

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Documentoscopia por
Microespectroscopia Raman e
Microscopia de Força Atômica**

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2015**

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

**Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia
de Força Atômica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA
2015**

Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em / /2015 por:

**Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dr.
Universidade Federal**

**Prof. Dr.
Universidade Federal**

**Prof. Dr.
Universidade Federal**

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, 21 de Julho de 2015

Dedico este trabalho ao meu amado esposo, que compartilhou comigo as angústias e dúvidas, sempre me impulsionando em direção às vitórias dos meus desafios. Dedico também aos meus pais, que me ensinaram a estudar para alcançar meus objetivos e me proporcionaram chegar até onde eles não puderam. E, em especial, às minhas filhas, pois é para elas esse legado. Essa conquista é de todos nós!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos recebidas em minha vida, e por me proporcionar a força, coragem e perseverança necessárias para trilhar meu caminho.

Ao meu esposo Humberto e minhas filhas Júlia e Sofia, pelo apoio, carinho, compreensão, e principalmente paciência em dividir meu tempo com os estudos.

Aos meus pais, José Maria e Maria da Paz, pelos exemplos de vida e por todo incentivo nas minhas escolhas.

Ao meu irmão Jean e minha cunhada Cláudia, pelo carinho, apoio e ajuda com as crianças.

Ao professor Dr. Wanderson Romão, pelos ensinamentos transmitidos, pela orientação, confiança, amizade e parceria.

À professora Dra. Glória Maria de Farias Viegas Aquije, por me apresentar a Microscopia de Força Atômica e pela grande ajuda na execução das análises, além das orientações, conselhos e amizade.

Ao meu amigo Dr. Hildegardo Seibert França pela parceria profissional, pela amizade e apoio prestado nesta trajetória.

À Polícia Civil do Estado do Espírito Santo, em especial às Peritas Criminais da Seção de Documentoscopia: Renete, Clertes, Célia Mara e Eugênia, pelas orientações e por disponibilizar as amostras utilizadas neste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Petroleômica e Forense: Gabriela, Lindamara, Lilian, Heloísa, Letícia, Helber, Vitor Nunes, Larissa, Flávia, Nayara, Aryanne, Bruno, Elizangela, Radigya, Heloá, Jade, Izabela e pelas contribuições e amizade, especialmente a Natwrie pela grande ajuda na execução das análises.

Ao LabPetro/UFES, em especial aos professores Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e Dr. Valdemar Lacerda Júnior, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Aos professores pela participação na banca examinadora.

À Capes e à Fapes, pelo incentivo financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das falsificações de papel moeda nacional 2015.....	18
Figura 2. Modelo atual da CNH. Fonte: Departamento Nacional de Trânsito.....	21
Figura 3. Elementos de segurança das notas da Segunda Família do Real. Adaptada.....	23
Figura 4. Comparador Vídeio Espectral VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman, seus componentes e funcionamento da unidade principal.	29
Figura 5. Origem dos espectros Raman.....	31
Figura 6. Espectro Raman do ciclohexano.	32
Figura 7. Ilustra o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica...33	
Figura 8. Deflexão do cantilever operando em não contato e contato.	34
Figura 9. Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas. ..	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Solicitações de exames na Seção de Documentoscopia entre os anos 2014 e 2015.	17
Tabela 2. Quantidade de cédulas retidas por valor, por ano, 2010-2014 - Adaptada.	18
Tabela 3. Principais componentes de uma tinta e suas propriedades físico-químicas.⁸	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Art. – Artigo

BCB – Banco Central do Brasil

CI – Carteira de Identidade

CIRETRAN – Circunscrição Regional de Trânsito

CNH – Carteira Nacional de Habilitação

CONTRAN – Conselho Nacional de Trânsito

CPF – Cadastro de Pessoas Físicas

CRLV – Certificado de Registro e Licenciamento de Veículos

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DETRAN – Departamento Estadual de Trânsito

RG – Registro Geral

VSC – Video Spectral Comparator (Comparador Vídeo Espectral)

TLC

HPLC

GC-MS

ESI-MS

FD-MS

MALDI-MS

LDI-MS

UV

IV

STM – Scanning Tunneling Microscope

AFM – Atomic Force Microscope

SNOM – Scanning Near-Field Optical Microscope

SEM -

LISTA DE SÍMBOLOS

R\$ - Real

% – Porcentagem

® – Marca Registrada

Å – Ångström

µm – Micrômetro

$h\nu_{ex}$

j

ν

h

ν_{ex}

ν_v

F

k

x

N – Newton

m – Metro

cm – Centímetro

g – Grama

°C– Grau Celsius

h – Hora

L – Litro

m – Massa

MHz –Megahertz

MΩ – Megaohm

µg– Micrograma

µm – Micrômetro

mg– Miligrama

mL– Mililitro

mm – Milímetro

min– Minuto

nm– Nanômetro

Kg – Quilograma

kHz – Quilohertz

Km – Quilômetro

V – Volume

W – Watts

RESUMO

Considerando o forte impacto social e financeiro causado pela falsificação de documentos, principalmente no que se refere às fraudes em papel-moeda, a Documentoscopia forense desempenha um papel fundamental, identificando essas adulterações e determinando sua autoria. A diversidade de métodos empregados nas falsificações, sua crescente disseminação e sofisticação exigem o desenvolvimento de novas metodologias para análise de documentos, que sejam rápidas, sensíveis e não destrutivas, pois o material examinado precisa ser preservado na íntegra para continuidade dos processos judiciais. A Microespectroscopia Raman vem se tornando uma ferramenta muito importante nas análises forenses, pois pode ser realizada diretamente sobre o material; o exame é rápido, não invasivo e não destrutivo, permitindo a direta identificação e caracterização baseada nas características moleculares inerentes de cada material e tem fornecido bons resultados na distinção química de tintas. A Microscopia de Força Atômica também tem se mostrado uma poderosa ferramenta para o estudo de diversos materiais, fornecendo informações sobre a natureza das superfícies, podendo diferenciar o tipo de material e a deposição de tintas; a alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica promissora nas análises forenses. Desta forma o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia rápida, sensível e confiável para análise de documentos, utilizando as técnicas de Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica para distinguir os autênticos dos fraudados e determinar os meios empregados nas falsificações. Para o estudo foram utilizadas cédulas de R\$100,00 autênticas e fraudadas; carteiras nacionais de habilitação autênticas e falsas; cédulas autênticas de US \$ 10,00, US \$ 20,00 e € 5,00 provenientes de fabricantes diferentes. As análises foram todas realizadas *in situ* e sem qualquer preparação das superfícies, usando o microscópio confocal Alpha 300R WITEC do NCQP/ UFES, acoplado com microespectroscópio Raman e microscópio de força atômica. Regiões previamente selecionadas foram igualmente analisadas por MR e MFA tanto nos documentos autênticos quanto nos fraudados, e os resultados da microespectroscopia Raman e da microscopia de força atômica mostraram diferenças entre os papéis e os pigmentos utilizados na confecção dos documentos autênticos e fraudados, assim como possibilitaram diferenciar entre dois documentos autênticos fabricados por diferentes empresas, e ainda permitiram prever o tipo de papel e impressora utilizado nas falsificações. Isso mostra que os dois métodos são promissores para a análise forense de documentos, pois fornecem resultados precisos e reprodutíveis, com rapidez e, principalmente, sem prejuízos ao material analisado.

Palavras-chave: ciências forenses, Documentos questionados, Papel moeda, falsificações, MFA, Raman, análises não destrutivas.

ABSTRACT

Considering the strong social and financial impact of the falsification of documents, especially with regard to fraud in banknotes, forensic documentoscopy plays a key role in identifying these adulterations and determining his own. The diversity of methods used in counterfeiting, their increasing spread and sophistication require the development of new methodologies for the analysis of documents, which are rapid, sensitive and non-destructive because the material examined must be preserved in its entirety for continuity of legal proceedings. The Raman microspectroscopy is becoming a very important tool in forensics because it can be performed directly on the material; the test is quick, non-invasive and non-destructive, allowing direct identification and characterization based on molecular characteristics of each material and has provided good results in the chemical distinction of inks. The atomic force microscopy have also proven a powerful tool for the study of various materials, providing information about the nature of the surfaces, being able to differentiate the type of material and the deposition of paint; the high resolution of the image obtained, the ease of preparation of samples for analysis and the availability of high quality commercial instruments make this promising technique in forensic analysis. Thus the aim of this study was to develop a fast, sensitive and reliable method for document analysis, using the techniques of Raman microspectroscopy and atomic force microscopy to distinguish the authentic from counterfeit and determine the means employed in the forgeries. For this study, it was used authentic and counterfeit R\$ 100.00 banknotes; authentic and counterfeit National Driving Licenses; authentic US\$ 10.00, US\$ 20.00 and € 5.00 banknotes, corresponding to two different manufacturers. The analyzes were all performed in situ without any preparation surfaces, using the confocal microscope Alpha 300R WITEC of NCQP / UFES, coupled with Raman microespectroscope and atomic force microscope. Regions previously selected were also analyzed by MR and MFA both authentic documents as the counterfeit, and results of Raman microspectroscopy and atomic force microscopy showed differences between the papers and the pigments used in the manufacture of authentic and counterfeit documents, and enabled differentiate between two authentic documents manufactured by different companies, and even allowed to predict the type of paper and printer used in the forgeries. This shows that the two methods are promising for forensic analysis of documents because they provide accurate and reproducible results quickly and mostly without damage to the material analyzed.

Keywords: forensic science, questioned documents, banknotes, forgeries, MFA, Raman, non-destructive analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL

A evolução do crime, segundo os criminologistas, estaria na substituição dos delitos violentos, contra a pessoa e a propriedade, pelos chamados crimes de inteligência, entre os quais a falsificação, o estelionato e a chantagem. Como um crime global e multibilionário, as fraudes em papel-moeda e documentos em geral têm marcado a conjuntura atual, causando um forte impacto social e financeiro e favorecendo outros tipos de crimes. Os documentos falsificados (Carteiras de Identidade (CI), Carteira Nacional de Habilitação (CNH), Cadastro de Pessoas Físicas (CPF), Passaporte, Certificado de Registro e Licenciamento de Veículos (CRLV), procurações, contratos, cheques e papel moeda, dentre outros), com diferentes níveis de qualidade e sofisticação, são utilizados como ferramentas para receber e movimentar dinheiro e para subsidiar outras fraudes e crimes contra o patrimônio e contra a pessoa.

Calcular o impacto do fenômeno das fraudes nos vários setores econômicos e sociais implica em grande dificuldade prática, em virtude da diversidade de natureza das falsificações e da carência de dados estatísticos oficiais acerca desse tipo de crime. Dados computados na Seção de Documentoscopia do Departamento de Criminalística da Polícia Civil do Estado do Espírito Santo no ano de 2014 e nos primeiros seis meses de 2015, **Tabela 1**, mostraram que os casos mais enfrentados na rotina da análise forense de documentos são de exames grafotécnicos para verificação de autenticidade e autoria em documentos manuscritos. Dentre os documentos de identificação, o mais encaminhado para análise foi a CNH, com 13,8% das 673 solicitações de exames, seguido da Carteira de Identidade, com 12,6%, o que reflete a conduta dos falsários na produção de identificações fraudulentas para os mais diversos fins. Os exames em dinheiro também apresentaram índice elevado, de 9,8% das solicitações, considerando ainda que geralmente são encaminhadas várias cédulas para exame, perfazendo uma grande soma em dinheiro falso apreendido. Esses dados revelam a crescente demanda do setor, demonstrando que a Documentoscopia é ferramenta indispensável às atividades pericial e forense.

Tabela 1. Solicitações de exames na Seção de Documentoscopia entre os anos 2014 e 2015.

Natureza do exame	2014	2015	TOTAL
Exame em Carteira Nacional de Habilitação (CNH)	61	32	93
Exame em Carteira de Identidade – Registro Geral (RG)	56	29	85
Exame em Documentos de Veículos	28	27	55
Exame em cheques	10	16	26
Exame em dinheiro	37	29	66
Exame em Cartões Bancários	04	02	06
Exame em Documento Público	11	05	16
Exame em Documento Privado	06	0	06
Exame Grafotécnico	107	75	182
Falsificação de Marcas, Etiquetas, Selos, Rótulos, etc.	08	0	08
Exames Complementares	08	14	22
Outras Perícias	62	46	108
TOTAL	398	275	673

Fontes:

Departamento de Criminalística/Superintendência de Polícia Técnico-Científica/Polícia Civil do Espírito Santo

A falsificação de papel moeda é o maior tipo de crime financeiro. Esta prática ilegal e potencialmente rentável tem se expandido em todo o mundo, tanto em quantidade quanto em sofisticação.¹ Esse tipo de falsificação é uma preocupação constante que afeta a economia de vários países. No Brasil, na tentativa de dificultar a ação dos falsificadores, o Banco Central do Brasil (BCB) lançou, em 2010, a segunda geração da moeda Real, que apresenta itens de segurança com recursos gráficos sofisticados, impondo obstáculos mais fortes para a falsificação. No entanto, apesar dos esforços do BCB, a segunda geração de cédulas do Real já foi falsificada, principalmente as dos valores nominais de R\$100,00 e R\$50,00.² Sempre que uma cédula falsa é identificada, é retirada de circulação, e o BCB realiza estatística anual das falsificações. Analisando as estatísticas dos últimos 5 anos (2010-2014), **Tabela 2**, os números mostram uma média de 486,5 mil notas falsas apreendidas por ano, e essa taxa vem crescendo; as cédulas mais falsificadas são a de valor nominal de R\$100,00 e R\$50,00 (considerando-se as apreensões da primeira e segunda família), demonstrando a tendência de fraude em cédulas de maior valor, mesmo sendo as notas mais verificadas por quem as recebe. A distribuição das falsificações pelas regiões do país é mostrada na **Figura 1**, onde

podemos observar que a maior quantidade de notas retidas se concentra nos estados da região sudeste, haja vista o maior volume populacional e de comércio nessa região.

Tabela 2. Quantidade de cédulas retidas por valor, por ano, 2010-2014 - Adaptada.3

ANO	QUANTIDADES RETIDAS														
	R\$1,00	R\$2,00	R\$5,00	R\$10,00	R\$20,00	R\$50,00	R\$100,00	R\$10,00 Plástico	R\$2,00 2ª Família	R\$5,00 2ª Família	R\$10,00 2ª Família	R\$20,00 2ª Família	R\$50,00 2ª Família	R\$100,00 2ª Família	TOTAL
2010	6	1.139	14.411	59.443	44.779	226.754	84.307	2.107	-	-	-	-	-	1	432.947
2011	8	1.100	11.022	36.576	48.019	156.048	88.456	924	-	-	-	-	30.741	60.496	433.390
2012	8	854	5.020	20.295	91.988	119.223	102.341	479	-	-	705	4.616	40.625	130.616	516.770
2013	22	1.106	4.149	17.539	76.365	116.716	118.726	505	16	314	2.809	31.107	20.737	155.110	545.221
2014	1	1.084	3.581	11.744	52.391	85.251	116.530	911	269	4.791	5.429	60.213	32.710	129.390	504.295
TOTAL	45	5.283	38.183	145.597	314.042	703.992	510.360	4.926	285	5.105	8.943	95.936	124.813	475.613	2.432.623

Fontes:

Departamento do Meio Circulante, Banco Central do Brasil. Data de atualização dos dados: 30/06/2015.

