não necessitam obrigatoriamente que seus componentes sejam ortogonais, assim como em um modelo bilinear (BRO, 1997). Dessa forma, enquanto a análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*) é baseado em modelos bilineares (decomposição da matriz \mathbf{X} em um produto de duas outras matrizes) – Figura 1, PARAFAC consiste em um modelo trilinear em que decomposição de um tensor de dados $\underline{\mathbf{X}}$ (Uma matriz de respostas para cada amostra) é realizada em um produto de três matrizes (BRO, KIERS 2003; MURPHY *et al.*, 2013), conforme Figura 2.

Figura 1 - Decomposição de dados bilineares por PCA

$$\mathbf{X} = \begin{matrix} p1 \\ \hline t1 \end{matrix} + \begin{matrix} p2 \\ \hline t2 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} pn \\ \hline tn \end{matrix} + \mathbf{E}$$

Fonte: Adaptado de Otto (1999 p197)

Figura 2 - Decomposição de dados tridimensionais por PARAFAC

$$\underline{\mathbf{X}} = \begin{matrix} c_1^T \\ \hline b_1^T \\ \hline a_1 \end{matrix} + \begin{matrix} c_2^T \\ \hline b_2^T \\ \hline a_2 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} c_n^T \\ \hline b_n^T \\ \hline a_n \end{matrix} + \underline{\mathbf{E}}$$

Fonte: Adaptado de Valderrama (2009)

O conjunto de respostas do modelo PCA, compõe-se de uma matriz de *scores* \mathbf{T} (amostras), e uma matriz de *loadings* \mathbf{P} (variáveis), (VALDERRAMA *et al.*, 2016). Por outro lado, o conjunto de respostas do modelo PARAFAC, compõe-se de uma matriz de *scores* \mathbf{A} (amostras), e outras duas matrizes de *loadings* denominadas \mathbf{B} e \mathbf{C} (variáveis), (VALDERRAMA, 2009).

3.3 IMAGENS DIGITAIS E TRATAMENTO DOS DADOS

Com a evolução da tecnologia, dos *hardwares* e *softwares*, as imagens digitais passaram a ser mais comuns. As imagens digitais utilizadas para fins de pesquisa científica podem ser obtidas a partir de qualquer aparelho que possua uma câmera ou

um leitor de *scanner* que empregam o CCD (*Charge-Coupled Device*) ou CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) como sensores de captura (DAMASCENO, 2015).

Estes sensores são materiais semicondutores e convertem a energia fóton em energia elétrica (CARLSON, 2002). Neste tipo de detecção a luz refletida pelo objeto é convertida em energia elétrica e as respostas obtidas são alinhadas em coordenadas cartesianas compostas por pontos denominados pixels. Cada pixel do sensor é capaz de indicar variações na intensidade de iluminação, pela luz refletida pelo objeto real. Quando alinhados no sistema de coordenadas x e y, em condições específicas de transmissão da luz, esses sensores passam a fornecer como resposta uma matriz com informações relevantes da luz refletida ou absorvida pela matéria trazendo contribuições para diferentes áreas da ciência (PASSARETTI FILHO, 2015).

Além dos modelos CCD e CMOS existem outros modelos que podem ser gerados a partir dele, como matriz, saturação e valor (HSV), matriz, saturação e leveza (HSL) e matriz saturação e intensidade (HSI) (HELPER, 2017).

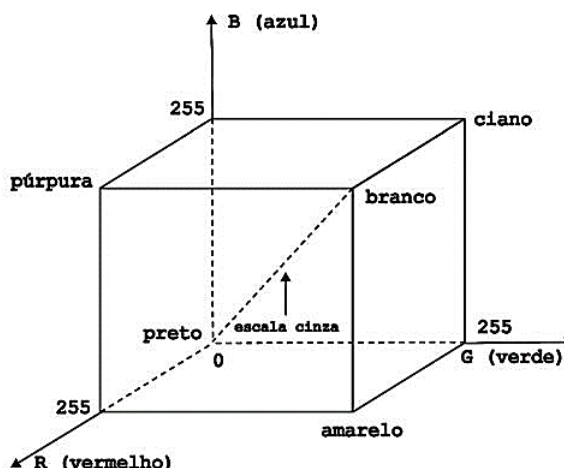
As imagens digitais são empregadas em diversas áreas da ciência como medicina, engenharia, biologia, agricultura, biologia e química. Em química, quando acoplada à análise multivariada, essa aplicação conjunta recebe o nome de análise multivariada de imagem (MIA – *Multivariate Image Analysis*) (DAMASCENO, 2015).

Metodologias analíticas que empregam MIA podem obter resultados tanto qualitativo com quantitativo, de forma eficaz, rápida, de baixo custo, sem destruir a amostra ou gerar resíduo (DAMASCENO, 2015).

As imagens são obtidas com objetivo de reproduzir a visão, podendo ser definida como a percepção de junções de comprimentos de ondas na região da luz visível refletida em uma superfície, que são mais comumente representadas pelo espaço de cores R (*Red*), G (*Green*) e B (*Blue*), que formam os eixos x, y e z de um arranjo tridimensional, podendo ser melhor visualizados em um cubo de cores, representado na Figura 3, em que a cor do pixel é obtida pelas cores vermelho, verde e azul, e cada cor do pixel é representada por um ponto no cubo (DAMASCENO, 2015).

