

**UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA**

TESE

**ANÁLISE QUÍMICA DE NÚCLEOS DE CHUMBO DE
PROJÉTEIS DE FUZIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR
DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) E
QUIMIOMETRIA PARA A INVESTIGAÇÃO FORENSE**

VICTOR GABRIEL DE PAULA SAIDE

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANÁLISE QUÍMICA DE NÚCLEOS DE CHUMBO DE
PROJÉTEIS DE FUZIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR
DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) E
QUIMIOMETRIA PARA A INVESTIGAÇÃO FORENSE**

VICTOR GABRIEL DE PAULA SAIDE

Sob a Orientação do Professor
Dr. José Geraldo Rocha Junior

e Coorientação da Professora
Dra. Cristina Maria Barra

Tese submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química, no Programa
de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química

Seropédica, RJ
Abril de 2022

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S132a Saide, Victor Gabriel de Paula , 1991-
ANÁLISE QUÍMICA DE NÚCLEOS DE CHUMBO DE PROJÉTEIS DE
FUZIS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE
COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) E QUIMIOMETRIA PARA A
INVESTIGAÇÃO FORENSE / Victor Gabriel de Paula
Saide. - Seropédica, 2022.
88 f.

Orientador: José Geraldo Rocha Junior.
Coorientadora: Cristina Maria Barra.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,
2022.

1. Quimiometria . 2. Química analítica. 3.
Estatística multivariada. I. Rocha Junior, José
Geraldo , 1984-, orient. II. Barra, Cristina Maria ,
1955-, coorient. III Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA.
IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

VÍCTOR GABRIEL DE PAULA SAÍDE

Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Química**,
no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química

TESE APROVADA EM 29/04/2022

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

José Geraldo Rocha Junior
(Dr.) UFRRJ (Orientador) Presidente da Banca

Flávio Couto Cordeiro
(Dr.) UFRRJ

André Vinícius dos Santos Canuto
(Dr.) DHPC-RJ

Martha Maria Andreotti Favaro
(Dr.^a) ETECAP

Luiz Fernando Silva Caldas
(Dr.) IFRJ



Emitido em 2022

TERMO Nº 483/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/05/2022 16:16)

FLAVIO COUTO CORDEIRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: 2630672

(Assinado digitalmente em 10/05/2022 14:03)

JOSE GERALDO ROCHA JUNIOR
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: 2626414

(Assinado digitalmente em 12/05/2022 18:23)

ANDRÉ VINICIUS DOS SANTOS CANUTO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 109.818.207-35

(Assinado digitalmente em 11/05/2022 18:25)

LUIZ FERNANDO SILVA CALDAS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 089.705.297-80

(Assinado digitalmente em 10/05/2022 19:27)

MARTHA MARIA ANDREOTTI FAVARO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 219.429.348-58

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
483, ano: **2022**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **10/05/2022** e o código de verificação: **4653997fa1**

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e
aprende o que ensina”*

(Cora Coralina)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grato a Deus por tudo, pois sem seu sustento eu nada faria.

À minha esposa, amiga e companheira Andreza Saide, que me auxilia em todos os obstáculos que a vida me dá.

Aos meus pais Antônio Saide e Maria Saide pela minha vida e por minha educação, nem sempre foi fácil, mas sempre teve amor.

Ao meu irmão Claudio Saide, pela amizade e dedicação em me ajudar com a minha educação profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Geraldo Rocha Jr, à minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Cristina Maria Barra pela confiança em mim depositada, bem como pelo apoio, ensinamentos, dedicação, incentivo, disponibilidade e amizade.

Aos colegas de laboratório, Renan D'Avila, Érica Barbosa, Gabriel Viegas, Sheisi Fonseca e minha futura afilhada de casamento e amiga Luana Santos pela disponibilidade, ensinamentos e amizade.

À Andressa Antunes, bolsista de iniciação científica, pela ajuda no decorrer do trabalho.

Ao professor Prof. Dr. Matthieu Tubino pela colaboração nas análises de WDXRF, bem como pela disponibilidade em sempre estar disposto a cooperar no trabalho.

Ao Dr. André Canuto por ser o responsável em fornecer o material fundamental para esta tese, também pela amizade e pela dedicação em sempre contribuir com o trabalho.

Aos professores doutores Otavio Lã, Flávio Cordeiro e Rosana Nora pela amizade, ensinamentos e por sempre estarem dispostos a ajudar os alunos.

Aos demais professores e colegas do Doutorado, e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Projéteis de fuzis podem sofrer deformação após o disparo, o que dificulta a identificação da arma de fogo utilizada e, conseqüentemente, do atirador pela comparação balística realizada por microscopia óptica. Nestes casos, o conhecimento da composição química dos projéteis surge como alternativa. No presente trabalho, a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) foi utilizada pela primeira vez como uma ferramenta para identificar a origem de projéteis de fuzis, com o auxílio da quimiometria. Foram analisados, no total, 66 amostras de núcleo de chumbo de projéteis de fuzis de calibre 7.62. Estas amostras formam 6 grupos distintos de projéteis, se considerados o fabricante e o ano de fabricação: Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) (dos anos de 2009 e 2016), Indústrias Militares de Israel (IMI), Cartucho Federal (FC), Fray Luiz Beltrán (FLB) e Zavod Vlasim (ZV). A análise das componentes principais (PCA) sobre os dados espectrais discriminou estes 6 grupos de projéteis. As primeiras 3 componentes principais (PC) foram responsáveis por mais de 99% da variabilidade das amostras. As regiões espectrais do antimônio e do espalhamento de raios-X foram determinantes para a discriminação dos grupos. O dendrograma obtido na análise de agrupamento hierárquico (HCA) mostrou a formação de 6 grupos com uma distância relativa de 1,5. A análise de k-vizinhos mais próximos (k-NN) foi capaz de classificar corretamente todas as 17 amostras utilizadas no conjunto de teste, usando $1 \leq k \leq 8$. A análise de modelagem suave independente de analogias entre classes (SIMCA) classificou corretamente todas as amostras do conjunto de teste. Os resultados foram promissores para fins de investigação forense. A técnica WDXRF se mostrou viável para análise de amostras do núcleo de chumbo de projéteis de fuzis e a análise estatística aplicada se mostrou adequada para discriminação dos projéteis de fuzis a partir dos dados espectrais. O percentual dos elementos obtidos pelo método dos parâmetros fundamentais foi investigado pelas mesmas técnicas (PCA e HCA), porém os 6 grupos de projéteis não foram totalmente discriminados. O percentual de antimônio se mostrou determinante para separação de alguns grupos, principalmente do grupo CBC do ano de 2016, devido ao alto teor de antimônio que este grupo apresentou. A análise de variância (ANOVA) de Welch, seguida pelo teste de Games-Howell, do percentual de antimônio confirmou que este elemento, por si só, pode diferenciar quase todos os grupos de projéteis. A técnica WDXRF tem a vantagem de ser simples e rápida, além de preservar as evidências por se tratar de um método não destrutivo.

Palavras-chaves: HCA, PCA, SIMCA, k-NN, WDXRF

ABSTRACT

Rifle bullets are usually deformed after firing, hampering the identification of the firearm that made the shot and consequently the shooter by ballistic comparison using optical microscopy. In such cases, knowledge of the composition of the bullets can be an alternative means of identifying their origin. In this work, wavelength dispersion X-ray fluorescence (WDXRF) was used for the first time as a tool to identify the origin of rifle projectiles, with the aid of chemometrics. A total of 66 samples of lead core from 7.62 caliber rifle projectiles were analyzed. These samples form 6 distinct groups of projectiles, considering the manufacturer and the year of manufacture: Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) of the year 2009 and of the year 2016, Israel Military Industries (IMI), Federal Cartridge (FC), Fray Luiz Beltrán (FLB) and Zavod Vlasim (ZV). Principal component analysis (PCA) on the spectral data discriminated these 6 projectile groups. The first 3 principal components (PC) were responsible for more than 99% of the variability in the samples. The spectral regions of antimony and X-ray scattering were decisive for the discrimination of the groups. The dendrogram obtained in the hierarchical cluster analysis (HCA) showed the formation of 6 groups with a relative distance of 0,85. The k-nearest neighbor (k-NN) analysis was able to correctly classify all 17 samples used in the test set, using $1 \leq k \leq 8$. The smooth modeling analysis independent of class analogies (SIMCA) correctly classified all samples in the test set. The results were promising for forensic investigation purposes. The WDXRF technique proved to be viable for the analysis of lead core samples from rifle projectiles and the applied statistical analysis proved to be adequate for the discrimination of rifle projectiles from the spectral data. The percentage of elements obtained by the method of fundamental parameters were investigated by the same techniques (PCA and HCA), however the 6 groups of projectiles were not fully discriminated. The percentage of antimony proved to be decisive for the separation of some groups, mainly the CBC group of the year 2016, due to the high content of antimony that this group presented. Welch's analysis of variance (ANOVA), followed by the Games-Howell test, of the percentage of antimony confirmed that this element alone can differentiate almost all projectile groups. The WDXRF technique has the advantage of being simple and fast, in addition to preserving evidence as it is a non-destructive method.

Keywords: HCA, PCA, SIMCA, k-NN, WDXRF

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação dos projéteis utilizados.....	30
Tabela 2. Faixas espectrais (em graus), cristais e detectores empregados na análise das amostras por WDXRF e os respectivos elementos identificáveis nestas condições.	32
Tabela 3. Faixas espectrais, em graus, selecionadas para os métodos quimiométricos com os diferentes cristais na análise por WDXRF.....	33
Tabela 4. Composição percentual nas amostras do núcleo de chumbo dos projéteis.	37
Tabela 5. Linhas espectrais dos elementos observados por WDXRF.	41
Tabela 6. Classificação de amostras do conjunto de teste pelo método k-NN.	51
Tabela 7. Percentual de classificação correta do conjunto de teste ($\alpha = 0,05$) e número de componentes principais empregados em cada grupo pelo método SIMCA.	52
Tabela 8. Média e desvio padrão do percentual de antimônio nos projéteis.	59
Tabela 9. ANOVA de Welch do percentual de antimônio nos projéteis.	60
Tabela 10. Teste de Games- Howell base no percentual de antimônio nos projéteis.	61
Tabela 11. Teste de Games-Howell com base no teor de antimônio sem a presença do grupo C ₁₆	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração dos componentes de um cartucho de munição. Fonte. Câmara, 2014.....	5
Figura 2. Exemplo de um cano de arma de fogo. Fonte. Cartilha de armamento e tiro, 2017.....	5
Figura 3. Exame de comparação balística por microscopia ótica para a identificação de marcas deixadas em um projétil. Fonte. Divulgação/SSP-AM, 2019....	6
Figura 4. Imagem obtida por microscopia ótica para comparação balística. Fonte. Adaptado de Monturo, 2019.	6
Figura 5. Processo de fabricação de projéteis de chumbo. Fonte. Adaptado de Koen & Houck, 2017.	8
Figura 6. Processo de ionização de um átomo e a emissão característica de raios-X. Fonte. Adaptado de Aiginger & Wobrauschek, 1974.....	13
Figura 7. Linhas características observadas na linha K para fluorescência de raios-X. Fonte. Gauglitz & Moore, 2014.....	14
Figura 8. Representação dos efeitos Compton e Rayleigh. Fonte. Schwab, 2011.	15
Figura 9. Configuração esquemática de um espectrômetro sequencial de Fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda. Fonte. Schramm, 2016.	16
Figura 10. Esquema de um WDXRF com goniômetro. Fonte: Jenkins, 1999. .	16
Figura 11. Esquema de aplicações do reconhecimento de padrões para fins forenses. Fonte. Adaptado de Kumar & Sharma, 2018.	21
Figura 12. Gráfico de <i>scores</i> de PC1 x PC2 das munições encontradas com os suspeitos e os fragmentos encontrados na vítima. (RWS/hp: <i>long rifle hollow point</i> , RWS/fp : <i>High velocity long rifle</i> (lote 1 e lote 2), W/Super x: Winchester H, Winchester super X). Fonte. Seda & Rossi, 2010.	24
Figura 13. Gráfico de <i>scores</i> de PC1 x PC2 (A) e gráficos de <i>loadings</i> (B) para amostras de resíduos coletados das mãos de atiradores (GSR) e de inocentes. Fonte. Madeira <i>et al.</i> , 2020.....	25
Figura 14. Classificação k-NN com k = 5: entre os 5 vizinhos mais próximos da amostra desconhecida há 3 indivíduos da classe A (x) e 2 da classe B (o), portanto ela é atribuída à classe A. Fonte. Adaptado de Marini, 2010.	27
Figura 15. Modelos SIMCA obtidos com base em uma (a) e duas (b) componentes principais. Fonte. Adaptada de Vandenginste e colaboradores., 1998.....	28
Figura 16. Esquema da metodologia utilizada para o preparo das amostras. a) Projéteis de fuzils 7,62mm; b) Martelo de inércia; c) Tordo de bancada e serra de ourives; d) Bisturi; e) Banho ultrasônico.	31
Figura 17. Equipamento WDXRF-1800 sequencial usado nas análises. Fonte. SHIMADZU CORPORATION, 2017.....	32
Figura 18. Espectros de WDXRF das amostras do núcleo de chumbo dos projéteis na região de espalhamento.....	35
Figura 19. Espectros de WDXRF das amostras do núcleo de chumbo dos projéteis nas faixas dos elementos: a) Ti-U; b) K, Ca, Sn-Cs; c) Na; d) Al; e) Cl; f) P; g) S; h) Mg e Si. Legenda conforme a Figura 18.....	36
Figura 20. Espectros de WDXRF das amostras na região do espalhamento, após transformação dos dados por média móvel (7 segmentos) e normalização por área.	39

