

**Desenvolvimento de filme polimérico para detecção de fraude em documentos**

**Development of polymeric films for document fraud detection**

**Desarrollo de películas poliméricas para la detección de fraudes en documentos**

Recebido: 27/03/2020 | Revisado: 28/03/2020 | Aceito: 30/03/2020 | Publicado: 31/03/2020

**Naiara Ballego Campos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5851-3787>

Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil

E-mail: [naiaraballego@hotmail.com](mailto:naiaraballego@hotmail.com)

**Kássia Graciele dos Santos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7452-6900>

Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil

E-mail: [kassia.santos@uftm.edu.br](mailto:kassia.santos@uftm.edu.br)

**Resumo**

A lavagem química é um dos principais métodos de fraude documental, no qual se aplica um reagente para remover os registros originais do documento e inserir informações falsas. Na tentativa de coibir os crimes de lavagem química empregando cloro ativo, este trabalho objetivou o desenvolvimento de um filme polimérico à base de amido, capaz de revelar o local no qual o falsificador tenha realizado a remoção dos registros em um documento. Adicionou-se ao gel um reagente sensível ao cloro, capaz de inutilizar o papel caso haja tentativa de fraude. O iodeto de potássio em contato com o cloro produz iodo molecular formando o complexo azulado iodo-amido, que causa o aparecimento de manchas no local onde o falsificador aplica a solução de lavagem. A metodologia empregada no trabalho foi a pesquisa exploratória. Foram realizados testes para determinar as concentrações adequadas dos reagentes, bem como a consistência ideal do gel para facilitar a aplicação e a aderência do filme à superfície do papel. Os resultados mostraram que o filme aderiu bem ao papel e não afetou os componentes de segurança dos documentos, nem prejudicou a qualidade da impressão. Assim, o filme desenvolvido foi satisfatório na detecção de tentativa de lavagem com cloro e pode ser uma ferramenta para coibir crimes por fraude em documentos.

**Palavras-chave:** Cloro ativo; Falsificação; Lavagem química.

## **Abstract**

Chemical washing is one of the main methods of document forgery, in which a reagent is applied to remove the original records from the document and insert false information. In an attempt to curb crimes of chemical washing using active chlorine, this work aimed to develop a polymeric film based on starch, capable of revealing the place where the forger has removed the records in a document. A chlorine-sensitive reagent was added to the gel, capable of rendering the paper useless in the event of fraud attempt. Potassium iodide in contact with chlorine produces molecular iodine, forming the iodine-starch complex, which causes the appearance of stains in the place where the counterfeiter applies the washing solution. The methodology used in the work was exploratory research. Tests were carried out to determine the appropriate concentrations of the reagents, as well as the ideal consistency of the gel for an easy application and good adhesion on the paper surface. The results showed that the film adhered well on the paper and did not affect the documents security components, nor did it impair the print quality. Thus, the developed film was satisfactory in detecting attempts to wash with chlorine and can be a tool to curb crimes for documentary forgery.

**Keywords:** Active chlorine; Forgery; Chemical washing.

## **Resumen**

El lavado químico es uno de los principales métodos de fraude de documentos, en el que se aplica un reactivo para eliminar los registros originales del documento e insertar información falsa. En un intento por frenar los delitos de lavado químico con cloro activo, este trabajo tuvo como objetivo desarrollar una película polimérica a base de almidón, capaz de revelar el lugar donde el falsificador ha eliminado los registros en un documento. Se añadió un reactivo sensible al cloro al gel, capaz de inutilizar el papel en caso de intento de fraude. El yoduro de potasio en contacto con el cloro produce yodo molecular que forma el complejo de yodo azulado-almidón, que provoca la aparición de manchas en el lugar donde el falsificador aplica la solución de lavado. La metodología utilizada en el trabajo fue la investigación exploratoria. Se realizaron pruebas para determinar las concentraciones apropiadas de los reactivos, así como la consistencia ideal del gel para facilitar la aplicación y la adhesión de la película a la superficie del papel. Los resultados mostraron que la película se adhirió bien al papel y no afectó los componentes de seguridad de los documentos, ni afectó la calidad de impresión. Por lo tanto, la película desarrollada fue satisfactoria en la detección de intentos de lavado con cloro y puede ser una herramienta para frenar los delitos por fraude en los documentos.

**Palabras clave:** Cloro activo; Falsificación; Lavado químico.

## 1. Introdução

A Documentoscopia é a área da criminalística que estuda a autenticidade dos documentos e/ou sua autoria (D’Almeida & Koga, 2015).

Um dos principais desafios dessa área é a identificação de sinais de adulteração em documentos devido às fraudes por lavagem química. Qualquer tipo de documento pode ser objeto desse tipo de fraude, tais como: notas promissórias, cheques, títulos de propriedades, documentos pessoais, selos, documento único de transferência (DUT), dentre outros.

A lavagem química é um método de adulteração documental no qual se aplica um reagente para remover registros de documentos. O objetivo do apagamento químico é descolorir a tinta ou torná-la solúvel para removê-la facilmente. Essa técnica é muito utilizada por falsificadores para omitir as partes indesejadas no documento original. Posteriormente, é feita a inserção dos dados de interesse sobre o local onde ocorreu a lavagem química.

Para a realização dessa técnica são usados compostos oxidantes que são capazes de clarear os pigmentos, sem destruir o papel. Normalmente o reagente mais utilizado nesse tipo de adulteração é uma solução de lavagem contendo cloro ativo. Essas soluções têm sido largamente utilizadas devido à facilidade de obtenção, pois são comumente encontradas em produtos destinados à limpeza e desinfecção e, além disso, possuem capacidade de remover os registros com relativa facilidade.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um filme polimérico para aplicação na superfície do papel no qual será impresso o documento passível de falsificação. Esse filme foi desenvolvido a partir de um gel contendo substâncias específicas capazes de reagir com o cloro presente na solução de lavagem e produzir substâncias de colorações marcantes capazes de manchar o local do documento onde for feita a tentativa de lavagem química. Uma fina camada desse gel é aplicada sobre a superfície do documento que se desejava proteger e, posteriormente, após a secagem do gel, tem-se a formação do filme.

O gel foi produzido utilizando-se iodeto de potássio e amido, pois o iodo molecular, proveniente da reação entre o iodeto de potássio e o cloro, pode ser facilmente detectado através de uma suspensão indicadora de amido pelo aparecimento de uma coloração azul intensa proveniente da formação do complexo de coloração azulada formado pela adsorção de íons tri-iodeto ( $I_3^-$ ) pela amilose. O complexo da amilose com iodo resulta em uma coloração azul, enquanto o da amilopectina com o iodo possui coloração vermelho-violáceo. Embora o amido seja composto por cadeias de amilose e amilopectina, a coloração azul é predominante.

Isso ocorre porque o iodo é aprisionado no interior da hélice formada pela amilose. A interação do iodo com a amilopectina é menor, pois a amilopectina não apresenta estrutura helicoidal devido à presença das ramificações, conseqüentemente, a coloração vermelho-violáceo é menos pronunciada (Souza & Neves, 2007).

Um dos problemas da utilização do iodeto de potássio é que ele se torna amarelo quando exposto ao ar úmido em meio ácido, devido à oxidação lenta do iodeto a iodo. Por isso é necessário adicionar ao gel um estabilizador que impeça o iodeto de oxidar e evaporar. Além disso, é conveniente a adição de uma substância de caráter básico ao gel, pois a reação de oxidação é facilitada em meio ácido. A consistência gelatinosa foi obtida a partir da gelatinização do amido. Após a aplicação do gel na superfície do documento, o filme é obtido pelo fenômeno de retrogradação do amido.

## 2. Revisão Teórica

O surgimento em 1937 do processo de xerografia (*xeros*, do grego seco e *graphein*, do grego escrever) permitiu o aparecimento de uma nova técnica de fraudes: a montagem (Cavalcanti & Lira, 1996).