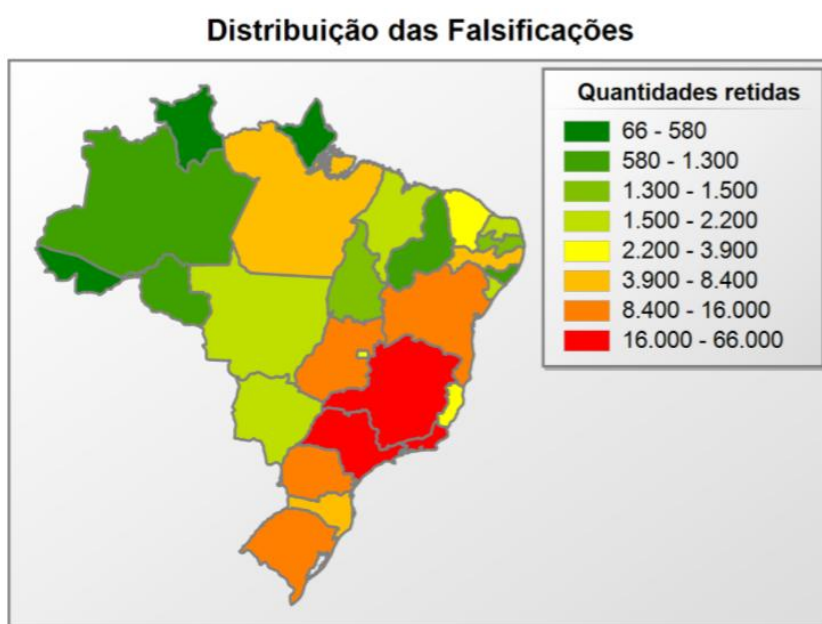


Figura 1. Distribuição das falsificações de papel moeda nacional 2015. Fonte: Departamento do Meio Circulante, Banco Central do Brasil. Data de atualização dos dados: 30/06/2015.

Os crimes de falsificação ou contrafação de documentos já são por si só de elevada complexidade, devido aos vários contornos jurídicos que apresentam, bem como à dificuldade em definir documento, que por se tratar de um conceito amplo, não se limita aos documentos em suporte de papel, podendo ser qualquer peça em que há o registro de uma ideia, registro este que pode ser feito de várias formas,

com diferentes instrumentos e em diversos tipos de suporte. A confiança que a priori os cidadãos depositam na legitimidade dos sinais, documentos, moedas, papéis, aos quais a legislação atribui valor probatório, é chamada de fé-pública, e o Estado tem assim relevante interesse em preservar o objeto jurídico, fé pública, razão pela qual elevou à categoria de crimes os fatos atentatórios a essa objetividade jurídica. O Código Penal Brasileiro trata dos crimes contra a fé pública em seu Título X.⁴ Já o Código de Processo Penal trata dos documentos no Art. 232, Título VII, Capítulo IX: “Consideram - se documentos quaisquer escritos, instrumentos ou papéis, públicos ou particulares”; e no Art. 235: “A letra e firma dos documentos particulares, serão submetidos a exame pericial, quando contestada sua autenticidade”.⁵

1.1. Documentoscopia Forense

1.1.1. Conceito e divisão

A Documentoscopia é conceituada como a parte da Criminalística que estuda os documentos para verificar se são autênticos e, em caso contrário, determinar a sua autoria, se distinguindo de outras disciplinas que também se preocupam com os documentos, porque tem um cunho nitidamente policial, não se satisfaz com a prova da ilegitimidade do documento, mas procura determinar quem foi o seu autor e os meios empregados.⁶ A Documentoscopia estuda a peça em que há o registro de uma ideia, quando a mesma está relacionada a um fato criminoso, e esse registro pode ser feito de várias formas, com diferentes instrumentos e em diversos tipos de suporte.

Conforme a natureza do exame a Documentoscopia divide-se em: Grafotécnica (estudo das escritas para determinação da autenticidade e autoria), Mecanografia (estudo das escritas mecânicas), Alterações de documentos (rasuras, raspagens, amputações, lavagens químicas, retoques, emendas, acréscimos), Exame de moedas metálicas (análise quantitativa e qualitativa do disco, diâmetro, espessura, nitidez dos motivos impressos, serrilhado), Exame de selos (verificação da qualidade do papel, tipo de impressão, qualidade da tinta e cor, picotagem, gomagem do verso, fluorescência), Exame de papel-moeda (análise do papel ou plástico, características da impressão, qualidade da tinta e cor, elementos de

segurança), Exame de papéis (exame métrico, exame óptico, exame de pasta), Exame de tintas (determinação da composição, data do lançamento), Exame de instrumentos escreventes (exame da massa corante), outros exames.

Os exames documentoscópicos são sempre realizados na peça questionada, com base no confronto entre esta e um padrão, que deve atender aos requisitos de espontaneidade, contemporaneidade, adequabilidade e quantidade. O manuseio das peças deve ser cercado de cautela para que não se danifiquem e mantenham suas características (se íntegra, se dobrada, com ou sem vincos ou grampos). Essa importante característica de preservação do vestígio material, após o exame pericial ter sido realizado, está em acordo com o Código de Processo Penal Brasileiro, o qual dispõe sobre a possível conservação do material probatório para a realização, caso seja necessário, de um novo exame.⁷

Hoje, então, podemos dizer que a Documentoscopia teve seu início pela grafoscopia ou grafotécnica e, com o avanço da tecnologia, passou a cuidar também das fraudes verificadas em documentos produzidos mecanicamente e outros produzidos não pela escrita manual (meios eletrônicos), e que também estão sujeitos a fraudes.

1.1.2. O suporte para os registros gráficos

A história dos documentos mostra uma grande profusão de tipos do mesmo, considerando os instrumentos utilizados e as superfícies ou elementos de suportes.⁸ Embora tenham sido usados diversos tipos de materiais ao longo da história (pedra, mármore, argila, papiro, pergaminho, couro), o papel atualmente é o mais empregado, podendo ser classificado quanto à sua matéria prima ou natureza e quanto ao processo de fabricação.

Na obtenção de celulose para a fabricação do papel são usadas fibras de frutas, de folhas, de caules, de plantas lenhosas, de plantas herbáceas e de madeiras; à polpa de fibras de celulose, para dar ao papel algumas características, são adicionados produtos químicos (aditivos), seja na preparação, seja no seu processamento; esses aditivos dão ao papel características como: brancura, opacidade, lisura e maior absorção da tinta para impressão. Vários produtos químicos são usados ainda para melhorar o papel, como o sulfato de alumínio (para

tornar o breu insolúvel em água) e corantes (para o fabrico do papel de cor).⁶ Todos esses componentes, com características físicas e químicas distintas, criam superfícies fisicamente e quimicamente heterogêneas. Além disso, em termos de escala, a superfície do papel possui características que podem ser descritas por parâmetros de escala macro e nanométrica.⁹

Para a produção de documentos podem ser usados papéis comuns ou mais sofisticados, que contenham elementos de segurança em sua composição, denominados papéis de segurança, que possuem características especiais que impedem sua falsificação; essas características podem ser incorporadas durante a fabricação do papel, no preparo das matrizes de impressão, dos fotolitos, durante a impressão, na composição das tintas e, até mesmo, na impressão de falhas em sítios pré-determinados. Geralmente são utilizadas várias técnicas associadas, diminuindo com isso as possibilidades de fraudes:⁶

O Conselho Nacional de Trânsito Brasileiro – CONTRAN, através da Resolução Nº 192, de 30 de março de 2006, regulamentou a expedição do documento único da CNH, **Figura 2**, com novo leiaute e requisitos de segurança.¹⁰ A resolução especifica as dimensões, tipo de papel, gramatura e os elementos de segurança que os fabricantes devem colocar durante o seu processo de produção, além de definir o tipo de impressão dos dados variáveis a ser feito pelos DETRANs e CIRETRANs, de modo a inibir as falsificações (**ANEXO I**).



Figura 2. Modelo atual da CNH. Fonte: Departamento Nacional de Trânsito.

O papel que vai virar moeda é um agregado de três lâminas sobrepostas, as lâminas externas são de pasta de celulose e a lâmina central é de pasta de algodão à base de línter (nome da fibra mais curta do algodão, obtida no último corte do caroço), é nessa estrutura laminada que os fabricantes dos chamados “papéis de segurança” — categoria que inclui o dinheiro — embutem as principais medidas de segurança para dificultar a falsificação. A primeira forma de proteção, a filigrana, é uma figura com gravação em relevo, feita por meio de um molde que se comprime sobre a pasta úmida de algodão ainda no processo de fabricação. Outras medidas comuns de segurança são filetes nas cores azul, vermelho e verde, disseminados na polpa e que afloram à superfície; fita magnética que aciona as contadoras e selecionadoras de papel-moeda e filetes fluorescentes que só podem ser visualizados com luz ultravioleta.

A impressão das cédulas do Real ocorre em três etapas. A primeira fase da impressão é conhecida como offset, o papel já contém um fio magnético e recebe uma impressão de tinta invisível que só poderá ser detectada com o uso de lâmpada ultravioleta; nessa fase, também é impresso o “quebra-cabeça”, uma figura no topo das notas que muda, de acordo com o ângulo e a luz, para o valor numérico da nota. Já na fase calcográfica (impressão em relevo), que é dividida em frente e verso da nota, o componente de segurança adicionado com a própria textura da impressão é o número escondido que pode ser visto a olho nu desde que contra a luz. Há ainda uma fase conhecida como holograma, onde o número da nota é impresso de modo que sua cor tenha um brilho variável conforme a luz para as novas notas de R\$ 10 e R\$ 20 ou a impressão de uma faixa holográfica para as novas notas de R\$ 50 e R\$ 100.

As novas notas do Real, **Figura 3**, contam com recursos gráficos mais sofisticados, capazes de impor obstáculos mais sólidos às tentativas de falsificação. Possuem elementos de segurança mais seguros e mais fáceis de verificar; todas as notas da Segunda Família do Real têm as legendas “República Federativa do Brasil”, na frente, e “Banco Central do Brasil”, no verso, possuem as assinaturas do Ministro da Fazenda e do Presidente do BCB, chamadas de chancelas. A cada mudança de titular do cargo, há a mudança das chancelas; a numeração é única e identifica cada nota, sendo impressa duas vezes no verso: em azul, no canto inferior esquerdo, e em vermelho, em tamanhos crescentes, na parte superior direita.

Possuem ainda dimensões diferentes, quanto maior o valor da nota, maior é o seu comprimento; as cores e temas também variam de acordo com cada denominação (ANEXO II).¹¹



Figura 3. Elementos de segurança das notas da Segunda Família do Real. Adaptada ¹¹
 Fonte: Banco Central do Brasil, Segunda Família do Real - Cartilha de Treinamento.

1.1.3. Os instrumentos de escrita e as tintas

Quando se passou a fazer os registros em papiro, pergaminho ou couro surgiu a necessidade de utilizar pigmentos, pois para os novos suportes não serviam os meios anteriormente empregados para riscar (cera e argila geralmente). Estes pigmentos (tintas) estão intimamente relacionados com o instrumento escritor que permite transferi-las para o suporte (lápis, canetas tinteiro, canetas-pena, esferográficas, roller-ball). Denomina-se tinta a qualquer líquido colorido, composto por vários ingredientes, que é utilizado para escrever ou desenhar com o uso de instrumentos apropriados, ou a uma composição graxosa e geralmente preta usada para imprimir. As tintas, portanto, podem ser destinadas à escrita manual ou impressa, e dentre elas devemos distinguir entre as tintas de impressoras e as de imprensa; as características de cada uma delas são diferentes e determinadas pelas peculiaridades de cada instrumento.⁸

Na **Tabela 3** oferece-se um resumo dos componentes que podem ser encontrados em uma tinta. A presença de uns ou outros na formulação dependerá do tipo de instrumento ou sistema de escrita em que venha a ser empregada essa tinta. A gama de tintas varia desde aquosas, muito fluidas, como as de canetas-tinteiro até tintas muito viscosas mais similares às pinturas, como as empregadas nas impressões calcográficas ou *offset*. Em termos gerais, uma tinta é composta por um corante e um veículo que, por sua vez, é composto de um solvente ou de uma mistura de solventes, e de uma resina ou de várias.⁸

A caracterização de tintas e de seu envelhecimento é de grande importância para a documentoscopia. Dois aspectos devem ser considerados: autenticidade e adulteração. No primeiro caso, o estudo realizado envolve a identificação de substâncias empregadas na confecção da tinta usada no documento e a compatibilidade com a data do mesmo. No segundo caso há duas questões a serem resolvidas: se ela realmente ocorreu e, em caso positivo, quando ocorreu. Para determinar se houve adulteração um aspecto observado com frequência é o cruzamento de traços e a ordem cronológica de sua inserção no documento.¹²

Tabela 3. Principais componentes de uma tinta e suas propriedades físico-químicas.⁸

COMPONENTES DA TINTA	CARACTERÍSTICAS	PROPRIEDADES
Material corante		Aparência
Tintas	Classificados como ácido, básico, solvente, etc., dependendo de suas características. Solúvel.	Cor
Pigmentos	Consiste em partículas multimoleculares. Insolúvel.	Cor
Veículo		Características de fluxo e secamento
Óleos	Linhaça, soja, mineral, etc.	
Solventes	Orgânicos ou águas	Viscosidade
Resinas	Naturais ou sintéticas	Secura e endurecimento
Outros aditivos		
Secantes	Catalisam a oxidação dos óleos secantes.	Secantes
Plastificantes	Conferem à tinta mais elasticidade.	Modificação da película
Surfactantes	Modificam a tensão superficial da tinta.	Capacidade hidratante
Ceras	Incrementam a flexibilidade das tintas. Ceras hidrocarbonadas, graxas como vaselina	Dureza/Flexibilidade
Marcadores químicos	Quelatos de terras raras. Substâncias fluorescentes.	Etiquetado

As tintas para confecção de dinheiro usam pigmentos orgânicos, além de vernizes e aditivos especiais que protegem a tinta não só da ação da luz, mas também contra diversas substâncias descolorantes. As copiadoras comerciais trabalham com tóneres, ou seja, pigmentos que não são solúveis nos líquidos, aderindo ao papel por efeito eletrostático. Já os pigmentos orgânicos são perfeitamente solúveis em vernizes e aditivos especiais, embora não se desmanchem em água, é claro. Além disso, para chegar a todas as tonalidades, as copiadoras usam o processo da quadricromia, ou seja, misturam pigmentos em apenas quatro cores básicas: amarelo, magenta, ciano e preto. Já a Casa da Moeda, para a fabricação das cédulas do Real, utiliza dezessete tintas (dezessete cores superpostas), divididas em três grupos, cada grupo para um tipo de impressão diferente; as dez primeiras tintas são aplicadas na maior parte da cédula e dão cor aos desenhos de fundo, mais seis tintas são reservadas para lugares nobres da cédula e são aplicadas por meio da calcografia. No Real, de um dos lados da cédula, as cores dão volume à legenda do BCB e à efígie da República. Do outro lado, elas realçam os desenhos de animais da fauna brasileira.