Figura 21. Espectros de WDXRF das amostras, após transformação dos dados por alisamento por média móvel com 7 segmentos e normalização por área nas faixas dos elementos: a) Ti-U b) K, Ca, Sn-Cs c) P d) Al e e) Si.....	40
Figura 22. Gráfico de percentual de variância explicada em função do número de componentes principais a partir dos dados espectrais.	42
Figura 23. Gráfico de <i>scores</i> de PC-1 x PC-2 para os 6 grupos de projéteis de fuzil a partir dos dados espectrais.....	42
Figura 24. Gráfico de <i>scores</i> de a) PC-1 x PC-2 x PC-3 e b) PC-1 x PC-2 x PC-4 para os 6 grupos de projéteis de fuzil, a partir dos dados espectrais.	43
Figura 25. Gráfico de <i>loadings</i> para as 4 primeiras componentes principais. ...	44
Figura 26. Gráfico de controle multivariado de Hotelling T^2 ($\alpha = 0,05$) para a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4.....	45
Figura 27. Gráfico de <i>leverage</i> para a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4.....	46
Figura 28. Gráficos de resíduos para: a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4. ...	47
Figura 29. Dendrograma obtido pela HCA, empregando o método de Ward, com formação de dois e seis grupos.	48
Figura 30. Dendrograma obtido pela HCA, empregando o método de Ward, sem a presença do grupo C ₁₆	49
Figura 31. Exatidão da validação cruzada em função do número de vizinhos próximos.	51
Figura 32. Distância entre os modelos SIMCA dos fabricantes a) C ₀₉ , b) C ₁₆ , c) FC, d) IMI, e) FLB e f) ZV, em relação aos demais.	53
Figura 33. Gráfico de Coomans dos modelos ZV e FC, com nível de significância de 5%.	54
Figura 34. Gráfico de Coomans dos modelos FLB e IMI, com nível de significância de 5%.	54
Figura 35. Gráfico de percentual de variância explicada em função do número de componentes principais a partir dos dados percentuais.....	56
Figura 36. Gráfico de <i>scores</i> de a) PC-1 x PC-2 e b) PC-1 x PC-2 x PC-3 para os 6 grupos de projéteis de fuzil, a partir do percentual elementar (Sb, P, Ca e Sn).	56
Figura 37. Gráfico de <i>loadings</i> para as 3 primeiras componentes principais após análise do percentual dos elementos: Sb, P, Ca e Sn.....	57
Figura 38. Dendrograma obtido na HCA, pelo método de Ward, a partir da composição elementar.	58
Figura 39. Diagrama de extremos para os 6 grupos de projéteis, com base na média e desvio padrão do percentual de antimônio.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – do inglês, *Atomic Absorption Spectroscopy* – Espectroscopia de absorção atômica.
- AED – Análise exploratória de dados.
- AES – do inglês, *Atomic Emission Spectroscopy* – Espectroscopia de emissão atômica.
- AF – Armas de fogo.
- ANOVA – Análise de variância.
- C₀₉ – Companhia Brasileira de Cartuchos, ano de 2009.
- C₁₆ – Companhia Brasileira de Cartuchos, ano de 2016.
- CA – Análise dos conglomerados.
- CBLA – do inglês, *Comparative Bullet Lead Analysis* – Análises comparativas de projéteis de chumbo.
- EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético.
- EDXRF – do inglês, *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* – Fluorescência de raios-X com dispersão de energia.
- FBI – do inglês, *Federal Bureau of Investigation* – Departamento federal de investigação.
- FC – *Federal Cartridge*.
- FLB – *Fray Luis Beltrán*.
- FPC – Detector proporcional de fluxo.
- GSR – do inglês, *Gunshot residue* – resíduos de arma de fogo.
- HCA – do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis* – Análise de agrupamentos hierárquicos.
- ICP-MS – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy* – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.
- ICP-OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* – Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.
- IMI – *Israel Military Industries*.
- IPEA – Instituto de pesquisa econômica aplicada.
- ISP – Instituto de segurança pública.
- k-NN – do inglês *k-Nearest Neighbor* – k-vizinhos mais próximos.
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- NAA – do inglês, *Neutron Activation Analysis* – Análise de ativação de nêutrons.
- NIPALS – do inglês, *Nonlinear Iterative Partial Least Squares* – Algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares.
- NIR – do inglês, *Near Infrared* – Infravermelho próximo.

NRC – do inglês, *National Research Council* – Conselho Nacional de Pesquisa.

PC – do inglês, *Principal Component* – Componente principal.

PCA – do inglês, *Principal Componente Analysis* – Análise das componentes principais.

PCERJ – Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro.

PET – Pentaeritritol.

ppb – partes por bilhão.

RMN – Ressonância magnética nuclear.

RP – Reconhecimento de padrões.

SC – Detector de cintilação.

SIMCA – do inglês, *Soft Independent Modeling Class Analogy* – Análise de modelagem suave independente de analogias entre classes

SSMS – do inglês, *Spark Source Mass Spectrometry* – Espectrometria de massas com fonte de centelha.

SVD – do inglês, *Singular Value Decomposition* – Decomposição por valores singulares.

TAP – Fosfato de tálio.

TXRF – do inglês, *Total Reflection X-ray Fluorescence* – Fluorescência de raios-X por reflexão total.

WDXRF – do inglês, *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence* – Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda.

XRF – do inglês, *X-ray Fluorescence* – Fluorescência de raios-X.

ZV – *Zavod Vlasim*.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Química Forense	3
2.1.1	Balística forense	4
2.1.1.1	Exame de comparação balística	4
2.2	Análise Comparativa de Projéteis de Chumbo	7
2.2.1	Processo de manufatura de projéteis de chumbo	7
2.2.2	Evolução das técnicas analíticas utilizadas na CBLA	9
2.2.3	Contestações da utilização do CBLA para fins judiciais	11
2.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF)	12
2.3.1	Fundamentos	12
2.3.1.1	Regras de seleção de spin e linhas características de fluorescência	14
2.3.1.2	Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)	15
2.3.1.3	Aplicações da fluorescência de raios-X	17
2.3.1.3.1	Aplicações da fluorescência de raios-X para fins forenses	17
2.4	Quimiometria na Análise Multivariada de Dados	19
2.4.1	Reconhecimento de padrões	19
2.4.1.1	Métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões	22
2.4.1.1.1	Análise das componentes principais (PCA)	22
2.4.1.1.2	Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)	25
2.4.1.2	Métodos supervisionados de reconhecimento de padrões	26
2.4.1.2.1	Método k-NN	26
2.4.1.2.2	Método SIMCA	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	Objetivos Gerais	29
3.2	Objetivos Específicos	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais	30

4.2	Preparação das Amostras	30
4.3	Análise das Amostras	31
4.4	Análise Quimiométrica dos Dados Espectrais	32
4.5	Análise Quimiométrica do Percentual dos Elementos nas Amostras	33
4.5.1	Análise multivariada dos dados percentuais.....	33
4.5.2	Tratamento estatístico univariado	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Espectros de Fluorescência de Raios-X das Amostras de Chumbo dos Projéteis	35
5.2	Pré-Tratamento dos Dados Espectrais	39
5.3	PCA das Amostras de Chumbo dos Projéteis.....	41
5.4	HCA das Amostras de Chumbo dos Projéteis	47
5.5	Classificação das Amostras de Chumbo dos Projéteis Utilizando os Dados Espectrais	50
5.5.1	Classificação por k-NN.....	50
5.5.2	Classificação por SIMCA.....	52
5.6	Análises Quimiométricas Baseadas na Composição Elementar das Amostras.....	55
5.6.1	PCA das amostras utilizando os dados percentuais	55
5.6.2	HCA das amostras utilizando os dados percentuais	57
5.7	ANOVA de Welch e Classificação pelo Teste de Games-Howell pelo Percentual de Sb	59
6	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma grande preocupação do governo e da sociedade em geral diz respeito ao crescimento da violência e do crime organizado. No mês de maio de 2017, o Instituto de Segurança Pública (ISP) lançou o ISP Dados, um meio para a divulgação das incidências criminais e administrativas da Segurança do Estado do Rio de Janeiro. Neste portal estão os índices de diferentes tipos de violência, incluindo crimes dolosos, e demonstra que a maioria desses crimes envolve o uso de armas de fogo (AF) (ISP, 2017).

Segundo o Atlas da Violência de 2018, no Brasil, entre 1980 e 2016, cerca de 910 mil pessoas foram mortas com o uso de armas de fogo. Os dados divulgados pelo Mapa da Violência de 2016, indicaram que, apenas em 2014, o número de vítimas de homicídios por AF foi cerca de 42,3 mil, um aumento de 2,2% em relação ao ano de 2004. Os assassinatos por AF corresponderam a 72% de todos os 56 mil homicídios registrados no país em 2014. O Atlas da Violência (2018) divulgou que, no Estado do Rio de Janeiro, o número de homicídios por AF no período de 2014 a 2015 foi de 5.711 para 5.067, uma queda de 11,28%. Contudo, do ano de 2015 a 2016 foi observado um aumento de 16,29% para os homicídios com AF, sinalizando um possível retrocesso no combate a este tipo de crime (IPEA, 2018).

A quantidade de confrontos entre policiais e criminosos envolvendo o uso de AF é especialmente alta no Estado do Rio de Janeiro. De acordo com dados levantados pelo grupo Anistia Internacional, em todo o Estado, o número de vítimas de “bala perdida” aumentou 93% em fevereiro de 2020, em relação ao mesmo período do ano anterior. A plataforma Fogo Cruzado apontou que, mesmo no período da quarentena, para evitar a propagação do novo coronavírus, houve um aumento de 34% no número de baleados no Estado do Rio de Janeiro no mês de abril, em relação ao mês anterior. O relatório ainda cita que ocorreu um crescimento de 12% de confrontos com AF de março para abril. No período de março a abril de 2020 a cidade do Rio de Janeiro ocupou a primeira posição no *ranking* de disparos com AF. A capital concentrou 59%, ou seja, 295 casos dos tiroteios da região metropolitana, seguida por São Gonçalo (63 casos), Niterói (28 casos), Belford Roxo (25 casos), e Duque de Caxias (24 casos) (Fogo Cruzado/Anistia Internacional, 2020).

Os confrontos armados mais alarmantes são os que ocasionam vítimas letais, principalmente os resultantes por disparos de fuzis, armamento principalmente utilizado em guerras, porém bastante utilizado por traficantes. Um caso recente foi o do menino João Pedro, em maio de 2020, baleado durante uma operação policial no complexo de favelas do Salgueiro, vítima de um confronto entre a polícia e criminosos (SATRIANO, 2020). Neste incidente, assim como em diversos outros, o exame convencional de comparação balística não pode ser utilizado devido à fragmentação do projétil, sendo necessário outros tipos de análise para identificação do autor do disparo.

O uso do conhecimento científico e tecnológico como ferramenta fundamental na elucidação de crimes tem se intensificado nas últimas décadas e, com isto, a Química Forense se estabeleceu, definitivamente, e vem ganhando destaque (FARIAS, 2010). Ela tem como objetivo esclarecer os mais variados tipos de crimes, visto que qualquer tipo de contato deixa algum vestígio (BOHAN, 2010).

Diversas técnicas de análise são empregadas para este fim. Entre as que mais se destacam, se encontram as espectroscópicas, cromatográficas, a microscopia eletrônica de varredura, eletroforese, polarimetria, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (FARIAS, 2010).

Este trabalho propõe a utilização da técnica fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF - *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) para a

obtenção dos espectros e identificação dos elementos presentes em núcleos de chumbo de projéteis de fuzis, com a finalidade de construir modelos quimiométricos capazes de classificar amostras de fuzil de acordo com seus respectivos fabricantes e ano de fabricação. Além da vantagem da técnica WDXRF ser não-destrutiva e rápida, os espectros obtidos por XRF são influenciados tanto pela presença de constituintes orgânicos (região de espalhamento) como inorgânicos presentes na matriz da amostra. Portanto, apresentam grande potencial para a ocorrência de padrões entre os grupos semelhantes ou amostras de mesmo fabricante ou ano, que podem permitir o agrupamento das amostras de mesma procedência (BUENO *et al.*, 2005; SHALTOUT *et al.*, 2012; CHERKASHINA *et al.*, 2017; ORTIZ *et al.*, 2012).

O reconhecimento de padrões nos dados espectrais de natureza multivariada pode ser realizado por métodos estatísticos e computacionais. Os métodos não supervisionados baseados na Análise das Componentes Principais (PCA) e na Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) possuem um grande potencial para a identificação e agrupamento de amostras de mesma procedência, sendo amplamente empregados em dados espectrais (SATO-BERRÚ *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2005; BUENO *et al.*, 2005; ALESSANDRA & MARINI, 2018). Além disso, estas informações podem ser exploradas em métodos supervisionados, como o SIMCA e o k-NN, para a classificação de amostras desconhecidas como pertencentes a uma fonte presumida (MUELLER *et al.*, 2013).

A ANOVA se destaca como sendo um artifício estatístico para a comparação da média de mais de dois conjuntos de dados. Ela pode ser utilizada para comparar o teor de algum elemento encontrado nos diferentes tipos de projéteis. A ANOVA indica somente se há ou não diferença entre as médias populacionais que estão sendo comparadas. Um teste complementar de comparação múltipla, como o teste de Games-Howell, pode ser aplicado para avaliar quais são os grupos que estão diferindo pela ANOVA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma melhor compreensão da prática da química forense, primeiramente serão descritos alguns princípios fundamentais relativos a este campo, assim como as análises rotineiramente utilizadas e suas limitações. Em seguida, será descrito o conceito de análises comparativas de projéteis de chumbo (CBLA - *Comparative bullet lead analysis*) e as técnicas mais utilizadas para este tipo de análise. Será descrito o fundamento e aplicações da técnica WDXRF, empregada nesta tese. Um importante estágio no processo forense é a avaliação das evidências. A avaliação da evidência é a tarefa de um cientista forense que, geralmente, se baseia em ferramentas estatísticas, uma vez que podem fornecer informação útil. Portanto, serão apresentadas as ferramentas quimiométricas utilizadas no processo de identificação e classificação de amostras.

2.1 Química Forense

A ciência forense aplica princípios, técnicas e métodos científicos à investigação de crimes. Uma definição menos conhecida do termo forense, é qualquer coisa argumentativa ou discutível. A princípio, essa definição pode parecer não ter qualquer conexão com a definição de forense, que é popularmente conhecida por solução de crimes, embora seja exatamente isso (COLLINS, 2006).

A verdade jurídica é buscada por meio do uso do sistema adversarial (em vez do método científico) e as decisões são tomadas somente depois que cada lado tiver a mesma oportunidade de discutir todas as questões. Quando uma das questões discutidas é uma análise científica (usando o método científico) de uma evidência, o debate que se segue sobre a ciência envolvida poderia ser chamado de ciência forense (COLLINS, 2006).

Outras definições relacionadas à forense podem incluir o uso da ciência para auxiliar na resolução de questões jurídicas e uma análise científica para fins de resolução judicial. Por exemplo, afirmar que algo foi determinado judicialmente sugere que a informação foi determinada cientificamente com a intenção de ser apresentada (e debatida) em um tribunal. Recentemente, o termo forense tem sido utilizado para descrever muitas investigações científicas, mesmo sem a suspeita de nenhum crime. Frequentemente essas investigações são de importância histórica e podem ou não ter consequências jurídicas. Por exemplo, um cientista forense pode trabalhar na descoberta da composição da cerâmica antiga, na detecção de técnicas de arte da Renascença ou na identificação de vestígios humanos antigos (história forense) (COLLINS, 2006; HOUCK *et al.*, 2010).