Segundo Freitas & Justino (2006) a montagem ocorre quando o falsário utiliza parte ou partes de um documento original para criar outro documento. A intenção é aproveitar as partes convenientes (timbre, logomarcas, assinaturas, carimbos, autenticações de assinaturas em tabelionatos de notas, entre outros) e criar em benefício próprio outras informações (datas, local de origem, assinaturas, entre outros).

Em muitas das vezes, utiliza-se da técnica de lavagem química para omitir as partes indesejadas no documento original. Posteriormente, é feita a inserção dos dados de interesse sobre o local onde ocorreu a lavagem química.

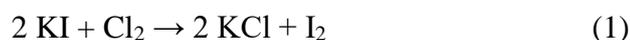
Com o intuito de tentar coibir essa prática alguns documentos são impressos com tintas que reagem em contato com determinado agente químico ou físico, por meio de reações reversíveis ou irreversíveis (ABNT, 2006).

Quando essas tintas reativas são colocadas em contato com certos produtos químicos elas variam em cores ou diluem formando manchas no documento, facilitando a detecção do delito (Fernández, 2009).

Uma forma alternativa às tintas reativas seria a aplicação de um filme na superfície dos papéis utilizados em documentos oficiais que quando expostos a determinados agentes químicos provocam a formação de manchas no papel, assim como as tintas reativas.

O principal agente químico utilizado na prática de lavagem documental é o cloro ativo. Esse agente é de fácil obtenção e está presente em soluções de água sanitária. Por isso, o seu uso excessivo nessa prática delituosa.

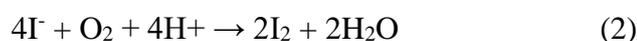
De acordo com Garcez (2004) o cloro pode reduzir o iodeto de potássio a iodo livre (I<sub>2</sub>). A reação química entre o iodeto e o cloro está representada na Equação 1.



O iodo molecular, proveniente da reação entre o iodeto de potássio e o cloro, pode ser detectado através de uma suspensão indicadora de amido. O amido em presença de iodo adquire uma coloração azul intensa. Essa cor é devida à adsorção de íons tri-iodeto (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) pelas macromoléculas de amido (Rezende, 2006).

Sendo assim, foi estudado o desenvolvimento de um gel que contivesse iodeto de potássio e amido. O propósito desse gel é a aplicação na superfície do papel e a posterior formação de um filme sobre essa superfície para que a coloração azul intensa inutilize o documento, caso ele fosse posto em contato com uma solução de cloro ativo.

Um dos problemas da utilização do iodeto de potássio é que ele torna-se amarelo quando exposto ao ar úmido em meio ácido, devido à oxidação lenta do iodeto a iodo, representada pela Equação 2.



A presença do iodo produz as manchas amarelas na superfície do papel e inviabiliza a aplicação do filme no documento. Por isso é necessário adicionar ao gel um estabilizador que impeça o iodeto de oxidar e evaporar. Além disso, é conveniente a adição de uma substância de caráter básico ao gel, pois a reação de oxidação é facilitada em meio ácido.

Por ser um açúcar redutor, a dextrose é um estabilizador largamente utilizado no sal de cozinha iodado, a fim de evitar a oxidação do iodeto a iodo e o amarelamento do sal (Wolke, 2003).

O bicarbonato de potássio é um sal de caráter básico que também é utilizado, em quantidades ínfimas, no sal de cozinha, pois a oxidação do iodo é favorecida em meio ácido. Sendo assim, optou-se por utilizar esses dois compostos como estabilizante e alcalinizante, pois, além de serem facilmente adquiridos, não apresentam riscos toxicológicos à saúde da população. É importante a utilização de reagentes que não apresentem riscos toxicológicos, já que a intenção é utilizar o filme em documentos que ficam próximos ao corpo das pessoas por longos períodos de tempo.

## **2.1 Amido**

O amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. Tanto a amilose quanto a amilopectina são polímeros da glicose formados pela síntese por desidratação. As fontes mais comuns de amido são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. As proporções em que as estruturas de amilose e amilopectina se encontram diferem entre as diversas fontes de amido e, ainda, em uma mesma fonte de acordo com o grau de maturação da planta.

O amido é insolúvel em água fria, porém, quando aquecido, ocorre a quebra das ligações de hidrogênio entre as macromoléculas devido à vibração das mesmas. Esse processo permite a entrada de água dentro da estrutura e promove a gelatinização do amido. A entrada da água promove o inchamento do grânulo e aumenta a sua viscosidade da solução.

Cada fonte de amido possui uma temperatura específica para gelatinização. Após o rompimento do grânulo, a viscosidade do gel diminui e a sua textura é alterada. Durante o resfriamento do gel, as moléculas se reaproximam e as ligações de hidrogênio são novamente formadas. Esse fenômeno é chamado de retrogradação e resulta em contração, aumento da firmeza e da opacidade do gel (Quiroga, 2015).

Assim, acredita-se que um filme formado a partir de amido gelatinizado pode apresentar boa adesão ao papel, sem alterar seu aspecto.

## **2.2 O complexo Iodo-Amido**

As macromoléculas podem formar complexos coloridos, como o complexo da amilose e da amilopectina com o iodo. A coloração azul do complexo iodo-amido ocorre devido à presença do íon  $I_3^-$  que se forma de acordo com a Equação 3. Por sua vez,  $I_3^-$  é aprisionado pelo amido formando um complexo de coloração azulada. O complexo da amilose com iodo resulta em uma coloração azul, enquanto o da amilopectina com o iodo possui coloração vermelho-violáceo. Embora o amido seja composto por cadeias de amilose e amilopectina, a coloração azul é predominante. Isso ocorre porque o iodo é aprisionado no interior da hélice formada pela amilose. A interação do iodo com a amilopectina é menor, pois a amilopectina não apresenta estrutura helicoidal devido à presença das ramificações, conseqüentemente, a coloração vermelho-violáceo é menos pronunciada (Souza & Neves, 2007).



Em testes preliminares deste trabalho, foi observado que a coloração azulada prevalece sobre a coloração avermelhada se a concentração de KI for alta.

### **2.3 Dextrose**

A dextrose (glicose) é um monossacarídeo e um dos carboidratos mais importantes da biologia (Moraes, 2011). Possui fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$  e a sua estrutura química é a de um poliálcool aldeído contendo seis hidroxilas em sua cadeia principal e um grupamento aldeído na extremidade da cadeia. Por ser um açúcar redutor, a dextrose funciona como estabilizante evitando que o iodo seja perdido por volatilização. Sem o estabilizante o iodeto de potássio é oxidado a iodo que, por sua vez, sofre volatilização (Salt Institute, 2003).

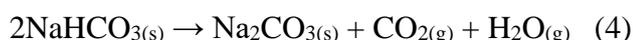
De acordo com Lee (1999), a solução de iodo em iodeto aquoso possui coloração castanha devido à formação do íon tri-iodeto, o que provoca o aparecimento de manchas castanhas no filme caso não seja utilizado um estabilizador. Essas manchas são indesejáveis, pois inviabilizam o uso do papel em documentos oficiais.

Segundo Carvalho (1976), o estabilizador atua impedindo que o iodo reaja com o iodeto presente na solução e produza o íon tri-iodeto. Para impedir que essa reação ocorra, a dextrose consome o iodo ( $I_2$ ) formado pela oxidação do iodeto. Nesse processo a dextrose, que é um composto de função mista do tipo poliálcool aldeído, é oxidada pelo iodo na presença de água. O grupo aldeído da dextrose é oxidado a grupo carboxílico, dando origem ao ácido glicônico. O subproduto da reação é o ácido iodídrico.

A dextrose atua como estabilizante, pois impede a formação dos íons tri-iodeto consumindo o iodo molecular formado pela oxidação espontânea do iodeto a iodo em contato com ar úmido em meio ácido. Conseqüentemente, evita-se o aparecimento da coloração amarelada no papel. Porém os subprodutos da reação de estabilização são ácidos e a oxidação de iodeto a iodo é facilitada em meio ácido, portanto, é necessária a utilização de um reagente de caráter básico para dificultar essa oxidação.

