



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Gustavo Alexandre Loch Vieira

**A eletroforese capilar aplicada à verificação de fraudes em documentos a partir
da análise da tinta de caneta preta**

Florianópolis
2023

Gustavo Alexandre Loch Vieira

**A eletroforese capilar aplicada à verificação de fraudes em documentos a partir
da análise da tinta de caneta preta**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Bacharelado em química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke

Florianópolis

2023

Gustavo Alexandre Loch Vieira

A eletroforese capilar aplicada à verificação de fraudes em documentos

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso de Química Bacharelado

Local Florianópolis, 01 de dezembro de 2023.



Documento assinado digitalmente

Miguel Soriano Balparda Caro

Data: 11/12/2023 11:22:40-0300

CPF: ***.282.530-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Curso

Banca examinadora



Documento assinado digitalmente

Gustavo Amadeu Micke

Data: 08/12/2023 18:05:58-0300

CPF: ***.843.728-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke

Orientador(a)



Documento assinado digitalmente

JOAO PAULO WINIARSKI

Data: 10/12/2023 15:45:58-0300

CPF: ***.812.519-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr João Paulo Winiarski



Documento assinado digitalmente

TATIANE DE ANDRADE MARANHÃO

Data: 08/12/2023 18:12:29-0300

CPF: ***.638.324-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão

Florianópolis, 2023.

Para minha mãe, que sempre me apoiou não importa o que fosse

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe que sempre me motivou a ser uma pessoa melhor e me acompanhar durante toda esta jornada, por todas as conversas, risadas e cantorias. Mesmo estando tão longe ainda aprecio os momentos que passamos juntos e conto os dias para a próxima vez que eu possa ir ver vocês.

Agradeço ao meu amigo Thomas por ter me aguentado durante tanto tempo, sempre me ajudando quando eu precisei e não somente por suportar minhas piadas idiotas como por contribuir com elas. A ele também tenho que agradecer por todos os momentos de jogatina e filmes ruins no discord.

Agradeço aos meus amigos “Titulares” da UFSC (Victor, Steffany, Chantal, Francisco, Sabrina, Christopher e Kevin) pelos almoços no RU, momentos gastos na BS (sendo realmente estudando ou somente conversando), saídas mensais, cafés coloniais e fazerem com que meu tempo na graduação fosse mais do que uma rotina de aulas, estudar e ir para casa. Dentre eles, ao Victor e à Steffany por sempre me ajudarem nos estudos, pela companhia durante diversos momentos e conversas filosóficas e ridículas. À Chantal e Sabrina por todos os cafés, conversas sobre a vida e fofocas. Com vocês esta cidade silenciosa sempre terá um barulho apaziguante.

À Alessandra que, mesmo não nos conhecendo por tanto tempo, já faz parte do meu dia a dia sempre ali para mim.

Aos meus grupos de RPG e Magic pela ocasional distração necessária, diversão e risadas não importando onde eu estivesse.

À minha amiga Bruna que, mesmo não estando sempre presente, sempre foi uma amiga verdadeira estando lá para os momentos importantes.

Ao meu amigo Érico que, mesmo não estando mais aqui, fez o tempo que passamos juntos ser memorável e incrivelmente aleatório, sinto sua falta amigo.

Ao professor Dr. Gustavo Amadeu Micke, por todo o aprendizado e apoio.

E a todos os colegas do LabEC por sempre estarem me auxiliando nos experimentos.

Ao departamento de química e seu corpo docente, por terem contribuído para minha formação.

E à UFSC, por ser uma universidade pública, gratuita e de qualidade.

every life is a pile of good things and bad things. The good things don't always soften the bad things, but vice versa, the bad things don't always spoil the good things or make them unimportant. (Doctor Who – Temporada 10, ep 04; 2010)

RESUMO

Falsificações e alterações de documentos são crimes passíveis de multa e prisão. Diversos métodos podem ser utilizados para a identificação dessas alterações em documentos oficiais, desde análises microscópicas a análises da tinta do documento suspeito. O presente trabalho apresenta um método para uma identificação de falsificações a partir da análise de tintas de canetas pretas utilizando a eletroforese capilar. As análises foram feitas a partir de várias marcas e modelos diferentes de canetas esferográficas pretas, os eletroferogramas de cada uma das amostras foi comparado comprovando uma discrepância entre os perfis apresentados em cada um deles. As análises ocorreram a partir de eletroforese capilar com detector de arranjo de diodos. A condição experimental final obtida foi utilizada partindo de um capilar de 62,5 cm de comprimento total em uma detecção direta em 210 nm, voltagem de 30 kV, injeção hidrodinâmica de 50 mbar por 6 s e eletrólito de corrida composto por tetraborato de sódio 20 mmol L⁻¹. O método comprovou a capacidade de diferenciar as diferentes tintas de canetas a partir do tamanho, área, tempo de saída e espectro UV-Vis de cada sinal que compõe o eletroferograma de cada amostra.

Palavras-chave: Tinta; Eletroforese capilar; Eletroferograma.

ABSTRACT

Forgery and alteration of documents are crimes subject to fines and imprisonment. Several methods can be used to identify these changes in official documents, from microscopic analyzes to ink analysis of the suspect document. The present work presents a method for identifying counterfeits based on the analysis of black pen inks using capillary electrophoresis. The analyzes were carried out using several different brands and models of black ballpoint pens, the electropherograms of each of the samples were compared, proving a discrepancy between the profiles presented in each of them. The analyzes took place using capillary electrophoresis with a diode array detector. The final experimental condition obtained was used starting from a capillary of 62.5 cm in total length in a direct detection at 210 nm, voltage of 30 kV, hydrodynamic injection of 50 mbar for 6 s and running electrolyte composed of 20 mmol sodium tetraborate L-1. The method proved the ability to differentiate different pen inks based on the size, area, output time and UV-Vis spectrum of each signal that makes up the electropherogram of each sample.

Keywords: Ink; capillary electrophoresis; electropherograms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demonstração do fluxo eletrosmótico	20
Figura 2: Eletroferograma da tinta da caneta Bic clássica.....	29
Figura 3: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta BIC Clássica.....	30
Figura 4: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta BIC Clássica.....	30
Figura 5: Eletroferograma da tinta da caneta Bic Cristal	31
Figura 6: Espectro UV-Vis do sinal b) do eletroferograma da caneta BIC Cristal	32
Figura 7: Espectro UV-Vis do sinal c) do eletroferograma da caneta BIC Cristal	32
Figura 8: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Bic clássica (Vermelho) e a cristal (Azul)	33
Figura 9: Eletroferograma da tinta da caneta Pentel WOW	34
Figura 10: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Pentel WOW	34
Figura 11: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Pentel WOW	35
Figura 12: Espectro UV-Vis do pico c) do eletroferograma da caneta Pentel WOW	35
Figura 13: Sobreposição entre os eletroferogramas das tintas das canetas Pentel (Azul) e a Bic cristal (vermelho)	36
Figura 14: Eletroferograma da tinta da caneta Cis Neotip	37
Figura 15: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Cis Neotip	37
Figura 16: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Cis Neotip	38
Figura 17: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Cis Neotip	38
Figura 18: Comparação entre os eletroferogramas das canetas Pentel WOW (Azul) e Cis Neotip (Vermelho).....	39
Figura 19: Eletroferograma da tinta da caneta Cis Trik On.....	40

Figura 20: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Cis Trick-On.....	40
Figura 21: Eletroferograma da tinta da caneta Stabilo Excel	41
Figura 22: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Stabilo Excel	42
Figura 23: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Stabilo Excel	42
Figura 24: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Stabilo (Azul) Pentel (Vermelho) e Cis Neotip (Verde).....	43
Figura 25: Eletroferograma da tinta da caneta Fabercastell Trilux	43
Figura 26: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Fabercastell Trilux	44
Figura 27: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Fabercastell Trilux (azul) e BIC Clássica (vermelho)	45
Figura 28: Eletroferograma da tinta da caneta Pilot BP-1 Inox.....	46
Figura 29: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox.....	46
Figura 30: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox.....	47
Figura 31: Espectro UV-Vis do pico c) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox.....	47

Lista de Quadros

Quadro 1 – Principais compostos das tintas**Erro! Indicador não definido.**7

Quadro 2 – Canetas utilizadas e seus modelos**Erro! Indicador não definido.**5

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Eletroforese capilar
DMSO	Dimetil sulfóxido
CG-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPTLC	Cromatografia em camada fina de alto desempenho
MEKC	Cromatografia eletrocinética capilar
NaOH	Hidróxido de sódio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TBS	Tetraborato de sódio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	ANÁLISE FORENSE DE TINTA	17
2.1.1	Canetas esferográficas	17
2.1.2	Análise forense de tinta.....	18
2.2	ELETROFORESE CAPILAR.....	19
2.2.2	Separação dos componentes	20
2.2.3	Deteção	20
2.3	TÉCNICAS DE ANÁLISE	21
2.3.2	HPTLC	21
2.3.3	HPLC	22
2.3.4	CG-MS	22
2.3.5	MEKC	22
3	OBJETIVOS.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	MATERIAIS.....	25
4.1.1	Soluções e eletrólitos	25
4.1.2	Matrizes.....	25
4.1.3	Instrumentação	26
4.2	MÉTODOS.....	26
4.2.1	Preparo de amostras	26
4.2.2	Preparo do eletrólito	27
4.2.3	Preparo de capilar.....	27
4.2.4	Condições de análise	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1	BIC.....	29
5.1.1	Bic Clássica.....	29
5.1.2	Bic Cristal	31
5.2	PENTEL WOW.....	33
5.3	CIS	36
5.3.1	Cis Neotip	36

5.3.2	Cis Trick On	39
5.4	STABILO EXCEL	41
5.5	FABERCASTELL TRILUX	43
5.6	PILOT BP-1 INOX	45
6	CONCLUSÃO	49

1 INTRODUÇÃO

Com os avanços tecnológicos atuais existe uma facilidade enorme em criar cópias de documentos e alterá-los conforme as necessidades do operador. Isto inclui alterações delituosas de documentos existentes e autenticados, além de falsificações de assinaturas com o objetivo de se beneficiar ou prejudicar outrem.

Segundo o artigo 298 do Código penal brasileiro, o ato de falsificação parcial ou total, seja modificação ou alteração de qualquer documento particular é caracterizado como crime. O decreto-lei número 2848 de 7 de dezembro de 1940 postula a pena de reclusão de um a cinco anos junto com uma multa.

O campo da criminalística que foca na análise de documentos para identificação de autenticidade dos mesmos e a determinação de sua autoria é conhecido como documentoscopia. Esta se distingue de outras áreas que também tem um foco em análise de documentos devido a sua preocupação com não somente provar a ilegitimidade, mas também, apresenta métodos para determinar seu autor e os meios empregados para sua criação¹. Esta detecção de fraudes envolve uma análise de inconsistências no perfil composicional do objeto, e uma aproximação dinâmica que examina o processo de envelhecimento do mesmo. A veracidade de documentos pode ser comprovada a partir da análise da fórmula da tinta utilizada em diversas partes de sua extensão e comparada com outros documentos emitidos no mesmo local². Cabe destacar que as análises documentoscópicas, em sua grande parte, são qualitativas uma vez que os resultados são em sua maioria expressos como detectada uma diferença ou não detectada diferença alguma.

Já em 2005 os laboratórios do FBI apresentaram as vantagens no uso da eletroforese capilar aplicada à documentoscopia destacando um método menos destrutível para a identificação de falsificações ou alterações de documentos sendo vantajosa a utilização da eletroforese capilar (CE) já que esta necessita de uma quantidade mínima de amostra e alcança uma separação mais eficiente dos compostos que formam a tinta de uma caneta. Além disto esta técnica apresenta um tempo de análise apreciavelmente curtos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ANÁLISE FORENSE DE TINTA

A análise de tintas é importante para propósitos forenses já que estas podem proporcionar informações valiosas sobre as tintas utilizadas em documentos o que pode identificar a possibilidade de uma alteração em ditos documentos a través da discrepância entre os perfis das tintas presentes em documentos assinados pela mesma pessoa ou emitidos no mesmo local.

Comparando os resultados obtidos das análises de diversas tintas é possível detectar similaridades ou diferenças entre os perfis das amostras o que auxilia em processos de investigação³.

2.1.1 Canetas esferográficas

As canetas esferográficas são o tipo de canetas mais utilizado pela população uma vez que são bastante acessíveis no mercado. Estas podem conter uma tinta com base de gel ou água, a tinta é uma mistura composta por solventes, pigmentos, resinas, lubrificantes, solubilizantes, surfactantes, materiais fluorescentes entre outros materiais diversificados. Os componentes contidos na mistura influenciam na coloração, no controle da densidade modificando a cinética de secagem e providenciando a aparência final. Estes componentes e suas características são vistos no quadro 1. Estes componentes são o fator que gerará singularidades em cada uma das diferentes fórmulas de tintas.

Quadro 1: Principais componentes das tintas⁴

Componentes	Características
Corantes	Classificados como ácidos, básicos, solventes etc.
Pigmentos	Consistem em finos grânulos
Óleos	Podem ser de linhaça, soja ou mineral; ser secantes, não secantes ou uma combinação; dependente do grau de insaturação do óleo
Solventes	Vários orgânicos ou água; analisados na datação de tinta.
Resinas	Material não cristalino ou de alto peso molecular, podem ser naturais ou sintéticas
Secantes	Catalisam secagem dos óleos secantes; a maioria são sais inorgânicos
Plastificantes	Reduzem a fragilidade das tintas; consistem em solventes e baixa

	volatilidade, fornecem estabilidade ao filme de tinta
Surfactantes	Alteram a tensão superficial da tinta; consistem tipicamente de sabão ou detergente, fornecem capacidade de molhabilidade à tinta
Ceras	Aumentam a flexibilidade e diminuem a fragilidade; podem ser hidrocarbonetos, gorduras, como o gel petrolato, fornecem dureza e/ou flexibilidade

Fonte: Autor

Uma vez que a tinta é passada para o papel ela começa a sofrer alterações:

- I) A tinta seca devido à evaporação dos solventes, absorção dos mesmos pela superfície do suporte e a difusão na mesma.
- II) A tinta começa a diminuir a intensidade devido à degradação do pigmento quando ele é exposto à luz.
- III) A tinta solidifica devido à polimerização das resinas, diminuindo sua solubilidade e fazendo com que ela seja mais difícil de ser extraída⁵.

2.1.2 Análise forense de tinta

As análises forenses de tinta e papel se diferem em diversos pontos quando comparadas com análises tradicionais dos mesmos produtos. Estes materiais são examinados primariamente por razões de controle de qualidade para se assegurar que os produtos estão sendo produzidos seguindo a fórmula prescrita ou avaliar suas propriedades físicas. Devido a estas análises serem efetuadas pelos fabricantes é tido em conta que a fórmula exata do produto é conhecida e isto não se torna um fator importante a se levar em conta.

Exames forenses na tinta são normalmente feitos para poder ter uma comparação de duas ou mais amostras e, poder determinar se elas são da mesma procedência e composição ou, se estas diferem em algum ponto o que pode indicar uma alteração já que, para tintas a composição de suas fórmulas definirá o quão idênticas elas são⁶.