Em geral, grande número de cientistas forenses são químicos e, na verdade, os químicos forenses empregam seus conhecimentos de química para analisar evidências como fibras, tintas, explosivos, detritos carbonizados, drogas, vidro, sujeira, documentos, marcas de ferramentas, projéteis e AF. Em menor grau, os químicos forenses usam seus conhecimentos para toxicologia (o estudo de venenos e seus efeitos), impressões digitais, impressões de calçados, impressões de pneus e análises de cabelo. Embora muitas análises forenses exijam a experiência de um químico, a química não é a única disciplina que contribui para o campo extremamente vasto e verdadeiramente interdisciplinar da ciência forense, dentre as quais se destacam os campos da engenharia, ciência da computação, entomologia, antropologia, patologia, física, enfermagem, psicologia e outros (COLLINS, 2006; HOUCK *et al.*, 2010).

2.1.1 Balística forense

A criminalística tem por objetivo o conhecimento e interpretação dos indícios materiais intrínsecos relativos ao crime ou à identidade do criminoso. Dentro desta área se encontra a balística, que consiste no estudo das AF, suas munições e os efeitos dos tiros por ela produzidos, quando estes estiverem relacionados com infrações penais (FARIAS, 2010).

A balística, do ponto de vista técnico, pode ser dividida em três subáreas (FARIAS, 2010):

- Balística interna (ou interior): envolve o estudo da estrutura, mecanismos e funcionamento das AF e a técnica do tiro. Envolve tudo que diz respeito ao que acontece antes da saída do projétil do cano da arma.

- Balística externa: se ocupa do estudo da trajetória do projétil, considerando a análise das condições do movimento, velocidade, forma, massa e superfície do projétil, assim como os efeitos que o meio tem sobre o projétil, como a resistência do ar, a ação da gravidade e seus movimentos intrínsecos.

- Balística de efeitos (ou terminal): é o estudo dos efeitos gerados pelo projétil desde que ele sai pela boca do cano da arma até atingir o alvo, como os impactos, lesões e danos sofridos pelo corpo atingido (FARIAS, 2010).

A abordagem básica dos estudos balísticos é a determinação de trajetórias, tipos de armas, seus projéteis e assim por diante. Comumente em um estudo balístico, uma AF e um projétil podem ser ligados ou sua associação pode ser descartada pela comparação de ranhuras no projétil da cena do crime e aquelas deixadas em um disparo de um tiro experimental (exame de comparação balística). A aparência física do marcador é o único critério considerado para o estudo. Tais estudos visam obter evidências com o intuito de auxiliar a condenação ou absolvição de um suspeito que tenha, ou não, cometida infração com AF (MAŠTRUKO, 2005).

2.1.1.1 Exame de comparação balística

Para compreender o exame de comparação balística, é necessário conhecer os componentes de uma munição. Os cartuchos de munição (Figura 1) são basicamente compostos pelo projétil (1), propulsor, propelente ou pólvora (2) e mistura iniciadora ou *primer* (4) que são embalados em uma cápsula ou estojo (3), formando uma única unidade (CÂMARA, 2014). Com o disparo, a ponta do gatilho deforma a cápsula e comprime a mistura iniciadora. Quando comprimida, ela produz chama de alto poder calorífico que vai dar início à combustão do propulsor. A combustão do propulsor gera um grande volume de gases, ocasionando um aumento de pressão, que expelle o projétil pelo cano da arma através da força expansiva dos gases (TOCHETTO, 2003).



Figura 1. Ilustração dos componentes de um cartucho de munição. **Fonte.** Câmara, 2014.

Ao serem apreendidas, as AF são submetidas à perícia. Percebendo a necessidade, ou quando há a suspeita de que esta arma tenha sido usada em algum homicídio, por exemplo, o delegado de polícia responsável pelo processo de investigação pode solicitar que, além da perícia regular, o armamento passe pelo exame de comparação balística. Este é o momento em que inicia o trabalho dos peritos do setor de balística forense.

O intuito desse exame é comparar marcas existentes no projétil com as marcas existentes nos canos das AF para a determinação da trajetória do projétil envolvido, do seu tipo e a identificação da arma empregada.

Ao atravessar o cano de uma arma, o projétil sofre marcações devido aos raiamentos existentes no cano (Figura 2). As armas raiadas possuem, em seu interior, ranhuras helicoidais que imprimem no projétil um movimento giratório que o estabiliza durante o voo, permitindo uma melhor trajetória e alcance. Cada conjunto de raiamentos no cano da arma possui marcas de usinagem exclusivas, que deixa uma marca teoricamente única e identificável no projétil (MONTURO, 2019; LI, 2006; SONG *et al.*, 2012). Esta marca é examinada por microscopia ótica (Figura 3) e comparada com as marcas deixadas em projéteis provenientes de um mesmo lote da munição da AF sob investigação (NICHOLS, 2003).

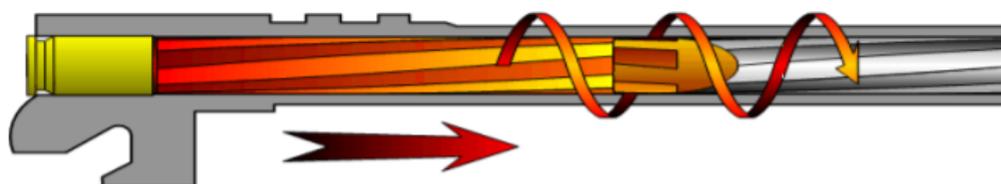


Figura 2. Exemplo de um cano de arma de fogo. **Fonte.** Cartilha de armamento e tiro, 2017.

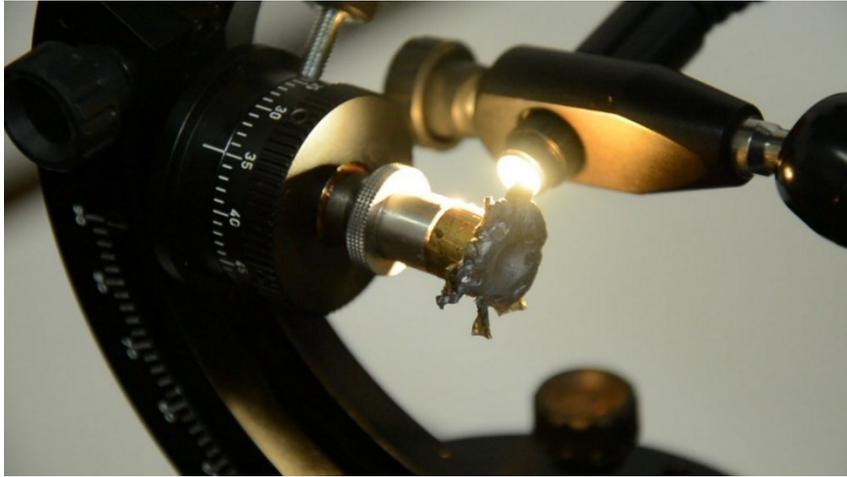


Figura 3. Exame de comparação balística por microscopia ótica para a identificação de marcas deixadas em um projétil. **Fonte.** Divulgação/SSP-AM, 2019.

A Figura 4 exibe uma imagem produzida por um microscópio óptico de comparação balística, onde é possível observar quando as ranhuras são compatíveis (Figura 4A) ou não (Figura 4B).

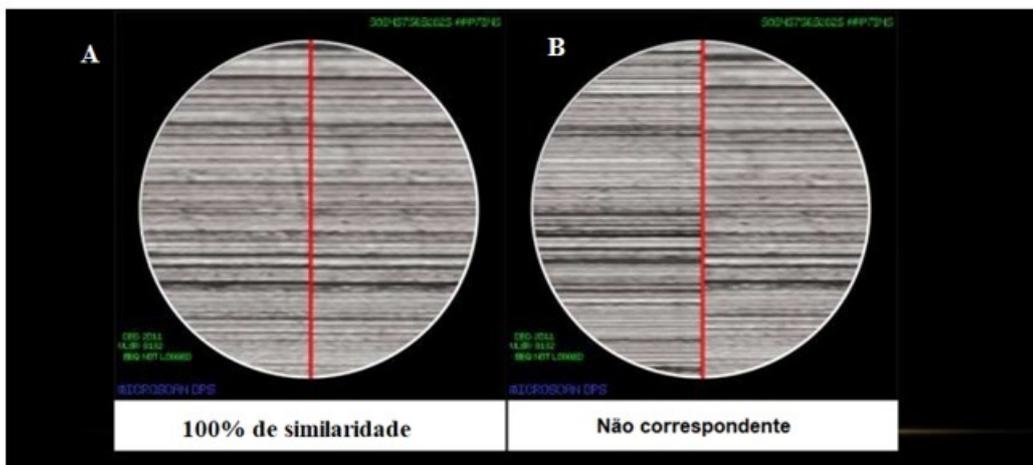


Figura 4. Imagem obtida por microscopia ótica para comparação balística. **Fonte.** Adaptado de Monturo, 2019.

Um exame de comparação balística não se restringe somente aos projéteis. Essa associação pode ser feita por intermédio da comparação entre projéteis e estojos de projéteis e estojos-padrão, ou de armas com projéteis e estojos questionados, ou seja, visa estabelecer a conexão entre a AF e o projétil, entre a arma e o estojo, entre projéteis e entre estojos.

Porém, a viabilidade desta análise depende da integridade do projétil, pois caso ele se fragmente ou sofra deformação severa, a comparação balística fica inviabilizada (WERNER *et al.*, 2018). A deformação de projéteis disparados com fuzis é comum, devido à grande quantidade de energia cinética proveniente do disparo de armas de grande porte (FINNEY *et al.*, 2013). Além disso, muitas das vezes a AF utilizada não está

disponível para testes. Nestes casos, é necessário utilizar outras técnicas para identificar a procedência do projétil sob investigação.

2.2 Análise Comparativa de Projéteis de Chumbo

Na década de 1960, a ideia de comparar os elementos constituintes de um projétil começou a ser explorada (LUKENS & GUINN, 1971). A análise química do projétil encontrado em um corpo ou no local de um crime e, posterior, comparação com o perfil químico de projéteis em posse de um suspeito, pode dar aos investigadores indícios importantes.

O assassinato do presidente Kennedy, em 1963, estimulou o conceito de CBLA quando, no decorrer da investigação de sua morte, buscou-se determinar o número de projéteis disparados com base na análise química dos fragmentos recuperados (RANDICH & GRANT, 2006). Como os projéteis são feitos em lotes, na maioria dos produtos manufaturados, acreditava-se que a variação da composição elementar dentro de um determinado lote seria menor do que a variação entre lotes distintos, permitindo que cada fragmento pudesse ser associado a um projétil por similaridade química.

A CBLA passou a ser empregada pelo *Federal Bureau of Investigation* (FBI), tendo o Dr. Vincent Guinn como pioneiro (TOBIN & DUERFELDT, 2002). Referido pelo FBI como análise composicional de projéteis de chumbo, a CBLA foi estabelecida com base em três premissas (NRC, 2004; RANDICH *et al.*, 2002):

- i. Um projétil ou fragmento de projétil tem composição representativa da fonte de onde se origina.
- ii. O fundido do qual o projétil se originou é homogênea em sua composição.
- iii. Cada fonte fundida de chumbo tem uma composição elementar única.

A fim de abordar essas suposições, a importância dos processos metalúrgicos e de manufatura devem ser consideradas, apesar de parte da literatura sugerir que isso não ocorreu durante o desenvolvimento das técnicas de CBLA (RANDICH *et al.*, 2002).

2.2.1 Processo de manufatura de projéteis de chumbo

A maior parte do chumbo utilizado na fabricação de projéteis de AF vem de reciclados ou refinadores secundários, cujas principais fontes de matéria-prima são baterias de chumbo-ácido. As indústrias de produção de munição utilizam apenas 5% de chumbo refinado fazendo com que os padrões de controle de qualidade do refino do chumbo sejam indiretamente ditados pelas indústrias de fabricação de baterias, e não pelas indústrias de produção de munição (RANDICH *et al.*, 2002; KOONS & BUSCAGLIA, 2005).

A fundição e refino do chumbo secundário são bastante semelhantes aos processos usados para o refino do chumbo primário. A diferença é que no processo de refino secundário há menos etapas envolvidas. No processo de refino secundário do chumbo, os oligoelementos após o refino devem estar abaixo de um valor estipulado. Para atender às normas das indústrias de produção de munições, os teores máximos dos oligoelementos aceitos são 0,10% de arsênio, 0,15% de estanho e 0,10% de cobre. Bismuto e prata, embora presentes no núcleo, não possuem valores exatos estabelecidos (RANDICH *et al.*, 2002; KOONS & BUSCAGLIA, 2005). No processo de refino, primeiramente são

removidos o arsênio e o estanho e, depois, o bismuto é removido por um outro processo. A remoção da prata normalmente é realizada durante o refino primário do chumbo. Depois que o chumbo de alta pureza (chamado de lingote de chumbo) é produzido, os elementos de liga necessários são adicionados para atender aos requisitos do fabricante da munição. O elemento de liga comumente utilizado na fabricação de projéteis é o antimônio. No entanto, o seu teor depende do fabricante da munição (RANDICH *et al.*, 2002).

Nos Estados Unidos, após o processo de refino secundário, na maioria dos casos, o chumbo é fornecido para os fabricantes de munição na forma de lingotes fundidos (conhecidos como porcos), que pesam de 30 a 60 kg, em lotes de 20.000 - 100.000 kg. As oxidações e as estratificações contínuas causam inconsistência dentro dos lingotes, afetando, assim, a certeza da homogeneidade. Além disso, o fenômeno da segregação faz com que os lingotes se solidifiquem primeiro na região mais externa (já que é mais frio), sendo o núcleo a última região a se solidificar. Este efeito pode fazer com que os elementos menores se concentrem na parte central do projétil, afetando assim a homogeneidade do projétil (RANDICH *et al.*, 2002; KOONS & BUSCAGLIA, 2005). Peele e colaboradores (1991), abordaram as preocupações sobre a variabilidade da composição elementar dos núcleos de chumbo dentro de um lote de produção.

A Figura 5 resume o processo de fabricação de projéteis de chumbo. O chumbo fundido proveniente dos refinadores secundários é depositado em lingotes (para re-derretimento) ou tarugos (para uso imediato). Os tarugos são, então, extrudados através de matrizes para formar fios, que são cortados (em pedaços) com o comprimento e o diâmetro adequados para o calibre pretendido. Depois de prensados em um molde, eles são depositados aleatoriamente em caixas. Alguns fabricantes embalam a munição imediatamente após a fabricação, enquanto outros só armazenam mediante o pedido. Neste último caso, as munições são selecionadas e embaladas de forma não sistemática. Esses métodos arbitrários, podem levar a variações de concentração em vários estágios durante a fabricação, comprometendo a homogeneidade do lote. Algumas fundições, por exemplo, adicionam chumbo re-derretido para completar algum lote que tenha ocorrido vazamento. O chumbo re-derretido adicionado pode ter sua composição alterada devido as forças convectivas no novo processo de fusão, tornando o lote não homogêneo. (TOBIN & DUERFELDT, 2002; NRC, 2004).