### **2.4 Bicarbonato de sódio**

O hidrogeno carbonato de sódio ou carbonato ácido de sódio é comumente chamado de bicarbonato de sódio e trata-se de um sólido branco e cristalino, solúvel em água, com sabor levemente alcalino. A sua fórmula química é  $NaHCO_3$ . É comumente utilizado como antiácido e sofre decomposição térmica liberando gás carbônico, de acordo com a Equação 4.



O bicarbonato de sódio é um sal de caráter básico. No processo de hidrólise, o íon bicarbonato (base) recebe um próton da água para formar o ácido conjugado  $HCO_3^-$  e o íon  $OH^-$ , como mostra a Equação 5.



De acordo com Khan (2017), para ácidos e bases fracas, a constante de equilíbrio para a reação de ionização corresponde à quantidade relativa de cada espécie. Para pares conjugados ácido-base, a constante ácida e básica,  $K_a$  e  $K_b$ , respectivamente, são relacionadas através das Equações 6 e 7.

$$K_w = K_a \cdot K_b \quad (6)$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (7)$$

onde,  $K_w$  é a constante de equilíbrio para a autoionização da água e possui o valor de  $10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ . A reação de autoionização da água está representada na Equação 8.



Sendo assim, sabe-se que a constante ácida para o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Equação 9) é representada pela relação entre a concentração molar dos produtos pelos reagentes da sua reação de hidrólise (Equação 10). A água não é incluída na expressão do equilíbrio porque ela é um líquido puro.

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} \quad (9)$$



Analogamente, pode-se escrever a equação que representa a constante básica para o íon bicarbonato (Equação 11).

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} \quad (11)$$

O valor da constante ácida do ácido carbônico é  $4,3 \cdot 10^{-7}$  (Atkins, 2006). A constante básica para o bicarbonato pode ser determinada, portanto, a partir da Equação 6. Logo, tem-se para o íon  $\text{HCO}_3^-$  um valor de  $K_b = 0,233 \cdot 10^{-7}$ . Conhecendo-se o valor de  $K_b$  é possível calcular a concentração de  $\text{OH}^-(\text{aq})$  em uma solução de hidrogeno carbonato de sódio, desde que se conheça a concentração inicial de íons bicarbonato na solução.

Sabe-se que no equilíbrio as concentrações molares de ácido carbônico e íons hidroxila serão equivalentes e iguais ao produto do grau de ionização do íon bicarbonato e a sua concentração molar inicial:  $\alpha [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_0$ . Enquanto a concentração molar de íons bicarbonato no equilíbrio é igual à diferença da sua concentração inicial pelo produto do grau

de ionização do íon bicarbonato e a sua concentração molar inicial. Sendo assim, tem-se que o valor de  $K_b$  representado na Equação 11, pode ser reorganizado de acordo com a Equação 12.

$$K_b = \frac{\left[ \alpha \left[ \text{HCO}_3^-(aq) \right]_{t_0} \right]^2}{\left[ \text{HCO}_3^-(aq) \right]_{t_0} - \alpha \left[ \text{HCO}_3^-(aq) \right]_{t_0}} \quad (12)$$

A partir da Equação 12 é possível determinar o valor do grau de ionização ( $\alpha$ ) para o bicarbonato em determinada concentração molar e, conseqüentemente, determina-se a concentração de equilíbrio dos íons hidroxila, que é representada por  $\alpha \left[ \text{HCO}_3^-(aq) \right]_{t_0}$ . O valor de pOH da solução é definido como sendo  $-\log[\text{OH}^-(aq)]_{\text{eq}}$  e, portanto, o valor de pH da solução de bicarbonato é igual à diferença:  $14 - \text{pOH}$ .

De acordo com o que foi exposto, deve-se considerar que o pH de uma solução de bicarbonato é função da sua constante básica. Assim, para a obtenção de valores de pH superiores a 9 é preciso recorrer a soluções cada vez mais concentradas, enquanto para valores de pH inferiores a 9 a concentração da solução tende a zero.

### **2.5 O Iodeto de potássio e o Cloro ativo**

O iodeto de potássio é um sal cristalino branco que se torna amarelo por exposição ao ar úmido devido à oxidação do iodeto a iodo e posterior formação de íon tri-iodeto (Equações 2 e 3). O íon iodeto é facilmente oxidado a  $\text{I}_2$  por agentes oxidantes, como o cloro (Equação 1). Esse produto não é classificado como perigoso pela ONU. Não é inflamável, combustível ou explosivo e tem baixa toxicidade oral e dérmica. A inalação do produto é preocupante apenas em casos de vazamentos, pois pode causar irritação nas mucosas nasais. Ele é pobremente absorvido pela pele e não ocasiona problemas no contato (Anidrol, 2004).

Já as soluções de cloro ativo são as mais comumente utilizadas para os crimes de lavagem química em documentos. O objetivo do apagamento químico é descolorir a tinta ou torná-la solúvel para removê-la facilmente. Para isso são usados compostos oxidantes que são capazes de clarear os pigmentos, sem destruir o papel (Garrote & Forte, 2006).

O cloro ativo é uma unidade de comparação entre o poder oxidante de vários compostos clorados. O cálculo do teor de cloro ativo em uma amostra é feito multiplicando-se a porcentagem em massa do composto clorado pela relação entre a massa molar de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ) pela massa molar do composto clorado (Sousa et al., 2012). Para o hipoclorito de sódio, por exemplo, o cálculo do teor de cloro ativo (TCA) é feito como mostra a Equação 13.

$$TCA = \% NaClO \cdot \frac{MM_{Cl_2}}{MM_{NaClO}} \quad (13)$$

Uma vez que o cloro ativo é altamente reativo com KI, e esta reação proporciona mudança de cor na presença do amido, optou-se por trabalhar com filmes de amido e KI para detecção da lavagem com cloro ativo.

### 3. Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido empregando uma metodologia de pesquisa exploratória, com avaliação quantitativa dos reagentes e avaliações qualitativas visuais do aspecto dos filmes (Pereira et al., 2018). Foram realizados dez testes até a obtenção de um gel que contivesse as características desejadas: formação de um filme que apresentasse boa detecção às tentativas de remoção de registros em documentos; aderência à superfície do suporte (papel) ao qual fosse aplicado, de modo que não fosse possível a remoção do filme; consistência ideal para aplicação no suporte; não aparecimento de manchas amarelas no local de aplicação do gel; preservação dos componentes de segurança dos documentos, tais como, marcas d'água e impressões alto-relevo; não alteração da qualidade da impressão dos registros sobre o filme; além disso, foi necessário desenvolver um filme que não oferecesse riscos toxicológicos à saúde da população.

#### 3.1 Funcionalidade do filme (Teste 1)

O primeiro teste foi realizado com a finalidade de verificar a funcionalidade do filme idealizado. Esse foi um teste qualitativo, portanto as quantidades dos reagentes necessários para a formação do gel não foram quantificadas.

Nesse teste foi preparada uma suspensão com 50 mL de água destilada, aproximadamente 20 g de amido e uma quantidade de aproximadamente 10 g de iodeto de potássio. A mistura foi aquecida até que se obtivesse uma consistência gelatinosa devido à gelatinização do amido.

Em seguida esperou-se que o gel atingisse a temperatura ambiente para posterior aplicação em papel de gramatura pouco superior ao de uma folha de papel sulfite. Aplicou-se o gel, também, na parte da frente de uma carteira nacional de habilitação (CNH) com a data de validade expirada. A aplicação do gel foi feita com um pincel de cerdas finas. Aguardaram-se alguns minutos para que o gel estivesse seco e o filme aderido ao papel.

O teste de lavagem química com cloro ativo foi realizado somente no papel,

friccionando um algodão preso na extremidade de uma haste flexível e embebido na solução de cloro ativo ( $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por sobre o filme depositado no papel. O composto clorado utilizado em todos os testes foi o dicloro isocianurato de sódio. Observou-se se haveria o aparecimento da coloração azul intensa característica da adsorção de íons tri-iodeto ( $\text{I}^3$ ) pelas macromoléculas de amido. A formação de íons tri-iodeto indica que a reação química entre o iodeto de potássio e o cloro ocorreu. Tanto o papel quanto a CNH foram armazenados em local próximo à solução de cloro ativo utilizada no teste, à temperatura ambiente, e em contato com o oxigênio do ar atmosférico durante 45 dias.