A análise de tintas em documentos suspeitos normalmente se inicia com a utilização de métodos não destrutivos já que, a análise química requer amostras o que pode causar danos ao documento durante a extração destas amostras de tinta para que a análise seja efetuada. Tipicamente os métodos não destrutivos incluem um exame visual e microscópico da escrita para identificar aspectos físicos da caneta utilizada, exames por luminescência e refletância no infravermelho são

efetuados para determinar se as tintas absorvem ou refletem a luz infravermelha e se esta é luminescente além de poder se observar as tintas sob luz ultravioleta para determinar se estas são fluorescentes em diferentes tipos de comprimentos de onda. Normalmente estas técnicas são suficientes para poder determinar discrepâncias físicas entre os analitos, no entanto, elas falham em detectar diferenças na composição química entre as canetas analisadas⁷.

Diferenças químicas podem ser verificadas utilizando dados obtidos da biblioteca internacional de tintas, uma coleção que inclui mais de 8500 tintas, que datam desde o princípio dos anos 1920, obtidas de diversos fabricantes ao redor do globo. Os fabricantes de canetas e tintas são contatados anualmente e sofrem a requisição de submissão de qualquer nova fórmula de tinta, junto com a informação apropriada para que os novos analitos sejam testados e adicionados à coleção⁸.

Em uma análise de dois documentos discrepantes emitidos no mesmo local é possível identificar a falsificação a partir de uma análise comparativa entre os documentos. Esta comparação se inicia com a extração da tinta para a comparação entre ambos os documentos e, se necessário, com a biblioteca de tintas. Uma ampla variedade de técnicas analíticas pode ser utilizada para este propósito, mais comumente um examinador treinado executará a comparação entre os resultados analíticos da tinta questionada e a tinta de referência⁹, nesta diferenciação serão consideradas as concordâncias e discordâncias entre os perfis químicos obtidos a partir das amostras. Partindo desta comparação, o analista deve avaliar se as possíveis discordâncias encontradas se devem devido a uma plausível degradação da tinta (sejam por condições ambientais ou pelo tempo), ou se as tintas têm um perfil realmente diferente¹⁰.

2.2 ELETROFORESE CAPILAR

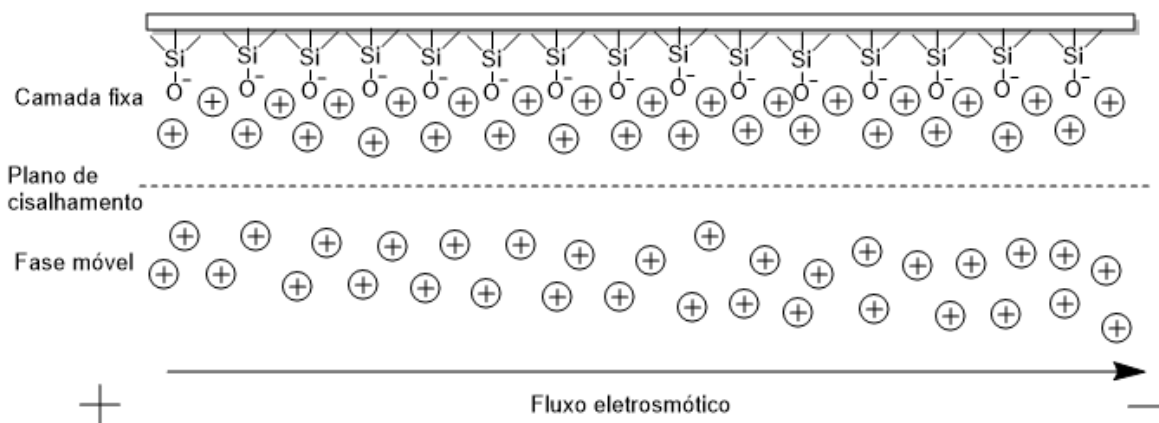
A eletroforese capilar é uma técnica que se destina à separação de compostos iônicos e/ou ionizáveis quando submetidas a um campo elétrico, isto ocorre no interior de um capilar de sílica preenchido por um eletrólito onde os compostos serão separados a partir da diferença de mobilidade entre as espécies eletricamente carregadas o que faz com que estas alcancem o detector em diferentes tempos. O registro gráfico de uma análise por eletroforese é chamado de

eletroferograma, que relaciona a intensidade de sinal do detector e o tempo de migração¹¹.

2.2.2 Separação dos componentes

A separação por eletroforese capilar em capilares de sílica fundida é a formação do fluxo eletrosmótico que pode variar conforme o pH do eletrólito utilizado. Os grupos silanóis que compõe o capilar que, em pH acima de 3,0¹², se ionizam se convertendo em grupos silanoatos. Estes íons atraem os cátions presentes no eletrólito formando duas camadas, uma camada fixa que fica em interação com os grupos silanoatos e uma camada móvel onde ao se aplicar uma diferença de potencial, que pode chegar à ordem de 30 kV, faz com que o eletrólito migre no sentido do cátodo, gerando o fluxo eletrosmótico catódico^{13,14} como pode ser visto na figura 1.

Figura 1: Demonstração do fluxo eletrosmótico



Fonte: Autor

A migração em eletroforese capilar é resultado da composição dos vetores fluxo eletrosmótico e mobilidade eletroforética.

2.2.3 Detecção

A eletroforese capilar pode ser utilizada em conjunto com diversos tipos de detectores como, por exemplo, absorção no UV-vis, fluorescência, espectrometria de massas, índice de refração dentre outros vários tipos. Estes detectores poderão ser posicionados em um determinado ponto do capilar ou no final do mesmo. Além disto, os detectores devem de ser escolhidos levando em conta a natureza dos analitos a serem submetidos¹⁵.

O detector mais utilizado nas análises por eletroforese é UV. Com ele é possível realizar a determinação direta ou indireta dos analitos, dependendo da natureza destes uma vez que, caso o analito apresente um grupo cromóforo e absorva na região UV-Vis este é detectado diretamente. Neste caso o eletrólito presente na corrida eletroforética não pode ter uma absorção no comprimento de onda utilizado¹⁶.

2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Atualmente existem diversos métodos para a diferenciação de tintas de documentos. Cada um deles tem suas vantagens e desvantagens, no entanto, que podem ser avaliados antes da decisão da metodologia a ser utilizada para a análise em questão.

2.3.2 HPTLC

A cromatografia em camada delgada de alta performance (HPTLC, do inglês *High Performance Thin Layer Chromatography*) se utiliza da eluição de compostos em uma fase sólida a ser influenciada por uma fase móvel adequada. Esta técnica apresenta uma comparação visual direta dos resultados que podem ser utilizados diretamente como evidências em corte¹⁷.

Utilizando este método, a análise é iniciada a partir da criação dum padrão que poderá gerar uma curva de calibração para a comparação entre as amostras de tinta a serem diferenciadas. As intensidades de absorção dos componentes do pigmento são comparadas com seu respectivo desvio padrão. Este método é vantajoso devido à sua capacidade de desenvolver e aplicar sistemas de comparação automáticos, no entanto, ele apresenta um alto custo de material¹⁸.

2.3.3 HPLC

A Cromatografia líquida de alta performance (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) é focada na detecção e determinação de componentes selecionados provenientes da composição das tintas a serem identificadas. A metodologia de análise é simples e, comumente, a fase móvel também é. No entanto as análises em HPLC tendem a demorar mais consumindo assim mais solvente¹⁹.

2.3.4 CG-MS

A cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (CG-MS) é utilizada normalmente para o estudo de parâmetros de envelhecimento da tinta das canetas. Para isto é utilizado o Hélio como gás de arraste, o qual passa, por exemplo, por uma coluna do modelo HP5-MS com uma fase de (5%-fenil)-dimetilpolisiloxano. A fonte de ionização do MS mais comumente utilizada para estes casos é a fonte com base em ionização por elétrons. Com isto podem ser discernidos os fatores mais impactantes no envelhecimento das tintas e documentos (composição e condições de armazenamento). Estes dados podem não só fornecer a informação sobre a diferenciação das tintas²⁰, mas também, através da pressão de escrita e concentração da tinta utilizada, se foi a mesma pessoa que escreveu ou assinou ambos os documentos. Esta metodologia encontra problemas devido ao alto custo dos materiais utilizados e o tempo de análise.

2.3.5 MEKC

A Cromatografia eletrocinética capilar micelar (MEKC, do inglês *Micellar Electrokinetic Capillary*) é um modo da eletroforese capilar que usa surfactantes como uma fase pseudo estacionária. Esta técnica tem a capacidade de separar tanto as moléculas com carga quanto as moléculas neutras²¹.

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

Analisar qualitativamente diferentes tintas de canetas pretas utilizando a eletroforese capilar para a diferenciação do eletroferograma de cada uma delas e observação de discrepâncias nos sinais.

Objetivos específicos

- Utilizar diferentes solventes e métodos de extração das tintas de caneta esferográficas;
- Avaliar o efeito da concentração do eletrólito;
- Utilizar os modos e CE em solução livre ou em meio micelar;
- Separar os compostos das amostras de modo que seja possível de se obter um eletroferograma claro de cada uma delas;
- Diferenciar os eletroferogramas obtidos das tintas de canetas pretas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Soluções e eletrólitos

Foram utilizados tetraborato de sódio (TBS) e dodecil sulfato de sódio (SDS) com o intuito do preparo dos eletrólitos, Hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado com o intuito de condicionar o capilar, o etanol e o dimetil sulfóxido (DMSO) foram utilizados durante a extração das tintas, estes compostos foram obtidos de fontes comerciais (SIGMA ALDRICH, Brasil). foi utilizada também água ultrapura grau HPLC do tipo 1 em todos os procedimentos.

4.1.2 Matrizes

As canetas pretas esferográficas de diferentes marcas foram obtidas da papelaria da UFSC localizada no centro de eventos. Os modelos e marcas podem ser observados abaixo:

Quadro 2: Canetas pretas utilizadas e seus modelos

MARCA	MODELO
BIC	Clássica
BIC	Cristal
Pentel	WOW
Cis	Neotip
Cis	Trick On
Stabilo	Excel
Fabercastell	Trilux
Pilot	BP-1 Inox

Fonte: Autor

4.1.3 Instrumentação

Foi utilizado um equipamento de eletroforese capilar da marca Agilent Technologies modelo HPCE3D (Palo Alto, CA, E.U.A.) com um detector de arranjo de diodos (DAD) para a possibilitação da análise do espectro UV de cada um dos sinais obtidos. O sistema foi operado a través do software *Chemstation*[®].

4.2 MÉTODOS

As análises iniciais foram feitas seguindo as técnicas de MEKC, porém conforme os experimentos foram progredindo houve uma necessidade de mudar a metodologia de extração e eletrólito.

Após os contratempos relatados foi decidido por uma metodologia de extração com base em água e álcool que, por sua vez, se tornou uma metodologia mais verde e econômica para a extração de tinta e foi descartada a ideia de utilizar a técnica de MEKC fazendo as análises com a eletroforese capilar de zona. O eletrólito optado então foi o Tetraborato de Sódio.

4.2.1 Preparo de amostras

Em uma folha branca foram escritas, seguindo as mesmas dimensões, as marcas de caneta a serem analisadas utilizando as respectivas tintas. As grafias foram recortadas e separadas em eppendorfs de 1,5 mL para proceder para a extração.

Inicialmente utilizou-se DMSO como solvente para extrair a tinta, no entanto a extração demorava muito e a extração não era tão efetiva.

Após as primeiras tentativas foi possível fazer uma extração melhor e mais rápida a partir de água e etanol que foram adicionados em proporções 1:1. Este método apresentou um resultado eficiente e rápido para a extração da tinta.

4.2.2 Preparo do eletrólito

As análises iniciais foram feitas por MEKC partindo de uma solução de TBS, SDS e água com proporções de 5:3:2 respectivamente. Este eletrólito foi feito com o intuito de poder detectar não só os compostos com carga, mas também os compostos neutros. No entanto, durante as análises não foi visível nenhum sinal significativo devido a possíveis interações entre os diversos compostos dentro da matriz com a micela o que causava com que esta estourasse.

Com isto foi decidido mudar o tipo de análise para a eletroforese capilar de zona sendo utilizado como eletrólito o TBS. Este composto foi escolhido devido a ser um composto básico formando um tampão com pH aproximadamente 9, aumentará a interação entre o eletrólito e o capilar o que reduzirá a velocidade do fluxo. Isto fará com que seja possível ter uma melhor separação entre os analitos uma vez que estes são desconhecidos²². Inicialmente foi feita uma solução de 100 mmol L⁻¹ de TBS no entanto foi observada uma alteração na corrente durante as análises e a concentração do eletrólito foi reduzida para 20 mmol L⁻¹.

4.2.3 Preparo de capilar

O capilar utilizado foi um capilar de sílica fundida de 75 µm de diâmetro por 48,5 cm de comprimento com o detector alinhado em 8,5 cm de seu comprimento. O capilar foi condicionado com NaOH 1 mol L⁻¹ por 30 minutos, água deionizada grau HPLC por mais 30 minutos e com o eletrólito por 10 minutos. Após cada análise o capilar foi recondicionado na mesma sequência de soluções só que por um tempo menor (5,5,1 minutos, respectivamente) com o intuito de lavar qualquer resquício da matriz que possa ter permanecido no capilar.

4.2.4 Condições de análise

As análises foram realizadas com o sistema todo sob temperatura ambiente (25 °C), a injeção do analito no capilar foi realizada a partir de injeção hidrodinâmica com uma pressão de 50 mbar por 6 segundos para que não haja uma concentração

muito alta da matriz no capilar ou que haja muito pouca concentração do mesmo. Foi aplicada uma tensão de +30 kV. O tempo de análise foi de 10 minutos para cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as canetas apresentaram eletroferogramas analisáveis. A detecção dos compostos que cada um dos picos obtidos representa se torna um trabalho complexo uma vez que, cada caneta tem uma composição diferente sejam dos corantes, pigmentos, óleos etc.

Cada eletroferograma teve o espectro UV-Vis de cada um de seus respectivos sinais analisados para ter uma noção do que cada um deles pode representar. No entanto, somente com a presença do espectro UV-Vis não é possível deduzir que composto está presente, entretanto é possível a atribuição qualitativa dos corantes uma vez que estes absorvem no visível.

5.1 BIC

5.1.1 Bic Clássica

O eletroferograma da caneta BIC clássica apresentou somente dois sinais visíveis (a e b) como é observado na figura 2. Cada um dos sinais apresentou um espectro de UV-Vis, estes sinais podem ser observados nas figuras 3 e 4.