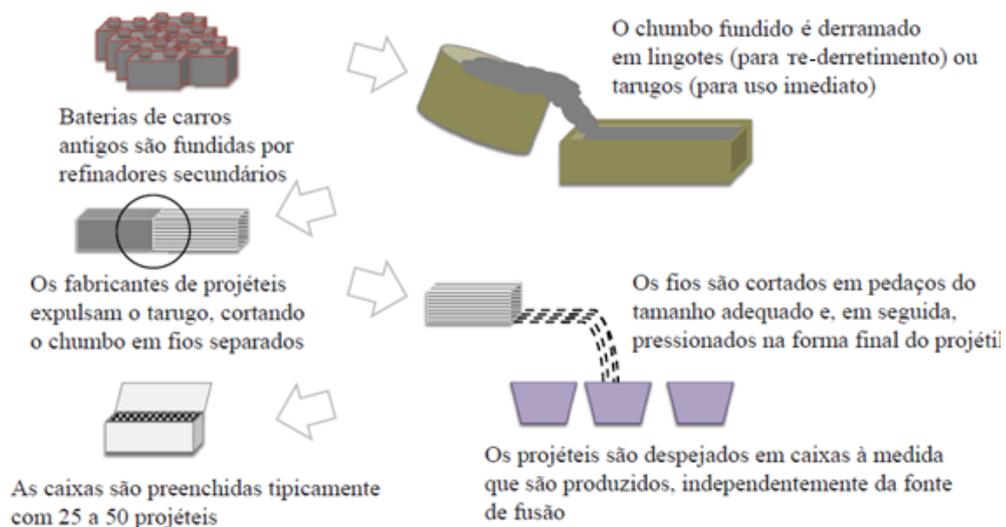


Figura 5. Processo de fabricação de projéteis de chumbo. **Fonte.** Adaptado de Koen & Houck, 2017.

2.2.2 Evolução das técnicas analíticas utilizadas na CBLA

A princípio, a CBLA apresentou um potencial científico forense revolucionário para crimes envolvendo AF. Em seu início, com a melhor instrumentação da época Análise de Ativação de Nêutrons (NAA- *Neutron Activation Analysis*), apenas três elementos puderam ser quantificados simultaneamente (Sb, Sn e Pb), e com um limite de quantificação aceitável. Mesmo neste estágio inicial, os pesquisadores notaram limitações na CBLA devido ao baixo grau de uniformidade na composição de projéteis de pelo menos um fabricante, levando-os a concluir que a comparação do teor destes três elementos não é suficiente para afirmar que dois projéteis pertencem a um mesmo lote (GUINN *et al.*, 1970).

Outras técnicas analíticas que permitiam a quantificação de vários elementos foram aplicadas ao CBLA na década de 1990. Estas técnicas forneceram medições da quantidade de certos elementos com precisão de até algumas partes por milhão.

Com o decorrer dos anos, entre 1970 e 2010, várias técnicas de análise elementar foram empregadas para distinguir entre os elementos presentes no núcleo de chumbo de projéteis e, conseqüentemente, associar os projéteis a uma fonte comum. Alguns destes métodos serão descritos abaixo.

A espectroscopia atômica permite identificar e quantificar certos elementos. As concentrações podem ser obtidas por absorção ou emissão atômica (STUART, 2012). Na técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*), uma parte da fonte de luz (geralmente uma lâmpada) incidente sobre a amostra é absorvida pelos átomos do analito, em vez de chegar ao detector. Na técnica de Espectroscopia de Emissão Atômica (AES – *Atomic Emission Spectroscopy*), a detecção é dependente da emissão, que é a energia emitida após os átomos do analito excitados retornarem ao estado fundamental (GRANT & PETERS, 2000; DUCKWORTH, 2010). Esta excitação é conduzida termicamente quando a amostra dissolvida é pulverizada e atomizada na chama. A intensidade das radiações emitidas é medida e as linhas espectrais produzidas são usadas para determinar quais elementos estão presentes da amostra (STUART, 2012).

Gillespie & Krishnan (1969) foram um dos pioneiros na quantificação de núcleos de chumbo de projéteis. Os autores utilizaram a técnica AAS na determinação da composição de amostras do núcleo de chumbo de projéteis de espingarda. Esta técnica proporcionou a detecção de Sb, As, Sn, Cu, Ag e Pb. Os autores concluíram que a AAS poderia ser útil para CBLA, apesar das desvantagens de ser destrutiva e requerer um tempo consideravelmente alto para ser realizada.

Guinn e colaboradores (1970) utilizaram a NAA para identificar e quantificar os elementos radioativos em projéteis de chumbo, sendo esta a técnica inicialmente utilizada para a análise CBLA pelo FBI (TOBIN & DUERFELDT, 2002). O NAA se baseia na premissa de que a irradiação e o decaimento radioativo produzem dados qualitativos e quantitativos sobre todos os elementos presentes nas amostras. A técnica explora as energias específicas emitidas pelos núcleos dos átomos. Oito elementos foram quantificados para análise do fragmento de chumbo dos projéteis: antimônio, prata, cobre, magnésio, cloro, sódio, manganês e alumínio. Os autores enfatizaram que o antimônio era o oligoelemento mais importante, seguido pela prata e cobre. A pesquisa resultou na investigação desses três elementos com o objetivo de comprovar duas hipóteses:

- 1) Que seria possível medir com precisão as quantidades de antimônio, prata e cobre em uma determinada amostra de projétil.

2) Que projéteis de diferentes calibres, de diferentes fabricantes, de diferentes lotes de fabricação e de diferentes projéteis individuais dentro de um determinado lote ou caixa teriam quantidades distintas e únicas de antimônio, prata e cobre.

Apesar de ter identificado o antimônio como o oligoelemento mais importante, foi observado que projéteis de alguns fabricantes apresentavam os mesmos níveis desse elemento, não sendo possível diferenciá-los. Em alguns casos, outros elementos (cobre e chumbo) permitiram essa diferenciação. Guinn e colaboradores (1970), concluíram que havia 8% de chance de que projéteis inteiros com o mesmo nível de antimônio pudessem ter uma origem distinta.

Blacklock e colaboradores (1978), utilizaram a AAS para analisar projéteis de chumbo de espingarda, com o intuito de investigar crimes relevantes no Reino Unido. Os autores relataram que a análise química dos elementos antimônio, arsênio, bismuto e cobre, não só foi capaz de distinguir entre projéteis de diferentes fabricantes, mas também lotes de um mesmo fabricante. Os autores concluíram que a análise dos elementos citados poderia auxiliar na investigação do crime, gerando indícios. Entretanto, devido a não homogeneidade dentro dos projéteis relatadas anteriormente por Guinn e colaboradores, 1970, a associação dos projéteis não poderia ser feita apenas com base nas amostras de chumbo (STUART, 2012). Em seguida, Kramer (1979) afirmou que o uso de índio como padrão interno forneceria resultados mais precisos e exatos.

Haney & Gallagher (1975) utilizaram a Espectrometria de Massas com Fonte de Centelha (SSMS - *Spark Source Mass Spectrometry*), que é uma técnica baseada na produção de íons quando a amostra é submetida a uma alta descarga elétrica. Os resultados indicaram que outros elementos (B, S, Se, Cd, Te, Hg, Ti e Bi) poderiam ser úteis para na CBLA. Porém, embora a técnica apresentasse sensibilidade e precisão adequadas, e capacidade de análise simultânea dos elementos, o longo tempo de análise, a utilização de padrões de núcleos de chumbo e a necessidade de destruição da amostra contribuíram para inviabilizar a sua aplicação em análises de rotina.

Com os avanços nas técnicas analíticas, surgiu a utilização da Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que passou a ser empregada na CBLA. Essa técnica trouxe aprimoramentos em relação à técnica de AES, por exemplo, pois a chama tradicionalmente usada foi substituída pelo uso de um plasma acoplado indutivamente (ICP), aumentando a sensibilidade. Esse plasma, obtido pela ionização de um fluxo de gás (geralmente argônio) em um campo magnético, é capaz de atingir temperaturas de até 10.000 K. Nessa faixa de temperatura, mais elementos puderam ser analisados. Esta técnica é capaz de detectar concentrações na ordem de partes por bilhão. Uma desvantagem do ICP-OES é o fato de ser uma técnica destrutiva, exigindo a dissolução ácida de aproximadamente 60 miligramas de amostra de chumbo (DUCKWORTH, 2010; STUART, 2012).

O ICP-OES foi utilizado para CBLA no final dos anos 80, nos casos em que o projétil de chumbo foi encontrado em alto estado de deformação, onde não era possível o exame por comparação balística. A técnica foi capaz de detectar os seguintes elementos no núcleo de chumbo de projéteis: Sb, Sn, Cd, As, Cu, Bi e Ag. Apesar da técnica ter sido capaz de detectar 7 elementos simultaneamente, algumas restrições práticas limitavam a sua utilização. Embora constasse na lista de elementos a serem analisados, o cádmio e o estanho, na maioria das análises, estavam ausentes ou em quantidades excessivamente baixas (uma ou duas partes por milhão). O bismuto e a prata estavam presentes apenas em faixas de concentração muito estreitas (PETERS *et al.*, 1988).

Tobin & Duerfeldt (2002) concluíram que quando se excluía os elementos mencionados acima, aliado ao fato de o cádmio ser um elemento raro, a técnica ICP-OES se comparava à NAA para CBLA, ou seja, ela se basearia na análise de três elementos e, assim, refletiam os mesmos problemas previamente mencionados. Como tal, esta técnica não ofereceu vantagens adicionais em relação à técnica anterior, pois 3 ou 4 elementos não poderiam ser usados para caracterizar uma fonte de chumbo.

A Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) passou, então, a ser utilizada para a CBLA. Esta técnica envolve atomizar a amostra e convertê-la em um fluxo de íons (STUART, 2012). Os íons positivos são separados de acordo com sua relação massa e carga (m/z). Essa separação é característica da espectrometria de massa, que envolve o uso de um campo magnético para distinguir os íons com base em sua massa. Esta técnica é utilizada para realizar análises de átomos, moléculas e fragmentos moleculares e pode ser qualitativa ou quantitativa (STUART, 2012; TREJOS & ALMIRALL, 2010).

Keto (1998) explorou a CBLA usando o ICP-MS e concluiu que a determinação do teor de oito elementos poderia fornecer informações sobre a raridade ou semelhança na composição dos projéteis. No entanto, a análise de chumbo não fornecia informações capazes de diferenciar projétil por projétil em um mesmo lote.

Dufosse & Touron (1998) utilizaram o ICP-MS na comparação de projéteis pela relação isotópica do Pb, Sb e outros elementos-traço presentes no núcleo de chumbo. Os autores realizaram um estudo de caso no qual foi comparada a composição do núcleo de um projétil retirado do corpo de um homem assassinado, enquanto caçava, com a composição do núcleo dos projéteis utilizados pelos seus três companheiros de caça. Os projéteis eram do mesmo calibre, porém de diferentes marcas. Segundo os autores, a análise da relação isotópica do chumbo revelou que havia semelhança entre o projétil encontrado no corpo da vítima e o projétil de um dos suspeitos. Segundo os autores, esta técnica é mais sensível que AAS e ICP-OES. Entretanto, os resultados podem ser comprometidos devido à supressão de sinais, um problema onde elementos podem ter seus sinais mascarados devido à presença de um isótopo ou de elementos majoritários (TREJOS & ALMIRALL, 2010; DUFOSSE & TOURON, 1998). Para os autores, tentar retificar este problema aumentaria o tempo necessário para a preparação da amostra para análise e diminuiria a precisão e exatidão na determinação destes elementos.

2.2.3 Contestações da utilização do CBLA para fins judiciais

Com o crescimento do uso da CBLA para fins judiciais, começaram a surgir contestações a respeito de sua validade científica. Randich *et al.* (2002) abordam as três suposições mencionadas no início desta seção (tópico 2.2) e destacam a incerteza relacionada a análise composicional do chumbo do projétil com base nos processos metalúrgicos de fabricação. As duas primeiras premissas do CBLA se combinaram para apresentar um paradigma em que as amostras de chumbo do núcleo do projétil eram representativas da fonte fundida de chumbo e que os lingotes ou tarugos de chumbo eram homogêneos. Com uma compreensão do processo de fabricação, essas suposições se tornaram questionáveis e têm sido contestadas por estudos que descrevem os princípios e fenômenos metalúrgicos (TOBIN & DUERFELDT, 2002; NRC, 2004; RANDICH *et al.*, 2002). Tobin & Duerfeldt (2002) especularam que até 1,53 bilhão de amostras com composições diferentes podem estar contidas em um lote de 100 toneladas de chumbo. Os autores concluíram, que um único lote pode variar do início ao fim do derramamento

em termos de teor de antimônio (12%), cobre (142%), estanho (18,7%) ou arsênio (31%) contradizendo, portanto, o pressuposto de homogeneidade.

A partir dessas contestações, o FBI buscou uma avaliação científica imparcial da solidez dos princípios científicos subjacentes ao CBLA. O FBI entrou em contato com o Conselho Nacional de Pesquisa (NRC – *National Research Council*) para determinar a maneira ideal de conduzir essa investigação e estabelecer conclusões cientificamente válidas. O NRC (2004) entregou um relatório onde está destacado que a análise em conjunto dos elementos As, Sb, Sn, Cu, Bi, Ag e Cd podem associar projéteis de diferentes marcas e fabricantes. Contudo, O NRC (2004) aconselhou em sua revisão que se o lote de chumbo não é homogêneo, nenhum projétil pode ser representativo deste lote. Portanto, segundo o relatório seria inconcebível que uma amostra de 60 mg de chumbo pudesse ser representativa do lote de origem. Por essa razão, o FBI decidiu não mais realizar as análises de núcleos de chumbo de projéteis (FBI NATIONAL PRESS OFFICE, 2005).

Segundo Sjustad e colaboradores (2014), o objetivo do CABL foi fornecer um método pelo qual uma declaração pudesse ser feita, de que um fragmento de chumbo era originário ou não de uma fonte presumida. Como o processo de fabricação das balas comprometia a homogeneidade, não era possível afirmar que as balas de composições diferentes seriam de fabricantes ou lotes diferentes. No entanto, uma alta similaridade química seria uma indicação de que eles são da mesma origem devido à baixa probabilidade de similaridade casual. Portanto, uma alta similaridade química de um projétil investigado em um processo criminal com balas encontradas na posse de um suspeito pode ajudar na condução das investigações.

Apesar das diferentes técnicas analíticas utilizadas para CBLA possuem boa sensibilidade, existem algumas limitações, tais como a necessidade da utilização de padrões, os altos custos de aquisição e de manutenção dos equipamentos, consumo elevado de reagentes, a necessidade de destruição da amostra e o tempo prolongado necessário à sua execução.