1.1.4. Problemas em documentoscopia

Apesar do avanço tecnológico e das novas metodologias desenvolvidas em documentoscopia, problemas como a determinação da idade de documentos através da análise e datação de tintas (principalmente nos casos de documentos muito antigos, escrituras, certidões, etc.), o estabelecimento da ordem de dois lançamentos através do cruzamento de traços (principalmente quando se utiliza tinta preta), a diferenciação das letras de fôrma e algarismos e a elucidação das montagens ainda são um desafio. Há, ainda, a necessidade de preservação do material examinado, pois os exames devem sempre ser realizados no original do documento e as peças de exame não podem ser alteradas ou danificadas, requisito imprescindível para a continuidade do processo criminal.

A popularização das tecnologias digitais e as frequentes melhorias em dispositivos de captura de imagem, softwares e equipamentos para cópia, impressão e processamento de imagens, têm contribuído para o aumento da diversidade e

sofisticação dos processos de falsificação. Os falsificadores têm chegado a níveis de qualidade que tornam praticamente impossível distinguir entre notas falsas de originais a olho nu.¹³ Para enfrentar esta ameaça que afeta a economia mundial, tornou-se obrigatório desenvolver itens de segurança eficientes (papéis de segurança, imagens latentes, marcas d'água, tiras magnéticas, técnicas de impressão especiais, hologramas e áreas com respostas à luz IR ou UV), bem como técnicas analíticas capazes de realizar análises rápidas e automáticas para verificar a autenticidade do papel moeda.¹

Os sistemas de impressão por toner estão entre os principais equipamentos utilizados para falsificação do papel moeda. Dos principais tipos (eletrofotografia, ionografia, magnetografia e eletrografia) o mais usado é a eletrofotografia ou xerografia, como às vezes é chamado, sendo a base da maioria das fotocopiadoras e das chamadas impressoras a laser.¹⁴ Devido à capacidade desses equipamentos de produzirem notas falsas com sofisticação em grandes quantidades e em um curto período de tempo, a determinação da autenticidade desse material tornou-se um desafio em laboratórios forenses.

1.2. Técnicas empregadas para análise de documentos

As análises em documentos são feitas através de exames físicos ou ópticos, químicos e físico-químicos. Inicialmente são empregadas técnicas mais simples (inspeção ocular, uso de lupas e microscópios), e posteriormente são utilizados equipamentos mais sensíveis, cujas análises possam produzir resultados mensuráveis e reprodutíveis. Vários métodos analíticos têm sido usados em Documentoscopia para analisar a composição química das tintas, visando principalmente determinar a idade relativa (datação) e identificar o cruzamento de traços. Entre os métodos destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho,^{15,16} espectroscopia Raman,^{17,18} a cromatografia em camada delgada (TLC),¹⁹ a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC),^{20,21} eletroforese capilar,^{22,23} cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS),^{24,25} e a espectrometria de massas por ionização com eletrospray (ESI-MS),²⁶ dessorção de campo (FD-MS),²⁷ ionização por dessorção a laser favorecida por matriz (MALDI-MS),^{28,29} e ionização por dessorção a laser (LDI-MS).²⁹ Em geral,

métodos como GC-MS, MALDI-MS, ESI-MS, FD-MS, HPLC, e TLC requerem procedimentos de preparação da amostra (extração de pigmentos ou corantes) e, conseqüentemente, causam a destruição da prova material. A polícia brasileira comumente emprega técnicas baseadas em espectrofotometria de refletância na faixa visível ou imagens geradas na faixa visível pela aplicação de fontes na região UV ou IV.

Instrumentos mais simples, como o vídeo comparador espectral (VSC), fabricado pela Foster & Freeman, são usados para exames em documentos.^{30,31} Estes sistemas de análise videoespectral consistem em estações de trabalho onde se agrupam distintas fontes de iluminação para as regiões do espectro ultravioleta, infravermelho e branco, que incidem com diferentes ângulos sobre o documento e estão equipadas com um sistema de filtros que permite selecionar as tonalidades das tintas e um software que permite processar e armazenar imagens. A Polícia Civil do Espírito Santo utiliza o Comparador Vídeo Espectral VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman, Figura 4, na detecção de documentos falsificados ou adulterados e para revelar uma variedade de características de segurança. O documento a ser examinado é colocado na platina sob a cúpula e a imagem de vídeo é visualizada num monitor.

A finalidade do VSC é ampliar a resposta espectral, do campo de visão à zona infravermelha (IR), mediante a utilização de uma câmara de vídeo digital, e maximizar o contraste visual das características selecionadas no documento através da aplicação apropriada de condições de iluminação (fontes luminosas, geometria de iluminação, filtros ópticos) e condições de visão (filtros de câmara). Existem várias fontes luminosas disponíveis para iluminação nas faixas UV, visível e IV do espectro. Os filtros ópticos são usados, conforme necessário, para limitar o espectro da luz de iluminação e visualização a intervalos de comprimento de onda adequados.

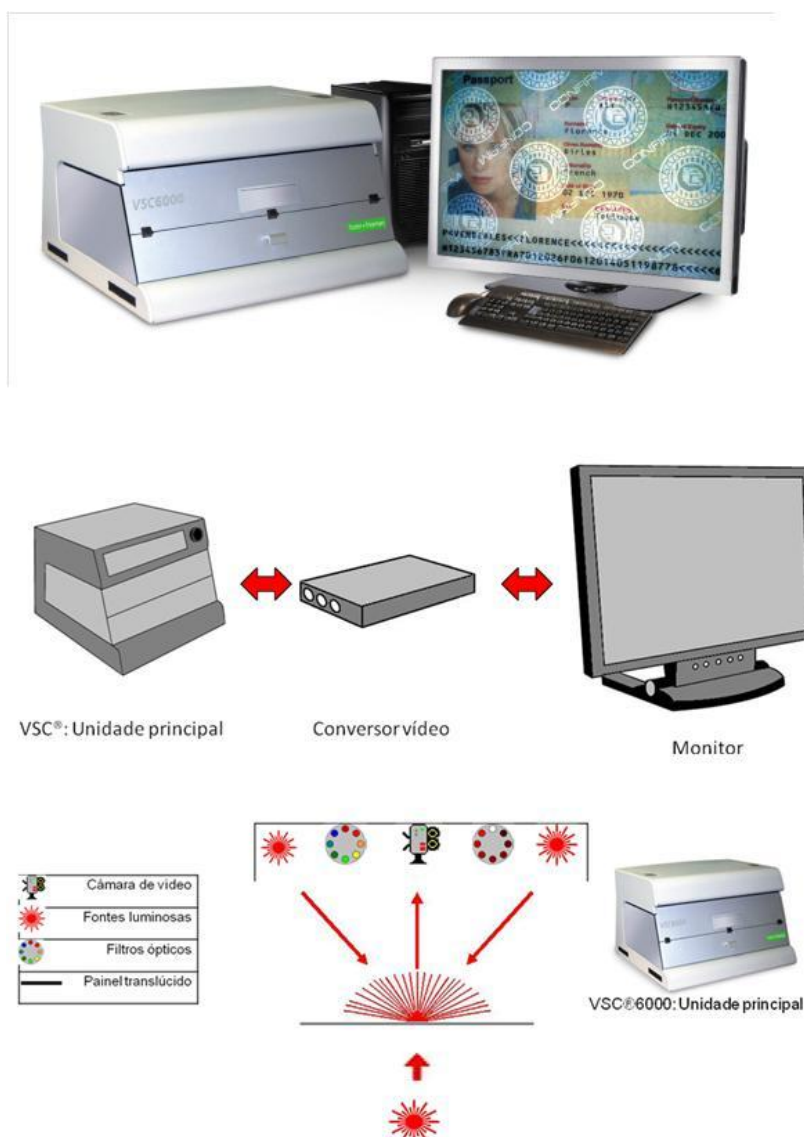


Figura 4. Comparador Vídeio Espectral VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman, seus componentes e funcionamento da unidade principal. Fonte: VSC®6000: Comparador Vídeio Espectral (Manual de Hardware)

1.2.1. Microespectroscopia Raman (MR)

Em 1928 o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman observou, pela primeira vez, que quando um feixe de luz intenso e de uma única cor atravessava um determinado material ou objeto, a luz espalhada mostrava, além da radiação de mesma frequência da luz incidente, uma série de novas linhas extremamente fracas, o que foi chamado de espalhamento inelástico da luz. Raman verificou que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por

certas moléculas difere daquele do feixe incidente e que os deslocamentos em comprimento de onda dependem das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo espalhamento; o método se baseia no exame da luz dispersada ao se incidir sobre uma amostra uma potente fonte de laser de radiação monocromática nas regiões visível ou IR próximo.³²

Segundo o professor Marcos Pimenta, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e coordenador do Laboratório de Espectroscopia Raman, quando a luz incide em uma molécula, os átomos que a compõem estão vibrando e essa vibração faz com que a luz reemitida tenha componentes de frequência diferentes da luz incidente. Assim, em cada tipo de material, os átomos estão vibrando de maneira diversa, o que faz com que cada material emita uma luz própria que conta a sua história; a luz que o material emite é como se fosse uma impressão digital dele, ainda que invisível a olho nu.³³

Quando a luz é dispersada sem mudança nos níveis de energia vibracional ou rotacional da molécula (processo elástico) é chamado espalhamento Rayleigh. Quando a luz é dispersada e ocorre alteração no estado vibracional ou rotacional da molécula (características do material analisado e independentes da frequência da luz incidente), com transferência de energia (processo inelástico) é chamado espalhamento Raman.

A **Figura 5 (a)** mostra o que acontece quando uma amostra é irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$. Como o comprimento de onda de excitação é bem distante de uma banda de absorção, considera-se que a excitação envolve um estado virtual de energia (j), indicado pela linha tracejada na figura. Uma molécula no nível vibracional fundamental ($\nu = 0$) pode absorver um fóton de energia ($h\nu_{ex}$) e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$, lado esquerdo da **Figura 5 (a)**. Quando a radiação espalhada tem frequência menor que a radiação de excitação, ela é chamada espalhamento Stokes (em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852), quando a radiação espalhada tem frequência maior que a radiação de excitação é chamada espalhamento anti-Stokes. As moléculas em um estado vibracional ($\nu = 1$) podem também espalhar radiação inelasticamente e produzir um sinal Raman de energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$. A radiação espalhada de mesma frequência da fonte é chamada espalhamento Rayleigh. Os deslocamentos de frequência da radiação espalhada inelasticamente, **Equação 1**,

$$(\nu_{ex} + \nu_v) - \nu_{ex} = \nu_v \text{ e } (\nu_{ex} - \nu_v) - \nu_{ex} = -\nu_v \quad (1)$$

correspondem à frequência vibracional ν_v . O espectro Raman simplificado correspondente às transições mostradas é dado na **Figura 5 (b)**. Cada material terá um conjunto de valores ν_v característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que ela forma.³²

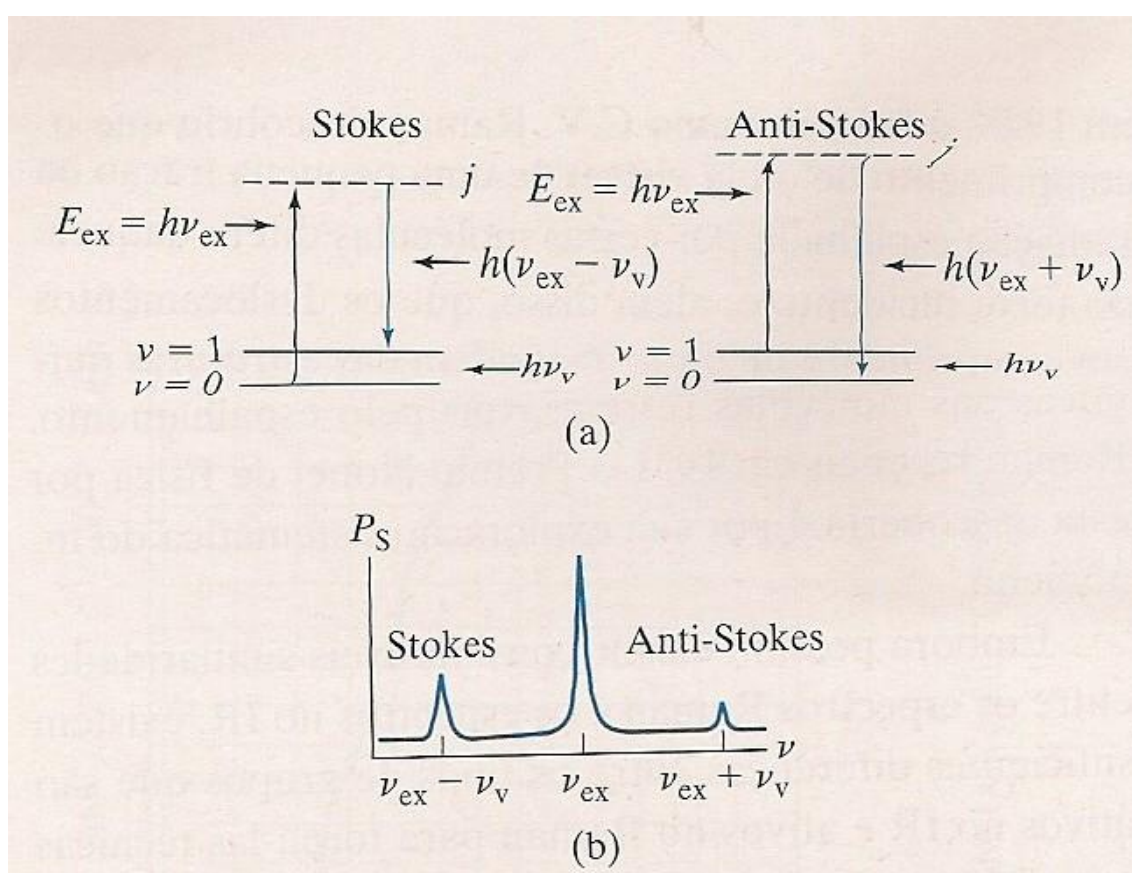


Figura 5. Origem dos espectros Raman.³²

Na época da descoberta, a técnica era limitada pela dificuldade de obtenção de uma boa e intensa fonte de luz monocromática. Mas, em 1960, o físico norte-americano Theodore Maiman apresentou ao mundo o primeiro laser. Com esse feixe de luz mais intenso, ao incidir-lo sobre um material, este absorve a luz e reemite fótons com cores diferentes dos que recebeu, a luz reemitida é analisada por um espectrômetro, que mede a intensidade da luz em função da cor que o material emitiu, possibilitando identificar sua composição. Os espectros são representados na

forma de um gráfico. A **Figura 6** mostra, como exemplo, o espectro Raman do ciclohexano. As linhas do espectro no lado de menor energia são as linhas Stokes, e as linhas do espectro no lado de maior energia são as linhas anti-Stokes. Geralmente se utiliza apenas o espalhamento Stokes.