### **3.2 Consistência do gel (Teste 2)**

O segundo teste foi realizado para determinar a consistência ideal do gel para ser aplicado sobre o papel, de modo que a sua consistência não fosse tão fluida a ponto de não se observar o aspecto gelatinoso e nem tão espessa a ponto de causar o enrugamento e enrijecimento do papel após a secagem natural do gel e formação do filme.

Como o intuito dessa etapa foi somente averiguar a consistência ideal do gel, utilizou-se somente água destilada e amido para a preparação da suspensão.

Para a realização do teste foram preparadas quatro suspensões com diferentes concentrações de amido: 20%, 10%, 5% e 3%. Essas concentrações foram escolhidas, pois a concentração de 20% de amido no gel utilizado no primeiro teste apresentou uma consistência muito espessa e, conseqüentemente, difícil aplicação ao papel. Sendo assim, optou-se por escolher concentrações inferiores até se atingir uma concentração na qual o gel apresentasse uma fluidez adequada para aplicação.

Os géis com concentração de amido de 20%, 10% e 5% foram aplicados no papel com um pincel de cerdas finas. Para o processo de aplicação dos géis de concentração 5% e 3% no papel usou-se uma esponja macia e resistente, confeccionada em látex, pois a aplicação com o pincel deixou marcas das cerdas no papel. A aplicação com a esponja não deixou marcas no papel e o espalhamento do gel se deu de forma homogênea, sendo assim, a esponja foi utilizada na aplicação do gel em todos os outros testes.

Para fins de observação e com o intuito de obter filmes não aderidos ao papel, os géis também foram aplicados sobre um plástico rígido. Após a secagem completa dos géis, os filmes foram separados do plástico, com o objetivo de observação a coloração e aspecto dos mesmos.

### ***3.3 Estudo dos fatores que influenciam no amarelamento do filme (Teste 3)***

Foram estudadas algumas hipóteses que influenciaram o amarelamento do papel com o decorrer do tempo no local de aplicação do filme no Teste 1: a influência do local de armazenamento do papel e a concentração de iodeto de potássio no gel. Para verificar a influência do armazenamento foi preparado um gel com 3% de amido e 10% de KI e aplicado em uma folha de papel sulfite. Após a formação do filme, o papel foi acondicionado em envelope plástico fora do contato com o oxigênio durante 72 h.

O estudo da influência da concentração de KI foi feito preparando-se uma suspensão contendo 3% de amido e 1% de KI. O gel foi aplicado em folha de papel sulfite. Após a formação do filme, o papel foi armazenado no mesmo local de armazenamento do papel utilizado no Teste 1 durante 72 h.

### ***3.4 Filme duplo (Teste 4)***

Esse teste foi realizado com a finalidade de evitar o contato dos íons iodeto presentes no filme com o oxigênio presente no ar atmosférico. Esse contato provoca a oxidação do iodeto a iodo, que na presença de amido produz manchas amareladas na superfície do papel.

A fim de evitar a oxidação do contato do iodeto, aplicou-se um filme sem o iodeto de potássio sobre um filme que continha o iodeto. O intuito foi proteger o filme de baixo do oxigênio criando sobre ele um segundo filme que o isolasse. Para isso, foram preparados dois géis. Um com 3% de amido e 10% de KI e outro somente com 3% de amido.

Aplicou-se inicialmente o gel contendo o KI sobre uma folha de papel sulfite e após a secagem, aplicou-se uma segunda camada do gel que não continha KI. Aguardou-se novamente até a secagem e a formação do filme.

Esse procedimento foi repetido em duas folhas de papel sulfite. Na primeira foi realizado o teste de lavagem com a solução de cloro ativo para verificar a funcionalidade do filme com a aplicação da dupla camada e a segunda foi armazenada no mesmo local de armazenamento do papel utilizado no primeiro teste, a fim de se observar se haveria a ocorrência de manchas amarelas no papel com o decorrer do tempo.

### ***3.5 Lavagem Química: Influência das concentrações de amido e KI (Teste 5)***

Esse teste estudou a influência das concentrações de amido e iodeto de potássio com relação à lavagem química e o amarelamento do papel. A partir desse estudo foi possível definir as concentrações ideais desses reagentes para o desenvolvimento do gel.

Inicialmente foi testada a influência da concentração de iodeto de potássio tanto na lavagem química como no amarelamento do papel. Para isso, foram preparados quatro géis. Todos os géis foram preparados com 3% de amido e concentrações de iodeto de potássio variando entre 0,1%, 0,5%, 1% e 10%.

Posteriormente, no teste da influência do amido, foram preparados mais cinco géis com concentrações de KI igual a 1% e concentrações de amido iguais a 3%, 4%, 6%, 8% e 10%. No total foram preparados nove géis. Cada um foi aplicado a duas folhas de papel sulfite totalizando dezoito filmes aplicados sobre o papel. Na primeira folha de cada teste foi feito o teste de lavagem química com cloro ativo e a segunda foi armazenada no mesmo local de armazenamento do papel utilizado no Teste 1 durante 72 horas.

Para fins de observação e para se obter filmes não aderidos ao papel aplicou-se o gel sobre um plástico rígido. Esperou-se algum tempo até a secagem completa do gel e a formação do filme. Dessa forma foi possível separar o filme do plástico.

O objetivo de obtenção desses filmes foi somente a observação da coloração e aspecto dos mesmos sem que haja interferência do papel, pois não é de interesse desse trabalho que o filme se desprenda do suporte. Foram obtidos quatro filmes preparados a partir de suspensões contendo 3% de amido e concentrações de iodeto de potássio iguais a 0,1%, 0,5%, 1% e 10%.

### ***3.6 Teste utilizando dextrose e NaHCO<sub>3</sub> (Teste 6)***

Nesse teste foi adicionado ao gel, além do amido e do iodeto de potássio, a dextrose e bicarbonato de sódio a fim de evitar o amarelamento do filme aplicado sobre o papel. Por ser um açúcar redutor, a dextrose funciona como estabilizante impedindo a formação dos íons tri-iodeto, responsáveis pelo aparecimento das manchas castanhas no filme. Nesse processo a dextrose consome o iodo (I<sub>2</sub>) - formado pela reação de oxidação natural do iodeto de potássio quando exposto ao ar úmido em meio ácido - produzindo ácidos glicônico e iodídrico.

Como os produtos da reação de estabilização são ácidos e a oxidação de iodeto a iodo é facilitada em meio ácido foi necessária a utilização de um reagente de caráter básico para dificultar essa oxidação. Sendo assim, utilizou-se o bicarbonato de sódio que é um sal básico.

Foi preparada uma suspensão contendo 3% de amido, 1% de KI, 0,542% de dextrose e 3,36% de bicarbonato de sódio. Optou-se por essa concentração de dextrose porque ao somar a reação de oxidação do íon iodeto a iodo na presença de oxigênio em meio ácido com a reação de consumo do iodo pela dextrose observa-se que a relação molar de íons iodeto e de dextrose tem proporção de 2:1, respectivamente. Sendo assim, a quantidade molar de dextrose

adicionada à suspensão para a formação do gel foi o dobro da quantidade molar de iodeto.

A concentração do bicarbonato foi escolhida para se obter um gel com pH igual a 10. Esse valor foi adotado porque a quantidade de bicarbonato necessária para atingir esse pH não ultrapassa o coeficiente de solubilidade desse sal ( $95,5 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). O bicarbonato de sódio foi adicionado após a gelatinização do amido e o resfriamento do gel para evitar a sua decomposição térmica. Apesar do bicarbonato ter sido adicionado após a formação do gel, ele apresentou uma boa dispersão no mesmo.

O gel foi aplicado em três folhas de papel sulfite. Na primeira foi realizado o teste de lavagem com solução de cloro ativo para verificar a funcionalidade do filme contendo dextrose e bicarbonato de sódio. A segunda e a terceira foram armazenadas no mesmo local de armazenamento do papel utilizado no Teste 1 durante 3 e 10 dias, respectivamente.