Normalmente, a CBLA é baseada no teor dos elementos identificados. Por outro lado, a investigação de dados espectrais ainda não foi utilizada para a CBLA. Os dados espectrais podem conter padrões que podem ser reconhecidos por métodos estatísticos e computacionais que lidam com dados de natureza multivariada. Métodos não supervisionados baseados na PCA e na HCA podem ser úteis para a identificação destes padrões e para o agrupamento de amostras de uma mesma fonte, sendo amplamente utilizados em dados espectrais (BUENO *et al.*, 2005; SHALTOUT *et al.*, 2012; CHERKASHINA *et al.*, 2017; ORTIZ *et al.*, 2012).

2.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF)

2.3.1 Fundamentos

A técnica de Fluorescência de raios-X (XRF) se baseia no uso de radiação de excitação para produzir ionização nas camadas internas dos átomos de uma amostra, devido à absorção fotoelétrica. O processo de ionização de um átomo e emissão característica de raios-X está ilustrado na Figura 6.

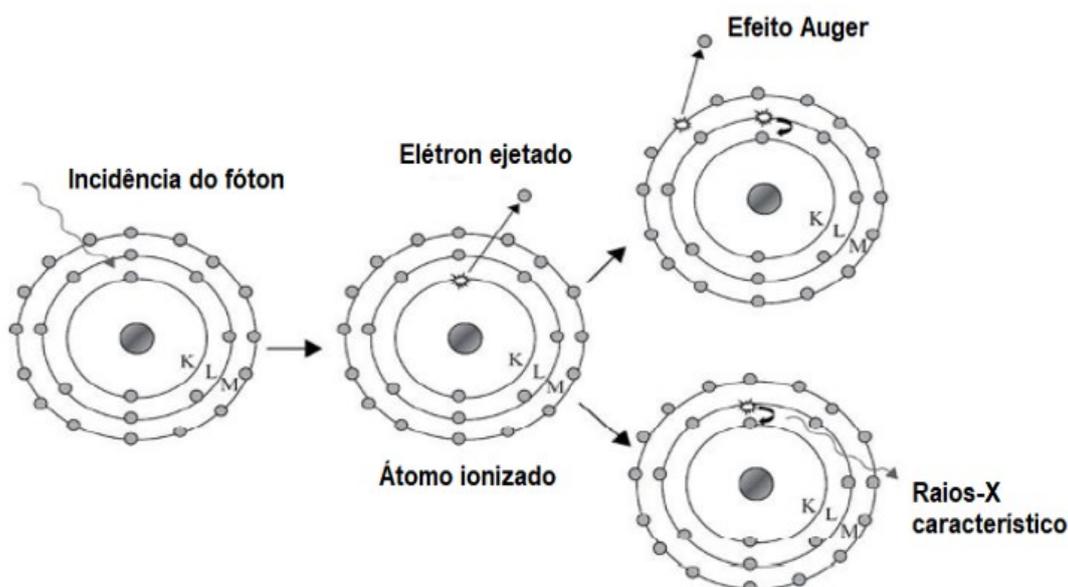


Figura 6. Processo de ionização de um átomo e a emissão característica de raios-X. **Fonte.** Adaptado de Aiginger & Wobrauschek, 1974.

A XRF se baseia no efeito fotoelétrico: um fóton atinge um elétron de uma camada interna de um átomo e, se a energia desse fóton (E) for maior que a energia de ligação do elétron (E_0), o elétron poderá ser expelido com uma determinada energia cinética ($E - E_0$) (Figura 6). Existem dois processos pelos quais o átomo pode voltar ao seu estado original. O primeiro processo (Figura 6) envolve um rearranjo que resulta na emissão de outros fotoelétrons (efeito Auger). O segundo processo (Figura 6), que está relacionado com a origem dos raios-X, é baseado na transferência de um elétron de um dos orbitais externos para preencher o orbital vago. A diferença de energia entre os estados inicial e final do elétron transferido é emitida na forma de um fóton de raios-X. A emissão desta radiação característica permite a identificação de elementos. Os elementos podem ser quantificados pela medição da energia dos fótons de raios-X característicos que foram emitidos da amostra, utilizando os espectros de linha com todas as linhas características de cada elemento (GAUGLITZ & MOORE, 2014).

A intensidade de um feixe de raios-X característico emitido depende da eficácia relativa dos dois processos dentro de um dado átomo. É importante ressaltar que o rendimento de fluorescência tem um valor cerca de 100 vezes maior para os elementos de números atômicos mais altos do que para os elementos de números atômicos baixos. Por esta razão, principalmente, que a sensibilidade das técnicas espectrométricas de raios-X é menor para elementos leves (BECKHOFF *et al.*, 2007).

A lei de Henry Moseley (Equação 1) relaciona o comprimento de onda, λ , de uma emissão característica ao número atômico, Z :

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \quad (\text{Equação 1})$$

onde K e σ são constantes de valores específicos para os níveis e subníveis de distribuição de energia envolvidos em uma dada transição, respectivamente.

2.3.1.1 Regras de seleção de spin e linhas características de fluorescência

As transições eletrônicas entre as camadas mais internas (K, L e M) podem resultar na emissão de diferentes raios-X característicos para cada átomo. A Figura 7 demonstra as principais transições permitidas que fornecem raios-X característicos para a linha K.

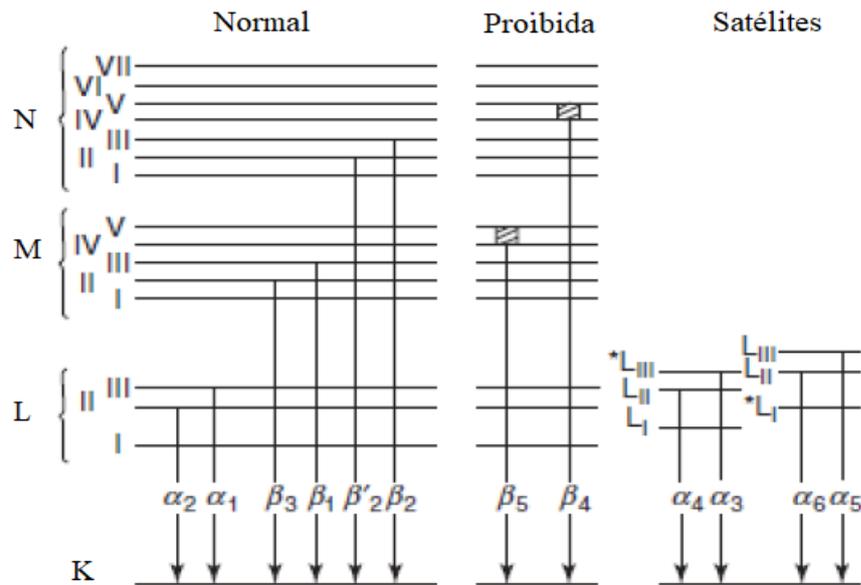


Figura 7. Linhas características observadas na linha K para a fluorescência de raios-X. **Fonte.** Gauglitz & Moore, 2014.

As letras gregas α , β e γ indicam de qual subcamada, de energia mais alta, o elétron se originou. Por exemplo, K_{α_1} e K_{α_2} indicam as transições dos subníveis L_{III} e L_{II} , enquanto as linhas K_{β_1} , K_{β_2} , K_{β_3} são produzidas durante as transições dos subníveis M_{III} , N_{III} e M_{II} (GAUGLITZ & VO-DINH, 2006).

Cada elétron é definido por quatro números quânticos: número quântico principal (n), que pode assumir todos os valores integrais (para nível K, $n = 1$, para nível L, $n = 2$, e assim por diante); número quântico angular (l) que pode assumir todos os valores de $n - 1$ a 0 ; número quântico magnético (m), tomando valores de $+1$ a -1 ; e o último é o número quântico de spin (s), com um valor de $\pm 1/2$. O momento total J de um elétron é dado pela soma vetorial de $l + s$ (JANSSENS, 2014). Para a produção de linhas normais, de acordo com as regras de seleção, o número quântico principal deve mudar em pelo menos um, o número quântico angular deve mudar em apenas um, e o momento total deve mudar em 0 ou 1 (BECKHOFF *et al.*, 2007). Certas linhas que não obedecem às regras básicas de seleção e surgem de níveis orbitais externos também podem ocorrer em espectros de raios-X, que são conhecidos como linhas proibidas. Após a ejeção do elétron inicial, o átomo pode permanecer no estado excitado, a tal ponto que, durante esse período, há uma probabilidade significativa de ejeção de outro elétron antes que a vaga seja preenchida. A perda de um elétron modifica as energias dos elétrons circundantes e, assim, os raios-X com outras energias são emitidos. Essas linhas fracas conhecidas como

linhas de satélite não são analiticamente significativas e podem causar confusão na interpretação dos espectros (VAN GRIEKEN & MARKOWICZ, 2001).

Outros efeitos também podem ocorrer como os efeitos Rayleigh, Compton e Raman. Tais efeitos estão relacionados ao espalhamento do feixe que incidiu sobre a amostra após interação com os elétrons, sem ocorrer absorção ou emissão. A interação entre a radiação e a matéria pode fazer com que os raios-X mudem de direção. O efeito Rayleigh é o de maior ocorrência, e nele não há perda ou ganho de energia na colisão. Neste caso, a energia observada no espectro é a mesma que foi incidida. O efeito Compton está relacionado à diminuição de energia do fóton quando este colide com a matéria, que é transferida para os elétrons da camada de valência. Os efeitos Compton e Rayleigh estão representados na Figura 8. Por último, há o espalhamento Raman, que foi descoberto em 1928 por Chandrasekhar Raman, e consiste na diminuição de energia do fóton emitido pela molécula ou átomo quando estes perdem parte da energia na forma da vibração (SCHWAB, 2011).

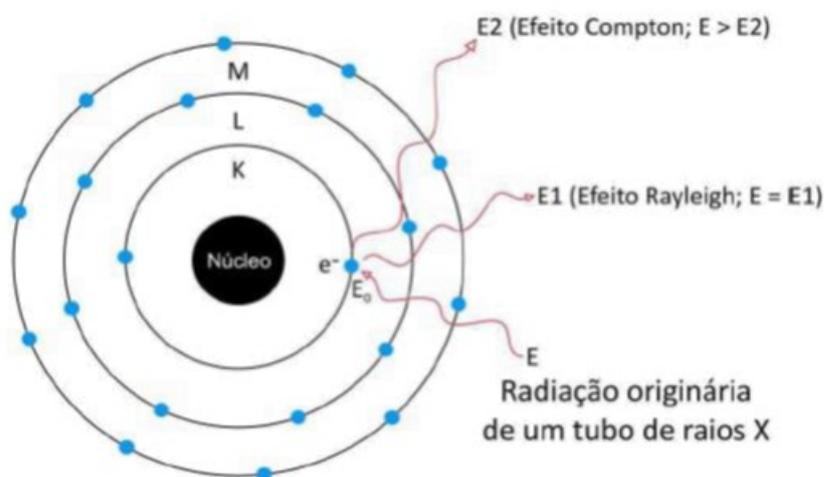


Figura 8. Representação dos efeitos Compton e Rayleigh. **Fonte.** Schwab, 2011.

2.3.1.2 Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)

Há basicamente dois tipos de fluorescência de raios-X, dependendo do método de detecção: fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDXRF) e com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), sendo essa última a empregada nesta tese (SCHRAMM, 2016).

A técnica WDXRF surgiu em meados da década de 60 e, atualmente, está presente em mais de 15.000 laboratórios em todo o mundo (SILVA *et al.*, 2014), tanto em equipamentos sequenciais como simultâneos.

O método de detecção sequencial da radiação do raio-X na WDXRF que foi utilizado nesta tese, utiliza um goniômetro, que é capaz de selecionar apenas um comprimento de onda do espectro e direcionar ao detector, ou seja, ele mede a intensidade de apenas uma linha espectral de um elemento. Para conduzir análises de múltiplos elementos, emprega-se um programa de medição em série, que direciona e analisa todas as linhas espectrais de interesse, uma após a outra. Existem, no entanto, os chamados

espectrômetros simultâneos. Neste último, ao invés de cristais planos, usam-se cristais curvos, e o raio de curvatura é função do comprimento de onda das linhas espectrais do elemento a ser medido. Além disso, colimadores são substituídos por régua com largura e altura determinadas para cada comprimento de onda (SCHRAMM, 2016).

A geometria do WDXRF sequencial pode ser vista na Figura 9, e o esquema de um goniômetro pode ser visto na Figura 10. O ângulo θ corresponde ao ângulo formado pelo cristal em uso e amostra e o 2θ corresponde ao ângulo formado pelo detector e linha do feixe refletido.

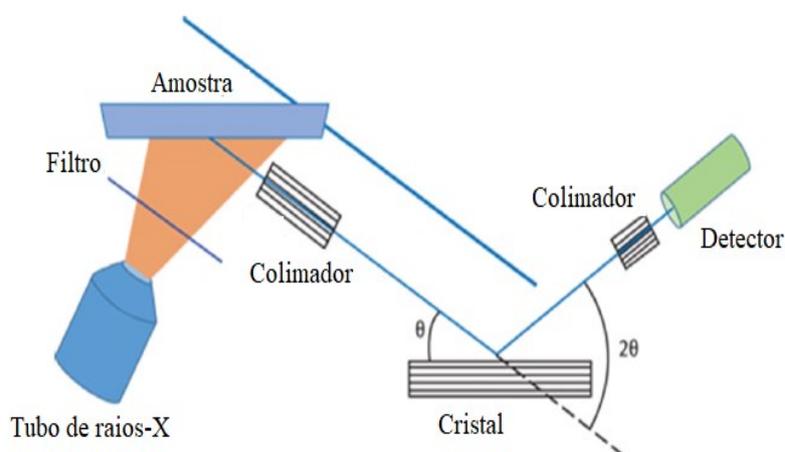


Figura 9. Configuração esquemática de um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda. **Fonte.** Schramm, 2016.

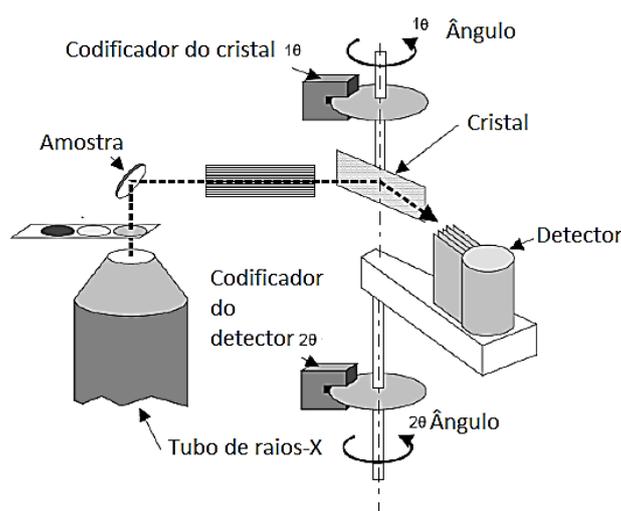


Figura 10. Esquema de um WDXRF com goniômetro. **Fonte:** Jenkins, 1999.