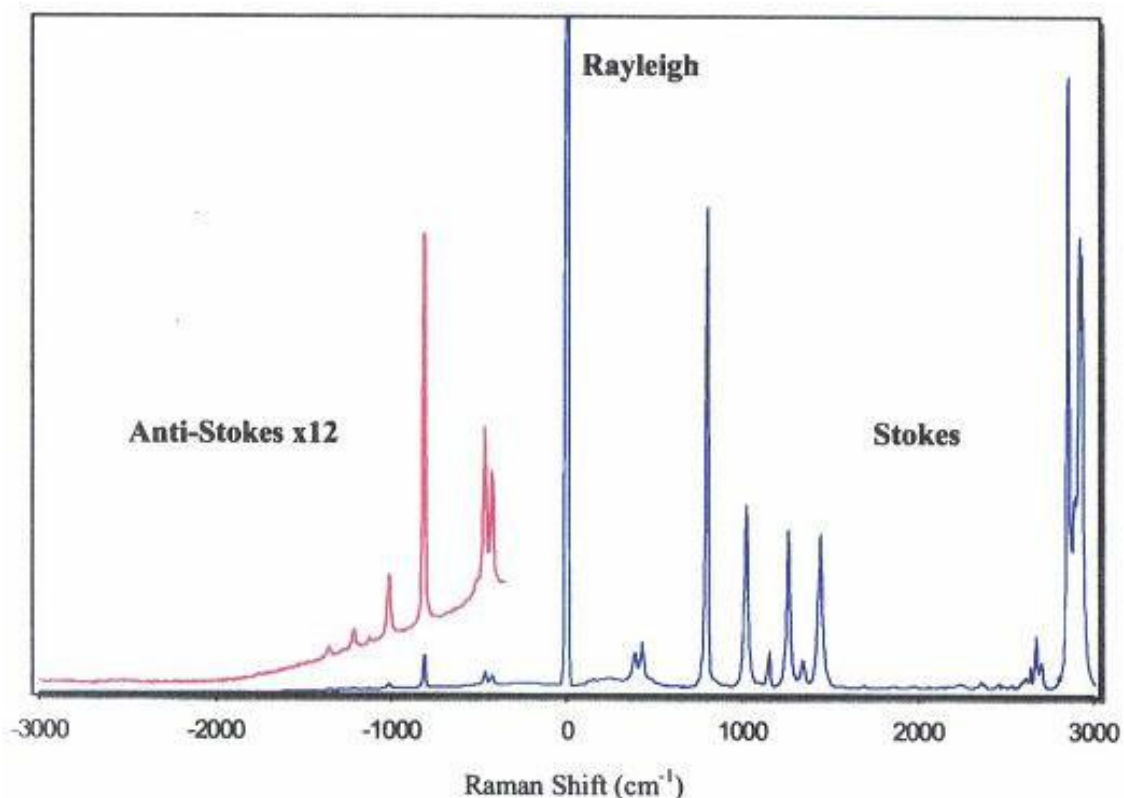


Figura 6. Espectro Raman do ciclohexano. ³²

Uma das grandes vantagens da tecnologia Raman é sua possibilidade de identificação rápida dos materiais. A técnica pode ser realizada diretamente sobre o material a se analisar, ou até mesmo em material acondicionado em sacos plásticos ou vidro, sem a necessidade de qualquer preparação prévia. O exame é rápido, não invasivo e não destrutivo, permitindo a direta identificação e caracterização baseada nas características moleculares inerentes de cada material. Na Documentoscopia a MR tem fornecido bons resultados na distinção química de tintas.^{34,35,36} Essas pesquisas vêm possibilitando a distinção da composição de tintas e a determinação da ordem cronológica da sobreposição de camadas, visando solucionar o problema do cruzamento de traços.

1.2.2. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A invenção do microscópio de tunelamento permitiu medir e manipular átomos e moléculas e desencadeou o desenvolvimento de uma grande variedade de microscópios de varredura por sonda, que são grupos de instrumentos compostos basicamente de sonda sensora, cerâmicas piezoelétricas para posicionar o objeto/amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de softwares específicos para esse fim. Há diversos tipos de microscópios de sonda: o de tunelamento ou STM (Scanning Tunneling Microscope), o de força atômica ou AFM (Atomic Force Microscope) e o de campo próximo ou SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope), entre outros.

O AFM, ou ainda, SFM (Scanning Force Microscope), foi inventado por Binning, Quate e Gerber, após observação que a ponta do STM exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças interatômicas, ou seja, o AFM usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície.³⁷

O AFM usa a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda; estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra, **Figura 7**.

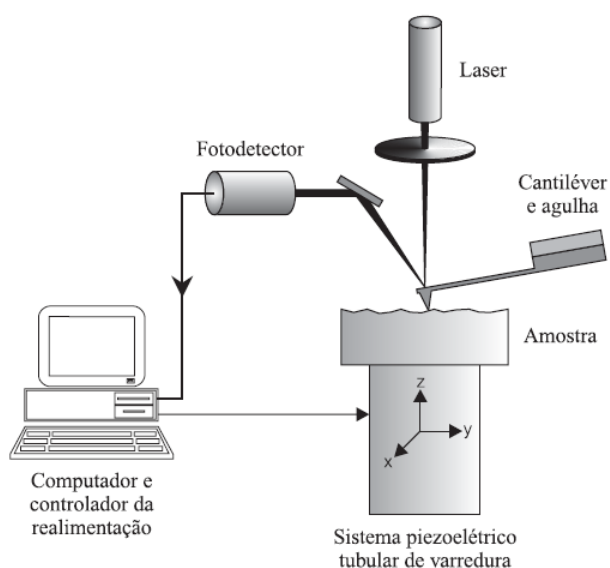


Figura 7. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força - SFM.³⁸

A ponta de prova, acoplada a um cantilever flexível, é varrida sobre a superfície da amostra e forças entre a ponteira e a amostra causam deflexões muito pequenas deste suporte (cantilever), que são detectados e apresentados como imagens. Os modos de fazer as imagens (modos de varredura ou de operação) referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não contato; nesta região o cantilever se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o cantilever se dobra, afastando-se da amostra, **Figura 8**.

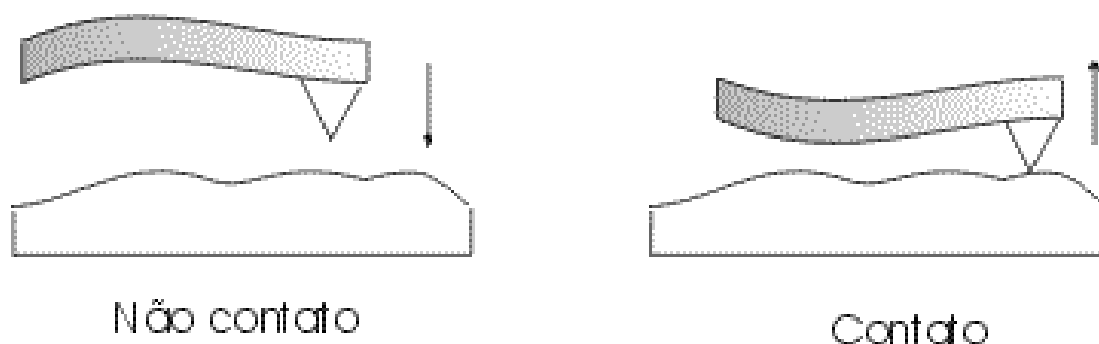


Figura 8. Deflexão do cantilever operando em não contato e contato.

A força que a amostra exerce sobre a ponteira, **Figura 9**, é determinada pela deflexão do cantilever, dada pela lei de Hooke, **Equação 2**:

$$F = - k x, \quad (2)$$

sendo x o deslocamento do cantilever e k a sua constante de mola própria, determinada pelas características de construção.

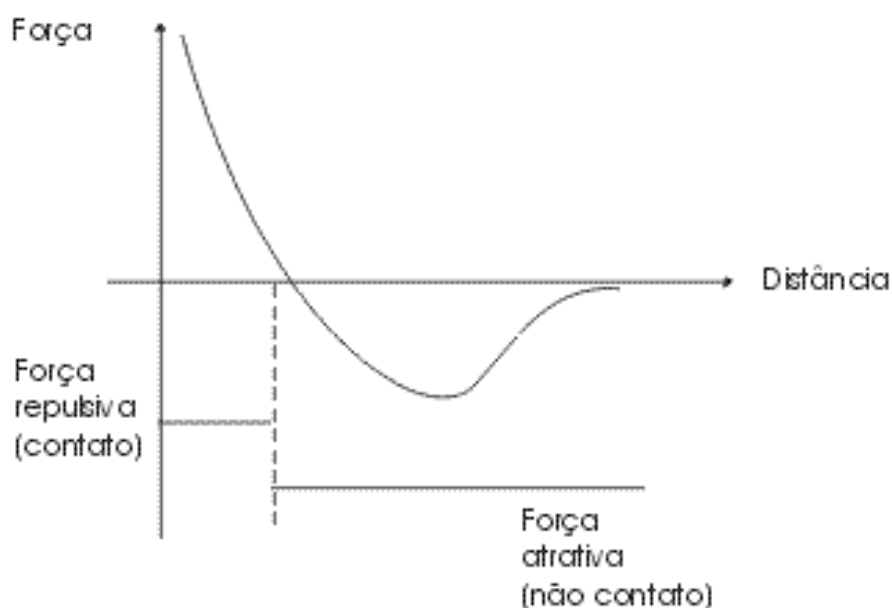


Figura 9. Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.

O cantilever possui duas propriedades importantes: a constante de mola e sua frequência de ressonância. A **Figura 10** mostra o cantilever e a agulha de nitreto de silício (no detalhe); a imagem foi obtida com microscopia eletrônica de varredura. O cantilever deve possuir um baixo valor de constante de mola, que seja menor do que a constante de mola efetiva que mantém os átomos da amostra juntos, o que está em geral em torno de 10N/m. A constante de mola do cantilever do AFM é determinada pelas propriedades geométricas (comprimento, largura e espessura) e pelo módulo elástico do material do cantilever. São necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade, portanto a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é preciso uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo a varredura. O cantilever é usualmente constituído de uma ou mais hastes de silício ou nitreto de silício que tem comprimento de 100 a 500 μ m e espessura de 0,5 a 5 μ m. A agulha possui alguns micra de comprimento, e diâmetro menor que 400Å.

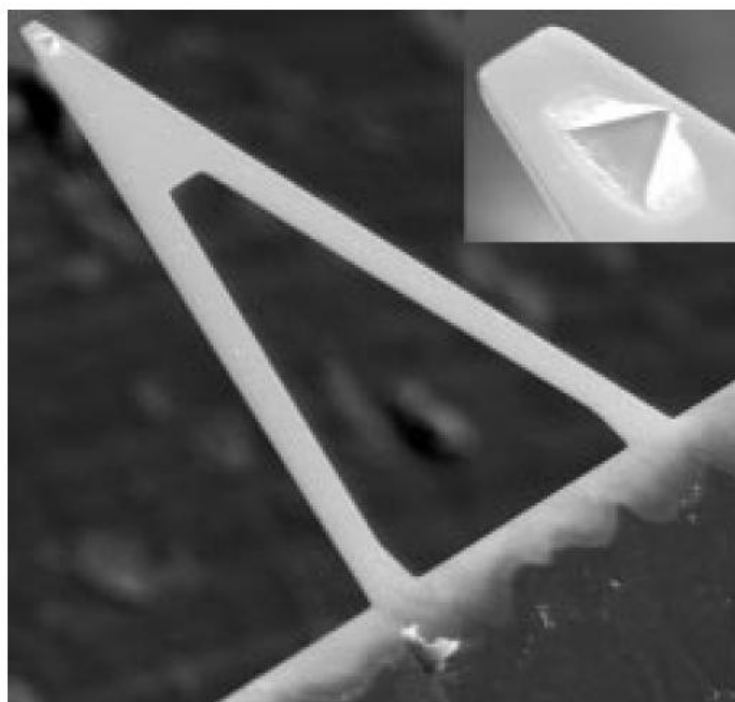


Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura de um cantilever de nitreto de silício com agulha acoplada (em detalhe).

A MFA, devido à sua maior resolução e menor custo comparada às microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, têm recebido uma grande quantidade de estudos e investimentos nos últimos anos.^{38,39} A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de diversos materiais.

A MFA permite obter imagens de estruturas sob condições ambientes (sem necessidade de vácuo), e sem modificação da amostra (sem revestimento condutor).⁴⁰ As principais vantagens do AFM, quando comparado ao SEM, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, análise por fractal, pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, análise de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos.³⁸

2. OBJETIVO

2.1. Geral

Desenvolver novos métodos analíticos, usando as técnicas de Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica, na área de Documentoscopia Forense.

2.2. Específicos

- Diferenciar documentos e cédulas autênticos e fraudados, através das técnicas de MR e MFA;
- Identificar a composição química das tintas utilizadas para impressão e prever o tipo de impressão utilizada para produção dos documentos e cédulas fraudados;
- Construir imagens químicas da superfície dos documentos e cédulas;
- Prever o tipo de papel utilizado na produção dos documentos e cédulas fraudados;
- Diferenciar cédulas autênticas de Euro de diferentes fabricantes;
- Identificar as semelhanças e diferenças químicas entre cédulas autênticas de Dólar de diferentes valores;
- Obter parâmetros de MR e MFA para o papel alcalino branco tipo “Office” comercial e as tintas de impressoras comuns (*inkjet, laser Jet*);

3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL

3.1. Materiais

Cédulas de R\$100,00 e CNHs fraudadas, apreendidas pela Polícia Civil do Espírito Santo, foram fornecidas pela Seção de Documentoscopia do Departamento de Criminalística (DeC) da Superintendência de Polícia Técnico-Científica (SPTC).