Figura 2: Eletroferograma da tinta da caneta Bic clássica

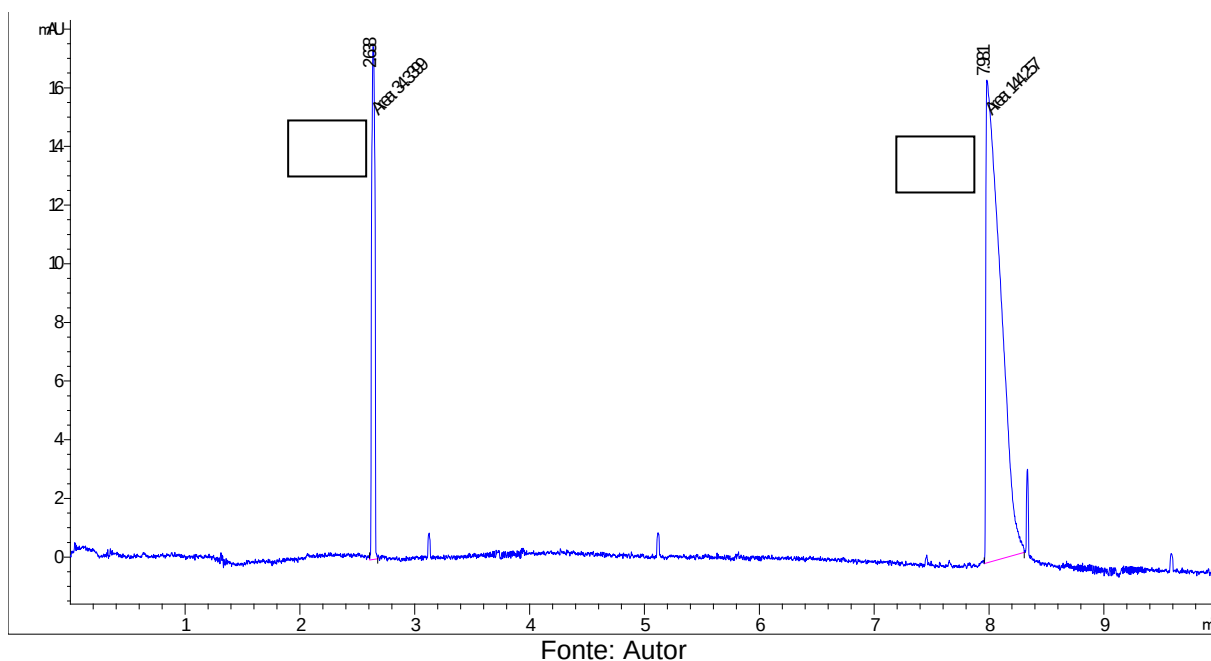
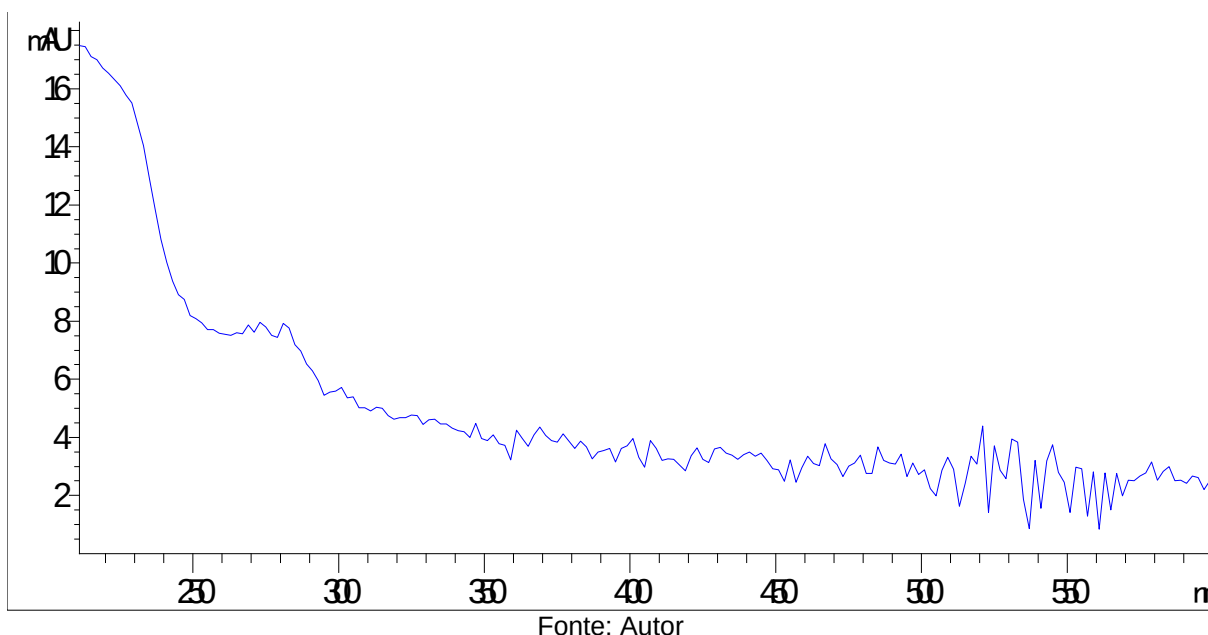
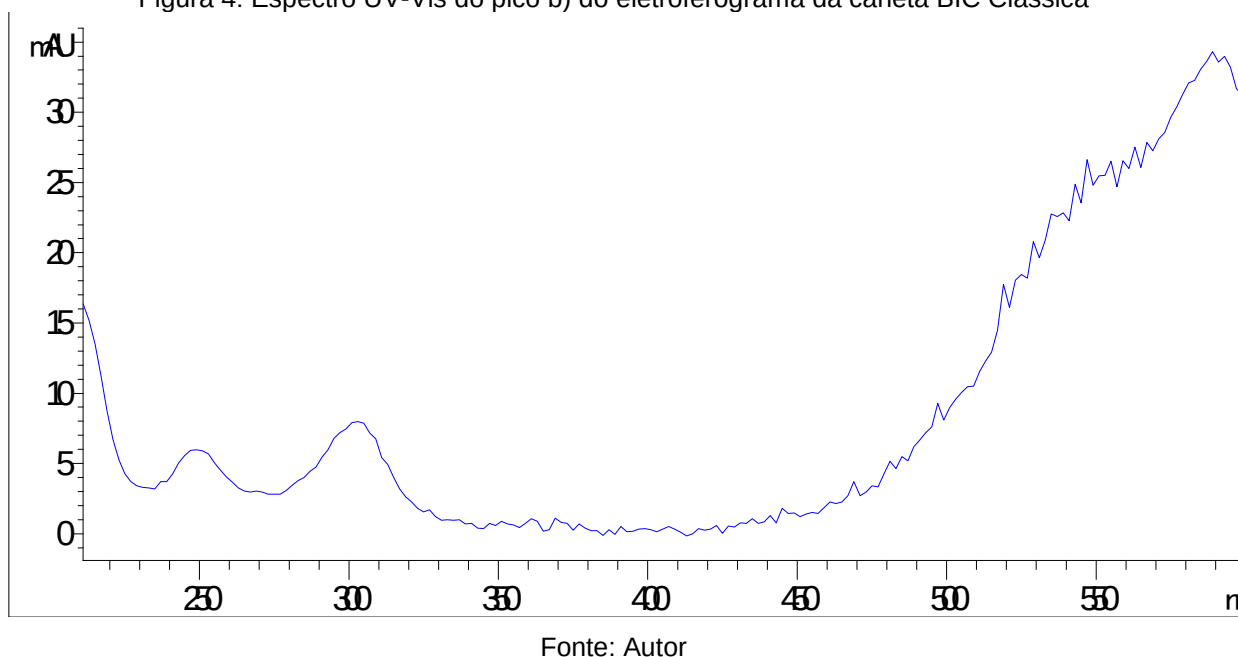


Figura 3: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta BIC Clássica



O pico a) não apresentou nenhum espectro de absorção relevante como é possível ver na figura 3. Sem ter nenhuma banda de absorção e somente ruído o composto representado por este sinal pode ser ou algum composto na matriz que não absorve na luz UV.

Figura 4: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta BIC Clássica



O pico b) apresenta um espectro UV-Vis com uma banda em 250 nm que pode representar uma transição $n - \sigma^*$ e uma banda em 300 nm que pode

representar uma transição $n - \pi^*$ ou uma transição $\pi - \pi^*$. Além destas duas bandas, o composto apresenta uma absorção no visível que pode fazer com que ele seja caracterizado como o composto corante da tinta da caneta.

5.1.2 Bic Cristal

O eletroferograma da caneta BIC cristal visto na figura 5 apresenta a presença do fluxo (a) que apareceu nesta análise por uma provável presença de algum outro composto que fez com que este se deslocasse aparecendo na forma de um pico invertido. Os sinais significantes (b e c) podem ser categorizados como cátions pois estes foram detectados depois do fluxo o que indica que a mobilidade deles é menor que a do fluxo. Os espectros UV-Vis de estes dois sinais podem ser vistos nas figuras 6 e 7.

Figura 5: Eletroferograma da tinta da caneta Bic Cristal

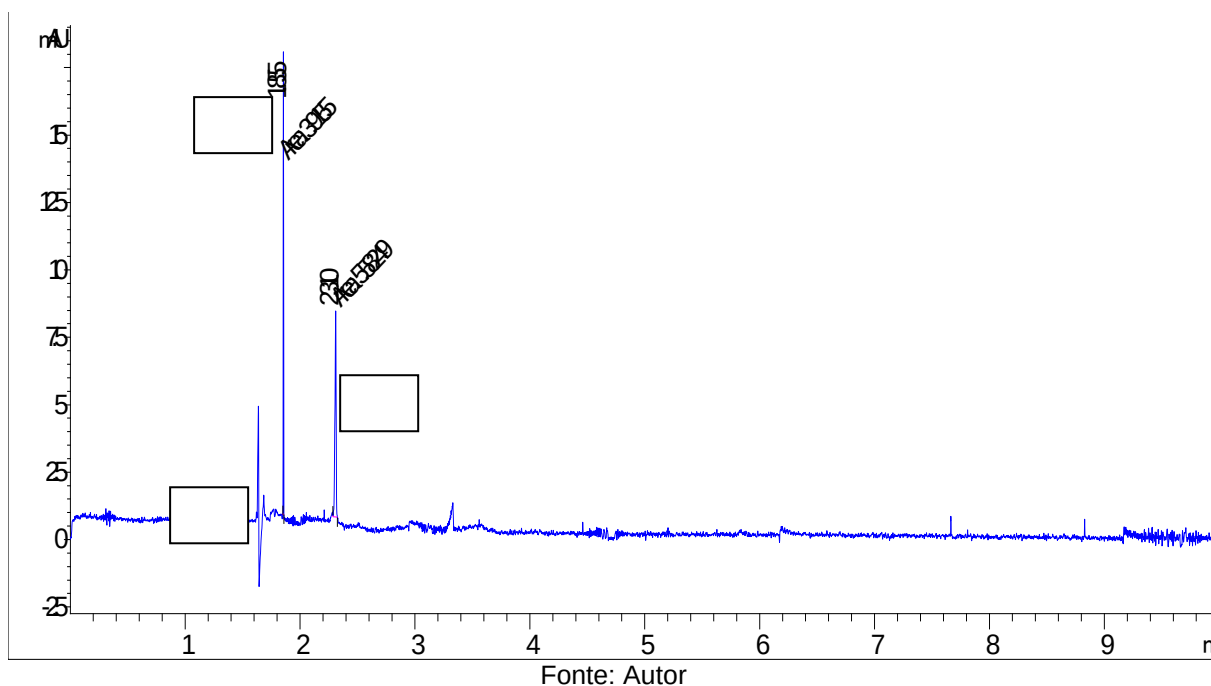
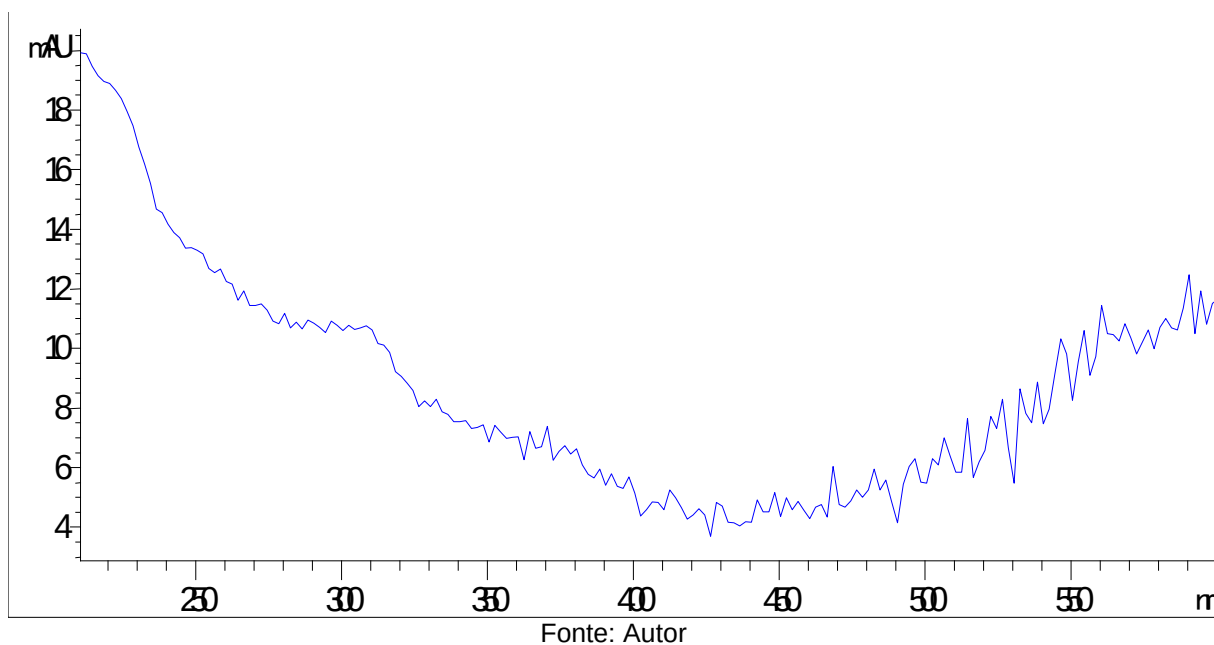
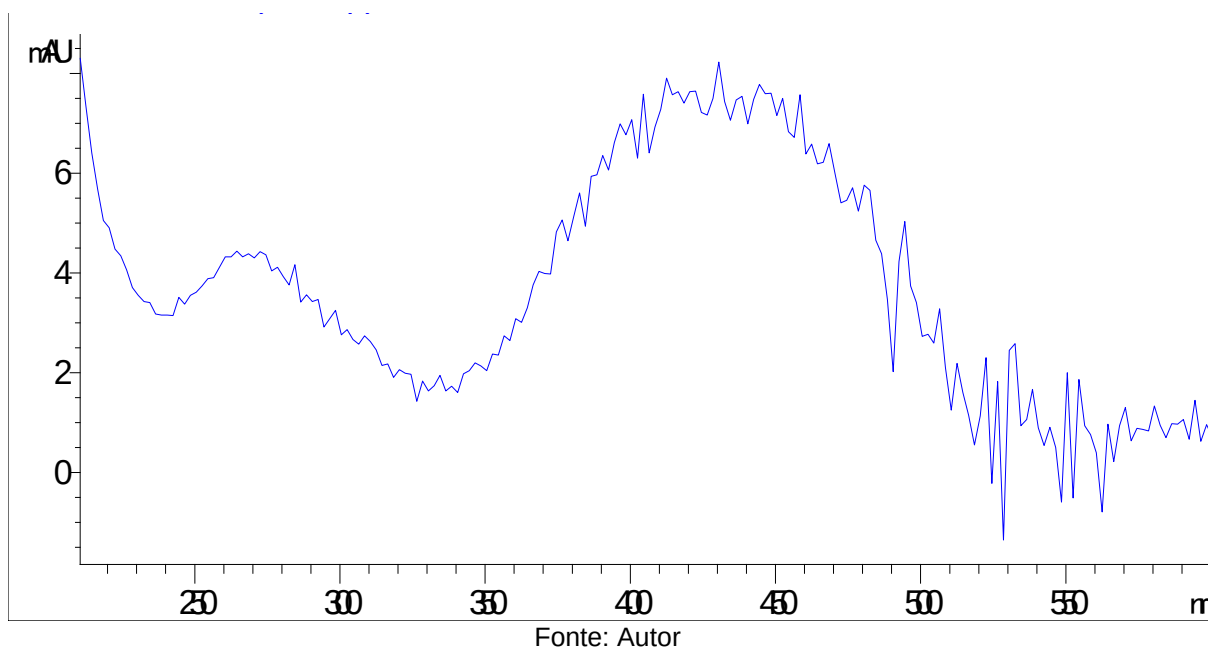


Figura 6: Espectro UV-Vis do sinal b) do eletroferograma da caneta BIC Cristal



Este espectro não apresenta nenhuma banda de transição, no entanto apresenta uma absorção iniciando em 500 nm que pode indicar a presença de algum composto que absorve no UV presente neste sinal.