Na Figura 9, é possível observar que os tubos de raios-X são responsáveis pela fonte de emissão e, conseqüentemente, pela irradiação da amostra a ser analisada. Para isso, é necessário a geração feixes de raios-X de alta intensidade, visto que a intensidade da radiação fluorescente é diretamente proporcional à radiação incidente. Em geral os

tubos têm alvo (anodo) de natureza metálica. Para sua maior eficiência, o material constituinte do tubo é um elemento de alta massa molar. Existem diferentes elementos alvos como o Sc, Cr, Mo, W, Pt, Au e, mais recentemente, o Rh. A maioria dos espectrômetros são equipados com tubos de raios-X de Rh, pois as linhas de Rh K podem excitar os elementos de tamanho médio, enquanto as linhas do Rh L podem excitar os elementos mais leves (BECKHOFF, 2007). Os raios-X emitidos pela amostra são direcionados ao cristal que difrata os raios-X em diferentes direções, de acordo com seus comprimentos de onda. O detector é colocado em uma posição fixa, mas o cristal é girado de forma que diferentes comprimentos de onda sejam captados pelo detector (BECKHOFF, 2007). A resolução do WDXRF está entre 5 eV e 20 eV. Uma resolução mais alta reduz as sobreposições espectrais e permite a análise de amostras complexas com maior precisão. Também reduz o *background* e melhora os limites de detecção e a sensibilidade, mas o uso de componentes ópticos adicionais podem reduzir a eficiência e aumentar significativamente o preço do equipamento (JANSSENS, 2014).

2.3.1.3 Aplicações da fluorescência de raios-X

A WDXRF é bem conhecida na literatura e tem aplicações em muitos setores onde a análise elementar é necessária, como nas geociências, na análise ambiental, na segurança alimentar e na análise de artefatos arqueológicos (GUILHEN *et al.*, 2019; EKINCI *et al.*, 2016; ADUSEI *et al.*, 2017; GEORGAKOPOULOU, 2017).

A espectrometria de XRF é bem conhecida por sua capacidade de identificar e quantificar espécies inorgânicas em diferentes amostras (JENKINS, 1999). A determinação de conteúdo orgânico em amostras por XRF foi considerada uma tarefa muito difícil, mas após o trabalho realizado por Bueno e colaboradores (2005), os processos de dispersão de raios-X começaram a ser mais explorados na análise qualitativa e quantitativa desses compostos, especialmente após o tratamento quimiométrico destes dados espectrais.

2.3.1.3.1 Aplicações da fluorescência de raios-X para fins forenses

A fluorescência de raios-X é particularmente vantajosa para cientistas forenses por uma série de razões. É uma técnica não destrutiva e a amostra é recuperada após a análise, o que é muito importante quando a quantidade de amostra é limitada ou se houver a necessidade de uma nova análise. Geralmente, na ciência forense, apenas uma quantidade limitada de amostra é recuperada. A XRF em comparação com outras técnicas analíticas, é rápida e exige pouca preparação da amostra, pois o material pode, muitas vezes, ser analisado como está, produzindo resultados em poucos minutos. Portanto, várias análises podem ser realizadas em um curto intervalo de tempo. Além disso, foram desenvolvidos dispositivos portáteis de XRF que podem permitir a análise *in situ*, permitindo resultados imediatos na cena do incidente, sendo especialmente importante na análise de amostras que não podem ser facilmente removidas da local (JENKINS, 2004).

A XRF em geral, tem um grande potencial para ser aplicada na ciência forense. É particularmente vantajosa na análise de rochas, solos e outras substâncias semelhantes, permitindo ao analista comparar a composição dessas amostras, podendo

ser utilizada para sugerir se dois solos de aparência semelhante se originaram da mesma fonte ou se eles são diferentes, com base nos elementos detectados (JENKINS, 2004).

A técnica é bastante usada na detecção de moedas falsas. As moedas genuínas são feitas de quantidades muito específicas de cada componente. Por exemplo, a moeda britânica de uma libra é composta de 70% de cobre, 24,5% de zinco e 5,5% de cobre. Qualquer moeda de uma libra que não seja feita dessa combinação de elementos provavelmente é uma falsificação, mesmo que aparentemente seja idêntica a uma moeda genuína. Isso não se limita à análise de moedas potencialmente falsificadas, já que papel-moeda/papel-moeda também podem ser submetidos à análise por espectroscopia de XRF (JENKINS, 2004; SANTRA *et al.*, 2005).

Civici e colaboradores (2007) utilizaram a EDXRF para realizar a análise da composição elementar de 122 moedas de prata do século III, que foram produzidas pelo Rei Monounios da Ilíria e das antigas cidades de Dyrrachion e de Korkyra. Os resultados mostraram que os grupos compostos por moedas diferentes, foram cunhadas com uma liga similar Ag-Cu, apresentando concentração de Ag entre 94 e 98%. Após a análise dos elementos traço como Pb, Au e Bi, foi constatado que as moedas fabricadas pelo Rei Monounios, da Ilíria, demonstraram composição semelhante às moedas de Dyrrachion e de Korkyra. Entretanto, nas moedas cunhadas em Dyrrachion foram encontrados dois subgrupos contendo concentrações de Au e de Bi diferentes, demonstrando uma possível falsificação destas moedas.

Hida e colaboradores (2001) analisaram moedas falsificadas (277 amostras) e compararam com moedas verdadeiras por XRF. Os teores encontrados de Fe, Zi, Cu e Ni, foram analisados por técnicas quimiométricas empregando a HCA e PCA. O método foi utilizado sem nenhuma preparação das amostras. Foram encontrados 3 grupos distintos, dois grupos de moedas falsas e um grupo para as moedas originais.

As tintas são particularmente adequadas para análise por técnicas de XRF, uma vez que, normalmente, contêm pigmentos metálicos que podem diferir entre diferentes marcas e lotes. A análise forense de tintas de escrita e de impressão pode ter importância particular na investigação de documentos questionados, por exemplo, para estabelecer se dois documentos podem ter sido escritos com a mesma tinta (JENKINS, 2004).

Dentro da área da balística forense, a identificação de resíduos de arma de fogo (GSR) também pode ser realizada por meio dessa técnica. Os GSR são as partículas minúsculas da AF, projétil e pólvora, que são lançadas após o disparo, muitas vezes para as mãos e roupas do atirador. Como a composição do GSR é razoavelmente bem documentada e composta de elementos que não estão, normalmente, presentes na mão de uma pessoa, a XRF pode ser aplicada a uma peça de roupa ou mesmo ao corpo de um indivíduo, para verificar se tais resíduos podem estar presentes, indicando se ou não poderia ter sido efetuado algum disparo recente com uma arma (JENKINS, 2004).

Lisboa e colaboradores (2017) empregaram a técnica de EDXRF para análise de GSR, coletada das mãos dos atiradores com *swabs* umedecidos com solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Os autores conseguiram detectar os elementos característicos do GSR (Pb, Ba e Sb) após a realização de disparos consecutivos.

Ferreira e colaboradores (2019) identificaram e discriminaram o GSR de diferentes munições por fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF - *Total Reflection X-ray Fluorescence*) e PCA. As amostras de GSR foram coletadas das mãos de atiradores empregando *swabs* e os resíduos foram analisados após extração com ácido nítrico a 5% v/v. Segundo os autores, o método foi adequado para a identificação de componentes inorgânicos de resíduos de 1 e 3 disparos de alguns tipos de munições investigadas.

Apesar da vasta aplicação da XRF, esta técnica analítica ainda não foi utilizada para a CBLA. No entanto, a WDXRF possui a vantagem de gerar dados espectrais na região dos orgânicos e na região dos inorgânicos, que podem ser analisados por técnicas estatísticas multivariadas e gerar bons resultados (BUENO *et al.*, 2005; SHALTOUT *et al.*, 2012; CHERKASHINA *et al.*, 2017; ORTIZ *et al.*, 2012).

2.4 Quimiometria na Análise Multivariada de Dados

A quimiometria é conhecida como uma vertente da química que aplica métodos estatísticos e matemáticos para tratar dados químicos, com o intuito de extrair uma maior quantidade de informações dos resultados analíticos. Desde os anos 60 têm sido desenvolvidos muitos métodos inovadores que tornaram possível o processamento e a interpretação de dados que anteriormente não podiam ser explorados.

Os métodos quimiométricos avançados estão se diversificando no intuito de analisar um grande e complexo conjunto de dados. Além disso, os métodos quimiométricos fornecem resultados confiáveis e significativos em um tempo relativamente rápido. Existem muitos métodos quimiométricos e cada método deve ser usado de acordo com o tipo de estudo: caracterização, discriminação, desenvolvimento de modelos, entre outros estudos. (KUMAR & SHARMA, 2018).

Para Kowalski (1977), a quimiometria em química analítica é essencialmente a aplicação dos métodos estatísticos básicos para analisar os dados analíticos com um escopo mais amplo. A capacidade dos instrumentos analíticos modernos de gerar grandes quantidades de dados rapidamente tornou imperativo que novas abordagens fossem utilizadas para interpretar grandes matrizes de dados multivariados. Essa definição da quimiometria gerou mais debates sobre o escopo do assunto. Argumenta-se que, uma vez que os dados estatísticos também estão ligados a pesquisa de biblioteca, rotinas gráficas e de banco de dados, entre outras pesquisas, a quimiometria deve abranger uma gama muito mais ampla de métodos, em vez da mera aplicação dos métodos a dados analíticos. O tema central da quimiometria, entretanto, deve ser um instrumento de laboratório e, ao ser aplicado como método comparativo, pode aumentar a produtividade dos experimentos.

Para Ferreira (2015) uma importante aplicação da quimiometria é o reconhecimento de padrões em dados analíticos.

2.4.1 Reconhecimento de padrões

Com o aumento da tecnologia e a introdução de novos computadores e instrumentos analíticos, a aquisição de dados experimentais atingiu um patamar de sofisticação elevado, gerando uma grande quantidade de dados analíticos de maneira confiável em um pequeno intervalo de tempo. Porém, uma grande matriz de dados não tem por si, a informação e a solução do problema químico em questão, sendo necessário a procura por ferramentas específicas que possam extrair essas informações. Dentre essas ferramentas, destaca-se o método de reconhecimento de padrões (RP), que é capaz de encontrar tendências nos dados e agrupar o conjunto de amostras. Com base nos padrões obtidos é possível realizar a interpretação dos resultados e, principalmente, tomar decisões.

A aplicação do método de RP é vasta como, por exemplo, na identificação de amostras de café ou a diferença entre vinhos, a partir dos picos cromatográficos. Nestes casos, esse método identifica quais os picos que contribuem para a identificação da origem do café e na diferença das amostras de vinho (RIBEIRO *et al.*, 2010; FORINA e DRAVA, 1997).

O RP não é só utilizado na técnica de cromatografia, mas em diversas outras técnicas instrumentais (YONG *et al.*, 2022; ISMAIL *et al.*, 2021; SEETHA e VELRAJ, 2019, MADEIRA *et al.*, 2020).

O RP também é muito utilizado para fins forenses, como nas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas em cabelo para determinar o estilo de vida de uma pessoa ou nas técnicas de ICP-MS, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), ICP-AES, Cromatografia etc., onde é possível detectar fraudes em alimentos, análise de tintas para no intuito de averiguar falsificação, para identificar se uma pessoa realizou um disparo com AF entre outras aplicações (Figura 11) (FERREIRA, 2015, DOTY e LEDNEY, 2018; BRITO *et al.*, 2017; MUEHLETHALER *et al.*, 2006; PANDEY *et al.*, 2017; EWING e KAZARIAN, 2017; OGDEN e LINACRE, 2015).

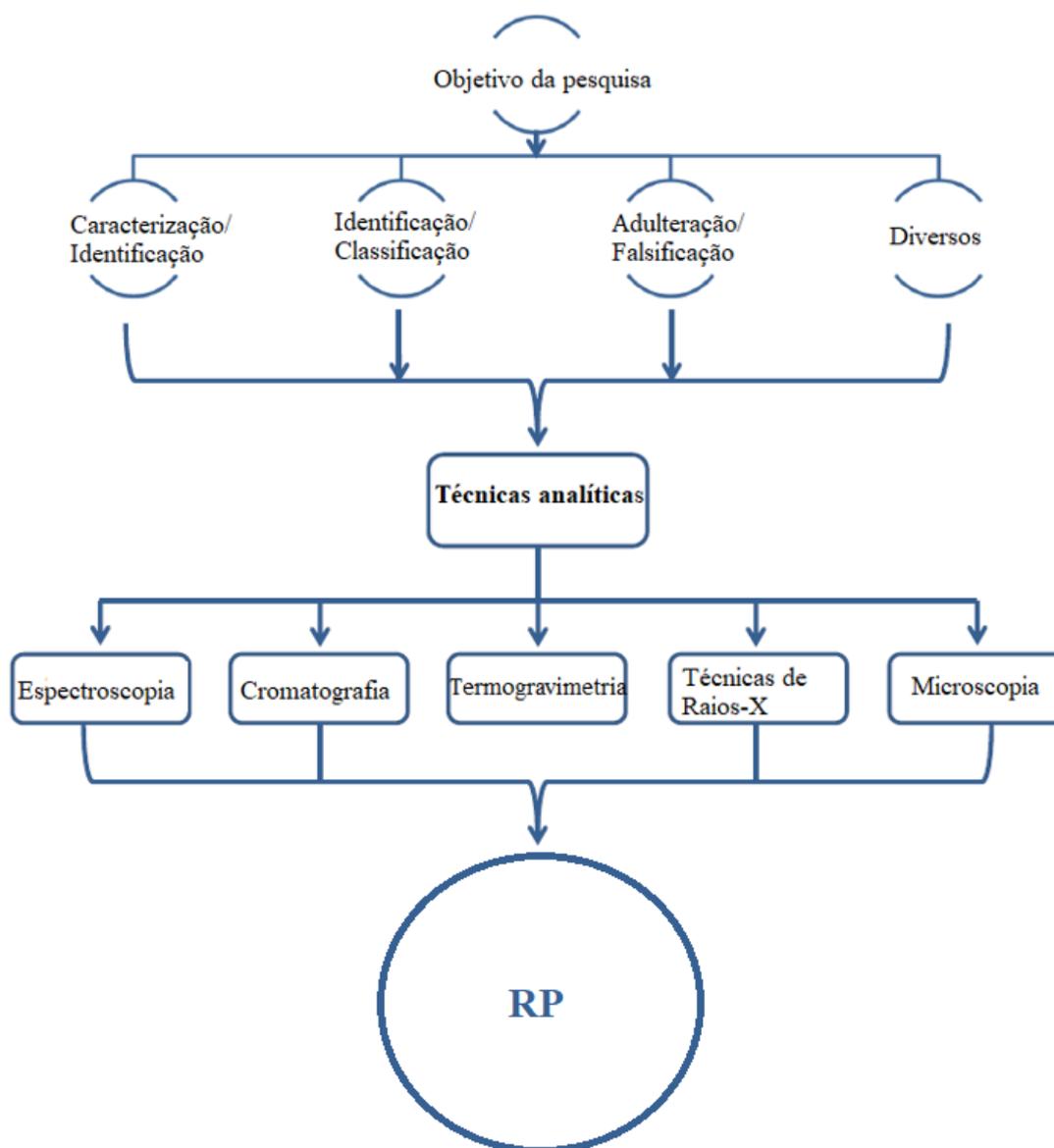


Figura 11. Esquema de aplicações do reconhecimento de padrões para fins forenses. **Fonte.** Adaptado de Kumar & Sharma, 2018.