Como os índices em cada eixo variam de 0 a 255, 16.777.216 cores são possíveis (i.e., 256×256×256) – esse número dá uma ideia da sensibilidade na diferenciação de cores em uma imagem digital para o emprego, por exemplo, em reconhecimento de padrões. (DAMASCENO, 2015)

Figura 3 - Cubo RGB

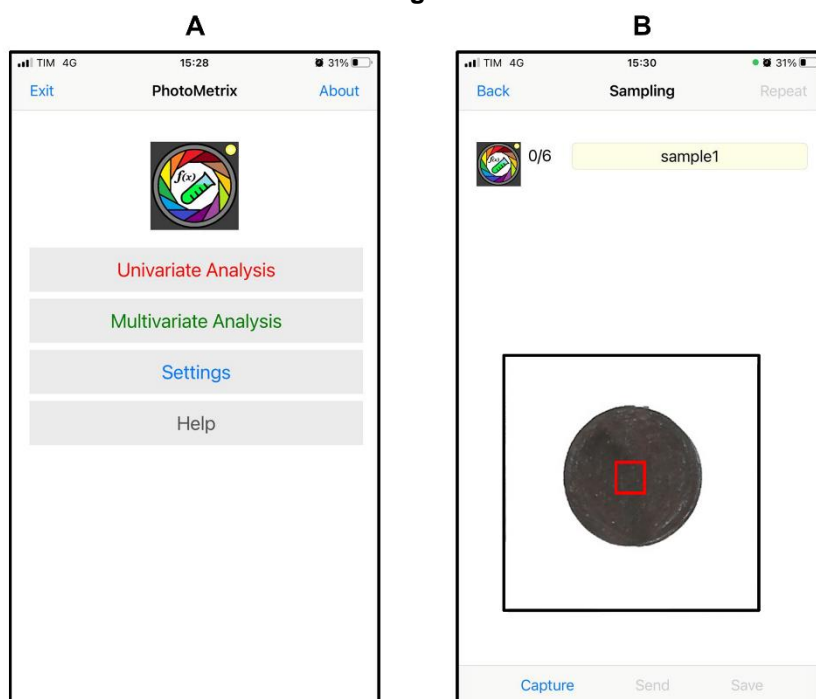


Fonte: Damasceno (2015, p. 837)

Com as simples informações que as imagens digitais podem proporcionar, é possível chegar a resultados similares aqueles que poderiam ser obtidos na instrumentação convencional. Desta forma, é possível fazer análises alternativas aos instrumentos analíticos sofisticados como por exemplo os espectrofluorímetros ou espectrofotômetros.

Nesse sentido, foi desenvolvido um aplicativo chamado *Photometrix* com objetivo de permitir a aquisição, processamento e apresentação dos resultados por meio de ferramentas de análise univariada ou multivariada (HELFER, 2017). Esse aplicativo foi desenvolvido para *smartphones* com sistema operacional *Windows* ou *Android* usando linguagens de programação C# e Java (HELFER, 2017). O aplicativo está disponível gratuitamente nas lojas de compra de aplicativos de cada sistema operacional. Sua linguagem é o inglês, mas possui vídeos tutoriais disponíveis no YouTube, em português legendado em inglês, podendo ser acessados dentro do próprio aplicativo. Através do aplicativo, as imagens adquiridas podem ser convertidas em histogramas de cor (R, G, B), ou uma média desses canais. Além dos canais R, G e B, os canais H (*hue*, matiz), S (*saturation*, saturação), V (*value*, valor), L (*Luminosity*, luminosidade) e I (*Intensity*, intensidade) também podem ser obtidos.

Figura 4 – Aplicativo Photometrix. (A) Interface inicial do aplicativo, (B) Janela para captura das imagens



Fonte: Autoria própria (2021)

3 METODOLOGIA

Neste trabalho é proposto o uso da ferramenta quimiométrica PARAFAC em imagens digitais obtidas a partir de um *smartphone* para a distinção não destrutiva de canetas pretas de quatro tipos diferentes. Para cada imagem produzida pelas canetas, um histograma de cor é obtido a partir do aplicativo Photometrix e depois processadas com o auxílio do software Matlab.

Foram escolhidas as canetas mais vendidas comercialmente no Brasil e, portanto, comumente utilizadas na assinatura de documentos frequentemente questionados. As canetas utilizadas apresentam diferentes espessuras de ponta, e são constituídas por tinta de base aquosa ou oleosa (SILVA *et al.*, 2014).

Foram consideradas quatro tipos de canetas diferentes e, um total de 5 unidades de canetas de cada marca foram empregadas, gerando assim, 5 amostras para cada marca de caneta e um total de 30 amostras diferentes. A Tabela 1 apresenta as características e tipos de canetas utilizadas, enquanto o Anexo A apresenta as amostras produzidas para a aquisição das imagens digitais.