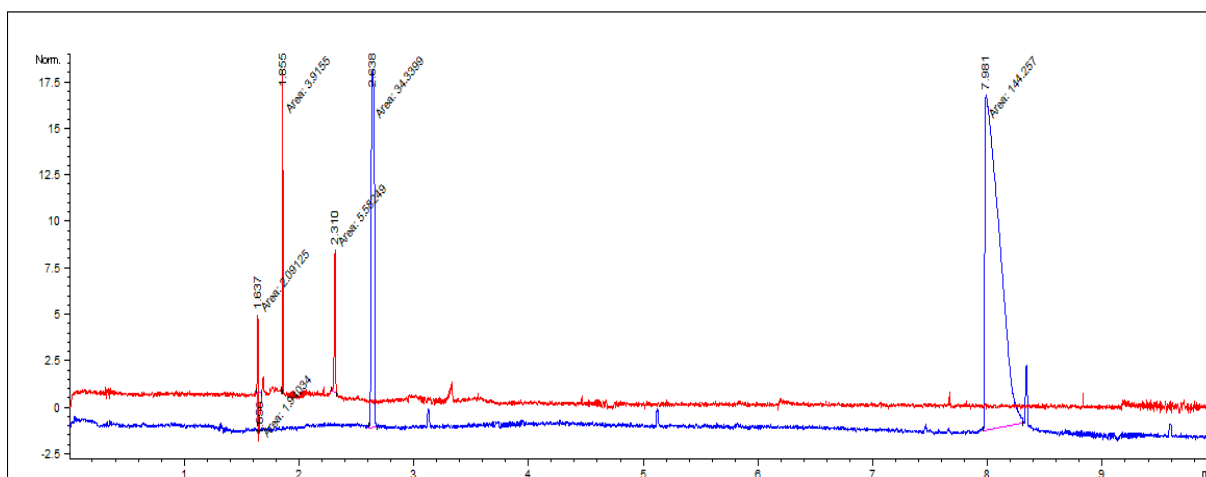
Figura 7: Espectro UV-Vis do sinal c) do eletroferograma da caneta BIC Cristal



O espectro do pico c apresenta uma pequena banda em aproximadamente 260 nm e uma banda maior em aproximadamente 430 nm que podem representar uma transição $n - \pi^*$ ou uma transição $\pi - \pi^*$.

Nenhum dos sinais deste eletroferograma apresentou bandas de absorção no visível o que possibilita que o corante desta matriz seja um composto ou não ionizável ou com uma mobilidade muito maior que a do fluxo ou ainda que o composto adsorva muito fortemente à sílica. Isto por si só já demonstra uma diferenciação entre a caneta BIC Cristal e a BIC clássica, no entanto, é possível observar mais ainda a diferença entre as duas matrizes a partir de uma sobreposição entre os dois eletroferogramas na figura 8:

Figura 8: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Bic clássica (Vermelho) e a cristal (Azul)



Fonte: Autor

5.2 PENTEL WOW

O eletroferograma da caneta Pentel WOW visto na figura 9 apresenta a presença de três sinais que apresentaram algum tipo de significância para a análise e comparação com outras canetas. Os picos analisáveis (a, b e c) tem seu espectro UV-Vis vistos nas figuras 10, 11 e 12 respectivamente mostram a presença de um corante, ruído que pode ser o fluxo e um composto desconhecido.

Além dos picos com espectros UV-Vis detectáveis o eletroferograma apresentou alguns pontos que poderiam ser confundidos com picos menores, no entanto estes não têm um tamanho significativo e são formados por alterações na

corrente que pode se dar devido à instabilidade que a corrente elétrica do departamento sofre em certos momentos ou por alguma sujeira ou contaminante presente na amostra.

Figura 9: Eletroferograma da tinta da caneta Pentel WOW

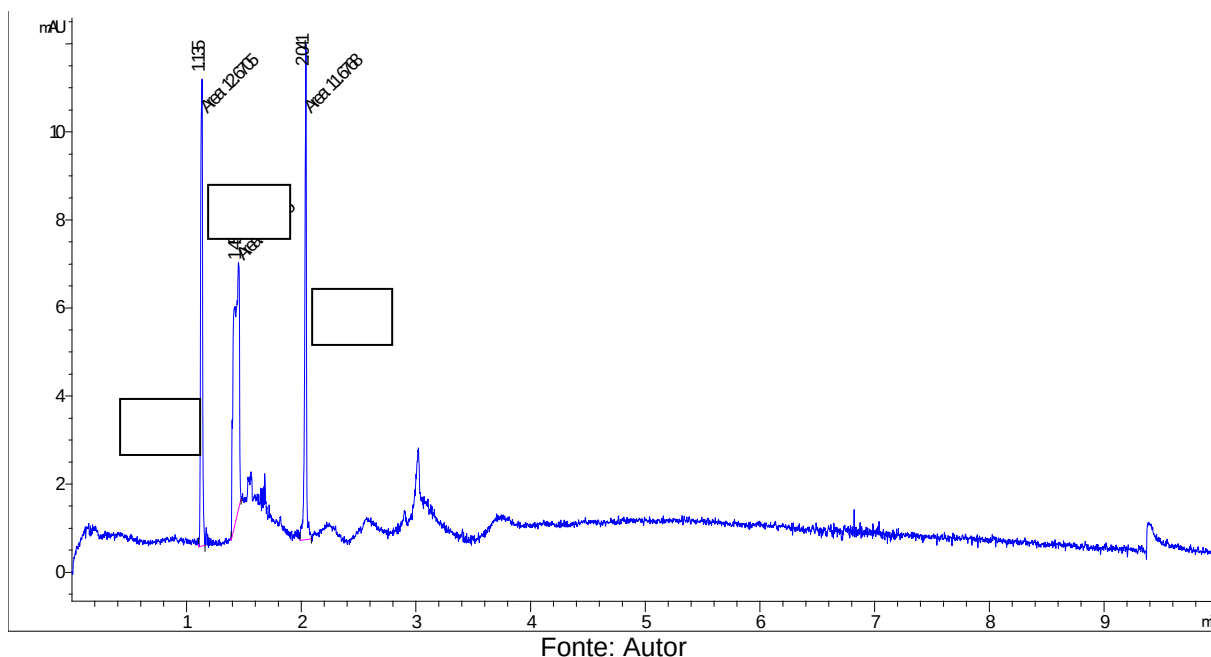
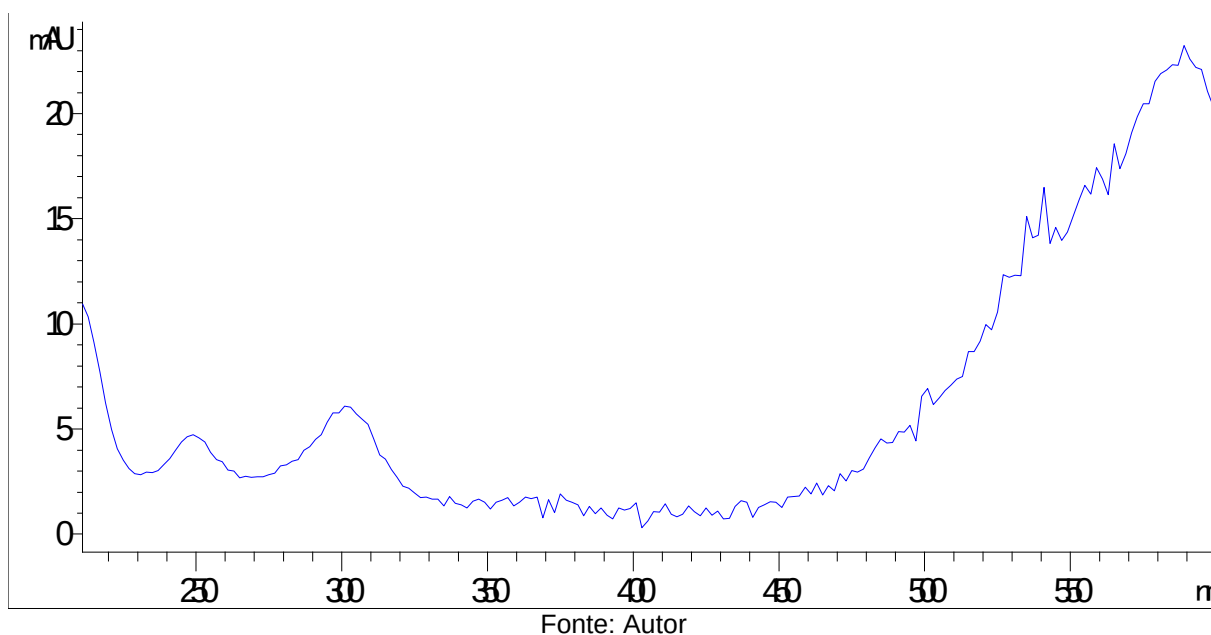


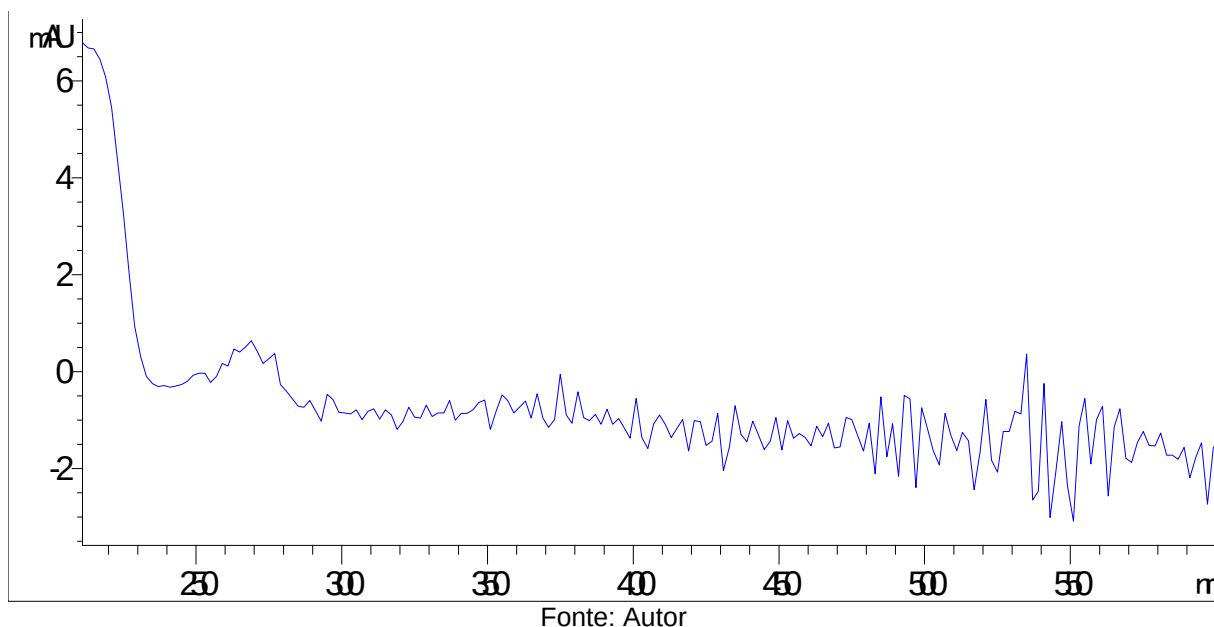
Figura 10: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Pentel WOW



Este pico, como em outras canetas, apresenta duas transições localizadas em 250 nm e 300 nm podendo ser transições $n - \sigma^*$ para a banda de 250 nm e $n - \pi^*$ ou $\pi -$

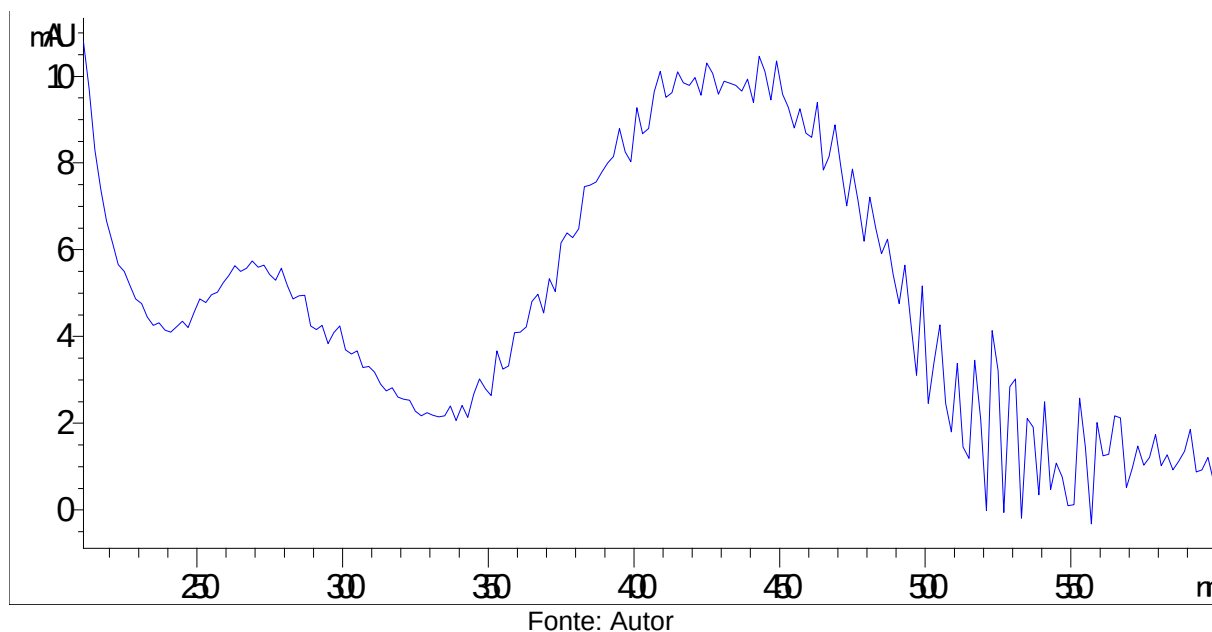
π^* para a banda em 300 nm. O sinal apresenta também uma absorbância dentro do visível o que indica que este pico representa o corante da caneta.