Para fins de observação e obtenção de filmes não aderidos ao papel aplicou-se o gel sobre um plástico rígido. Esperou-se a secagem completa do gel e a formação do filme. Em seguida, o filme foi destacado do plástico. O intuito desse trabalho não é o desprendimento do filme, porém esse teste foi realizado para observar a coloração e aspecto do filme sem que houvesse a interferência do papel.

### ***3.7 Teste de lavagem com diferentes concentrações de cloro ativo (Teste 7)***

A concentração comumente utilizada pelos falsificadores é de aproximadamente  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , concentração comumente encontrada nos produtos de limpeza e desinfecção.

Neste teste foi avaliada a lavagem química com cinco soluções de diferentes concentrações de cloro ativo:  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $0,35 \text{ mol. L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$  e  $0,7 \text{ mol. L}^{-1}$  (máxima concentração possível). Para a realização do teste algodões presos na extremidade de hastas flexíveis foram embebidos em cada uma das cinco soluções e friccionados em uma folha de papel sulfite contendo em sua superfície o filme de mesma composição do Teste 6. Foram observadas as variações nas colorações em cada um dos casos.

### ***3.8 Teste de impressão (Teste 8)***

O teste de impressão foi realizado para certificar a aderência da tinta do registro sobre o filme contendo dextrose e bicarbonato de sódio que foi desenvolvido no Teste 6.

### ***3.9 Teste de lavagem química em documento contendo o filme (Teste 9)***

O gel com as concentrações de reagentes determinadas no Teste 6 foi aplicado na

superfície de uma folha de papel sulfite. Após a secagem natural do gel e a formação do filme, imprimiu-se um registro sobre a folha. Foi realizada uma tentativa de adulteração no registro impresso por meio da técnica de lavagem química. Não foram realizadas tentativas de adulteração em documentos oficiais por motivo de ética profissional.

### 3.10 Tentativa de remoção do filme e da coloração da lavagem (Teste 10)

Dois testes foram realizados na tentativa de remoção do filme. O método de fricção consistiu em friccionar cuidadosamente uma borracha sobre o filme com o intuito de remover o filme sem comprometer a integridade do papel. Na lavagem com água, friccionou-se um algodão embebido em água sobre o papel contendo o filme. Um teste de lavagem foi feito por sobre o local onde houve a tentativa de remoção do filme. Posteriormente, tentou-se remover a coloração azulada provocada pela lavagem química a fricção e lavagem com água.

A Tabela 1 resume a composição dos filmes preparados em cada um dos dez testes.

**Tabela 1:** Concentrações dos filmes em todos os testes.

Material	Teste														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
Amido	20%	3%; 5%; 10%; 20%	3%	3%	3%	3%	4%	6%	8%	10%	3%	3%	3%	3%	3%
KI	10%	-	10% 1%	10%	-	0,1%; 0,5 %, 1%, 10%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Dextrose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,542%	0,542%	0,542%	0,542%	0,542%
NaHCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,36%	3,36%	3,36%	3,36%	3,36%

Através da Tabela 1 pode-se acompanhar todas as concentrações de reagentes avaliadas em cada teste, sendo que o Teste 6 mostra a composição ideal encontrada para o filme proposto neste trabalho. Os testes de 7 a 10 foram realizados para análise qualitativa do filme.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Funcionalidade do filme (Teste 1)

A Figura 1 apresenta o resultado do teste de lavagem com cloro (0,7 mol.L<sup>-1</sup>) sobre o papel onde foi aplicado o filme.

**Figura 1:** Contato da solução de cloro ativo com o filme.

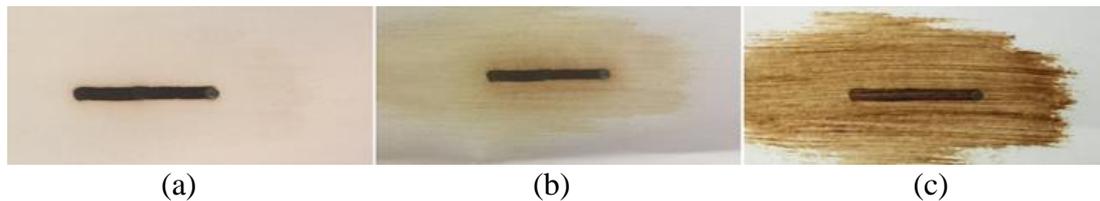


Fonte: Do Autor (2020)

Observa-se na Figura 1 o aparecimento da coloração azul escura, característica da adsorção de íons tri-iodeto ( $I_3^-$ ) pelas macromoléculas de amido. Isto indica que a reação química entre o iodeto de potássio e o cloro ocorreu. Logo, o filme é funcional para o intuito ao qual foi proposto, pois, além de inutilizar o documento submetido à lavagem química, ele também aderiu de forma homogênea e imperceptível à superfície do papel.

A Figura 2 mostra a aparência do papel contendo o filme onde ocorreu a lavagem com cloro, após 5 dias de exposição à atmosfera, enquanto a Figura 3 apresenta um documento (CNH) que foi apenas recoberto com o filme polimérico.

**Figura 2:** Papel contendo o filme do Teste 1 no momento da aplicação do cloro (a), cinco dias após a aplicação (b) e 45 dias após a aplicação (c).



Fonte: Do Autor (2020)

Na Figura 2 observa-se que após cinco dias em contato com o oxigênio presente no ar atmosférico, o papel no qual o filme foi aplicado apresentou uma coloração amarelo/amarronzada, que se tornou cada vez mais escura com o passar dos dias.

**Figura 3:** Comparação do local onde houve a aplicação do filme na CNH (frente), mostrando manchas amareladas, e o verso onde não foi aplicado o filme.



Fonte: Do Autor (2020)

Na Figura 3 também se observou o aparecimento da coloração amarelada na CNH, que apenas foi recoberta com o filme, mas não passou pelo teste de lavagem. Logo, o cloro não foi o elemento causador do amarelamento do papel.

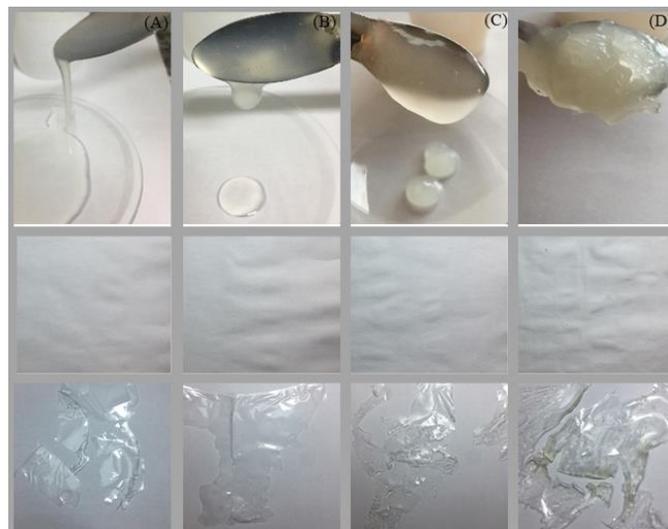
A formação desta coloração amarelo/amarronzada com o tempo indicou a necessidade da adição de outros compostos para estabilização do filme, uma vez que o filme não deve alterar de forma alguma os documentos aos quais for aplicado.

Foram levantadas algumas hipóteses acerca do motivo ao quais os filmes provocaram o amarelamento do papel: o local de armazenamento em contato com o oxigênio presente no ar atmosférico e a concentração de iodeto de potássio no gel. Assim, as demais etapas do trabalho foram desenvolvidas a fim de investigar estas hipóteses; bem como as concentrações ideais de cada um dos componentes do gel para que o filme adquira as características desejadas.

#### 4.2 Consistência do gel (Teste 2)

A Figura 4 ilustra a consistência do gel e do filme obtido com concentrações de amido de 3, 5, 10 e 20%.