Tabela 1 - Quantidade de amostras dos diferentes tipos de canetas e suas características

Tipo de caneta	Marca / Modelo	Quantidade de amostras	Espessura da ponta (mm)	Tipo de tinta
Ballpoint	Bic / Crystal	5	1.0	Base oleosa
	Compactor / Economic	5	1.0	
	Paper Mate / Kilometrica	5	1.0	
Rollerball	Schneider Xtra 825	5	0.7	Base oleosa
Gel	Tilibra / Flow	5	0.5	Base oleosa
Felt-Tip	Compactor / Microline	5	0.4	Base aquosa

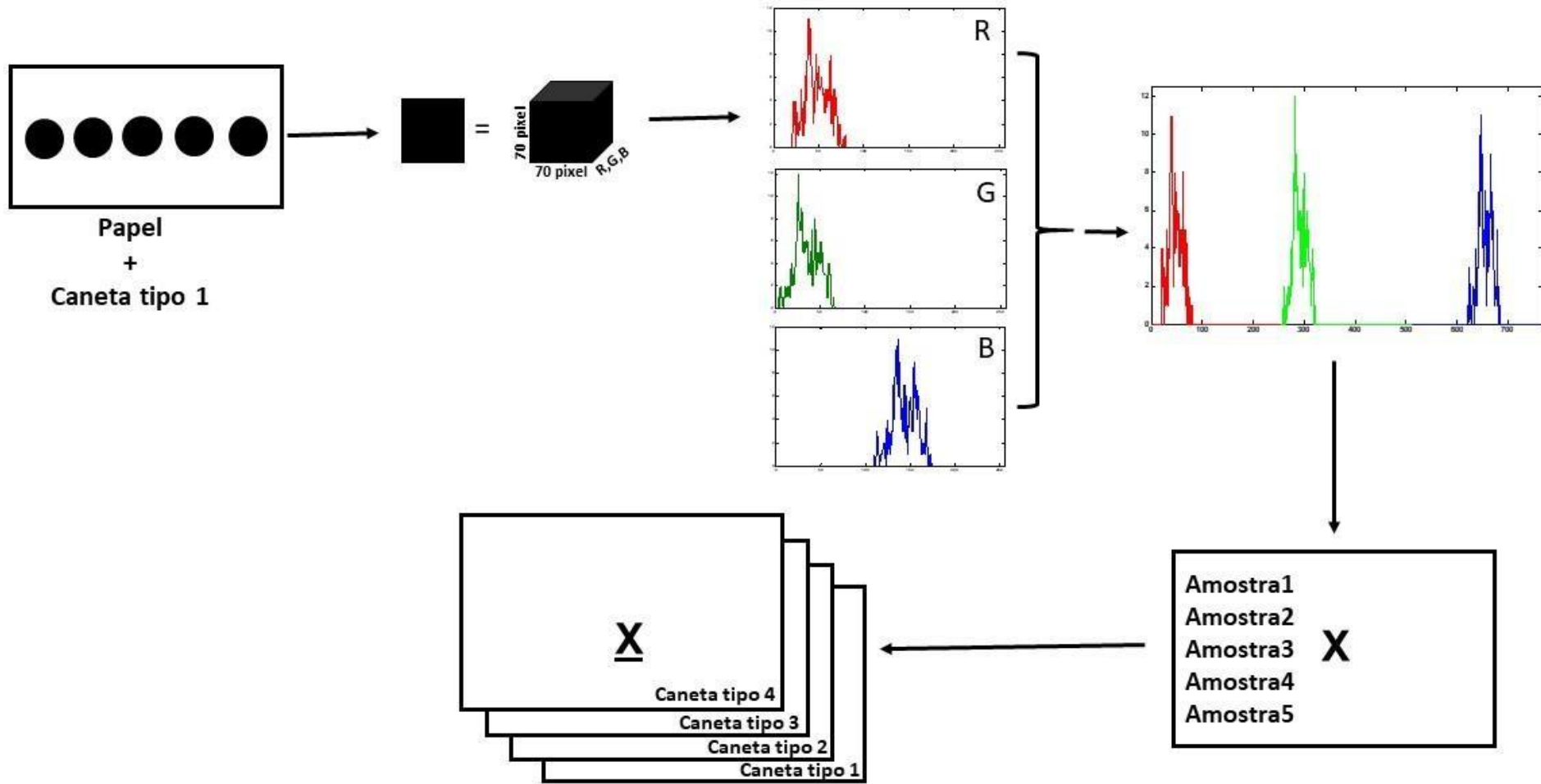
Fonte: Autoria própria

Para cada uma das canetas foram feitos círculos preenchidos de diâmetro 0,5 cm em papel branco com gramatura de 75 g/m². As folhas de papel ficaram acondicionadas em embalagem plástica fechada e guardadas em ambiente escuro durante uma semana (VALDERRAMA, VALDERRAMA, 2016). Após esse período, um histograma de cor foi obtido a partir do aplicativo Photometrix empregando um celular *Xiaomi Mi A1* (câmera com resolução 3968 x 2976 pixel, modo HDR (*High Dynamic Range*) auto, sem *flash*), a uma distância média de 30 cm entre a câmera e o

documento e sob uma fita de led de 12v.

As imagens foram processadas com o auxílio do software Matlab versão R2007b com a ferramenta quimiométrica PARAFAC (BRO, 1997). Para tanto, os resultados das imagens foram organizados conforme a Figura 5. Cada histograma de cor representa os canais R (*red*), G (*green*) e B (*blue*) dispostos lado a lado formando um vetor. Os vetores de cada marca de caneta foram organizados em uma matriz. Essas matrizes foram organizadas no formato de um tensor com as dimensões de 6 x 5 x 768, referente às diferentes marcas de canetas, quantidade de amostras por marca de caneta, e canais R, G, B, respectivamente.