Figura 11: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Pentel WOW



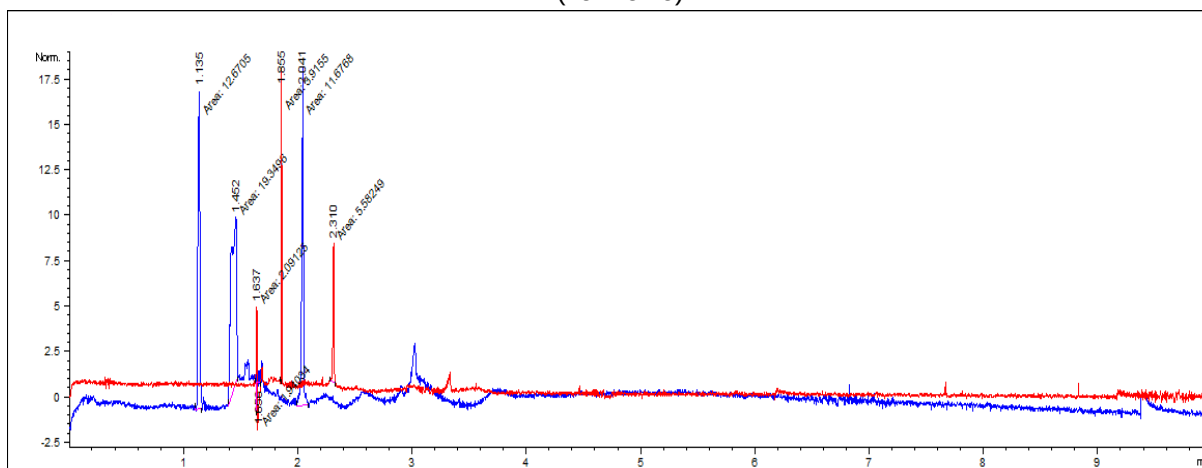
Este pico somente apresentou ruído, isto pode identificá-lo como algum contaminante na amostra ou algum composto na matriz. No entanto devido ao tamanho do sinal ele também poderia ser considerado como uma possível aparição do fluxo no eletroferograma.

Figura 12: Espectro UV-Vis do pico c) do eletroferograma da caneta Pentel WOW



O espectro do pico c apresenta uma pequena banda em aproximadamente 260 nm e uma banda maior em aproximadamente 430 nm que podem representar uma transição $n - \pi^*$ ou uma transição $\pi - \pi^*$. Este pico se assemelha ao pico c) da caneta BIC Cristal, no entanto, como é possível de se observar na figura 13, o tempo de saída dos dois se difere o que indica que um dos compostos é mais eletronegativo do que o outro. Além de esta diferenciação é visto também que o eletroferograma da caneta BIC Cristal não apresenta um sinal que corresponde ao corante de sua tinta.

Figura 13: Sobreposição entre os eletroferogramas das tintas das canetas Pentel (Azul) e a Bic cristal (vermelho)



Fonte: Autor

5.3 CIS

5.3.1 Cis Neotip

A caneta Cis Neotip, como visto na figura 14, apresenta três picos analisáveis pelo programa sendo eles os picos a), b) e c) vistos nas figuras 15, 16 e 17. Outros picos menores e o sinal visto em 8 minutos não é detectado como um pico pelo programa e devido a isto foi ignorado.

Figura 14: Eletroferograma da tinta da caneta Cis Neotip

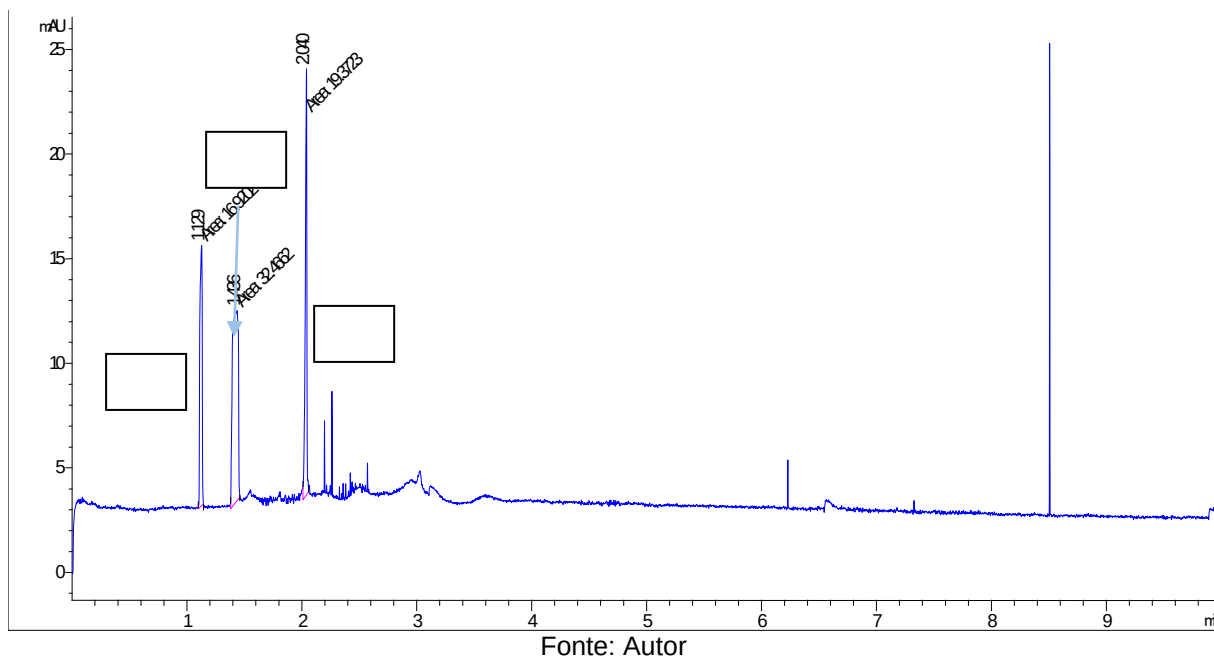
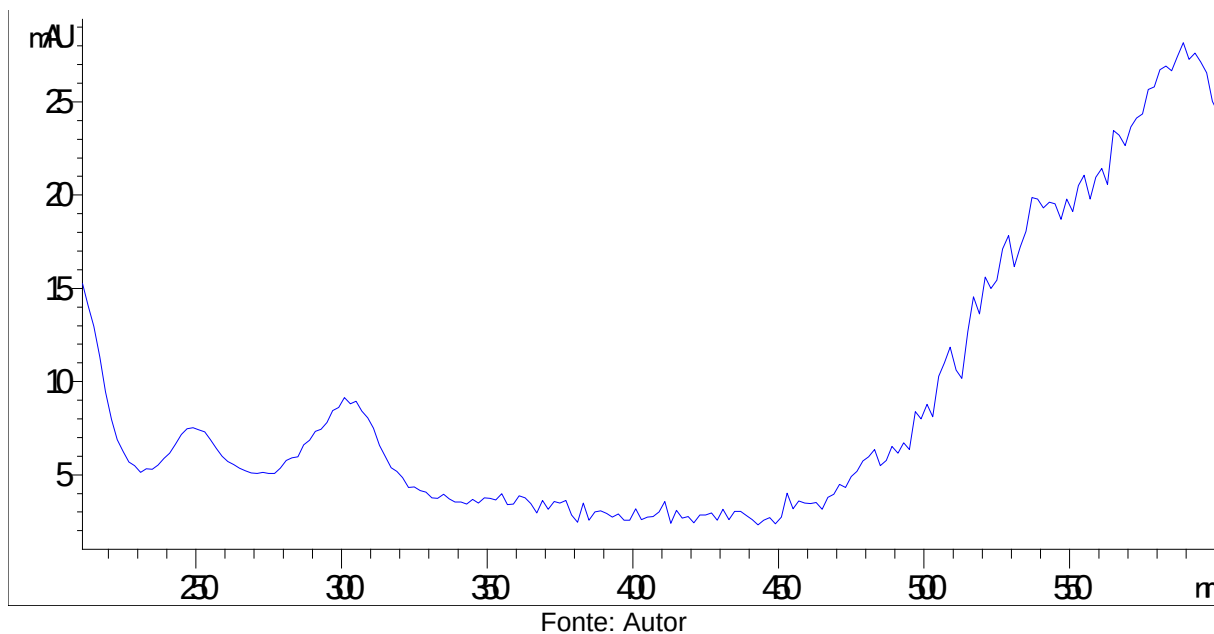
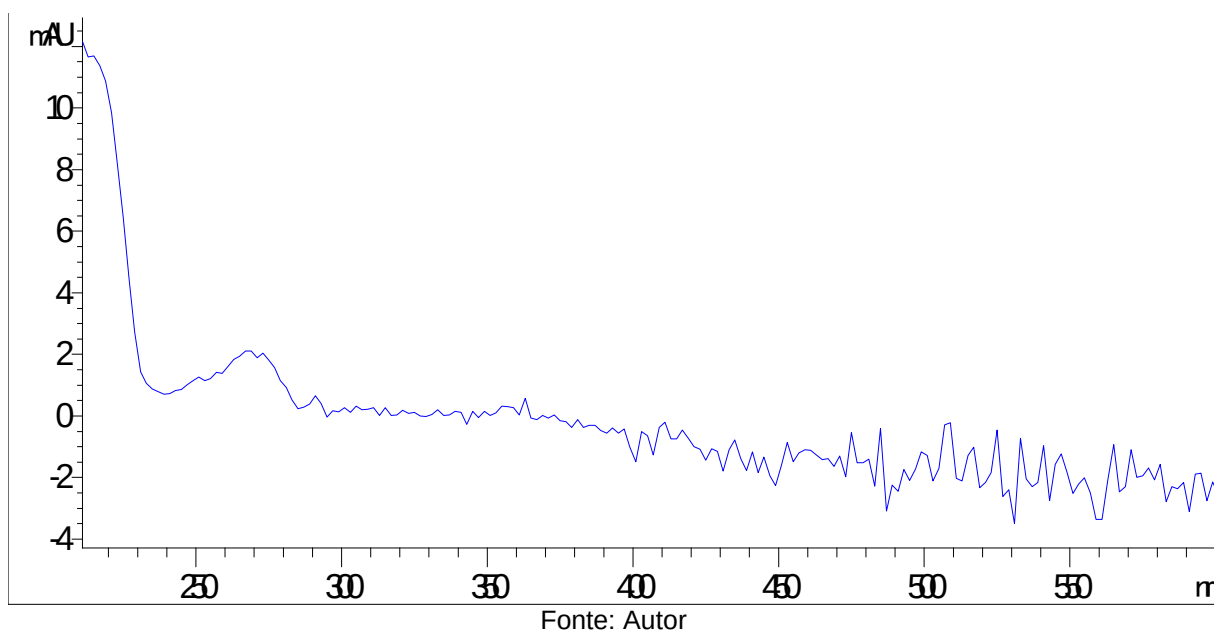


Figura 15: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Cis Neotip



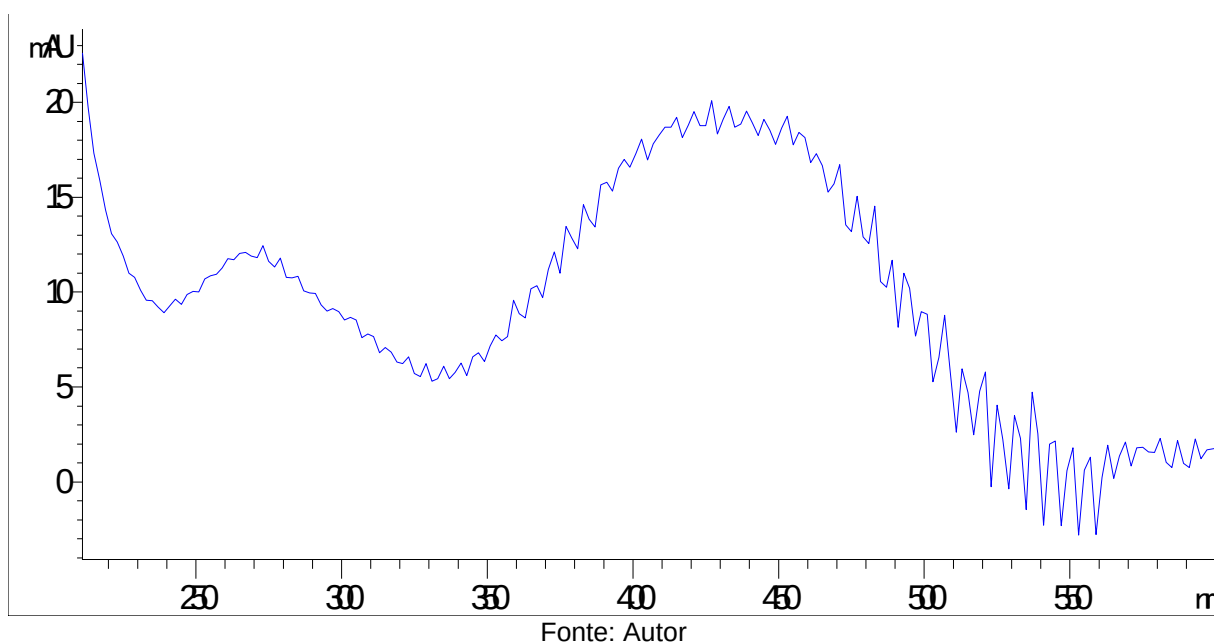
O pico a), como em outras canetas, apresenta duas transições localizadas em 250 nm e 300 nm podendo ser transições $n - \sigma^*$ para a banda de 250 nm e $n - \pi^*$ ou $\pi - \pi^*$ para a banda em 300 nm. O sinal apresenta também uma absorbância dentro do visível o que indica que este pico representa o corante da caneta.

Figura 16: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Cis Neotip



Como na caneta Pentel WOW, este pico somente apresentou ruído, isto pode identificá-lo como algum contaminante na amostra ou algum composto na matriz. No entanto devido ao tamanho do sinal ele também poderia ser considerado como uma possível aparição do fluxo no eletroferograma.