As cédulas autênticas de R\$100,00 de U\$10,00 e U\$20,00 americanos e de €5,00 de diferentes origens foram providenciadas através de agências bancárias e as CNHs autênticas, emitidas pelo DETRAN do Espírito Santo, foram obtidas de voluntários devidamente habilitados.

Para as cédulas de R\$100,00 caseiras, produzidas a partir do escaneamento de cédulas autênticas e impressão (inkjet, laser Jet), foi utilizado papel alcalino branco tipo “Office”, marca Chamex®.

3.2. Instrumentação

3.2.1. Comparador Vídeo Espectral

Todas as amostras foram inicialmente avaliadas usando o Comparador Vídeo Espectral VSC® 6000 (Foster & Freeman), da Seção de Documentoscopia (DeC/SPTC/PCES), para identificação dos elementos de segurança, ou verificação de sua ausência. As amostras foram colocadas sobre a platina na cúpula do equipamento e submetidas a diferentes condições de iluminação (intensidade e ângulos de incidência) para verificação das impressões gráficas em talho doce (calcografia cilíndrica) e offset. Além disso, a amostra era excitada (a partir de filtros de câmara) em diferentes regiões do espectro eletromagnético como as faixas UV, visível e IV. Os elementos fluorescentes e luminescentes visualizados eram fotografados.

3.2.2. MFA e MR

As análises por MFA e MR foram realizadas utilizando um microscópio confocal Alpha 300R WITEC (Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH®, Ulm, Germany). Para as medidas por MFA, as imagens de topografia foram feitas em modo não contato (para regiões selecionadas com o uso de microscópio óptico), com cantilever de Si₃N₄, constante nominal 42N/m, frequência de ressonância $\approx$ 285 kHz, taxas e áreas de scan de 0.3-1.0 Hz e 2.500 a 10.000 nm, respectivamente. Adicionalmente à topografia, as imagens de fase foram simultaneamente coletadas. Variações nas imagens de fase podem ser utilizadas para estimar as propriedades físico-químicas dos documentos e cédulas analisados.⁴¹

Para avaliar a rugosidade da imagem topográfica foram usados parâmetros de amplitude, definidos pelas alturas dos picos de desvios do perfil (pico-pico), e os parâmetros de rugosidade tridimensional assimetria (SSK) e Kurtosis (SKU). A assimetria (SSK) é determinada pela **Equação 3**, do software de avaliação de dados WITec que mede a diferença de simetria do perfil em relação ao plano médio:

$$SSK = \frac{1}{\langle MN \rangle SQ^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^3 \quad (3)$$

Onde, M e N = número de pontos de dados em X e Y,

SQ = rugosidade média quadrática

Z = altura da superfície em relação ao plano médio.

Em geral, quando $SSK \cong$ zero, sugere uma distribuição de dados simétrica ou mesmo em torno do plano médio; quando $SSK \neq$ zero, uma distribuição assimétrica é sugerida, onde uma superfície plana com pequenos picos ($SSK > 0$) ou pequenos vales ($SSK < 0$) pode ser observada.⁹

Kurtosis (SKU) é determinado pela **Equação 4**, do software de avaliação de Dados WITec e indica se os dados estão arranjados horizontalmente ou perpendicularmente sobre a média.

$$SKU = \frac{1}{\langle MN \rangle SQ^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^4 \quad (4)$$

Onde, M e N = número de pontos de dados em X e Y,

SQ = rugosidade média quadrática

Z = altura da superfície em relação ao plano médio.

SKU > 3.00 indica a presença de picos excessivamente altos ou vales profundos, por outro lado SKU < 3.00 indica superfícies com textura protuberante. Se as alturas da superfície estão distribuídas normalmente SKU = 3.00.⁴²

Em geral, para manter a uniformidade de todas as análises, sempre foi utilizada a mesma área de varredura, uma vez que o tamanho da área interfere na análise.⁴³ Para cada imagem por MFA, uma imagem por microscopia óptica (MO) foi também reportada, mantendo-se constante a posição da amostra, mantendo-se assim, a integridade e uniformidade das análises.

Finalmente, os espectros Raman foram coletados, sempre na mesma região das medidas por MFA. Os espectros foram obtidos usando fonte de excitação de laser Nd-YAG ($\lambda = 532$ nm), lente com aumento de 63x, com 25 acumulações. Para cada espectro foi usado um tempo de integração de 0,01s.

A **Figura 11** mostra o esquema de operação do Microscópio WITEC Alpha 300R acoplado com AFM e RM. Foram analisadas as mesmas áreas, tanto para os documentos fraudados quanto para os originais. Foram realizadas análises em três exemplares de cada amostra.

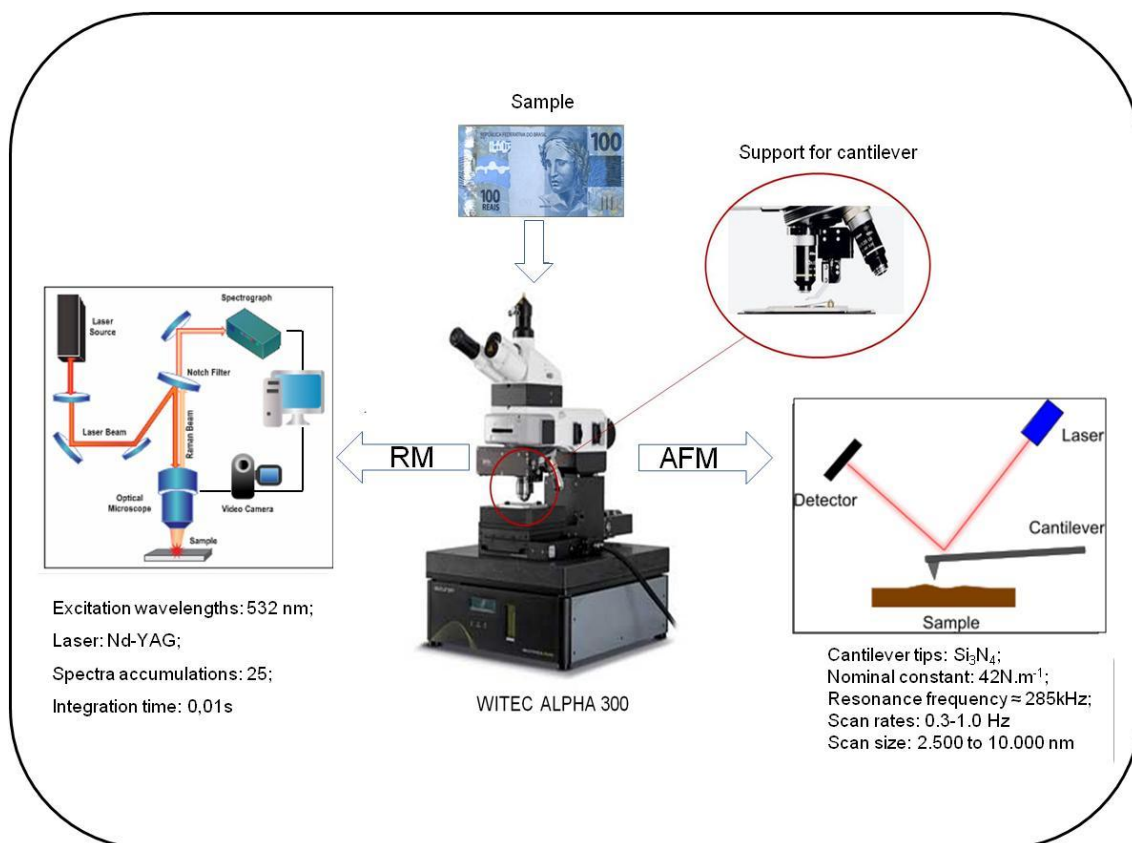


Figura 11. Esquema de operação do Microscópio WITEC Alpha 300R. AFM (*Atomic Force Microscopy*) e RM (*Raman microscopy*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. VSC e MFA

Três diferentes áreas da CNH (autêntica e fraudada) foram selecionadas para o estudo, como mostrado na **Figura 12A e 12C**: **i)** na região superior esquerda do verso (a calcografia cilíndrica que contém as armas da república em positivo); **ii)** na região inferior esquerda do verso correspondendo a numeração sequencial tipográfica impressa com tinta preta fluorescente; e **iii)** na região central do anverso que é a fibra colorida impregnada à massa do papel durante o processo de fabricação.

Os resultados obtidos evidenciam as diferenças topográficas entre a CNH autêntica e a fraudada. As CNHs autênticas, **Figura 12A1–6**, são produzidas com papéis especiais (papéis de segurança), isentos de branqueador ótico, não fluorescentes, composto de massa com reação química a solventes, com gramatura de 94 +/- 4 g/m², incorporação de fibras e impressões gráficas em alto e baixo relevo.¹⁰ O processo de produção refinado e os aditivos utilizados conferem uma imagem topográfica mais uniforme; o SSK e SKU médio de ≈ -0.50 (-0.55 a 0.54) e ≈ 3 (2.52 a 4.35) indicam uma distribuição uniforme da superfície, mesmo para as regiões de calcografia (talho doce). A altura pico-pico de 3063.41 nm no Brasão de Armas da República reflete o alto relevo da região de calcografia, caracterizada pela deposição de tinta sobre o papel (impressão pastosa sob alta pressão e temperatura), e o valor de 6368.42 nm para a fibra no anverso revela esta característica que, no documento autêntico, é um elemento físico incorporado na polpa do papel na fase final de sua fabricação.⁶

Por outro lado, os documentos fraudados, **Figura 12C1-6**, apresentaram maior dispersão do valor de SSK (de -0.94 a 0.23) e um SKU > 3 (3.56 a 4.84), o que reporta uma superfície irregular com picos e vales extremos. Estudos de caracterização de papel para impressão reportam valores de SSK de -0.54 e SKU > 3 para o papel do tipo “Office”, que são similares aos observados neste trabalho.⁹ O valor baixo de 762.96 nm para a altura pico-pico na região do Brasão de Armas da República e 2278.69 nm para o desenho da fibra no anverso demonstram uma textura sem a presença de altos picos ou vales profundos, indicando que, apesar de uma maior deposição de tinta nessas superfícies quando comparado a outras

regiões do documento, estes ainda não conseguem simular a calcografia e a fibra incorporada nos documentos originais. Além disso, a imagem topográfica obtida na região calcográfica autêntica é notoriamente diferente da região falsificada.

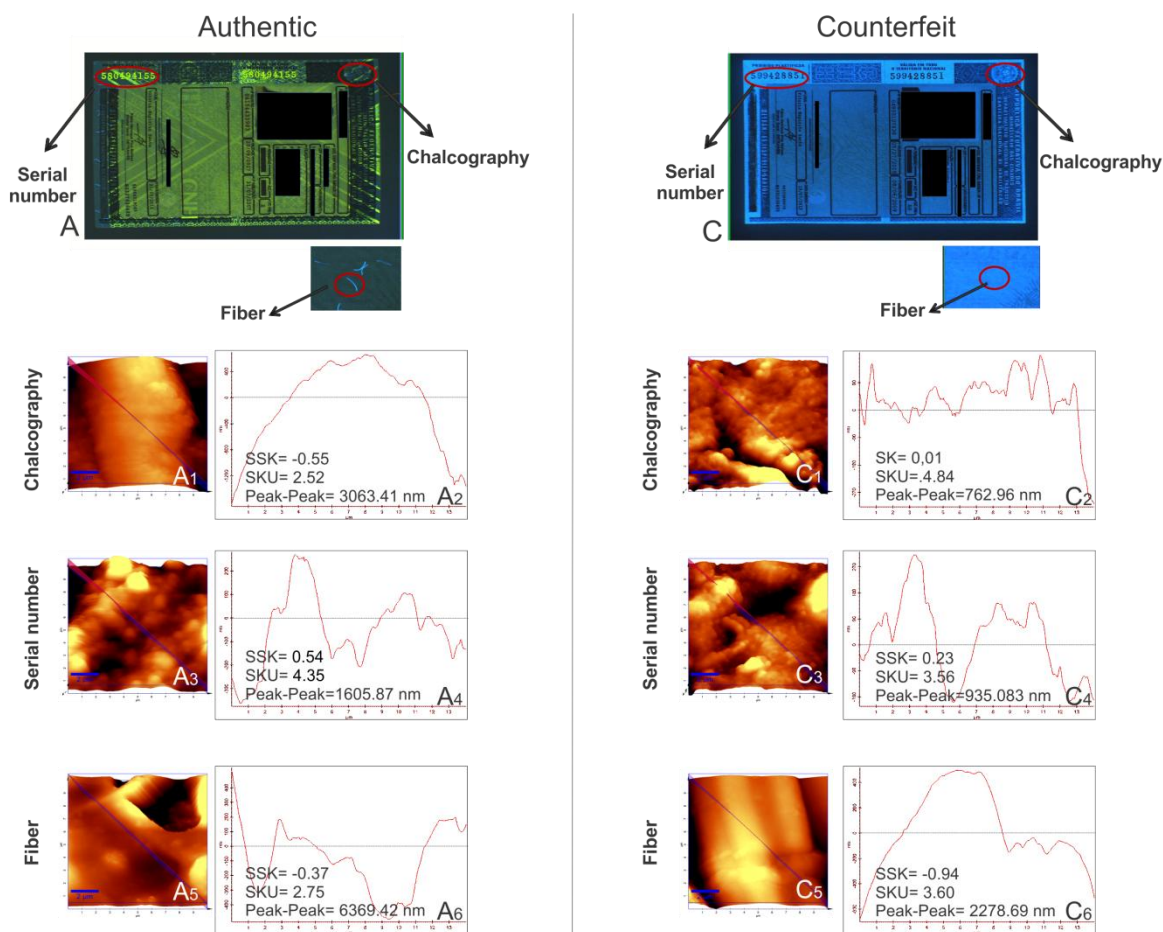


Figura 12. Análise por VSC (3A e 3C) e imagens topográficas usando a MFA (3A_n e 3C_n, onde n = 1-5) da superfície da CNH autêntica e fraudada. Cada região do documento analisada é indicada na Figura, onde a letra **A** representa os documentos autênticos enquanto que a **C** representa os documentos contrafeitos. Gráfico em *cross-section* ao longo da linha da topografia, com os valores de SSK, SKU e altura pico-pico são também reportados (Figuras A_n e C_n com n = 2,4 e 6). A linha tracejada indica o zero ao longo do eixo Y.

Para as cédulas de R\$100,00 (autêntica e fraudada) foram selecionadas três áreas para estudo, como mostrado na **Figura 13**: **i)** o quebra-cabeça na região superior esquerda do verso (técnica See-through); **ii)** o numeral no canto superior direito do verso, que contém a calcografia cilíndrica em positivo e **iii)** na região

superior esquerda do anverso, a microimpressão no numeral indicativo do valor da nota.