Figura 5 – Obtenção do tensor de dados



Fonte: Adaptado Bassetti (2019, p. 15)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

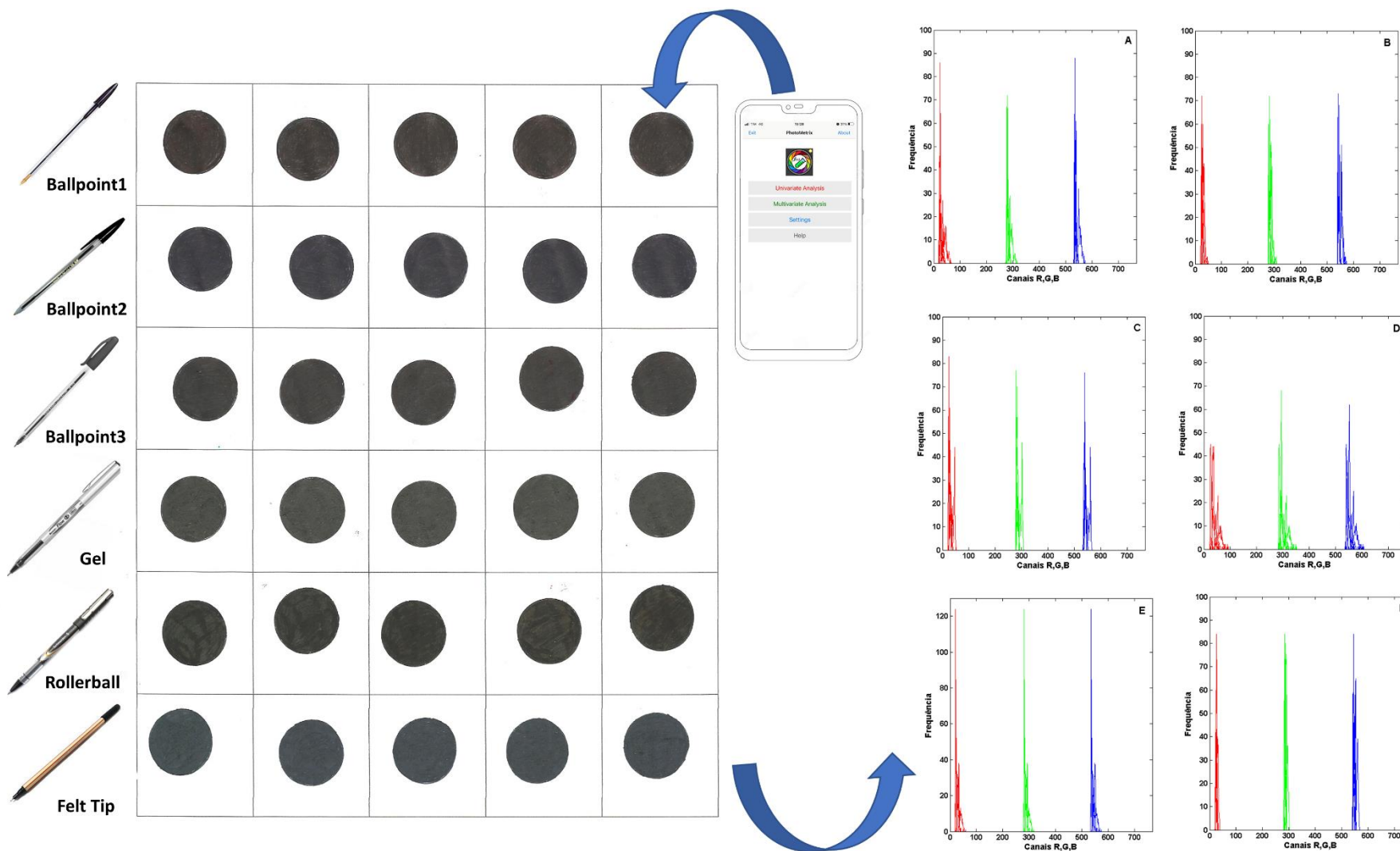
A Figura 6 apresenta as amostras geradas com as diferentes marcas e tipos de canetas, e seus respectivos histogramas de cor. Uma diferenciação visual entre os tipos de canetas consiste em uma tarefa complicada somente a partir dos círculos preenchidos ou seus respectivos histogramas. Sendo assim, as imagens foram utilizadas conjuntamente com a ferramenta PARAFAC para realizar uma análise não supervisionada e encontrar padrões de similaridade entre os diferentes tipos de canetas.

A partir da Figura 6, cada um dos círculos preenchidos representa uma amostra, em que cada uma das imagens 70 x 70 pixels foi desdobrada em um vetor correspondente as variáveis R, G e B, que podem assumir valores entre 0 e 255. Assim, para cada amostra o vetor apresentou a dimensão 1 x 768 (256 possíveis valores para as variáveis R, G e B colocados lado a lado nessa ordem). Para cada marca/tipo de caneta, obteve-se portanto 5 vetores, que foram organizados no formato de uma matriz de dados para essa marca e tipo de caneta. As matrizes, organizadas no formato do tensor, foram avaliadas por PARAFAC.

Na aplicação da PARAFAC a primeira etapa consiste em determinar o número de fatores apropriados de forma a garantir trilinearidade nos dados. A escolha do número de fatores foi realizada empregando a ferramenta de diagnóstico matemático denominada de diagnóstico de consistência do núcleo (CORCONDIA) (BRO; KIERS, 2003). Dessa forma, a ferramenta PARAFAC aplicada utilizando dois fatores na deconvolução, expôs valor para CORCONDIA de 100%.

De acordo com a literatura, um resultado de CORCONDIA acima de 90% indica uma adequação do modelo PARAFAC e, conseqüentemente, trilinearidade adequada. Resultados de CORCONDIA próximos a 50% são indicativos de deficiência de trilinearidade, enquanto que resultados em torno de 0% ou negativos apontam inconsistência trilinear (SENA; TREVISAN; POPPI, 2005). Portanto, dois fatores foram suficientes para garantir trilinearidade aos dados, requisito básico da PARAFAC.