**Figura 4:** Comparação entre os géis, filmes aplicados e filmes não aderidos, nas concentrações de amido de: (A) 3% ; (B) 5% ; (C) 10% ; (D) 20%.



Fonte: Do Autor (2020)

Observa-se na Figura 4a que o gel de concentração 3% de amido foi bastante fluido para a aplicação no papel. Portanto optou-se por não trabalhar com concentrações abaixo dessa. Na concentração de 5% (Figura 4b), o filme apresentou uma consistência fluida e de

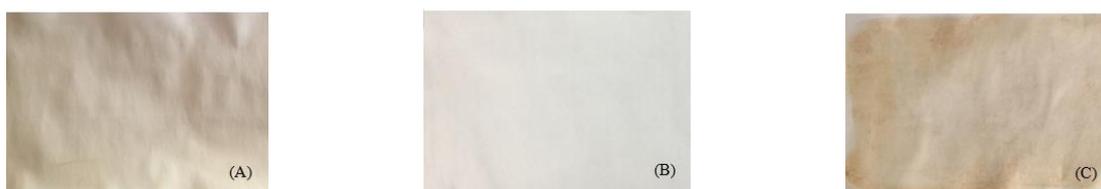
fácil aplicação. O papel apresentou pouco enrugamento e não houve enrijecimento. Já o gel com concentração de 10% de amido (Figura 4c) apresentou menor fluidez, mas foi de difícil aplicação. O papel não apresentou tanto enrugamento e quase não houve enrijecimento. O gel contendo 20% de amido (Figura 4d) apresentou uma consistência muito espessa e, o que dificultou sua aplicação. Após a secagem natural observou-se o enrugamento e enrijecimento do papel. Dessa forma, o intervalo de concentração ideal observado para trabalhar com o gel, considerando somente a sua consistência e, conseqüente, a facilidade de aplicação no papel e o seu enrijecimento, foi entre 3% e 10% de amido.

A obtenção dos filmes através da aplicação do gel sobre o plástico rígido teve como objetivo somente a observação da coloração e aspecto dos mesmos. Observou-se um aumento de rigidez com o aumento da concentração de amido, conseqüentemente, os filmes mais concentrados apresentaram-se mais quebradiços, como mostra a Figura 4.

#### **4.3 Estudo dos fatores que influenciam no amarelamento do filme (Teste 3)**

As hipóteses estudadas nesse teste foram: a concentração de iodeto de potássio no gel o local de armazenamento do papel. A Figura 5 apresenta uma comparação entre a coloração do filme com baixa concentração de KI (a), do filme mantido sem contato com oxigênio (b) e do filme de camada dupla (c).

**Figura 5:** Comparação entre as colorações dos filmes com: (A) com baixa concentração de KI; (B) mantido fora do contato com o oxigênio presente no ar atmosférico; (C) duplo filme.



Fonte: Do Autor (2020)

É possível notar na Figura 5a que o filme contendo baixa concentração de KI apresentou um leve amarelamento após as 72 horas. Sendo assim, a concentração de KI influenciou de maneira significativa no amarelamento do filme.

No teste realizado para averiguar a influência da exposição ao oxigênio presente no ar atmosférico, o papel foi mantido acondicionado sem contato com o oxigênio após a aplicação do gel por 72 horas. A Figura 5b mostra que após esse período, o papel não apresentou a coloração amarelada que foi observada no primeiro teste. Dessa forma, o contato com o

oxigênio presente no ar úmido também influenciou no amarelamento do filme.

A partir desses testes pôde-se concluir que a concentração de iodeto de potássio e o contato com o ar úmido favoreceram o amarelamento do filme. Isso ocorreu porque o iodeto presente no filme, quando exposto ao ar úmido em meio ácido, oxida lentamente formando os íons tri-iodeto, que possuem coloração amarelada. Portanto, quanto maior a concentração de íons iodeto no filme, mais acentuada é a coloração castanho/amarelada que ele adquire com o tempo. Dessa forma, o acondicionamento do papel evitou o contato com o ar úmido e, conseqüentemente, o amarelamento do filme.

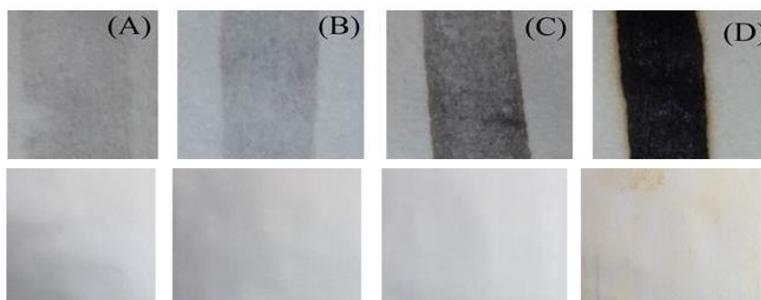
#### **4.4 Filme duplo (Teste 4)**

O teste do filme duplo foi realizado a fim de impedir o contato dos íons iodeto com o oxigênio presente no ar atmosférico, uma vez que o ar úmido é responsável pelo amarelamento do filme. Esse teste não foi eficaz, pois a segunda camada não impediu o contato dos íons iodeto com o ar úmido, visto que o papel apresentou manchas amarelas após 72 horas em contato com o oxigênio (Figura 5c). Apesar disso, o duplo filme não dificultou o aparecimento das manchas azuis no teste de lavagem.

#### **4.5 Lavagem Química: Influência das concentrações de amido e KI (Teste 5)**

Nesse teste foi determinada a concentração mínima de iodeto capaz de detectar o cloro nos testes de lavagem química sem provocar o amarelamento do papel com o passar do tempo. A Figura 6 apresenta os resultados da lavagem com cloro, seguida da exposição ao oxigênio presente no ar atmosférico, dos quatro géis preparados com 3% de amido e diferentes concentrações de KI: 0,1%, 0,5%, 1% e 10%.

**Figura 6:** Influência das concentrações de KI no filme polimérico com relação á lavagem com cloro e ao amarelamento provocados pelo contato com o ar úmido, empregando: (A) 0,1% de KI; (B) 0,5%; (C), 1% ; (D) 10%.



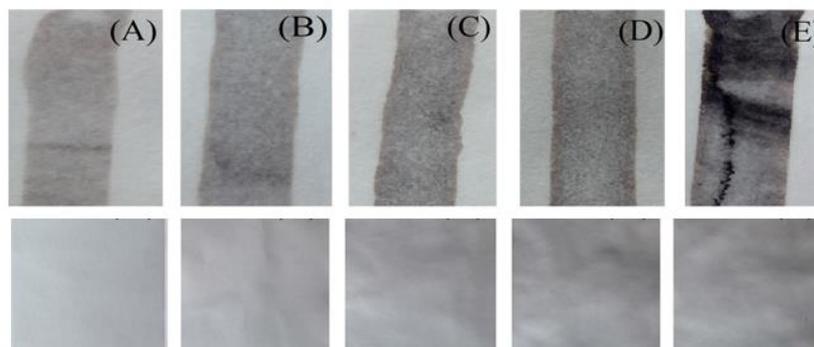
Fonte: Do Autor (2020)

De acordo com a Figura 6, quanto menor a concentração de KI menor o amarelamento do papel. Em contrapartida, uma menor concentração de KI dificulta a detecção do cloro nos testes de lavagem química.

Também se observou na Figura 6a que o gel com 0,1% de KI praticamente não apresentou manchas amarelas. Porém a sua detecção de cloro foi bastante baixa; enquanto o gel com 10% de KI apresentou alta detecção de cloro (Figura 6d) e manchas amarelas de coloração intensa. Inferiu-se, portanto, que a concentração de KI ideal é de 1%, pois nessa concentração observou-se uma regular, porém nítida, detecção nos testes de lavagem (Figura 6c). Além disso, as manchas amareladas foram bastante sutis, embora perceptíveis.

A Figura 7 mostra a influência da concentração de amido, mantendo-se de 1% KI, para concentrações de amido em 3%, 4%, 6%, 8% e 10%, faixa de consistência ideal do gel, definida Teste 2.