As imagens de topografia (**Figura 13: An e Cn onde $n = 1, 3$ e 5**), reportam uma maior rugosidade para a cédula autêntica. A seção transversal referente à imagem de topografia mostra para os elementos de segurança da cédula autêntica (**Figuras 13 A 1,3,5**), referentes à impressão em alto-relevo, regiões de calcografia e as microletras, valores maiores da altura pico-pico. A região calcográfica também se destaca por apresentar valor de $SSK \approx 0$ (0.21). Para a regiões não-calcográficas, como na marca d'água, foi observado um altura pico-pico menor, $SSK < 0$ e $SKU > 3$ (4.88), indicando a formação de vales na superfície da imagem topográfica (Figura 4A5). Isso se deve ao fato dessa região representar um elemento mecanográfico, portanto, sendo tátil.

Na cédula de R\$100,00 fraudada, um depósito de tinta é utilizado para simular a calcografia e os outros elementos de segurança de uma cédula autêntica, produzindo assim, valores maiores de altura pico-pico e SKU na maioria dos casos. Isso mostra que apesar de visualmente as notas serem semelhantes, os parâmetros como rugosidade (SSK) e imagem topográfica na região calcográfica são suficientes para evidenciar uma natureza diferenciada entre as duas cédulas, apresentando a cédula autêntica, um perfil topográfico mais uniforme (**Figura 13A1**).

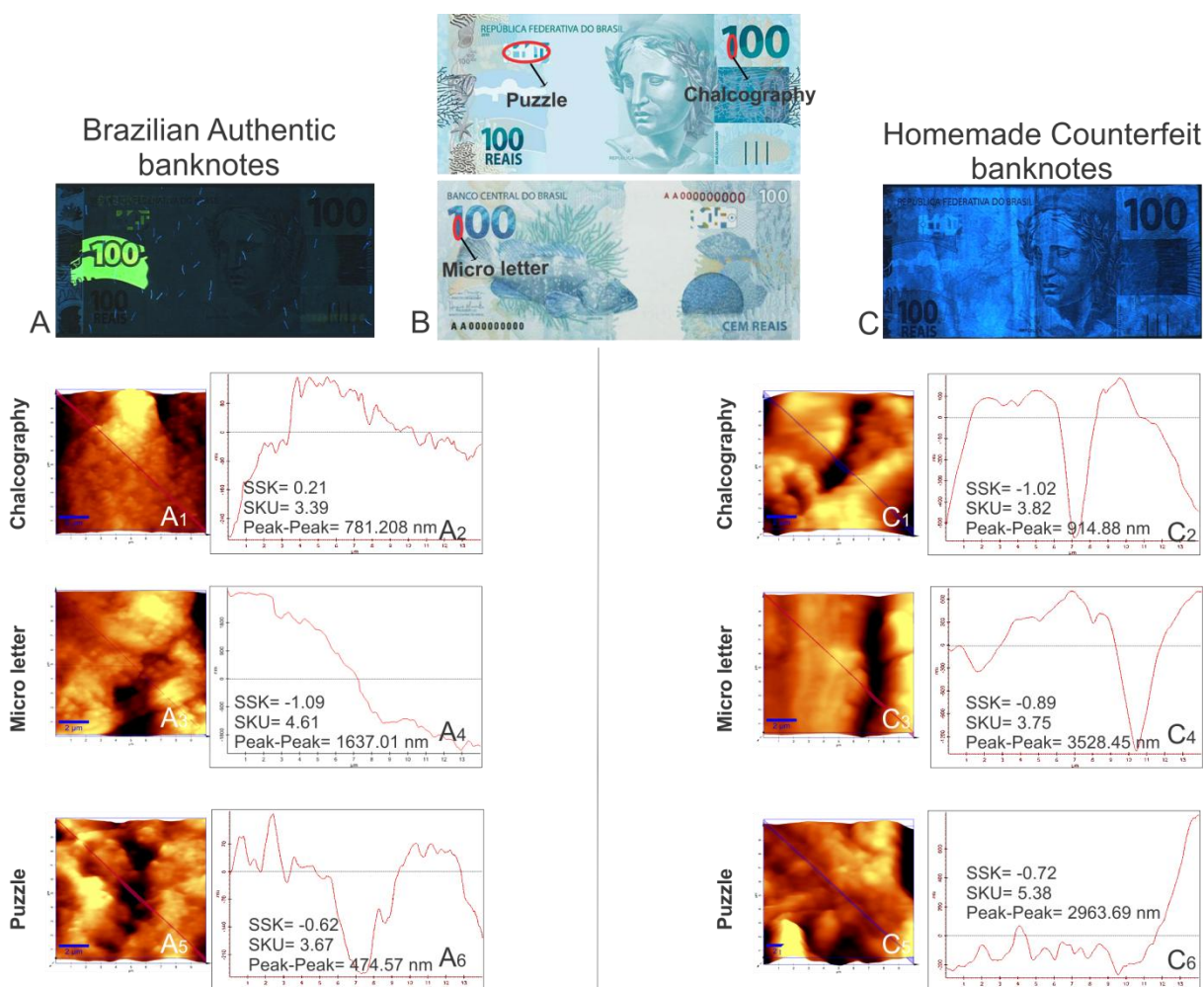


Figura 13. Análise por VSC (4A e 4C), imagens topográficas 3D, gráficos de cross-section e valores de SSK, altura pico-pico e SKU (3An e 3Cn, onde $n = 1-5$) foram reportados usando a técnica de MFA da superfície de cédulas de R\$100,00 autênticas e fraudadas. Cada zona analisada é indicada na figura 4B. A letra **A** refere-se à cédula de R\$100,00 autêntica e **C** à cédula fraudada.

A técnica de MFA foi também avaliada para distinguir cédulas autênticas em moedas estrangeiras em função do tipo de fabricante (Euro) e de valores monetários (Dólar). Os resultados obtidos para as cédulas autênticas de Euro (€5) e Dólar (US\$10 e US\$20) são observados nas **Figuras 14 e 15**, respectivamente. As cédulas autênticas de €5 (**Figura 14**), produzidas por diferentes fabricantes (Giesecke & Devrient e Oberthur Fiduciaire), apresentaram imagens topográficas e de fase semelhantes (**Figura 14-A_n** e **C_n**, onde $n = 1, 4$ e 7 ; e $3, 6$ e 9 , respectivamente), corroborando assim, com as imagens de VSC, que para ambas, são idênticas, **Figura 14A** e **14C**. Os valores de altura pico-pico, SSK e SKU obtidos a partir da seção transversal para as imagens produzidas pela cédula Giesecke & Devrient, **Figura 14 A2,5,8** foram de 915.04-1394.9 nm, $SSK < 0$ e $SKU \approx 3$ (2.32 a 3.35).

Analisando agora cédulas de U\$10 e U\$20 para um mesmo fabricante (**Figura 15**), similaridades são observados para as imagens topográficas e de fase, Figura **15A1,4,7** e **15C1,8,9**. Em consequência, os valores de altura pico-pico, SSK e SKU são semelhantes entre as cédulas de U\$10 e U\$20. Para a cédula de U\$10, os valores de altura pico-pico, SKU e SSK variaram de 1100–1500 nm, 2.55-3.40 e -0.25-0.24, respectivamente. Por outro lado, para a cédula de U\$20, os valores foram de 784-2500 nm, 2.23-4.35 e -0.28-0.20. A principal discrepância entre os valores estão para a altura pico-pico correspondente à marca d'água.

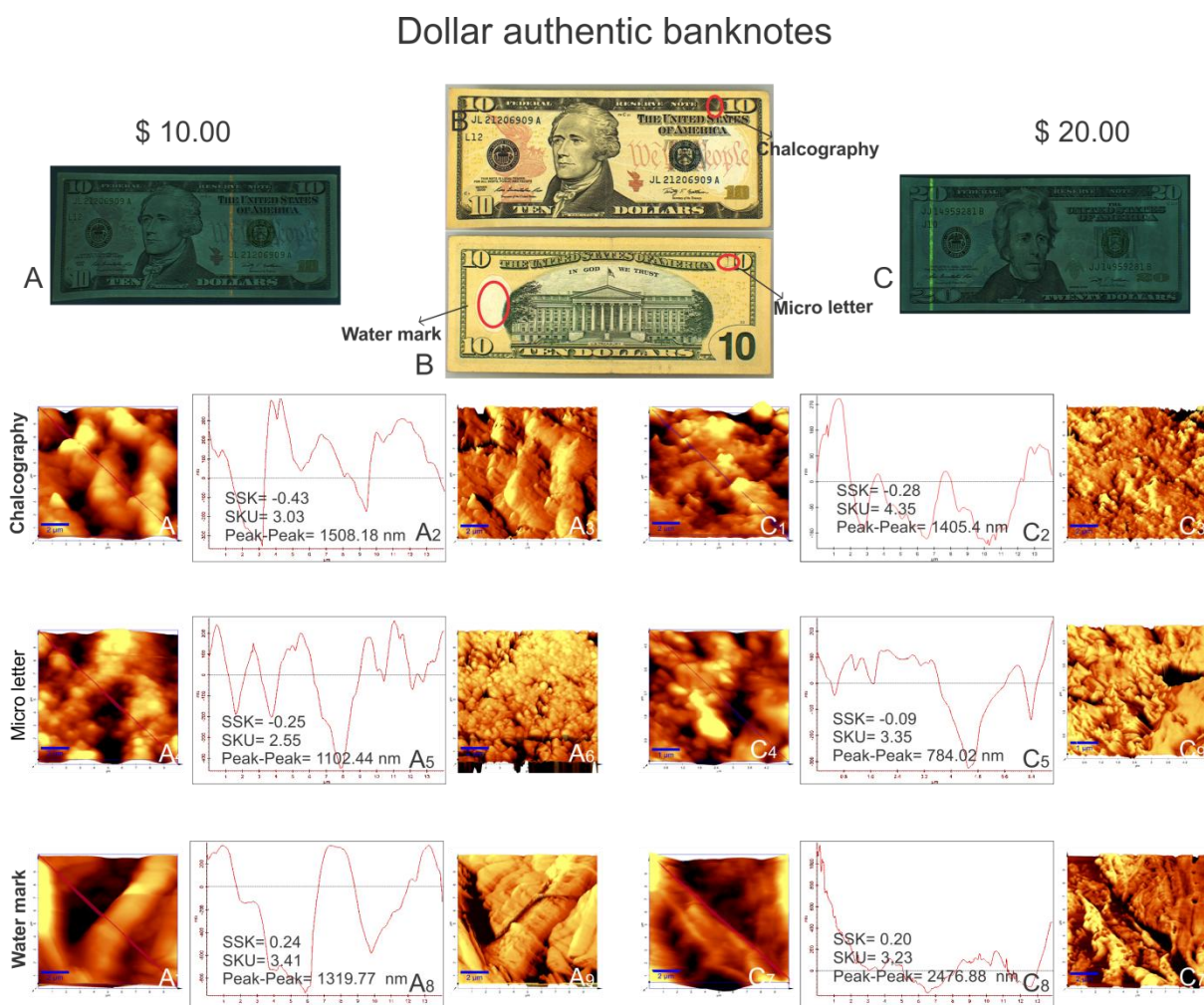


Figura 15. Análise por VSC (5A e 5C), e imagens topográficas 3D, de fase, gráficos de cross-section, valores de SSK, altura pico-pico e SKU (6An e 6Cn, onde n = 1-9) reportados usando a técnica de MFA da superfície de duas diferentes cédulas de dólar U\$ 10 e 20, respectivamente.

Na **Figura 16 (E – H)** são mostradas as análises de cédulas “homemade” produzidas com impressoras jato de tinta (inkjet) e laser (laserjet). O perfil topográfico observado para impressão em inkjet, **Figura 16 E**, mostra a formação de vales e picos elevados na superfície (altura pico-pico = 3818,3 nm), como consequência da deposição de uma elevada camada de tinta sobre o substrato do papel. Os valores observados para as propriedades físico-químicas usando esse sistema de impressão são semelhantes aos encontrados para a cédula apreendida (**Figura 16 C – D**), comprovando assim que o papel utilizado para fraudar a cédula de Real foi do tipo “Office” com impressão a jato de tinta.

Os resultados obtidos para a cédula produzida com impressão a laser (**Figura 16G - H**) não mostraram nenhuma correlação com os documentos fraudados apreendidos, demonstrando que essa não é a técnica usualmente utilizada nas contrafações, principalmente porque a impressão com tinta seca (toner) não permite a sensação tátil característica dos documentos autênticos.

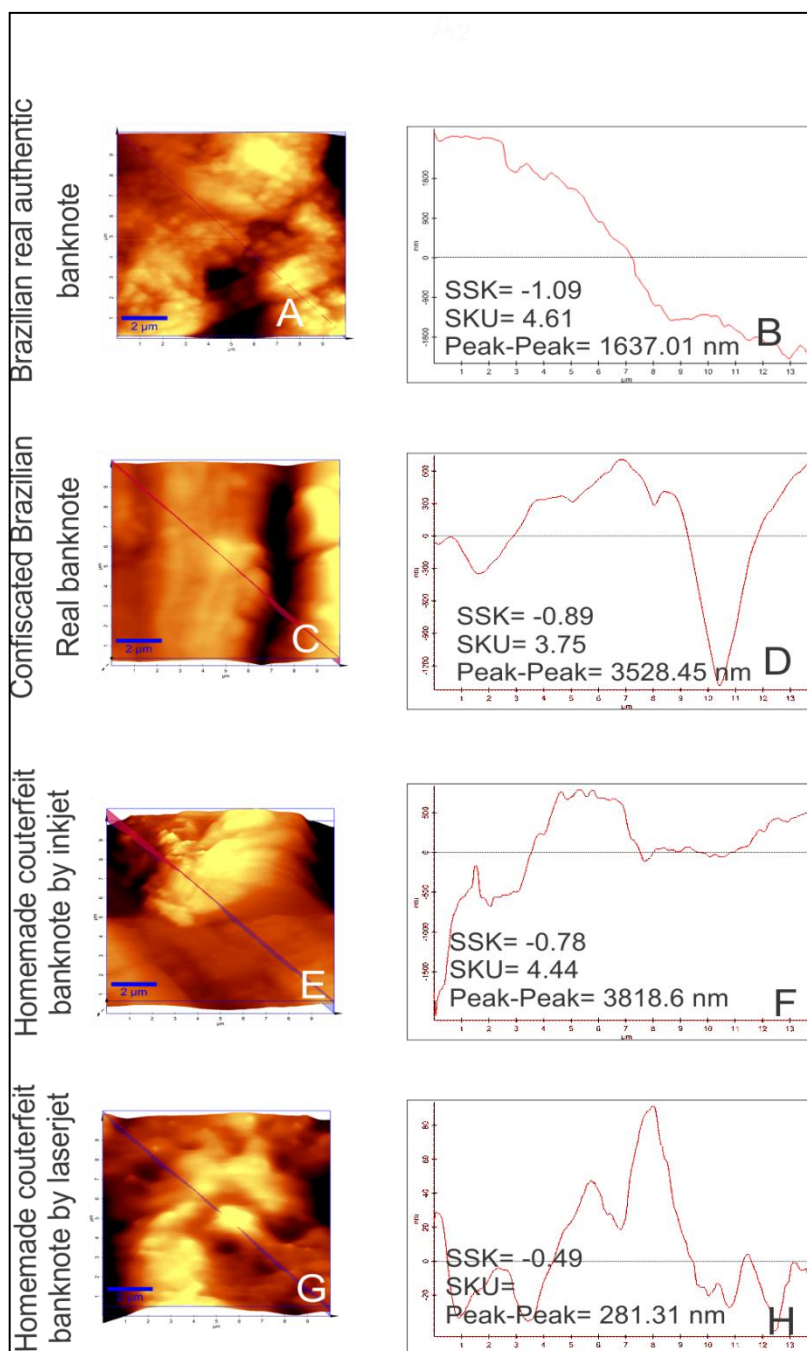


Figura 16. Imagem topográfica e seção cross-section da superfície de cédula autêntica de Real (A-B) e diferentes tipos de cédulas contrafeitas (C-D) e homemade por impressão a jato de tinta (F-G) e laser (G-H).