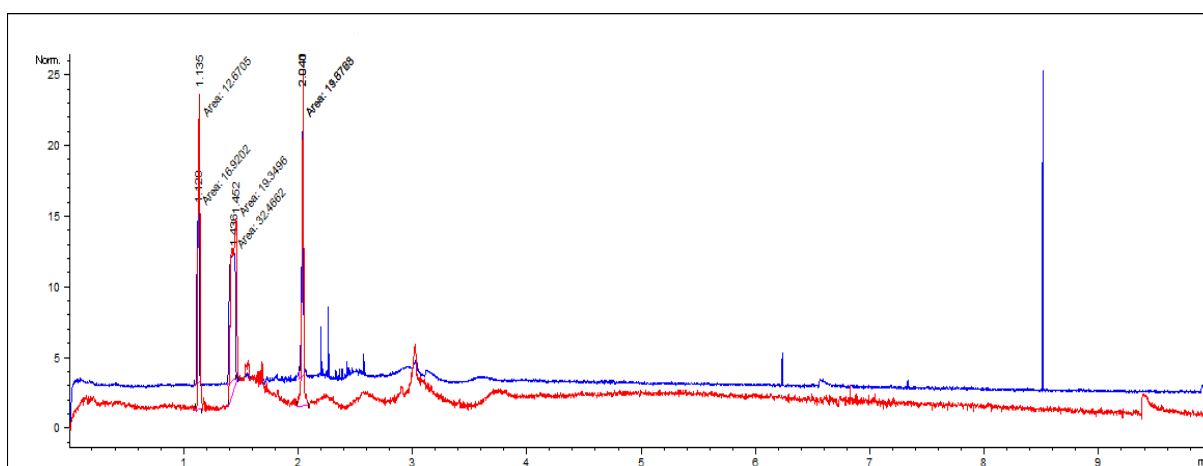
Figura 17: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Cis Neotip



O espectro do pico c apresenta uma pequena banda em aproximadamente 260 nm e uma banda maior em aproximadamente 430 nm que podem representar uma transição $n - \pi^*$ ou uma transição $\pi - \pi^*$. Este pico se assemelha ao pico c) da caneta Pentel WOW.

É possível ver semelhanças entre os eletroferogramas das tintas das canetas Pentel WOW e Cis Neotip e, caso estes eletroferogramas sejam sobrepostos, é possível ter certeza desta semelhança. O único fator que pode servir como uma distinção certa entre as duas tintas seriam a concentração do corante e o composto desconhecido uma vez que os picos referentes a estes compostos apresentam um tamanho e área diferentes. Esta comparação pode ser vista de uma forma mais precisa na imagem 18 que mostra a sobreposição entre ambos os eletroferogramas das tintas das canetas pretas.

Figura 18: Comparação entre os eletroferogramas das canetas Pentel WOW (Azul) e Cis Neotip (Vermelho)



Fonte: Autor

5.3.2 Cis Trick On

A tinta da caneta Cis Trick-On apresentou, como visto na figura 19, um eletroferograma com somente um pico que apresenta um espectro sendo este o pico a) que, como apresentado na figura 20 corresponde ao corante da tinta. Além deste sinal é visto um sinal invertido que não apresentou um espectro UV e, logo ao seu lado um outro pico que não apresentou um espectro. Estes dois sinais podem ser considerados como um indicador do fluxo que foi deslocado devido a algum composto que fez com que este se deslocasse.

O eletroferograma apresentou uma grande quantidade de ruído em toda sua extensão o que pode ocorrer pela instabilidade na corrente elétrica do departamento, já que a eletroforese capilar é um aparelho sensível a estas alterações de corrente.

Figura 19: Eletroferograma da tinta da caneta Cis Trik On

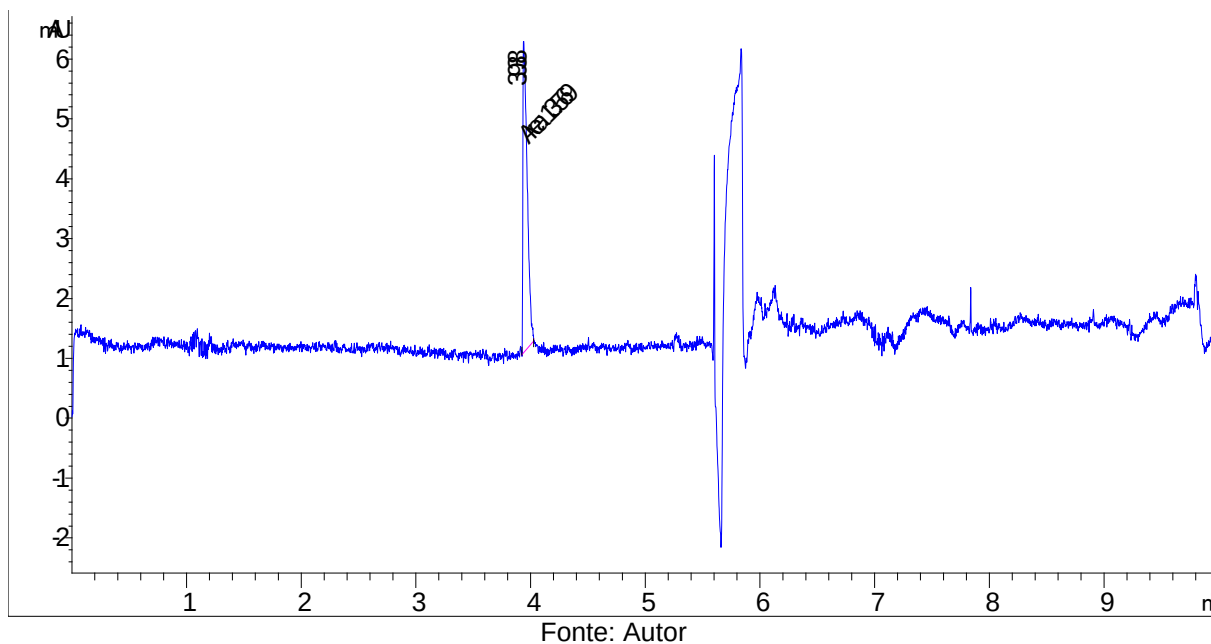
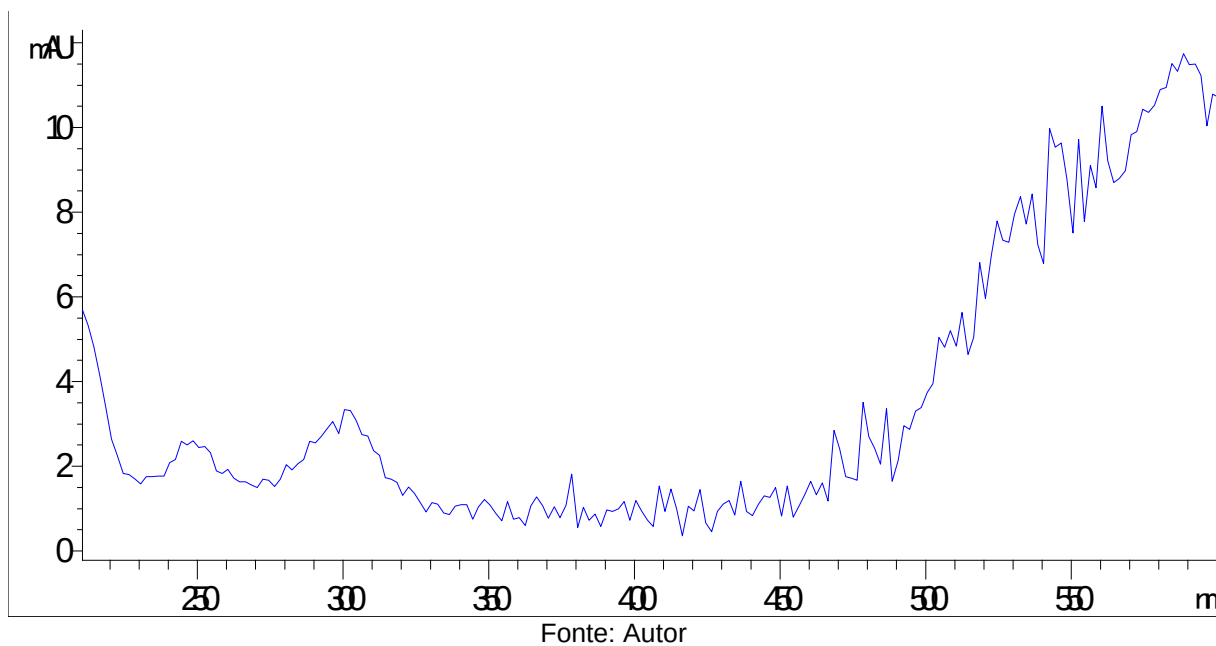


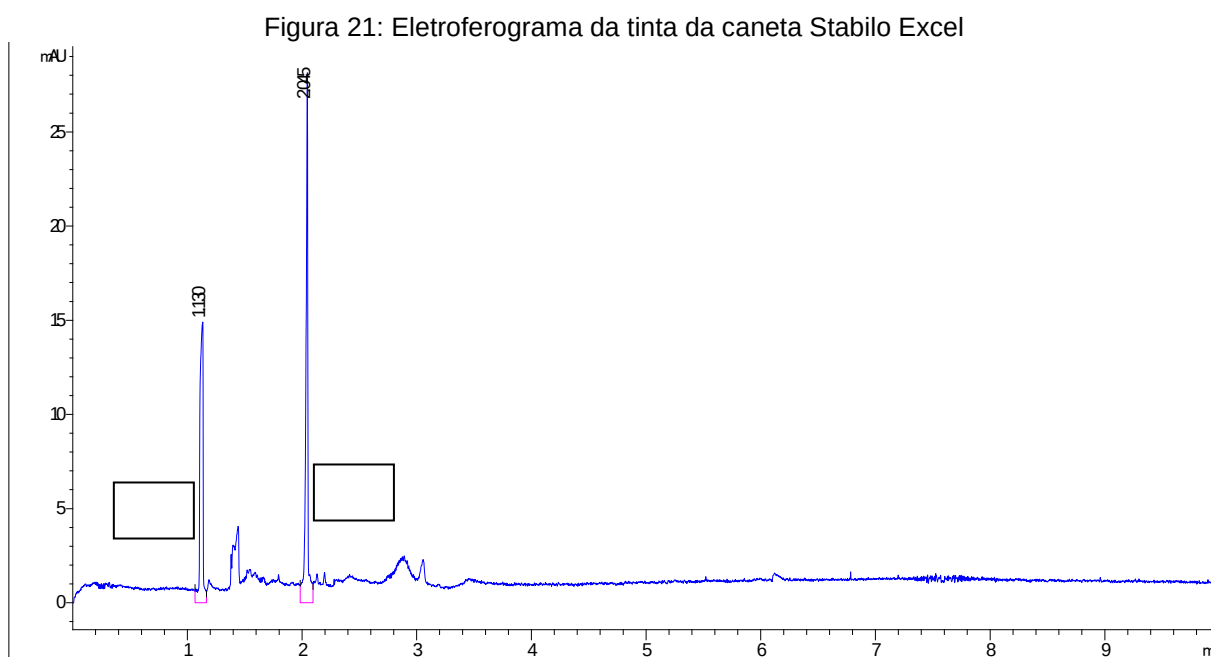
Figura 20: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Cis Trick-On



O espectro UV-Vis do sinal a) da tinta da caneta Cis Trick-On mostra, como nos outros espectros de corante, duas bandas menores, uma em 250 e outra em 300 nm e uma absorção no visível.

5.4 STABILO EXCEL

O eletroferograma da tinta da caneta Stabilo Excel pode ser visto na figura 21 e apresenta dois picos com tempos de saída e compostos muito semelhantes aos eletroferogramas das tintas das canetas Pentel WOW e Cis Neotip. Os espectros UV-Vis dos sinais a) e b) (vistos nas figuras 22 e 23) tem um perfil muito similar aos espectros dos mesmos picos nos eletroferogramas das canetas citadas anteriormente.