Figura 6 – Amostra de diferentes tipos de canetas e canais R, G, B. (A) Ballpoint Bic Crystal, (B) Ballpoint Compactor Economic, (C) Ballpoint Paper Mate Kilometrica, (D) Rollerball Schneider Xtra 825, (E) Gel Tilbra Flow, (F) Felt Tip Compactor Microline



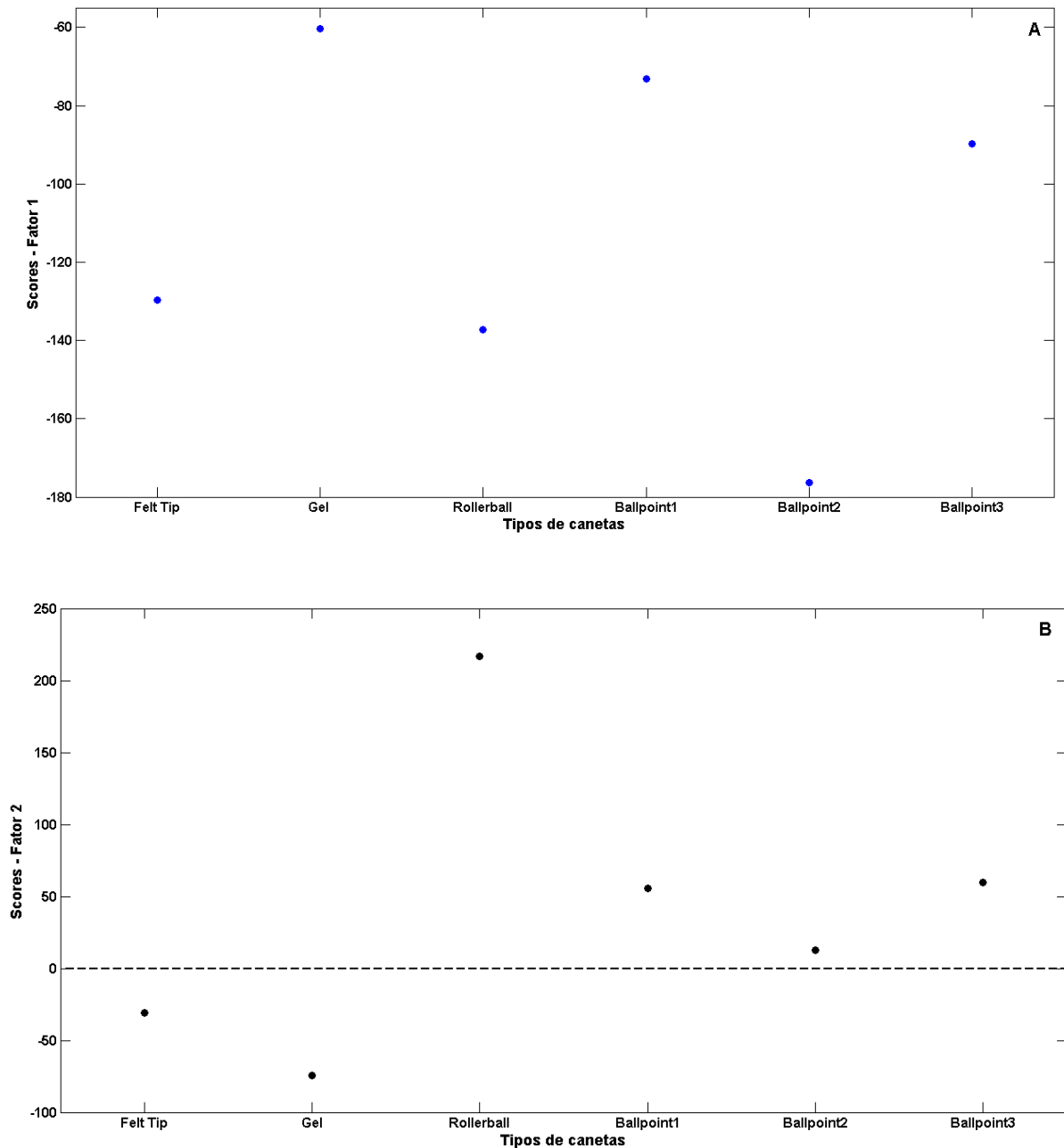
Fonte: Aatoria Própria (2021)

Os resultados da aplicação do PARAFAC são apresentados nas Figuras 7 e 8. Os *scores* (Figura 7) mostram as similaridades e diferenças entre as diferentes canetas (marcas e tipos). Enquanto no fator 1 não se observa padrão de separação (todas as amostras em *scores* negativo), no fator 2 observou-se que as canetas do tipo Felt Tip e Gel foram distinguidas na parte negativa dos *scores* desse fator. Por outro lado, a caneta do tipo Rollerball é distinta por apresentar *scores* mais positivos, enquanto as canetas Ballpoint apresentam *scores* ainda menos positivos.