De acordo com a Figura 11, o objetivo da pesquisa é caracterizar/identificar uma amostra suspeita ou discriminar/classificar uma amostra contestada aos seus respectivos grupos ou detectar a adulteração/falsificação para fins de garantia de qualidade ou algumas outras aplicações diversas, como análise de GSR, avaliação da qualidade do solo, estimativa de idade/sexo, aprimoramento de impressões digitais etc. Para a realização destes objetivos, vários métodos analíticos podem ser utilizados como por exemplo: espectroscopia, cromatografia, métodos térmicos e métodos microscópicos. Para explorar esses dados de forma a se obter resultados significativos, diversos métodos quimiométricos podem ser empregados (KUMAR & SHARMA, 2018).

Segundo Ferreira (2015), os métodos para identificar as semelhanças e as diferenças entre diversos tipos de amostras podem ser divididos em dois grupos: métodos não supervisionados e supervisionados de RP. Os dois métodos se baseiam nas premissas:

- As amostras do mesmo tipo são semelhantes.

- Existem diferenças significativas entre diferentes tipos de amostras.
- O conjunto de medidas disponíveis é capaz de detectar essas semelhanças e diferenças.

2.4.1.1 Métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões

Os métodos não supervisionados não possuem uma classe pré-definida e não necessitam de qualquer informação prévia a respeito da classificação das amostras. Pode-se dizer que são métodos de análise exploratória de dados (AED) (FERREIRA, 2015).

A AED é utilizada para analisar e investigar conjuntos de dados e resumir suas características principais, muitas vezes empregando métodos de visualização de dados. Ajuda a determinar a melhor maneira de manipular as fontes de dados para obter as respostas de forma mais simples, tornando mais fácil para os pesquisadores descobrir padrões, detectar anomalias, testar uma hipótese ou verificar suposições. A AED fornece um melhor entendimento das variáveis do conjunto de dados e as relações entre elas. Também pode ajudar a determinar se as técnicas estatísticas que estão sendo consideradas para a análise de dados são apropriadas (FERREIRA, 2015). Desenvolvidas originalmente pelo matemático americano John Tukey, na década de 1970, as técnicas de AED ainda continuam a ser amplamente utilizadas no processo de análise de dados (FERREIRA 2015). Os tipos de técnicas de AED são gráficas ou quantitativas (não gráficas). Os métodos gráficos resumem os dados de forma diagramática ou visual, enquanto o método quantitativo envolve o cálculo de estatísticas resumidas. Esses dois tipos de métodos são divididos em métodos univariados e multivariados. Os métodos univariados consideram uma variável (coluna de dados) por vez, enquanto os métodos multivariados consideram duas ou mais variáveis para explorar a relação entre elas. Assim, existem quatro tipos de AED: gráfico univariado, gráfico multivariado, não gráfico univariado e não gráfico multivariado. Os métodos gráficos fornecem análises mais subjetivas e os métodos quantitativos são mais objetivos (TUKEY 1962; TUKEY, 1977).

Os dois métodos de análise exploratória mais utilizados são a PCA e a HCA (FERREIRA, 2015).

2.4.1.1.1 Análise das componentes principais (PCA)

A PCA é uma técnica exploratória, multivariada e estatística que pode ser usada para examinar a variabilidade dos dados. Em termos simples, a PCA é uma técnica de diminuição de dados em que novas variáveis (componentes principais ou fatores) são calculadas a partir de combinações lineares das variáveis originais. A primeira componente principal é responsável pela maior variabilidade nos dados, e pode haver um número infinito de novos fatores, com cada um sendo responsável por uma menor variabilidade dos dados do que o fator anterior.

Os *loadings* são os coeficientes de correlação entre as variáveis e os fatores originais e são frequentemente usados para investigar a relação entre a variabilidade dos dados. Os *scores* indicam o quanto as amostras individuais estão associadas a cada um dos fatores e, portanto, podem ser usadas para investigar a similaridade entre as amostras, onde amostras com uma composição semelhante terão pontuações semelhantes e podem,

portanto, ter fontes de contaminantes e / ou comportamento semelhantes (FERREIRA, 2015).

Este método fornece uma representação gráfica da relação entre amostras e variáveis, permitindo identificar como os valores medidos contribuem para a semelhança e/ou diferenças de amostras.

Os dados para PCA são organizados em uma matriz de dimensão de i linhas por j colunas. Normalmente, as linhas de uma matriz representam amostras. Eles são indexados por i , que vai de 1 a I . As colunas representam variáveis e são indexadas por j e vai de 1 a J .

A princípio, a PCA realiza uma redução significativa da dimensionalidade dos dados. A matriz original X é substituída por duas novas matrizes T e P , cuja dimensão comum, A , é menor que o número de variáveis J na matriz X . A matriz T é chamada de matriz de *scores*, P a matriz de *loadings* e E a matriz de erro. Na representação matricial, o modelo possui a seguinte equação:

$$X = TP^T + E \quad (\text{Equação 2})$$

O número de linhas (amostras) é preservado. Se a decomposição for realizada corretamente, ou seja, a dimensionalidade A está devidamente determinada, a matriz T incluirá as mesmas informações contidas na matriz original X . Mas, a matriz T é menor e menos complexa do que X . A combinação de *scores* e *loadings* é a parte da estrutura dos dados que dá sentido à análise. O que resta é chamado de erro ou residual e representa o segmento de variação que não pode ser explicado (FERREIRA, 2015).

Cada componente de um modelo PCA é caracterizado por três conjuntos complementares de atributos: *scores*, *loadings* e variações.

Os *scores* descrevem a estrutura de dados em termos de padrões de amostra e, de maneira mais geral, mostram diferenças ou semelhanças entre as amostras. Cada amostra tem uma pontuação em cada PC. Ela reflete a localização da amostra ao longo dessa PC, ou seja, é a coordenada da amostra na PC.

Os *loadings* descrevem a estrutura de dados em termos de correlações de variáveis. Cada variável original tem um *loading* em cada PC. Ele reflete o quanto a variável contribuiu para aquela PC e o quão bem essa PC leva em consideração a alteração dessa variável sobre os pontos de dados. Em termos geométricos, um *loading* é o cosseno do ângulo entre a variável e a PC atual: quanto menor o ângulo (ou seja, quanto maior a correlação entre a variável e a PC), maior será o *loading*. Os *loadings* podem variar entre -1 e +1.

A importância de uma componente principal é expressa em termos de variância. Existem duas formas de variância:

- A variância residual, que expressa o quanto a variação nos dados ainda precisa ser explicada depois que a PC atual é levada em consideração.

- A variância explicada, geralmente medida como uma porcentagem da variância total nos dados, que é uma medida da proporção da variação nos dados contabilizada pela PC atual.

Esses dois pontos de vista são complementares, pois a variação não explicada é a residual (JOLLIFFE *et al.*, 2016).

Essas variações podem ser consideradas para uma única variável ou amostra, ou para todos os dados. Elas são calculadas como uma variação quadrada média, com uma correção para os graus de liberdade restantes. As variações informam o quanto as informações na tabela de dados estão sendo descritas pelo modelo (FERREIRA, 2002; BROWN, 2005).

Para o cálculo das matrizes de *scores* e *loadings*, há dois métodos mais usados pelos químicos: o de decomposição por valores singulares (SVD) e o algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares (NIPALS). A SVD é considerada a técnica mais acurada e estável. A SVD decompõe a matriz X nas matrizes U , S e V , onde U e V são matrizes quadradas de autovetores ortogonais e S é uma matriz diagonal contendo os valores singulares (equivalente ao quadrado da raiz dos autovalores). O produto $U * S$ é a matriz de *scores*, T , enquanto V corresponde à matriz de *loadings*, P . O quadrado de cada elemento diagonal de S é igual à quantidade de variância nos dados originais descritos pelo componente principal correspondente (FERREIRA, 2015).

Seda e Rossi (2010) realizaram um estudo em amostras de projéteis encontrados no corpo de uma vítima de homicídio por AF. A técnica analítica utilizada foi a NAA. Na investigação policial, foram encontrados uma arma e diferentes tipos de munição na casa de um dos suspeitos. A PCA apontou quatro elementos (Ag, As, Sb e Cd), dentre os sete identificados, como os principais responsáveis pela variabilidade entre amostras. Os diferentes tipos de munição foram agrupados em um gráfico de *scores* das duas PC que explicaram a maior variância entre as amostras (PC1 e PC2) (Figura 12). O gráfico mostrou que os fragmentos encontrados na vítima tinham composição química semelhante à munição em posse de um dos suspeitos.

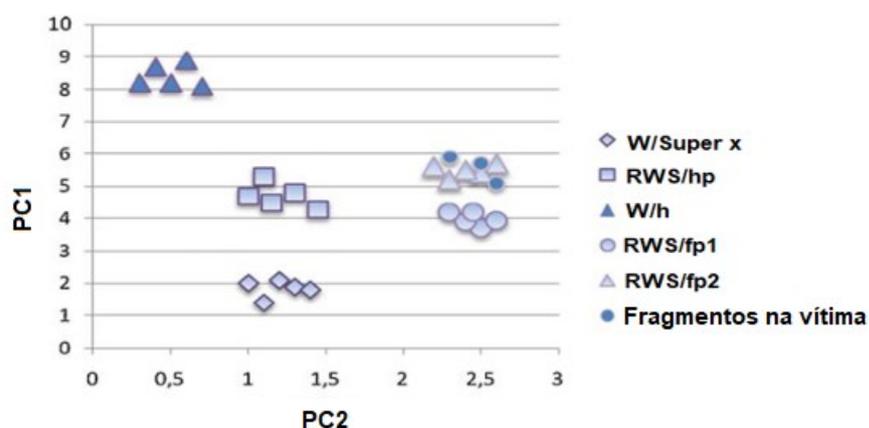


Figura 12. Gráfico de *scores* de PC1 x PC2 das munições encontradas com os suspeitos e os fragmentos encontrados na vítima. (RWS/hp: *long rifle hollow point*, RWS/fp: *High velocity long rifle – lote 1 e lote 2 –*, W/Super x: Winchester H, Winchester super X). **Fonte.** Seda & Rossi, 2010.

Um exemplo importante do sucesso da utilização da PCA são as análises multivariadas realizadas com dados espectrais, as quais, podem fornecer informações importantes para determinações quantitativas e qualitativas (OTTO, 1999; HOPKE, 2003).

Munck & Møller (2018) utilizaram a PCA em dados obtidos no infravermelho próximo (NIR) para detectar mutações em sementes de cevada. A PCA também foi utilizada para o estudo do melhoramento de cevada, auxiliando na identificação e adição de um dos genes responsáveis pelo melhoramento desejado. Os autores concluíram que as análises multivariadas, em especial a PCA, são indispensáveis para a classificação de mutantes de endosperma de cevada originais e seus recombinantes com variedades padrão.

Madeira e colaboradores (2020) utilizaram a técnica de WDXRF em conjunto com análise multivariada para analisar GSR. A PCA mostrou que a região de espalhamento de raios-X foi importante para a discriminação de resíduos coletados das mãos de atiradores (GSR) e de inocentes (não-GSR) (Figura 13).

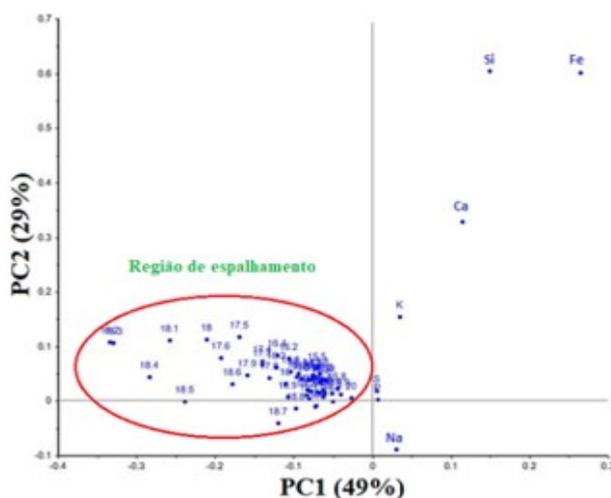


Figura 13. Gráficos de *loadings* PC-1 x PC-2 para amostras de resíduos coletados das mãos de atiradores (GSR) e de inocentes. **Fonte.** Madeira *et al.*, 2020.

2.4.1.1.2 Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)

A HCA é outro método multivariado de reconhecimento de padrões importante na análise não supervisionada de dados. Seu objetivo principal é exibir os dados de forma a enfatizar seus *clusters* e padrões naturais. Os resultados, de natureza qualitativa, são apresentados na forma de um dendrograma que permite visualizar as amostras ou variáveis em um espaço 2D. As distâncias entre amostras ou variáveis são calculadas e transformadas em uma matriz de similaridade S (uma notação usual que não deve ser confundida com a matriz de valores singulares da PCA), cujos elementos são os índices de similaridade. Para quaisquer duas amostras a e b , o índice de similaridade é definido como:

$$S_{ab} = 1,0 - \frac{d_{ab}}{d_{max}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde S_{ab} é o índice de similaridade de a e b , d_{max} é a maior distância para qualquer par de amostras no conjunto de dados e d_{ab} é a distância euclidiana entre as amostras a e b , calculada por:

$$d_{ab} = \sqrt{(x_{a1} - x_{b1})^2 + (x_{a2} - x_{b2})^2 + \dots + (x_{aJ} - x_{bJ})^2} \quad (\text{Equação 4})$$

onde x_{aj} e x_{bj} são elementos da matriz de dados X .

A escala de similaridade varia de zero a um. Quanto maior o índice S_{ab} , menor a distância entre a e b. Portanto, S_{ab} reflete diretamente a semelhança entre as amostras.

Existe mais de uma distância calculada para HCA, entretanto, a distância euclidiana é uma das mais utilizadas na literatura (FERREIRA, 2002).