**Figura 7:** Influência das concentrações de amido na lavagem (coloração provocada pelo contato com o cloro) e amarelamento do papel recoberto com filme de amido nas concentrações de: (A)3%; (B) 4%; (C) 6%; (D) 8% e (E)10%.



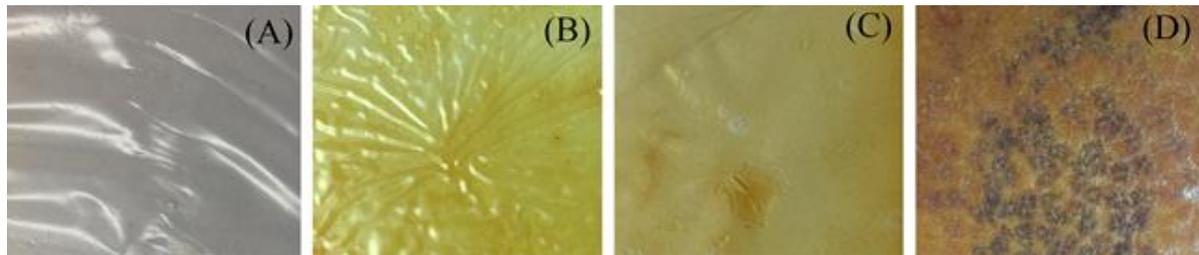
Fonte: Do Autor (2020)

Através da Figura 7, observa-se que a quantidade de amido não influenciou no amarelamento dos filmes, que mantiveram a mesma coloração após certo período de tempo. Porém, a detecção do teste de lavagem com cloro foi prejudicada nas concentrações mais baixas de amido.

A fim de verificar a influência de KI na coloração amarela do filme e na sua consistência, foi aplicado o filme sobre plástico rígido, que após a secagem foi desprendido para análise.

Na Figura 8 encontram-se os filmes aplicados sobre o plástico rígido, contendo 3% de amido e concentrações de KI de 10%, 1%, 0,5% e 0,1%.

**Figura 8:** Influência das concentrações de KI no amarelamento provocado pelo contato com o ar úmido em filmes não aderidos ao papel: (A) 0,1%; (B) 0,5%; (C) 1%; (D) 10% de KI.



Fonte: Do Autor (2020)

De acordo com a Figura 8, os filmes desprendidos do plástico também apresentaram coloração amarela mais predominante em concentrações maiores de KI. O único filme que não apresentou coloração amarela foi o filme contendo 0,1% de KI. Isso ocorreu devido a maior quantidade de íons iodeto que se oxidam e provocam o amarelamento do filme. Notou-se também que os filmes não aderidos ao papel que possuíam concentrações mais elevadas de KI apresentaram estrutura mais rígida e quebradiça.

#### **4.6 Teste utilizando estabilizante e alcalinizante (Teste 6)**

Apesar da diminuição da concentração de KI ter contribuído para amenizar o amarelamento do filme, a concentração de 1% de iodeto de potássio adotada como ideal ainda provocou manchas amarelas sutis no filme. A fim de impedir a formação dessas manchas foram adicionados dextrose e bicarbonato de sódio ao gel. A Figura 9 apresenta o resultado obtido para o filme com contendo dextrose e bicarbonato de sódio.

**Figura 9:** Testes com o filme de 3% amido e 1% de KI, contendo os aditivos dextrose e bicarbonato de cálcio: (A) Teste de lavagem com solução de cloro; (B) Teste de amarelamento (após 10 dias exposto ao ar úmido): ausência da coloração amarelada.



Fonte: Do Autor (2020)

Através da Figura 9a verificou-se que a adição de dextrose e bicarbonato de sódio não interferiram na detecção do teste de lavagem química com cloro ativo. Por meio da Figura 9b, observou-se que os aditivos impediram o amarelamento do filme, mesmo após exposição ao ar de 10 dias.

A Figura 10 apresenta o aspecto do filme contendo os aditivos dextrose e bicarbonato de sódio.

**Figura 10:** Filme contendo dextrose e bicarbonato de sódio aderido a um plástico rígido.



Fonte: Do Autor (2020)

A Figura 10 mostra que nos filmes produzidos sobre o plástico rígido, a adição de dextrose e bicarbonato de sódio alterou as características do polímero, dentre elas, a sua capacidade de aderir ao suporte. Essa é uma característica desejável nesse trabalho, pois não é de interesse que o filme se desprenda do suporte. Outra característica que ficou visivelmente explícita nos filmes não aderidos ao papel foi a coloração esbranquiçada que o filme adquiriu (Figura 10) quando comparado aos filmes produzidos sem a dextrose e o  $\text{NaHCO}_3$  (Figura 8).

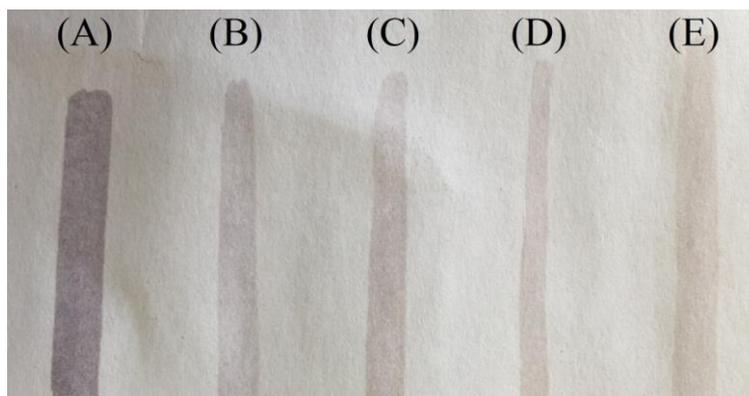
A coloração esbranquiçada é característica da cristalização que se iniciou em núcleos individuais e se desenvolveu radialmente, formando os esferulitos que se apresentam na forma de “Cruz de Malta”.

O filme foi aplicado sobre o plástico para melhor observação de suas características. A cristalização só foi observada com o filme sobre esse suporte. Não foram observadas alterações nas características do papel e do documento nos quais o filme foi aplicado. Sendo assim, a coloração esbranquiçada não prejudicou a utilização do filme nos suportes de interesse.

#### 4.7 Teste com diferentes concentrações de cloro ativo (Teste 7)

Este teste avaliou a lavagem química sobre o papel contendo o filme otimizado pelo Teste 6 (3% de amido; 1% de KI, dextrose e  $\text{NaHCO}_3$ ), empregando cinco soluções com concentrações diferentes de cloro ativo: 0,1; 0,2; 0,35; 0,5 e 0,7  $\text{mol.L}^{-1}$ .

**Figura 11:** Teste de lavagem do papel recoberto com o filme otimizado, nas diferentes concentrações de cloro ativo (em  $\text{mol.L}^{-1}$ ): (A) 0,1; (B) 0,2; (C) 0,35; (D) 0,5 e (E) 0,7.



Fonte: Do Autor (2020)

É possível notar na Figura 11 que quanto menor a concentração da solução de cloro mais azulada a coloração presente no papel; enquanto concentrações elevadas de cloro ativo apresentaram colorações castanhas no papel.

Na Figura 11, a coloração azulada é característica da formação do complexo iodo-amido e a coloração castanha é característica da presença de íons tri-iodeto ( $\text{I}^3^-$ ). As soluções concentradas de cloro liberam grande quantidade de iodo ao reagirem com o iodeto e, conseqüentemente, a formação de íons  $\text{I}^3^-$  é facilitada. Sendo assim, a coloração castanha observada com a lavagem utilizando soluções concentradas de cloro ativo é predominante em relação à coloração azulada devido ao excesso de íons  $\text{I}^3^-$ .

Quando a lavagem química é realizada com soluções diluídas de cloro ativo, o  $\text{I}^3^-$  formado é aprisionado pelo amido formando o complexo de coloração azulada e, portanto, a coloração castanha não é pronunciada nesse caso, pois não existem íons  $\text{I}^3^-$  em excesso.

#### 4.8 Teste de impressão (Teste 8)

A Figura 12 mostra o teste de impressão de uma frase sobre o papel contendo o filme polimérico desenvolvido neste trabalho.