A distinção entre os diferentes tipos de canetas nas diferentes porções dos *scores* pode ter acontecido devido ao tipo da ponta dos diferentes tipos de caneta, além das características físicas das tintas e suas composições químicas. Os tipos de caneta Ballpoint, Rollerball e Gel apresentam ponta do tipo esfera. As canetas do tipo Ballpoint são constituídas por uma tinta viscosa e insolúvel em água enquanto a Rollerball, por conter solventes aquosos em sua composição, possui uma tinta mais fluida. A caneta do tipo Gel, apesar de apresentar a mesma tecnologia de ponta do tipo esfera, é constituída por uma tinta de alta viscosidade e fluidez, o que sugere que sua tinta pode penetrar mais facilmente no papel. Por outro lado, a caneta do tipo Felt Tip é uma caneta hidrográfica, sugerindo que esta seja constituída por uma tinta de alta fluidez. Além disso, o sistema de dispersão (ponta) na caneta Felt Tip permite que a tinta penetre facilmente no papel (VALDERRAMA, 2015). Essas características podem justificar a diferenciação dos diferentes tipos de canetas da cor preta.

Considerando que foi no fator 2 dos *scores* onde foi possível fazer a distinção dos tipos de canetas, somente os resultados desse fator serão discutidos para os *loadings*, já que esse fator foi o responsável pela distinção entre os tipos de canetas, objetivo deste trabalho.

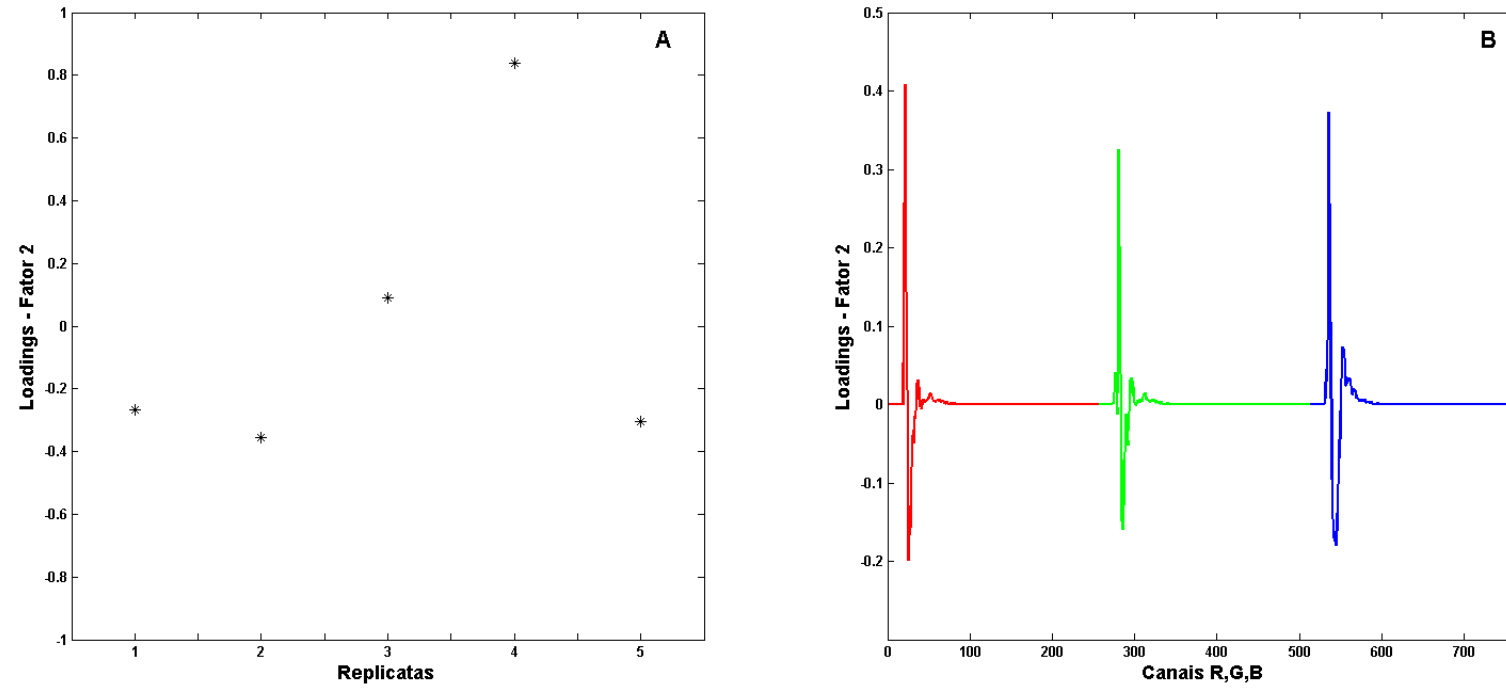
Figura 7 – Scores da PARAFAC (A) Fator 1, (B) Fator 2



Fonte: Autoria Própria (2021)

Os *loadings* relativo às replicatas (Figura 8A) podem ser comparados a uma medida da precisão no nível de repetibilidade (Bruni *et al.*, 2021), enquanto os *loadings* relativo aos canais R,G,B (Figura 8B) mostram qual a porção relativa desses canais que são responsáveis pela separação observada nos *scores*. Para os canais R, G, e B, a porção inicial de cada vetor, respectivamente, apresentam contribuições para a distinção das canetas do tipo rollerball e ballpoint. A porção negativa nos *loadings* desses canais são responsáveis pela distinção das canetas do tipo felt tip e gel.