Fonte: Autor

Figura 22: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Stabilo Excel

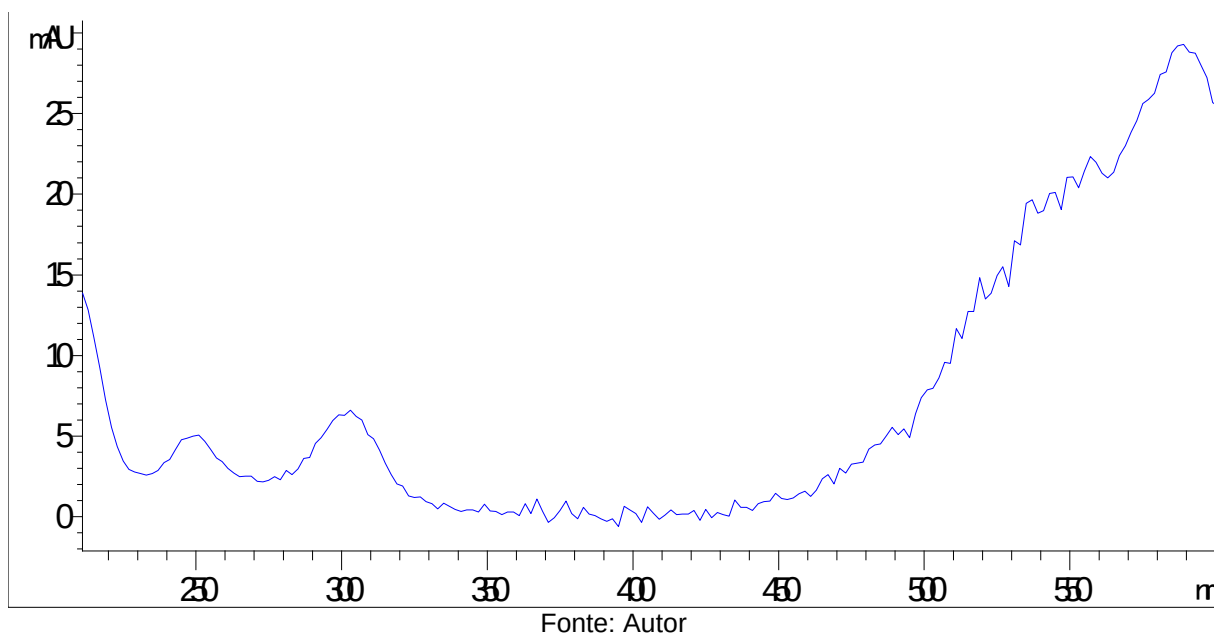
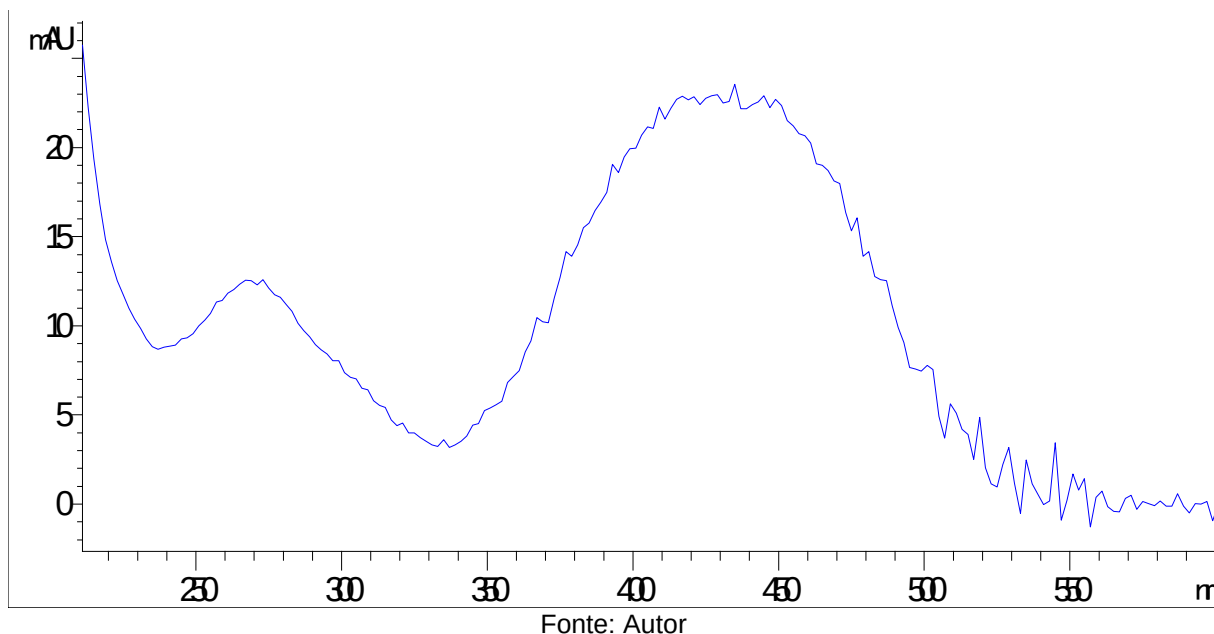
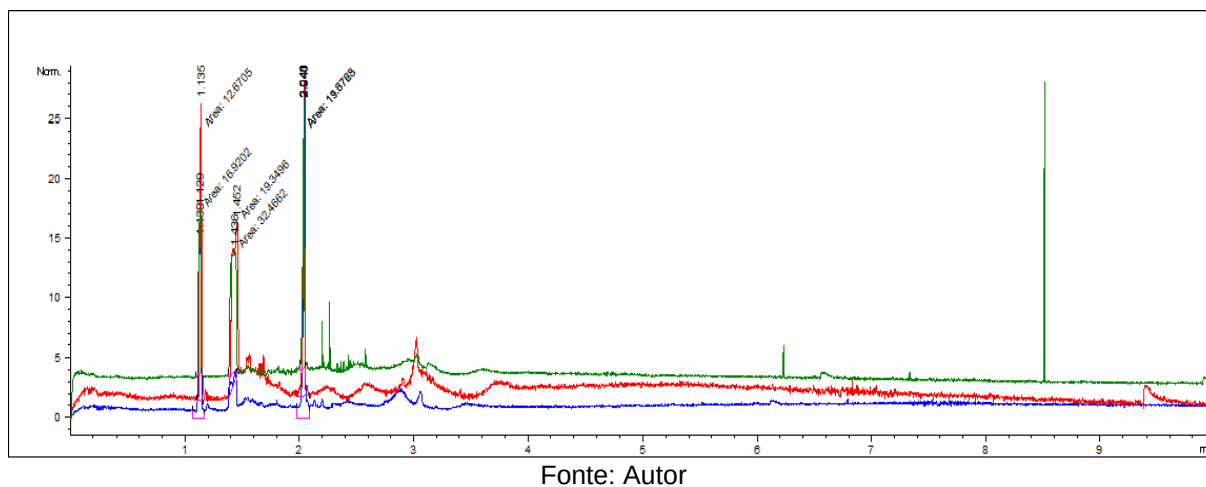


Figura 23: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Stabilo Excel



No entanto o eletroferograma não apresentou o pico do meio que é visto nas tintas das canetas Pentel WOW e Cis Neotip que é referente a um composto que não absorve no UV ou ao fluxo. Esta comparação pode ser vista mais claramente na figura 24 que sobrepõe os três eletroferogramas semelhantes, a única diferença entre estes eletroferogramas é a concentração dos compostos.

Figura 24: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Stabilo (Azul) Pentel (Vermelho) e Cis Neotip (Verde)



5.5 FABERCASTELL TRILUX

O eletroferograma da tinta da caneta Fabercastell Trilux visível na figura 25 somente apresentou sinal que ao ter seu espectro UV-Vis analisado, como visto na figura 26 representa o corante da tinta.

Figura 25: Eletroferograma da tinta da caneta Fabercastell Trilux

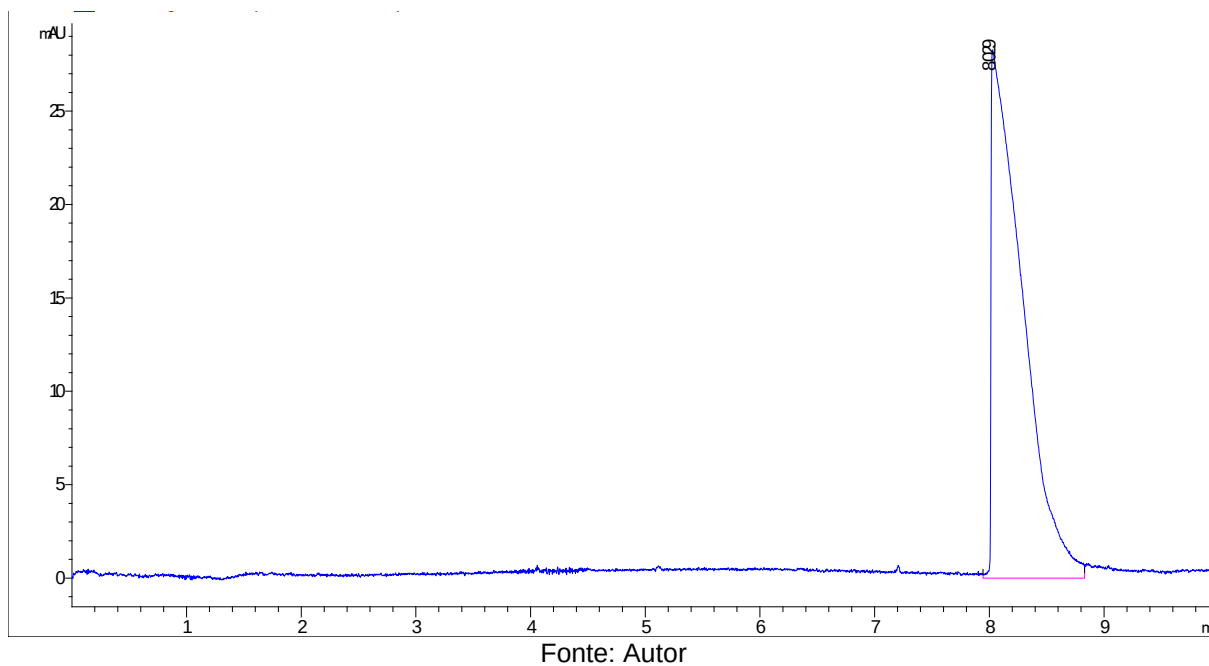
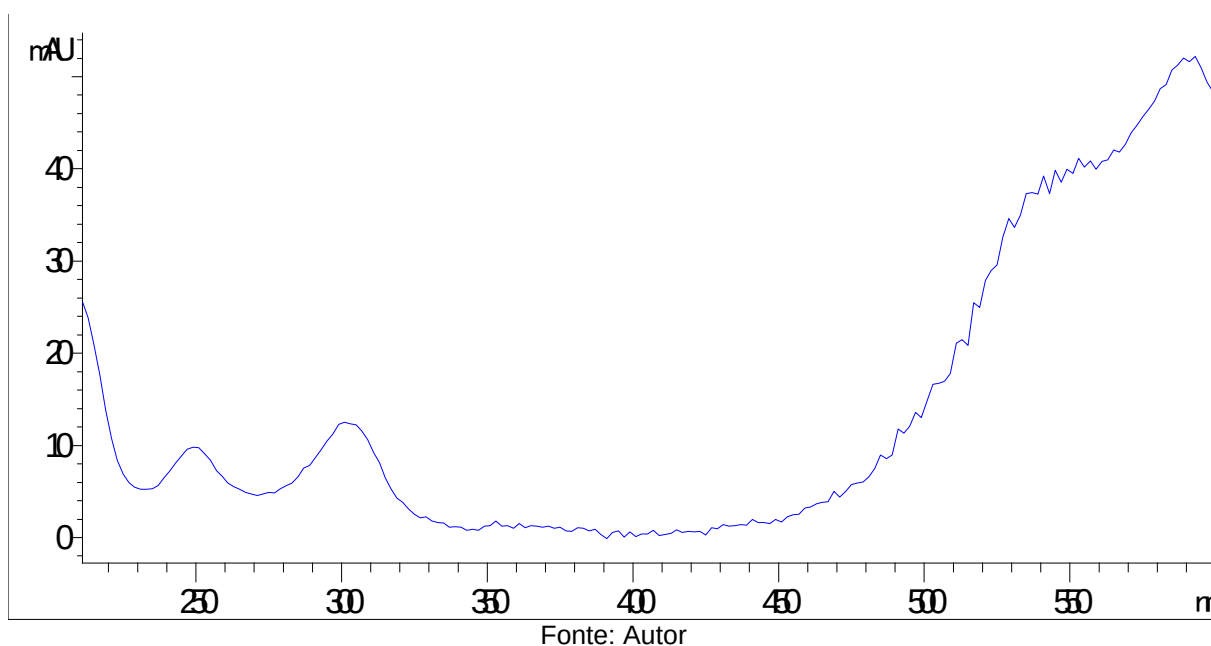
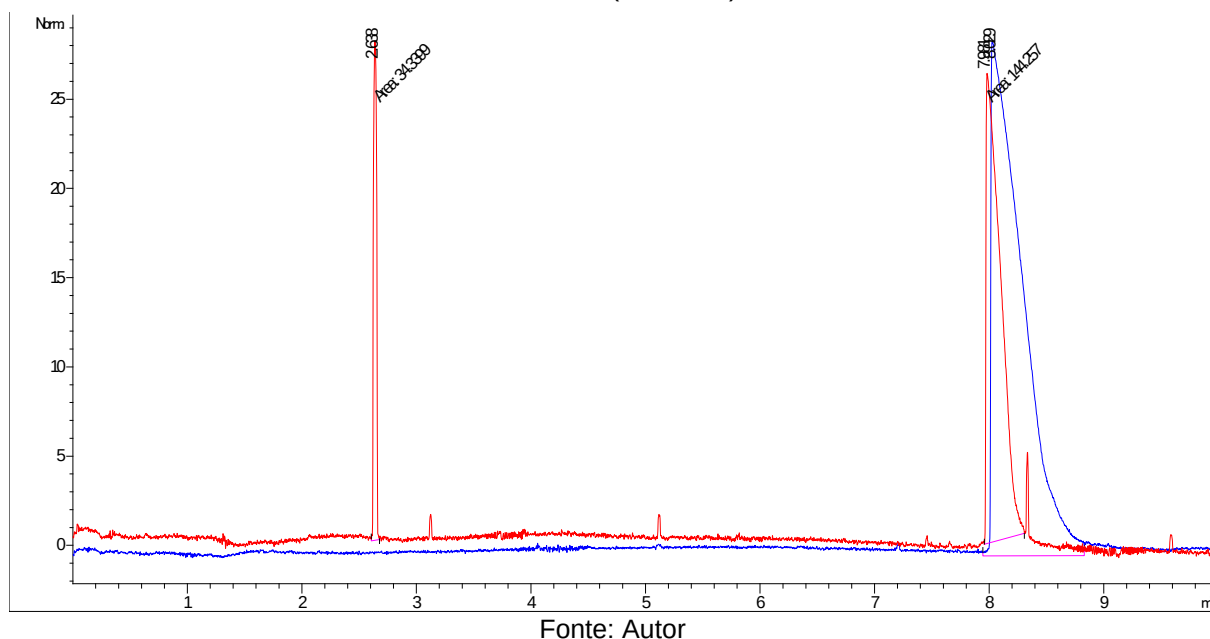


Figura 26: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Fabercastell Trilux



O pico apresenta bandas de absorção em 250 e 300 nm e apresenta uma absorção no visível que pode caracterizá-lo como o corante da tinta. Este eletroferograma apresenta algumas semelhanças com o eletroferograma da caneta da caneta BIC Clássica, no entanto, como visto na imagem 27 ela não tem um pico sendo detectado mais cedo e o sinal que foi detectado em 8 minutos tem uma área e uma altura maior que o sinal visto no eletroferograma da tinta da caneta BIC.

Figura 27: Sobreposição entre os eletroferogramas das canetas Fabercastell Trilux (azul) e BIC Clássica (vermelho)



5.6 PILOT BP-1 INOX

O eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox, como visto na figura 28, apresentou três sinais significativos (a, b e c), um pico invertido que pode ser a presença do fluxo no eletroferograma e um sinal que poderia ser confundido com algum composto, no entanto, o programa e o detector não detectaram um sinal nesta região, isto classifica este sinal (d) como uma resultante de uma alteração na corrente elétrica do departamento. Os espectros UV-Vis dos picos a), b) e c) podem ser vistos nas figuras 29, 30 e 31 respectivamente.