A **Tabela 4** sumariza todos os dados de SKU, SSK e altura pico-pico para os documentos analisados.

Tabela 4. Dados de rugosidade para todos os documentos analisados.

Documents evaluated						
Driver's license authentic				Driver's license counterfeit		
	SSK	SKU	Peak-Peak (nm)	SSK	SKU	Peak-Peak (nm)
Calchograph	-0.55	2.52	3063.41	0.01	4.84	762.96
Micro letter	0.54	4.35	1605.87	0.23	3.56	935.08
Fiber	0.37	2.75	6369.42	-0.94	3.60	2278.69
Brazilian real authentic banknotes				Homemade counterfeit banknotes		
Calchograph	0.21	3.39	781.21	-1.02	3.82	914.88
Micro letter	-1.09	4.61	1637.01	-0.89	3.75	3528.45
Puzzle	-0.62	3.67	474.57	-0.72	3.78	2963.69
Euro Authentic banknotes from:						
Joh. Enschede Security Printing BV				Oberthur Fiduciaire		
Calchograph	-0.24	2.32	915.04	0.25	2.33	865.54
Micro letter	-0.14	3.35	1621.89	0.22	2.79	710.76
Water mark	-0.07	3.23	1394.9	-0.79	5.32	1287.21
Dollar Authentic banknotes						
U.S. dollars (\$10.00)				U.S. dollars (\$20.00)		
Calchograph	-0.43	3.03	1508.18	-0.28	4.35	1405.4
Micro letter	-0.25	2.55	1102.44	-0.09	3.35	784.02
Water mark	0.24	3.41	1319.77	0.20	3.23	2476.88
kinds different homemade counterfeit banknotes						
Injek printer	-0.78	4.44	3818.6			
laser printer	0.49		281.31			

1.1. Microespectroscopia Raman

As **Figuras 17 e 18** mostram os espectros Raman obtidos para CNHs e cédulas de R\$100,00 autênticas e falsas, respectivamente. Em geral, para os documentos falsificados, espectros de emissão com alta fluorescência são observados em ambos os casos. Quando analisamos as imagens de MO para a CNH fraudada, observa-se uma diferença significativa na superfície do material, o

que dificultou muitas vezes a obtenção de um bom foco. A fluorescência observada para os documentos falsificados pode ser atribuída ao foco, uma vez que a técnica de confocal Raman coleta os espectros somente da área focada da imagem, e a parte desfocada pode contribuir para um alto índice de fluorescência, isso demonstra que para documentos falsos, há uma maior dificuldade na obtenção de espectros definidos. Além disso, espectros Raman obtidos na região do infravermelho próximo ($\lambda = 785 \text{ nm}$) forneceram melhor resultados.¹³

Numerosos trabalhos têm se dedicado a materiais carbonáceos, como os estudos de Tuinstra et al., que mostraram que a maioria dos materiais carbonáceos estão presentes entre as bandas $1360 - 1580 \text{ cm}^{-1}$, sendo possível diferenciar entre os diferentes materiais observando as intensidades relativas entre essas bandas e a sua largura a meia altura.⁴⁵

Os espectros Raman relativos à análise das CNH autênticas (**Figura 17**) exibem a banda em 1085 cm^{-1} correspondente ao CaCO_3 utilizado para o tratamento do papel,⁴⁶ e picos na região de $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Assim, pode ser confirmado que os espectros obtidos são característicos do pigmento “Carbon Black” ou “Negro de fumo”,³⁵ utilizado para dar uma coloração escura à tinta.

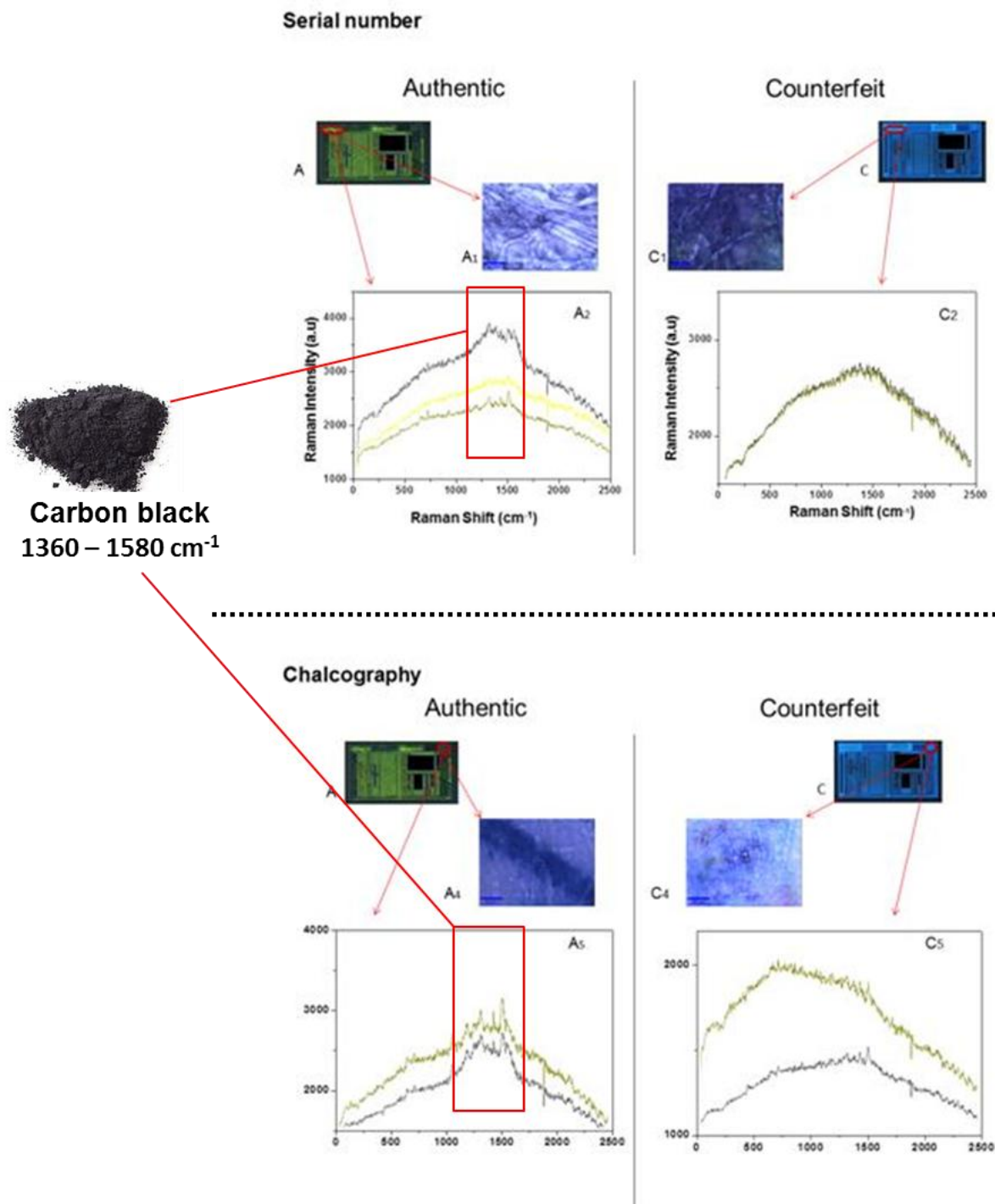


Figura 17. Análise por VSC, MO e Raman para CNHs autênticas e fraudadas.

Para as cédulas de R\$100,00 autênticas (**Figura 18**), os espectros da região de calcografia têm bandas características de pigmentos ftalocianina e diarileto (diazó);⁴⁷ o perfil do espectro indica o resultado da mistura desses pigmentos. As ftalocianinas são amplamente utilizadas como materiais de geração de carga em

dispositivos de estado sólido, tais como copiadoras e impressoras eletrofotográficas;⁴⁸ as principais bandas de Raman utilizadas para identificar o pigmento ftalocianina foram 1528, 1340, 748, 680 e 484 cm^{-1} .¹³ A banda em 1528 cm^{-1} corresponde às ligações C-C e C-N presentes no anel do pigmento de coloração azul, a ftalocianina de cobre,⁴⁹ deformações do macrociclo aparecem em 680 e 750 cm^{-1} . O pigmento diarileto exibe quatro bandas características em 1596, 1398, 1256 e 953 cm^{-1} . A banda em 1596 cm^{-1} é atribuída a vibrações de anéis aromáticos; em 1398 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração da ligação C-H; o sinal em 1256 cm^{-1} é atribuído a amida III, tendo contribuições para a deformação das ligações N - H e C - N.⁵⁰ Finalmente, a banda de Raman em 953 cm^{-1} é devida à vibração simétrica da ligação da benzilamida.⁵¹

O Dióxido de titânio (TiO_2), que é o principal pigmento branco, com grande aplicação industrial, se apresenta principalmente na forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e broquita, sendo que anatase e rutilo são as formas mais comumente encontradas. Anatase apresenta bandas em 144, 197, 399, 515 e 639 cm^{-1} . Rutilo apresenta bandas em 143, 235, 447, e 612 cm^{-1} .⁵²

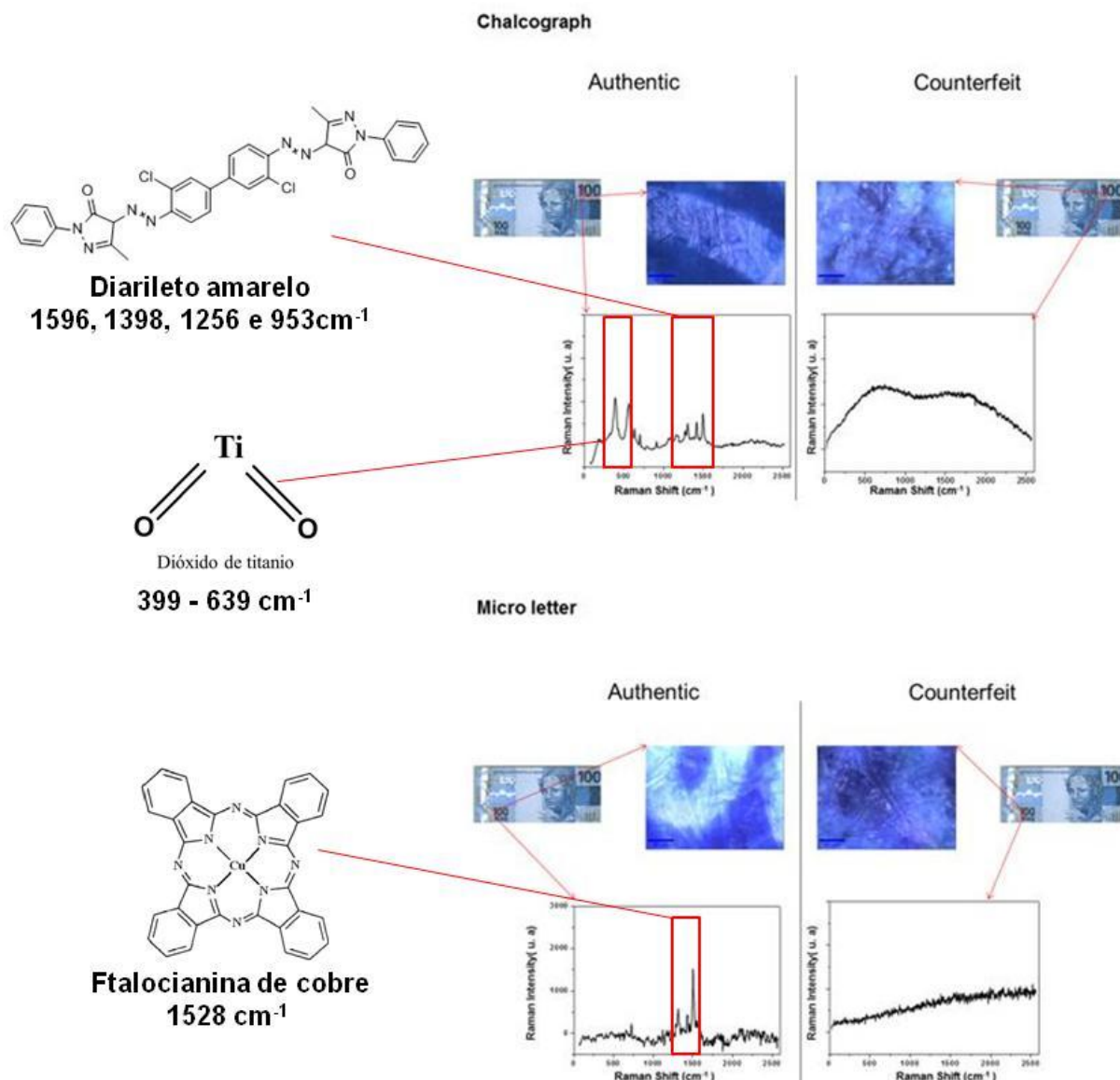


Figura 18. Análise de VSC, MO e Raman para cédulas de R\$ 100 autênticas e fraudadas.

Na comparação das notas de R\$100,00 autênticas com as homemade (**Figura 19**), nota-se em todas as fraudadas a banda Raman em 1085 cm⁻¹, correspondente ao CaCO₃ utilizado para o tratamento do papel,⁴⁵ comprovando a ausência de uniformidade na cobertura de tinta sobre o papel, característica da qualidade da impressão; enquanto na cédula autêntica se observa a presença de bandas características do Dióxido de titânio (TiO₂). O pigmento branco não é utilizado na mistura de cores empregada em impressoras comuns, mas é utilizado para impressão de detalhes claros nas cédulas autênticas, servindo desta forma como marcador na determinação da sua autenticidade.