Figura 8 – Loadings da PARAFAC no Fator 1



Fonte: Aatoria Própria (2021)

Os resultados obtidos sugerem que uma avaliação não destrutiva pode ser realizada em um documento, a partir de uma imagem digital e da ferramenta quimiométrica PARAFAC. Dessa forma, se um documento foi assinado ou escrito com uma caneta do tipo ballpoint das marcas e venha a ser rasurado com uma caneta dos tipos felt tip, gel ou rollerball, essa fraude pode ser exposta a partir da metodologia aqui apresentada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tintas de canetas pretas do tipo Ballpoint, Rollerball, Gel e Felt tip foram investigadas a partir de imagens digitais e quimiometria. Os resultados permitem concluir que as imagens digitais, juntamente com uma avaliação por PARAFAC permitem uma distinção dentre estes tipos de canetas. Os *loadings* do modo das replicatas podem ser comparados a uma medida de precisão no nível de repetibilidade, enquanto que os *loadings* relativos aos canais R,G,B mostram exatamente qual a porção destes canais influenciam na separação. Dessa forma, os resultados sugerem que uma avaliação não destrutiva pode ser realizada em um documento, a partir de uma imagem digital e da ferramenta quimiométrica PARAFAC.

REFERÊNCIAS

ADAM, C. D. In situ luminescence spectroscopy with multivariate analysis for the discrimination of black ballpoint pen ink-lines on paper. **Forensic Science International**, v. 182, n. 1-3, p. 27-34, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.09.008>

ADAM, C. D.; SHERRATT, S. L.; ZHOLOBENKO, V. L. Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV–vis absorption spectra. **Forensic Science International**, v. 174, n. 1, p. 16-25, 2008B. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2007.02.029>

ALBUQUERQUE, M. C. D. Análise por HPLC-DAD e métodos quimiométricos das moléculas da cor de esferiográficas azuis. **Tese de Mestrado**, Coimbra - Portugal, Setembro 2017.

ALMEIDA, C. M.; SALES, D. D.; TOSATO, F.; SANTOS, N. A.; ALLOCHIO FILHO, J. F.; MACRINO, C. J.; PINTO, F. E.; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W. Study of chemical profile and of lines crossing using blue and black ink pens by LDI (+) MS and LDI (+) imaging. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 220-229, 2019.

BASSETTI, B. D. Desenvolvimento de método alternativo para quantificação de clorofilas em indústria de óleo utilizando imagens digitais. **Dissertação (Mestrado em Inovações Tecnológicas)** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

BRO, R.; KIERS, H. A. L. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. **Journal of Chemometrics**, v. 17, n. 5, p. 274–286, 2003.

BRO, R.; PARAFAC: Tutorial and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 38, n. 2, p. 149-171, 1997.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J.F.G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 08, n. 2, p. 84-99, 1985.

BRUNI, A. R. S.; OLIVEIRA, V. M. A. T.; FERNANDEZ, A. S. T.; SAKAI, O. A.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA P. Attenuated total reflectance Fourier transform (ATR-FTIR) spectroscopy and chemometrics for organic cinnamon evaluation. **Food Chemistry**, v. 365, n. 130466, 2021.

CAIADO, G. S. Avaliação quimiométrica da datação de documentos e envelhecimento artificial de lançamentos de tinta de caneta esferográfica por LC-MS/TOF. **Dissertação de mestrado**, Brasília - DF, 2018.

CIENTIFICA, P. Instituto de criminalística do Paraná. **Secretaria da segurança pública e administração penitenciária**. Disponível em: <http://www.ic.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=43>. Acesso em: 15 jun. 2020.

COPPER, C.; ERBACH, T.; MCDONOUGH, N.; DRURY, N.; MOINI, M. Analysis of ballpoint pen inks directly from paper using capillary electrophoresis. **Forensic Chemistry**, v. 13, p. 100145, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100145>

DAMASCENO, D. Análise multivariada de imagens na química: um experimento para determinação do pH. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 836 - 841, 2015.

DOMINGUES, A. C. A. A importância da grafoscopia para a identificação de fraudes em documentos. **Oswaldo Cruz**, n. 14.

FILHO, J. P. Análise de imagens digitais para fins analíticos: aplicações ambientais e tecnológicas. **Tese Doutorado**, Araraquara, 2015.

FERREIRA, Luísa Pereira e. **Documentoscopia: elementos de segurança e desafios Conteúdo Jurídico**, Brasília-DF: 07 out 2020. Disponível em: <https://conteudojuridico.com.br/consulta/Artigos/48990/documentoscopia-elementos-de-seguranca-e-desafios>. Acesso em: 07 out 2020.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações**. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 2005.

FARIAS, Robson F. **Introdução à química forense**. 3a edição, Campinas-SP: Átomo, 2010.

GAUTAM, R.; CHAUHAN, R.; KUMAR, R.; SHARMA, V. PLS-DA and infrared spectroscopy based rapid and non-destructive discrimination of black ball and gel pen inks for forensic application. **Forensic Science International: Reports**, v. 3, p. 100162, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fsir.2020.100162>

GOACHER, R. E. ToF-SIMS evaluation of markings made by the same black ballpoint pens at different times. **Forensic Chemistry**, v. 22, p. 100298, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100298>

HELPER, G. A. PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colometry on Mobile Devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 328-335, 2017.

LI, B. Dating of black gel pen ink using the dissolution–diffusion method. **Forensic Science International**, v. 234, p. 126-131, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.10.016>

LIU, Y.-Z.; YU, J.; XIE, M.-X.; LIU, Y.; HAN, J.; JING, T.-T. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1135, n. 1, p. 57-64, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.031>

MASSART, D. Luc; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics: a textbook**. 1.ed. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B, 1988.

MURPHY, K. R. *et al.* Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. **Analytical Methods**, v. 5, n. 23, p. 6557–6566, 2013.