**Figura 12:** Impressão em papel contendo o filme em sua superfície.



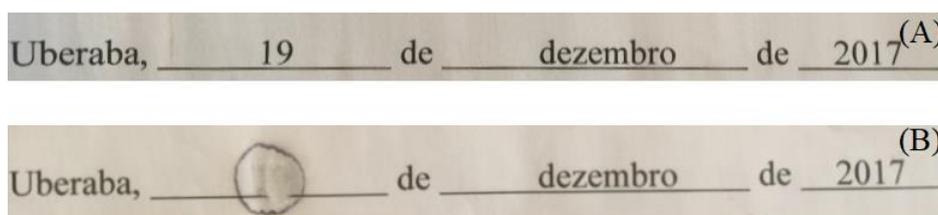
Fonte: Do Autor (2020)

É possível observar pela Figura 12 que a tinta proveniente da impressão aderiu normalmente ao papel sulfite contendo o filme em sua superfície. Logo, o filme não prejudicou a impressão dos registros necessários aos documentos. Assim, esta técnica poderia ser empregada para emissão de documentos oficiais, diminuindo os riscos de fraudes por lavagem química.

#### **4.9 Teste de lavagem química em documento recoberto com o filme (Teste 9)**

A Figura 13 mostra a tentativa de adulteração de um documento impresso sobre o filme polimérico.

**Figura 13:** Documento contendo o filme datado (A), tentativa de lavagem química com solução  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloro ativo (B), na qual observa-se a mancha provocada pelo contato do cloro com o filme.



Fonte: Do Autor (2020)

A Figura 13a indica que a tentativa de adulteração no registro impresso na folha de papel sulfite foi ineficaz, pois foram observadas manchas azuladas no local onde houve o contato do algodão com o papel, conforme mostra a Figura 13b. A fricção característica da lavagem química provoca um desgaste na superfície do papel.

No local do desgaste não foi verificada a coloração azul, pois o filme encontra-se apenas na superfície do documento. Porém, esse fato não impossibilitou a detecção da fraude, pois ao redor de onde foi feita a lavagem química foi verificada a presença das manchas azuladas.

#### ***4.10 Tentativa de remoção do filme e da coloração da lavagem (Teste 10)***

O teste de lavagem na região onde houve o atrito da borracha com o papel resultou no aparecimento das manchas mesmo após a tentativa de remoção do filme. Depois disso, friccionou-se a borracha sobre as mesmas e conclui-se que o atrito não é eficiente para a remoção do filme do papel e nem das manchas provenientes da lavagem química.

Ao tentar remover o filme por lavagem com água, observou-se que a água encharcou o papel e alterou as suas características. Apesar disso, após a secagem do papel fez-se o teste de lavagem com o cloro e observou-se a coloração azulada no local de aplicação.

Na tentativa de remover a coloração azulada por lavagem com água, o papel encharcou novamente, alterado suas características. Porém, foi possível diminuir a intensidade da coloração azulada, apesar de removê-la.

### **5. Considerações Finais**

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um filme polimérico para recobrimento de papel empregado na confecção de documentos. O filme polimérico desenvolvido nesse trabalho é capaz de coibir fraudes relacionadas aos crimes de lavagem química em documentos por meio do aparecimento de manchas no local friccionado no ato da lavagem.

Além de apresentar boa detecção às tentativas de remoção de registros nos documentos, o filme possui boa aderência à superfície do suporte (papel); não afeta os componentes de segurança dos documentos (tais como, marcas d'água e impressões alto-relevo); não prejudica a qualidade da impressão; além disso, não oferece riscos toxicológicos à saúde da população.

Não foi possível removê-lo utilizando água ou fricção e, também, não foi possível remover a coloração proveniente da lavagem por nenhum desses dois métodos.

Vale ressaltar que o filme foi desenvolvido para detectar a presença de cloro que é o reagente que tem sido mais utilizado nas práticas de lavagem química, porém o iodeto de potássio é capaz de distinguir, também, a água oxigenada.

Desta forma, o emprego desta nova tecnologia na confecção de documentos oficiais pode diminuir as ocorrências de fraudes documentais.

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se o estudo de métodos para laminação do gel sobre papel em escala industrial, a fim de permitir seu uso comercial.

## Referências

ABNT (2006). NBR 15368:2006 - Tecnologia gráfica – Terminologia de elementos para uso em impressos de segurança. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 3p. São Paulo.

Anidrol (2004). Ficha de informação de segurança de produto químico: Iodeto de potássio. Acessado 04 nov. 2017, em: <http://www.anidrol.com.br/fispq/IODETO DE POTASSIO PAA-2120.pdf>.

Atkins, P. & Jones, L. (2006). *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3ed., Porto Alegre: Editora Bookman.

Carvalho, G.C. (1976). *Estudo dirigido de química orgânica*. São Paulo: São Paulo Editora.

Cavalcanti, A. & Lira, E. (1996). *Grafoscopia Essencial*. Porto Alegre: Editora Sagra DC Luzzatto.

D’Almeida, M. L. O. & Koga, M. E. T. (2015). *Documentoscopia: O Papel como Suporte de Documentos*. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: IC - Instituto de Criminalística, São Paulo, Brasil.

Freitas, C. O. A. & Justino, E. J. R. (2006). *Técnicas forenses nos crimes de falsidade documental: documentoscopia em xerocópias*. In: *Âmbito Jurídico*, Rio Grande, IX, n. 31, Acessado em 01 nov. 2017, em: [http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?n\\_link=revista\\_artigos\\_leitura&artigo\\_id=1654](http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?n_link=revista_artigos_leitura&artigo_id=1654).

Garcez, L. N. (2004). *Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análise de águas e esgotos sanitário e industrial*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 113 p.

Garrote, V. & Forte, A. (2006). Documentos Cuestionados. In: Giannuzzi, L. & Ferrari, L. A. *Manual de Técnicas Analíticas en el Laboratorio de Toxicología y Química Forense*. Morón: Editorial Praia, 203-214.

Khan, S. (2017). *Relationship between Ka and Kb*. Acessado dia 11 nov 2017, em: <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/acids-and-bases-topic/copy-of-acid-base-equilibria/a/relationship-between-ka-and-kb>.

Lee, J. D. (1999). *Química inorgânica não tão concisa*. 5.ed. São Paulo:Blucher, 527 p.

Moraes, P.L. (2011). *Glicose*. Acessado dia 20 nov. 2017, em: <http://brasilecola.uol.com.br/saude/glicose.htm>.

Quiroga, A. L. B. (2015). Amido. *Food Ingredients Brasil*, 17(35), 31-56.

Pereira, A.S. et al. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. [e-book]. Santa Maria. Ed. UAB/NTE/UFSM. Disponível em: [https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic\\_Computacao\\_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1](https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1). Acesso em: 30 março 2020.

Rezende, M. O. O. (2006). Iodometria. Acessado dia 03 set. 2017, em: <http://www.iqsc.usp.br/iqsc/servidores/docentes/pessoal/mrezende/arquivos/aula16.pdf>.

Sousa, F.F.P.; Coelho, E.F.C.; Costa, A.N.A.; Mendonça, J.M. & Cavalcante, K.S.B. (2012). *Determinação de cloro em alvejantes por oxirredução: uma prática didática para o ensino de química analítica*. In: XVI Encontro Nacional de Ensino de Química (XVI ENEQ). Salvador.

Souza, K.A.F.D. & Neves, V.A. Pesquisa de polissacarídeos: Reação com o iodo. Acessado dia 10 set. 2017, de: [http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas\\_ch/teste\\_amidohtm](http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amidohtm)

The Salt Institute (2013). Iodized Salt. Acessado dia 10 nov. 2017, em: <http://www.saltinstitute.org/2013/07/13/iodized-salt/>.

Wolke, R. L. O. (2003). *O que Einstein disse a seu cozinheiro: a ciência na cozinha*. Rio de Janeiro: Editora Zahar.

#### **Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Naiara Ballego Campos – 50%

Kássia Graciele dos Santos – 50%