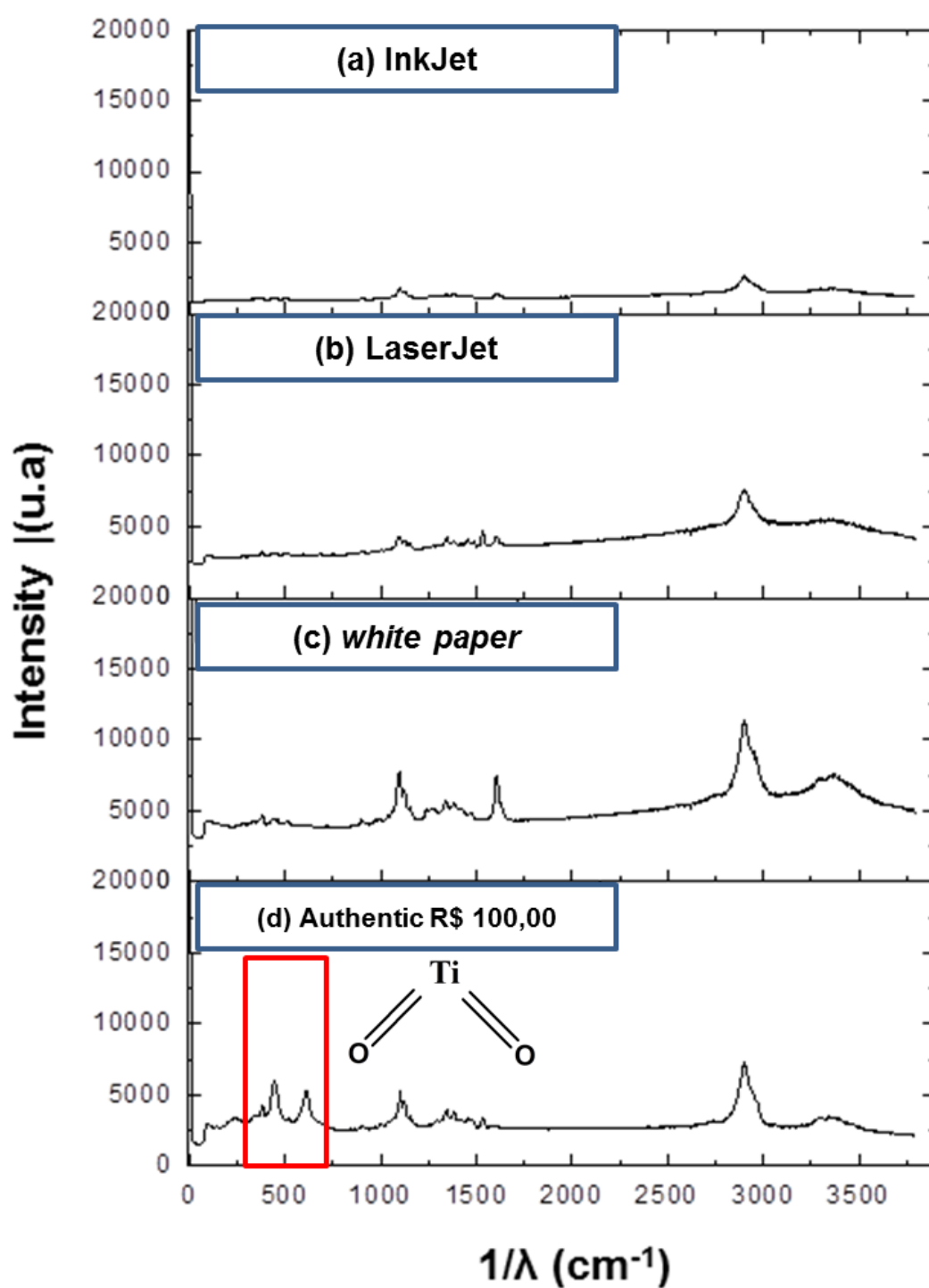


Figura 19. Espectros Raman para cédulas de R\$100,00 *homemades*, *papel branco* e *cédula autêntica*.

2. CONCLUSÃO

A combinação da Microscopia de Força Atômica com a Microespectroscopia Raman mostrou-se uma técnica analítica bastante eficaz para diferenciar papéis, pigmentos e misturas utilizados na confecção dos documentos autênticos e fraudados. O menor tempo da análise, quando comparado com outras técnicas que exigem preparação da amostra (como a microscopia eletrônica de varredura), além da preservação do material e da possibilidade de exame em documentos de diferentes dimensões em ambiente aberto sem a necessidade de dobra dos mesmos, tornam o método promissor para a análise forense de documentos questionados.

A fluorescência foi um problema recorrente nas amostras fraudadas, mas seu efeito pode ser removido com pré-processamento apropriado. Foram obtidos resultados consistentes sobre a natureza das amostras examinadas. A metodologia proposta neste estudo pode ser usada em casos reais, pois não compromete a integridade física dos documentos, podendo ser empregada in situ, sem qualquer preparo da amostra. As análises são rápidas, muito confiáveis, reproduzíveis e podem lidar com problemas complexos como amostras de composição ou estrutura extremamente semelhantes e, ainda assim, diferenciá-las.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EBERLIN, L.S.; HADDAD, R.; NETO, R.C.S.; COSSO, R.G.; MAIA, D.R.J.; MALDANER, A.O.; ZACCA, J.J.; SANVIDO, G.B.; ROMÃO, W.; VAZ, B.G.; IFA, D.R.; DILL, A.; COOKS, R.G.; EBERLIN, M.N. Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry. *Analyst*, **135**, 2533-2539, 2010.
2. SCHMIDT, E.M.; FRANCO, M.F.; REGINO, K.G.; LEHMANN, E.L.; ARRUDA, M.A.Z.; ROCHA, W.F.C.; BORGES, R.; DE SOUZA, W.; EBERLIN, M.N.; CORREA, D.N. Direct and non-destructive proof of authenticity for the 2nd generation of Brazilian real banknotes via easy ambient sonic spray ionization mass spectrometry. *Science and Justice*, **54**, 459–464, 2014.
3. Estatísticas – Falsificação de Cédulas, 2010-2014. Disponível em <http://www.bcb.gov.br/?mecirestatisticas>. Acessado em 10 de julho de 2015.
4. Código Penal Brasileiro, Título X, Artigos 289 a 311, Brasil, 2012.
5. Código de Processo Penal, Artigos 232 e 235, Brasil, 2009.
6. MENDES, L. B. **Documentoscopia**, 3a ed., Millennium: Campinas, 2010.
7. Código de Processo Penal, Artigos 170 e 181, Brasil, 2009.
8. GONDRA, M.E.; GRÁVALOS, G.R. **Análise forense de documentos: Instrumentos de Escrita Manual e suas Tintas**, Volume 1, Campinas, SP: Millenium Editora, 2012.
9. YASUMURA, P.K. **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta**. ed. rev. São Paulo, 2012, 249p. Tese (doutorado): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.
10. Conselho Nacional de Trânsito – CONTRAN, Resolução Nº192, de 30 de março, Brasil, 2006. Disponível em <http://www.denatran.gov.br/RESOLUCOES.HTM>.
11. Segunda Família do Real – Cartilha de Treinamento, Banco Central do Brasil. Disponível em <http://www.bcb.gov.br/novasnotas/assets/downloads/material-apoio/2e5/Cartilha.pdf>.
12. GARCIA, M.O.; FARIA, D.L.A. Microscopia Raman aplicada à documentoscopia: tintas hidrossolúveis, *Anais da XXXII RASBQ*.
13. DE ALMEIDA, M.R.; CORREA, D.N.; ROCHA, W.F.C.; SCAFI, F.J.O.; POPPI, R.J. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation, *Microchemical Journal*,

-
- 109**, 170-177, 2013.
14. BOZICEVIC, M.S.; GAJOVIC, A.; ZJAKIC, I. Identifying a common origin of toner printed counterfeit banknotes by micro-Raman spectroscopy, *Forensic Sci. Int.*, **223**, 314-320, 2012.
 15. J. Harris, A preliminary report on the nondestructive examination of ballpoint pen ink on questioned documents by FT-IR spectroscopy, *Can Soc Forensic Sci J* 24 (1991) 5–21.
 16. D. Crowther, M. Best, C. Wohlfarth, Analysis of nanogram spots of ink by Fourier transform infrared microscopy and spectral stripping, *Anal Commun* 33 (1996) 71–74.
 17. I. Geiman, M. Leona, J.R. Lombardi, Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks, *J Forensic Sci* 54 (2009) 947–999.
 18. R.M. Seifar, J.M. Verheul, F. Ariese, U. Brinkman, C. Gooijer, Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks, *Analyst* 126 (2001) 1418–1440.
 19. C. Weyermann, R. Marquis, W. Mazzella, B. Spengler, Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography, *J Forensic Sci* 52 (2007) 216–236.
 20. A.H. Lyter, Examination of ball pen ink by high pressure liquid chromatography, *J Forensic Sci* 27 (1982) 154–214.
 21. I.R. Tebbett, C. Chen, M. Fitzgerald, L. Olson, The use of HPLC with multiwavelength detection for the differentiation of non ball pen inks, *J Forensic Sci* 37 (1992) 1149–1206.
 22. S. Fanali, M. Schudel, Some separations of black and red water-soluble fiber-tip pen inks by capillary zone electrophoresis and thin-layer chromatography, *J Forensic Sci* 36 (1991) 1192–1199.
 23. J.A. Zlotnick, F.P. Smith, Separation of some black rollerball pen inks by capillary electrophoresis: preliminary data, *Forensic Sci Int* 92 (1998) 269–349.
 24. V.N. Aginsky, Some new ideas for dating ballpoint inks—a feasibility study, *J Forensic Sci* 38 (1993) 1134–1184.
 25. G.M. LaPorte, J.D. Wilson, A.A. Cantu, S.A. Mancke, S.L. Fortunato, The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas

-
- chromatography-mass spectrometry—relevance to ink dating, *J Forensic Sci* 49 (2004) 155–164.
26. L-K Ng, P. Lafontaine, L. Brazeau, Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, *J Forensic Sci* 47 (2002) 1238–1285.
 27. M. Sakayanagi, J. Komuro, Y. Konda, K. Watanabe, Y. Harigaya, Analysis of ballpoint pen inks by field desorption mass spectrometry, *J Forensic Sci* 44 (1999) 1204–1218.
 28. J. Siegel, J. Allison, D. Mohr, J. Dunn, The use of laser desorption-ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents, *Talanta* 67 (2005) 425–434.
 29. C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa-Vera, B. Spengler, Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS, *J Am Soc Mass Spectrom* 17 (2006) 297–306.
 30. R.L. Brunelle, K.R. Crawford, *Advances in the forensic Analysis and Dating of Writing Ink*, Thomas Publisher, Springfield, USA, 2003.
 31. V.A.G. da Silva, M. Talhavini, I.C.F. Peixoto, J.J. Zacca, A.O. Maldaner, J.W.B. Braga, Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis, *Microchem. J.* 116 (2014) 235-243.
 32. F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch. *Princípios de análise instrumental*; tradução Celio Pasquini [coordenação]; Jarbas José Rodrigues Rohwedder...[et al.]. – 6. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p. p495-509.
 33. Espectroscopia - Técnica de quase 100 anos ajuda a ciência moderna. Disponível em: <http://www.gem.infis.ufu.br/raman>. Acessado em 20 de julho de 2015.
 34. Irina Geiman, Marco Leona, and John R. Lombardi. Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks, *J Forensic Sci*, July 2009, Vol. 54, No. 4
 35. Laetitia Heudt, Delphine Debois, Tyler A. Zimmerman, Laurent Kohler, Fouzia Bano, Franck Partouche, Anne-Sophie Duwez, Bernard Gilbert, Edwin De Pauw, Raman spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal

-
- destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents. *Forensic Science International* 219 (2012) 64–75.
36. Xiang-Feng Wang, Jing Yu, Ai-Lan Zhang, Dai-Wei Zhou, Meng-Xia Xie, Nondestructive identification for red ink entries of seals by Raman and Fourier transform infrared spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97 (2012) 986–994.
 37. M. Fukui, “Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante”, BAE/22623, T/UNICAMP, Apr 1992.
 38. Paulo S. P. Herrmann, Marcelo A. P. da Silva, Rubens Bernardes Fo, Aldo E. Job, Luiz A. Colnago, Jane E. Frommer e Luiz H.C. Mattoso, Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Out/Dez – 97
 39. Moreau, Alberto Luis Dario, Microscopia de força atômica em materiais biológicos: biossensores e nanoferramentas -- Campinas, SP : [s.n.], 2011. Orientador: Mônica Alonso Cotta. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
 40. S. Kasas et al., Examination of line crossings by atomic force microscopy, *Forensic Sci Int*, 119 (2001) 290-298.
 41. N. Batina, M.J.C. Manzano, S.I. Andersen, G.C. Lira, AFM Characterization of Organic Deposits on Metal Substrates from Mexican Crude Oils, *Energy Fuels* 17 (2003) 532-574.
 42. J.J. Fornós et al., First Steps in Limestone Weathering and Erosion: An Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) approach, *Acta Carsologica* 40 (2011) 275–357.
 43. I. Koyuncu, J. Brant, A. Lüttge, M.R. Wiesner, A comparison of vertical scanning interferometry (VSI) and atomic force microscopy (AFM) for characterizing membrane surface topography, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 410–417.
 44. I.M.K. Costa, *Questões em Documentoscopia*, São Paulo (1995).
 45. F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126-1130.
 46. W.D. Mazzella et al., Micro-Raman spectroscopy of color inkjet printed

-
- documents, The American Society of Questioned Document Examiners (2006) 1-10.
47. K.W.C. Poon, I.R. Dadour, A.J. McKinley, In situ chemical analysis of modern organic tattooing inks and pigments by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1227-1237.
48. D.R. Tackley, G. Dent, W.E. Smith, Phthalocyanines: structure and vibrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1419-1426.
49. D.L.de A. Faria, P.T. Sevilhano, Um exemplo de aplicação da microscopia Raman na autenticação de obras de arte, *Quim. Nova* 34 (2011) 1323-1327.
50. F. Schulte, K.W. Brzezina, K. Lutzenberger, H. Stege, U. Panne, Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1455-1463.
51. P. Vandenabeele, L. Moens, H.G.M. Edwards, R. Dams, Raman spectroscopic data-base of azo pigments and application to modern art studies, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 509-517.
52. M.T.C. Sansiviero, D.L.A de Faria, Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂, *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00 (2014) 1-5, 200.