NETO, B. D. B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

NI, Y.; HE, N.; LU, Y.; ZOU, N.; SONG, H.; LI, H.; ZHAO, P. Study of ink aging: Targeting triethylene glycol in carbon-based black gel ink strokes on paper. **Forensic Science International**, v. 311, p. 110296, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110296>

NUNTAWONG, N.; LIMWICHEAN, S.; HORPRTHUM, M.; PATTHANASETTAKUL, V.; KETKONG, A.; THAMAPHAT, K.; PETCHRUANGRONG, P.; JANKONG, S.; KASIKIJWIWAT, P.; CHINDAUDOM, P.; EIAMCHAI, P. Improved discrimination of pen inks on document by surface-enhanced Raman substrate fabricated by magnetron sputtering. **Optik**, v. 201, p. 163499, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163499>

OLIVEIRA, T. A. D. Identificação de fraudes em documentos por adição de texto e obliteração utilizando imagens hiperspectrais e quimiometria. **Dissertação de Mestrado**, Brasília - DF, 31 Julho 2019.

ORTIZ-HERREO, L.; BARTOLOMÉ, A. L.; DURÁN, I.; VELASCO, I.; ALONSO, M. L.; MAGUREGUI, M. I.; EZCURRA, M. DATUVINK pilot study: A potential non-invasive methodology for dating ballpoint pen inks using multivariate chemometrics based on their UV–Vis–NIR reflectance spectra. **Microchemical Journal**. v.140, p. 158-166, 2018.

ORTIZ-HERREO, L.; ALMEIDA, A. C.; BARTOLOMÉ, A. L.; ALONSO, M. L.; MAGUREGUI, M. I.; ALONSO, R. M. MELO, J. S. S. A novel, non-invasive, multi-purpose and comprehensive method to date inks in real handwritten documents based on the monitoring of the dye ageing processes. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 207, p. 104187, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104187>

OTTO, Mathias; **Chemometrics**. 1. ed. Weinheim: Wiley, 1999.

RISTON, José R.; ZACCA, Jorge J. Análise química de documentos. In: **Documentoscopia - Aspectos científicos, técnicos e jurídicos**. Editores (SILVA, Erick, C.S.; FEUERHARMEL, Samuel). 1. Ed. Campinas: Millennium, 2015. p. 292.

SAGAN, C. **Cosmos**. 1980.

SENA, M. M.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. PARAFAC: uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 910–920, 2005.

SHARMA, S.; GARG, D.; CHOPHI, R.; SINGH, R. On the spectroscopic investigation of stamp inks using ATR-FTIR and chemometrics: Application in forensic document examination. **Forensic Chemistry**, v. 26, p. 100377, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100377>

SILVA, V. A. G. D. Análise e caracterização de tintas em documentos por Espectroscopia e Quimiometria aplicada a Química Forense. **Tese do Doutorado**, Brasília - DF, 2014.

SILVA, V. A. G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I. C. F.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive hand writing by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 235-243, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.013>.

SILVA, C. S.; PIMENTEL M. F.; HONORATO R. S.; PASQUINE, C.; PRATS-MONTALBÁN, J. M.; FERRER, A. Near infrared hyperspectral imaging for forensic analysis of document forgery; **Analyst**; v. 139, p. 5176-5184. 2014b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4AN00961D>.

SILVA, V. A. G.; TALHAVINI, M.; ZACCA, J. J.; BRAGA, J. W. B. Escola De Inverno Em Quimiometria, 1., 2013, São Carlos. **Anais da I primeira escola de inverno em quimiometria**. São Carlos, 2013. 59 p. Tema: Análise discriminante de tintas de canetas esferográficas de cor preta em escrita cursiva usando espectroscopia UV-Vis e PLS-DA.

SILVA, V. A. G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I. C. F.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 235-243, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.013>. Acesso em: 01 set. 2020.

VALDERRAMA, L.; VALDERRAMA, P. Nondestructive identification of blue pen inks for documentoscopy purpose using iPhone and digital image analysis including an approach for interval confidence estimation in PLS-DA models validation. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 156, p. 188–195, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.06.009>.

VALDERRAMA, P. Calibração multivariada de primeira e segunda ordem e figuras de mérito na quantificação de enantiômeros por espectroscopia. 2009. **Tese (Doutorado em Química)** - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

VALDERRAMA, L. **Análise discriminante em química forense: aplicações em documentoscopia**. Orientadora: Patricia Valderrama. 2015. 43 paginas. Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Licenciatura em Química da Coordenação de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná do Campus de Campo Mourão. 2015. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/6139>

VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 245-249, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150166>

VALDERRAMA, L.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Model precision in partial least squares with discriminant analysis: A case study in document forgery through crossing lines. **Journal of Chemometrics**, v. 34, n. 12, e3265, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cem.3265>

WEYERMANN, C.; BUCHER, L.; MAJCHERCZYK, P.; MAZZELLA, W.; ROUX, C.;

ESSEIVA, P. Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 217, n. 1-3, p. 127-133, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.10.040>

WU, Y.; ZHOU, C.-X.; YU, J.; LIU, H.-L.; XIE, M.-X. Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization- and quadruple-time of flight mass spectrometry. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 3, p. 525-532, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.005>

ZLOTNICK, J. A.; SMITH, F. P. Separation of some black rollerball pen inks by capillary electrophoresis: preliminary data. **Forensic Science International**, v. 92, n. 2-3, p. 269-280, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(98\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(98)00023-1)

ANEXO A - Amostras produzidas para aquisição das imagens digitais.