Figura 28: Eletroferograma da tinta da caneta Pilot BP-1 Inox

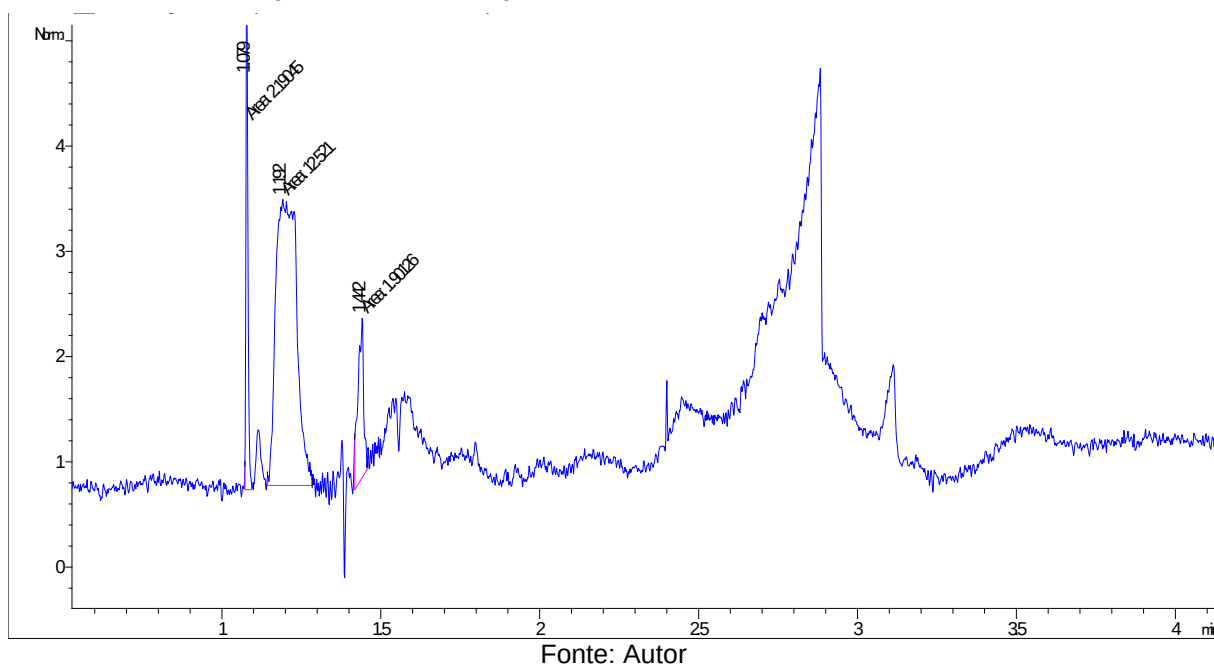
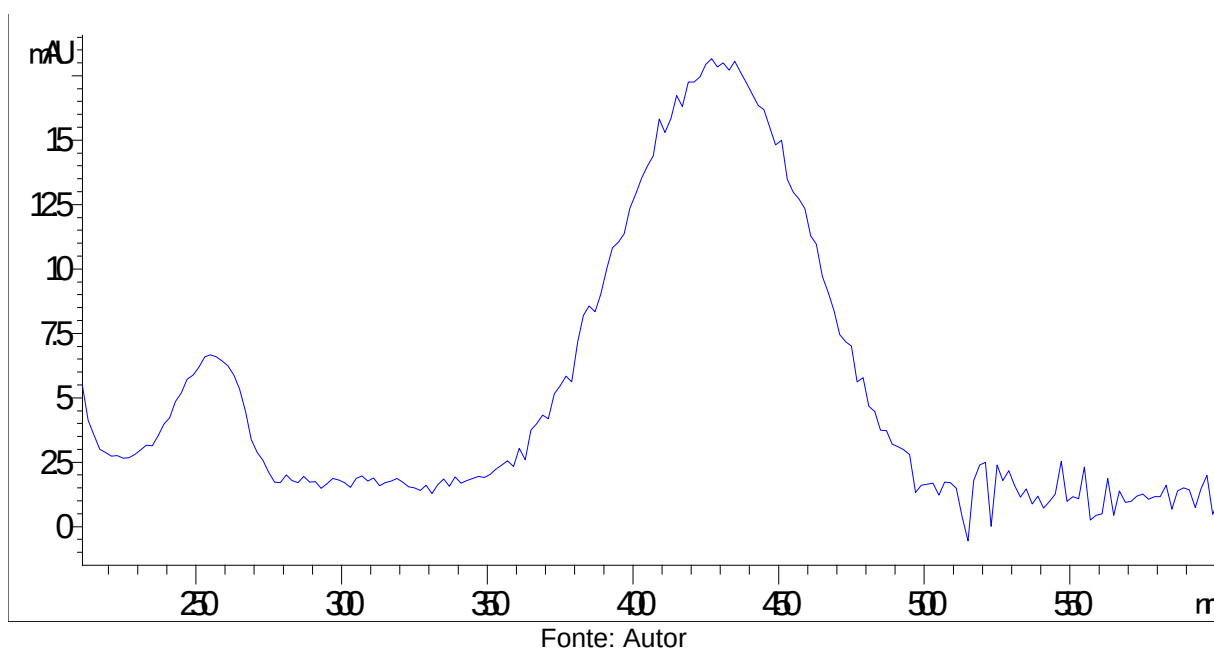
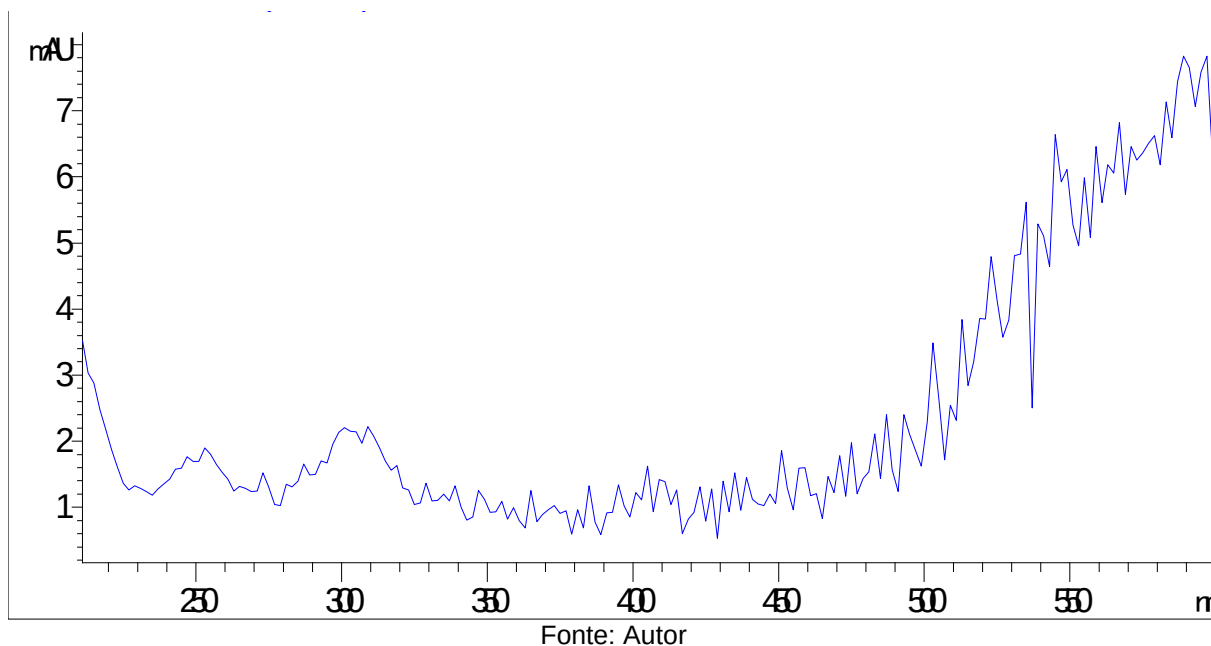


Figura 29: Espectro UV-Vis do pico a) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox



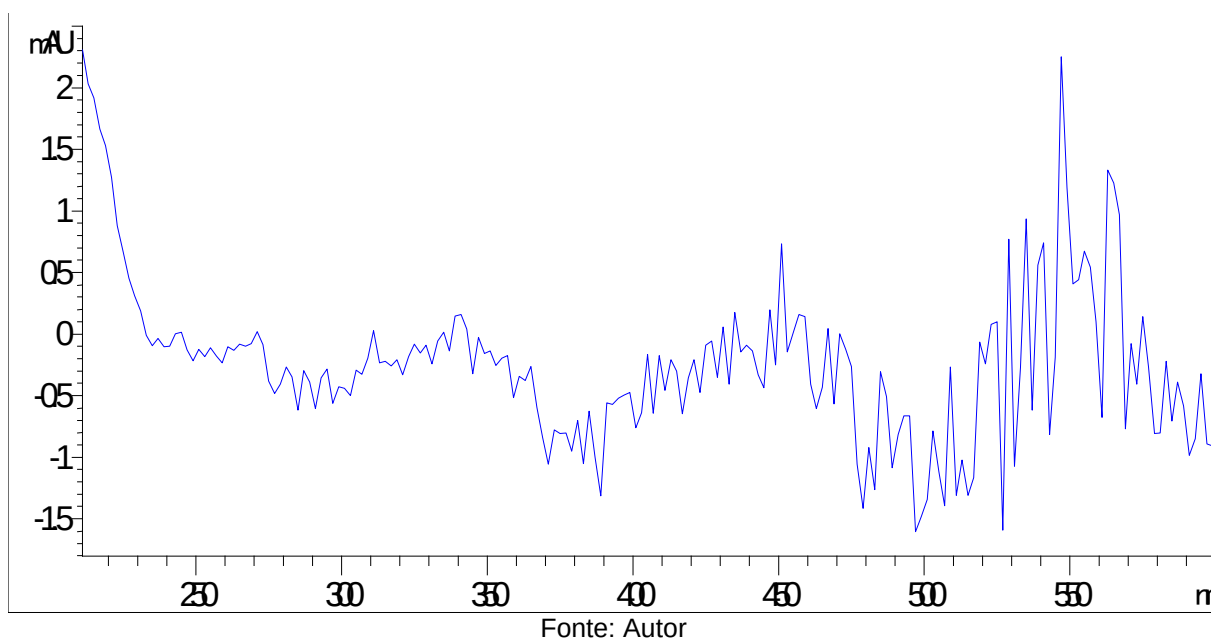
O sinal a) apresentou um espectro de UV-Vis com duas bandas, uma em 250 nm que representa uma transição $n - \sigma^*$ e a outra em 430 nm pode apresentar uma transição $n - \pi^*$ ou uma transição $\pi - \pi^*$.

Figura 30: Espectro UV-Vis do pico b) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox



O espectro UV-Vis do sinal b) apresentou bandas que poderiam ser transições $n - \sigma^*$ (250 nm) e $n - \pi^*$ ou $\pi - \pi^*$ (300 nm) além de uma absorção no visível que poderia classificar este sinal como o pico do corante da tinta.

Figura 31: Espectro UV-Vis do pico c) do eletroferograma da caneta Pilot BP-1 Inox



O espectro UV-Vis do sinal c) não apresentou nenhuma transição e somente ruído o que pode classificar este composto ou como algum contaminante na amostra ou algum composto da tinta da caneta que não absorve no visível.

5.7 COMPARAÇÃO ENTRE AS TINTAS

Com as análises de cada uma das tintas de caneta efetuadas foi possível fazer uma comparação geral entre todos os eletroferogramas levando em conta o número de picos, presença do pico do corante e tempo do pico do corante como pode ser observado no Quadro 3.

Quadro 3: diferenças entre os eletroferogramas

Caneta	Nº de picos	Presença de corante	Tempo de saída do pico do corante
BIC Clássica	2	Sim	8 minutos
BIC Cristal	3	Não	-
Pentel WOW	3	Sim	1:14 minutos
Cis Neotip	3	Sim	1:13 minutos
Cis Trick On	2	Sim	4 minutos
Stabilo Excel	2	Sim	1:13 minutos
Fabercastell Trilux	1	Sim	8:02 minutos
Pilot BP-1 Inox	3	Sim	1:19 minutos

Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

Foi possível extrair as tintas das canetas a serem analisadas a partir de uma solução de água e álcool o que proporciona uma maneira simples, econômica e mais verde para este processo. Todas as análises foram feitas somente com TBS como eletrólito uma vez que a tentativa de formar micelas não foi bem-sucedida.

As matrizes apresentaram eletroferogramas com características próprias em seus sinais, seja nos seus tempos de saída, tamanho do pico, área do pico ou espectro de UV-Vis. Estas características permitiram com que os eletroferogramas das diferentes canetas fossem diferenciados o que pode caracterizar o método de análise como um método válido para a diferenciação qualitativa entre as tintas de caneta preta de documentos suspeitos de falsificação.

Por fim, de modo geral, o método de extração e análise procedera de forma satisfatória, atendendo as demandas para as quais ele foi aplicado. Atingiram-se todos os objetivos propostos.

REFERÊNCIAS

1. Romão, W. *et al.* Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. *Quim Nova* (2011) doi:10.1590/S0100-40422011001000005.
2. Cantu, A. A. Analytical methods for detecting fraudulent documents. *Anal Chem* **63**, 847A-854A (1991).
3. Abbas, A., Khurshid, K. & Shafait, F. Towards Automated Ink Mismatch Detection in Hyperspectral Document Images. in *2017 14th IAPR International Conference on Document Analysis and Recognition (ICDAR)* 1229–1236 (IEEE, 2017). doi:10.1109/ICDAR.2017.203.
4. Zlotnick, J. A. & Smith, F. P. Separation of some black rollerball pen inks by capillary electrophoresis: preliminary data. *Forensic Sci Int* **92**, 269–280 (1998).
5. Ortiz-Herrero, L. *et al.* 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* **207**, 104187 (2020).
6. Brunelle, R. L. *FORENSIC EXAMINATION OF INK AND PAPER 1005 LAUSANNE*. (1985).
7. Sauzier, G. Ink Analysis. in *Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition* 232–243 (Elsevier, 2023). doi:10.1016/B978-0-12-823677-2.00036-2.
8. LaPorte, G. M. *et al.* An Evaluation of Matching Unknown Writing Inks with the United States International Ink Library*. *J Forensic Sci* **51**, 689–692 (2006).
9. Neumann, C. & Margot, P. Considerations on the ASTM Standards 1789-04 and 1422-05 on the Forensic Examination of Ink. *J Forensic Sci* **55**, 1304–1310 (2010).
10. Saks, M. J. & Koehler, J. J. The Coming Paradigm Shift in Forensic Identification Science. *Science* (1979) **309**, 892–895 (2005).
11. Spinosa, B., Martinis, D. & De Oliveira, M. F. *Livro Química forense.indb*. (2016).
12. James P. Landers. *Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques*. (CRC Press, 2008).
13. Silva, J. A. F. da, Coltro, W. K. T., Carrilho, E. & Tavares, M. F. M. Terminologia para as técnicas analíticas de eletromigração em capilares. *Quim Nova* **30**, 740–744 (2007).

14. Eli Grushka & Nelu Grinberg. *Advances in Chromatography*. vol. 46 (CRC Press, 2007).
15. Vaz, F. A. S., Oliveira, C. L. M. de & Oliveira, M. A. L. de. FUNDAMENTALS OF CAPILLARY ELECTROPHORESIS: AN ANIMATION APPROACH. *Quim Nova* (2015) doi:10.5935/0100-4042.20150065.
16. Spudeit, D. A. *et al.* A Systematic Procedure to Develop a Capillary Electrophoresis Method Using a Minimal Experimental Data. *J Braz Chem Soc* (2016) doi:10.5935/0103-5053.20160087.
17. Hussain, C. M., Rawtani, D., Pandey, G. & Tharmavaram, M. HPTLC in forensic science. in *Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples* 169–187 (Elsevier, 2021). doi:10.1016/B978-0-12-822300-0.00010-0.
18. Neumann, C. & Margot, P. New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC. *Forensic Sci Int* **185**, 29–37 (2009).
19. Kher, A., Mulholland, M., Green, E. & Reedy, B. Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis. *Vib Spectrosc* **40**, 270–277 (2006).
20. Koenig, A., Magnolon, S. & Weyermann, C. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Sci Int* **252**, 93–106 (2015).
21. Rizvi, S. A. A., Do, D. P. & Saleh, A. M. Fundamentals of micellar electrokinetic chromatography (MEKC). *European Journal of Chemistry* **2**, 276–281 (2011).
22. Atia, M. A. & Breadmore, M. C. Capillary Electrophoresis. in *Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition* 430–458 (Elsevier, 2023). doi:10.1016/B978-0-12-823677-2.00262-2.