2.4.1.2 Métodos supervisionados de reconhecimento de padrões

Nas análises supervisionadas, uma série de amostras representativas de cada classe são selecionadas e as medidas experimentais de cada uma delas são coletadas e a classe de cada uma delas é definida. Esse conjunto de amostras é conhecida como conjunto de treinamento. Com as informações do conjunto de treinamento, é construído um modelo empírico ou uma regra de classificação. Por esse motivo, estes métodos são conhecidos como métodos de reconhecimentos de padrões supervisionados, pois as informações acerca de cada classe é que supervisionam e desenvolvem os critérios de discriminação que serão utilizados para o reconhecimento de novas amostras (FERREIRA, 2015).

Porém, antes do modelo empírico ser testado, é necessário verificar a capacidade de predição do modelo. Para isso é recomendado a utilização de um conjunto de amostras externas, chamado de conjunto de teste ou conjunto de validação. Se o resultado for aceitável, então o modelo pode ser utilizado na classificação de novas amostras (FERREIRA, 2015).

Atualmente existem diversas metodologias para classificação de amostras. Os métodos mais utilizados na química para dados de natureza multivariada são o k-NN e a SIMCA (FERREIRA, 2015).

2.4.1.2.1 Método k-NN

O k-vizinhos mais próximos é um método de classificação não paramétrico, ou seja, a forma da distribuição de probabilidade não é assumida *a priori*. Em particular, para cada amostra, somente a informação local de suas k amostras vizinhas mais próximas é utilizada na fase de modelagem, sendo k geralmente um número ímpar. Em sua aplicação mais simples, sempre que uma amostra for classificada, a classe pertencente a seus k vizinhos mais próximos é levada em consideração e a amostra é atribuída à classe que é mais frequente entre seus vizinhos mais próximos. Por exemplo, se 5 é escolhido como o número de vizinhos mais próximos ($k = 5$), e 3 destes vizinhos pertencem à classe A, enquanto 2 pertencem à classe B, a amostra é atribuída à classe A Figura 14. A proximidade no hiperespaço das variáveis, geralmente, é definida de acordo com a distância euclidiana, mesmo que outras medidas de distância, como a de Manhattan, possam ser utilizadas (MARINI, 2010).

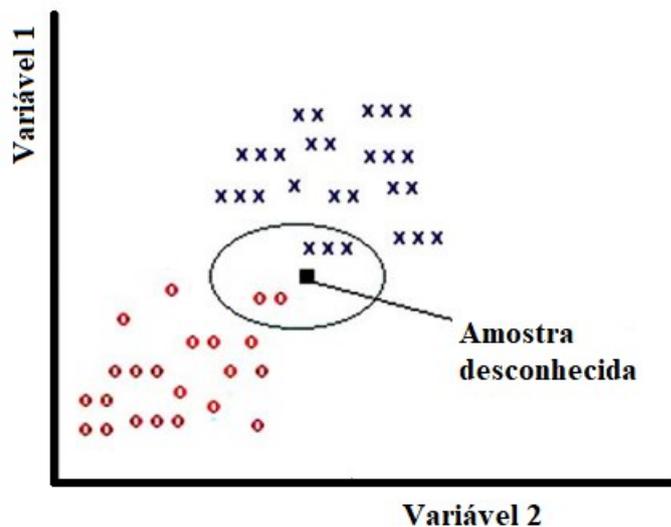


Figura 14. Ilustração de uma classificação k-NN com $k = 5$: entre os 5 vizinhos mais próximos da amostra desconhecida há 3 indivíduos da classe A (x) e 2 da classe B (o), portanto ela é atribuída à classe A. **Fonte.** Adaptado de Marini, 2010.

A principal vantagem do k-NN é que ele, geralmente, é aplicável a quase todos os conjuntos de dados, não exigindo uma relação particular entre o número de amostras e o número de variáveis. Por outro lado, uma de suas principais desvantagens é que se uma abordagem simples de voto majoritário, como a representada na Figura 14, é adotada, ou seja, se, por acaso, uma amostra com características distintas das demais estiver presente, ela seria alocada em uma das classes conhecidas com k vizinhos mais próximos a ela. Por ser um método não paramétrico, além disso, não é possível estimar o nível de confiança no resultado da classificação. Finalmente, não é possível obter visualizações gráficas nos resultados das classificações, só sendo possível obter tabelas de classificação (FERREIRA, 2015).

2.4.1.2.2 Método SIMCA

O método SIMCA foi introduzido nos anos 70. Por muito tempo ficou conhecido como um sinônimo de quimiometria. O método assume que os valores medidos para um determinado grupo de amostras semelhantes tenderão para uma distribuição uniforme e modelável. Ao aumentar o número de amostras, essa distribuição uniforme se torna cada vez mais visível. Diferente do método k-NN, o método SIMCA utiliza um modelo de componentes principais, que é ajustado a cada classe do conjunto de treinamento, gerando um classificador para cada uma delas. O número de fatores, A , necessários para modelar cada classe pode ser determinado realizando uma validação cruzada (FERREIRA, 2015).

Para classificar uma amostra em uma determinada classe, ela é projetada sobre cada modelo criado e a distância geométrica da amostra ao modelo é avaliada. A amostra é designada a uma classe de acordo com uma regra de decisão que pode ser, por exemplo, probabilística, como a posição em uma região no subespaço de cada modelo, na qual se tem 95% de confiança que a amostra pertença à classe em questão. A Figura 15, adaptada

de Vandengiste e colaboradores (1998), ilustra dois exemplos de modelos calculados com base número de fatores distintos.

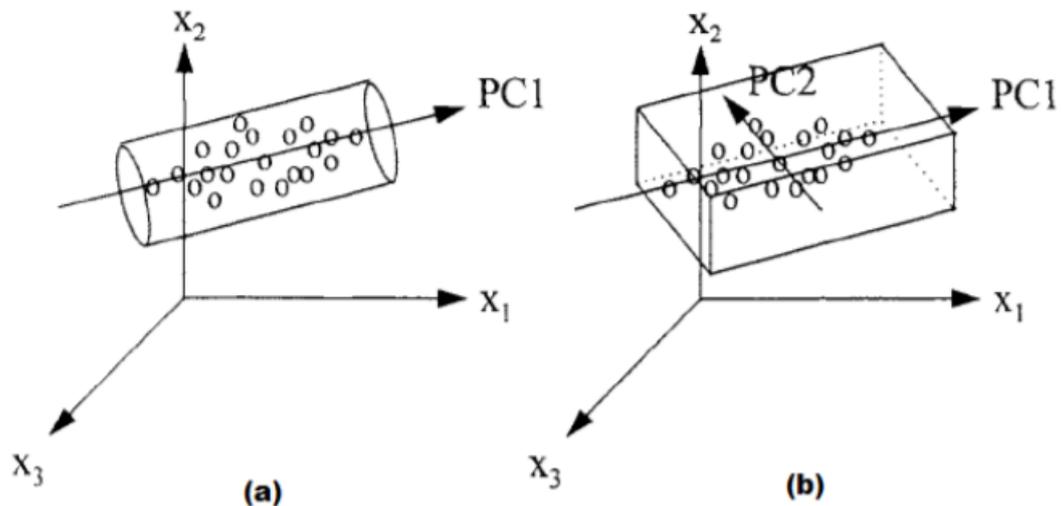


Figura 15. Modelos SIMCA obtidos com base em uma (a) e duas (b) componentes principais.
Fonte. Adaptada de Vandengiste e colaboradores, 1998.

Diferentemente do método k-NN, o SIMCA é capaz de indicar amostras anômalas, bem como não pertencente a nenhuma das classes pré-definidas. Outro ponto é que uma mesma amostra pode ser classificada em duas classes simultaneamente. Por ser um modelo baseado em PCA, é possível estimar o nível de confiança e o grau de certeza das classificações, pois se trata de um método probabilístico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo propor uma técnica analítica não destrutiva, inédita e sem a necessidade de utilização de padrões para análise de amostras do núcleo de chumbo oriundos de projéteis de armas de fogo (fuzis) com o intuito de identificar e discriminar esses projéteis, por métodos quimiométricos, de acordo com seus respectivos fabricantes e anos de fabricação.

3.2 Objetivos Específicos

- Obter os espectros de WDXRF dos núcleos de chumbo de projéteis de fuzis de diferentes procedências (nacionais e importados).
- Realizar a análise exploratória (PCA e HCA) dos dados espectrais e dos percentuais dos elementos para identificar as variáveis que caracterizam um determinado grupo de fabricante ou ano de fabricação e, posteriormente, classificar as amostras empregando as técnicas SIMCA e k-NN.
- Comparar as análises estatísticas realizadas com os dados espectrais e com o percentual dos elementos.
- Realizar ANOVA de Welch e teste de Games-Howell nos percentuais de Sb das amostras para avaliar o poder discriminatório deste elemento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Projéteis de fuzis de diferentes fabricantes e projéteis da Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) com diferentes anos de fabricação foram obtidos em conjunto com o Departamento de Criminalística da Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ). As especificações dos projéteis estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação dos projéteis utilizados.

Identificação	Fabricante	Ano de fabricação	Origem	Número de amostras /projéteis
ZV	<i>Zavod Vlasim</i>	2009	República Tcheca	12/4
C09	Companhia Brasileira de Cartuchos	2009	Brasil	12/4
C16	Companhia Brasileira de Cartuchos	2016	Brasil	12/4
IMI	<i>Israel Military Industries</i>	2009	Israel	12/4
FLB	<i>Fray Luis Beltrán</i>	1992	Argentina	6/2
FC	<i>Federal Cartridge</i>	2005	EUA	12/4

Todos os projéteis com calibre 7.62mm.

Para a preparação das amostras foram utilizados os seguintes materiais: HNO₃ ultrapuro (Quimex ®, Minas Gerais, Brasil), água Mili-Q®, papel de filtro (Nalgon ®, Rio de Janeiro, Brasil), martelo de inércia, torno de bancada, serra de aço carbono e serra de ourives.

4.2 Preparação das Amostras

A cápsula dos projéteis foi removida com um martelo de inércia. A liga de latão foi removida com o auxílio de uma serra de ourives e um tordo de bancada. Com um bisturi, foram removidos 3 fragmentos de cada projétil, obtendo amostras de metal de aproximadamente 5 mm de diâmetro e 0,4 g. As lâminas da serra de ourives foram trocadas para cada amostra e a lâmina de bisturi foi devidamente limpa, a fim de evitar possíveis contaminações cruzadas. As amostras foram comprimidas até obtenção de um disco de aproximadamente 1 cm de diâmetro, com o intuito de se adequar à superfície do porta-amostras do equipamento de WDXRF. As amostras foram imersas em solução de

HNO₃ 1% v/v e mantidas em banho ultrassônico por 5 minutos (40 kHz, 160 W), lavadas com água ultrapura e secas em papel de filtro, com a finalidade de retirar as impurezas, de acordo com procedimento realizado por Dufosse e Touron (1998). O esquema da metodologia com os equipamentos utilizados podem ser visualizados na Figura 16.

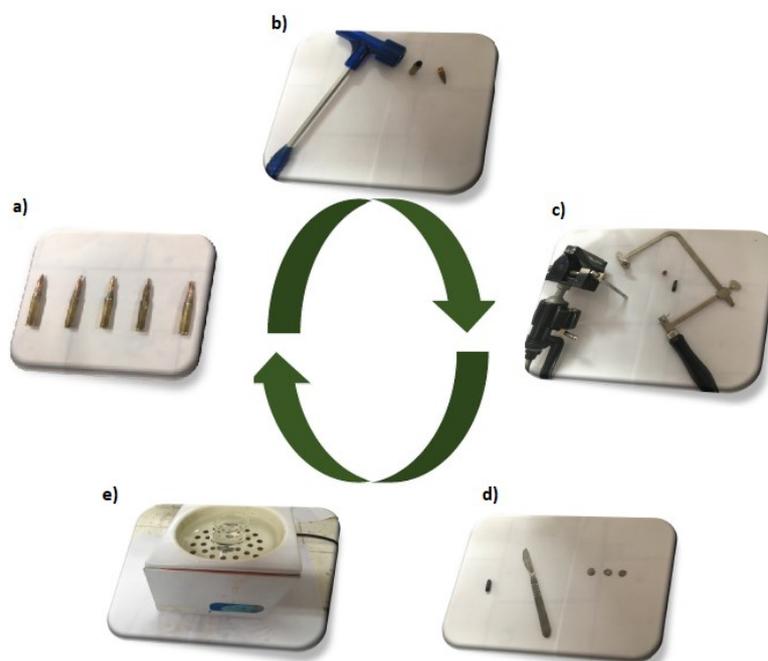


Figura 16. Esquema da metodologia utilizada para o preparo das amostras com a) os projéteis de fuzis 7,62mm; b) o martelo de inércia; c) o tordo de bancada e serra de ourives; d) o bisturi; e) o banho ultrassônico.

Fonte. Autor.

Embora os 3 fragmentos retirados de cada amostra, a princípio, pudessem ser considerados réplicas é importante ressaltar que em uma cena de crime, muitas das vezes, somente fragmentos de projéteis serão encontrados. Por este motivo, cada fragmento foi considerado como uma amostra do mesmo fabricante.

4.3 Análise das Amostras

A análise foi realizada em um espectrômetro WDXRF (Shimadzu, modelo XRF-1800, Kyoto, Japão) (Figura 17), equipado com um sistema de carregamento de amostra (tipo pêndulo de 4 kW e raios X alvo de ródio). O potencial empregado variou de 40 mV a 95 mA. Os espectros foram obtidos em toda a gama de ângulos permitidos pelo goniômetro e a varredura foi realizada na superfície das amostras, utilizando os cristais correspondentes aos elementos de interesse (Tabela 2). Foi realizada a aplicação do método dos parâmetros fundamentais para a obtenção da composição percentual dos elementos presentes nas amostras. As amostras foram inseridas na porta-amostras utilizando uma pinça que, após cada análise, foi devidamente limpa e seca com álcool anidro e pape toalha, para evitar contaminação cruzada entre as amostras.



Figura 17. Equipamento WDXRF-1800 sequencial usado nas análises. **Fonte.** SHIMADZU CORPORATION, 2017.

Tabela 2. Faixas espectrais (em graus), cristais e detectores empregados na análise das amostras por WDXRF e os respectivos elementos identificáveis nestas condições.

Elementos	Faixa espectral (2 θ °)	Cristal	Detector
Ti-U	10–90	LiF (220)	SC
K, Ca, Sn–Cs	90–140	LiF (220)	FPC
Na	52–58	TAP	FPC
Cl	90–96	Ge	FPC
Al	142–148	PET	FPC
P	138–144	Ge	FPC
S	108–114	Ge	FPC
Mg	42–48	TAP	FPC
Si	106–112	PET	FPC

PET (pentaeritritol); TAP (fosfato de tálio); Ge (germânio); LiF (fluoreto de lítio); SC (detector de cintilação); FPC (detector proporcional de fluxo)

4.4 Análise Quimiométrica dos Dados Espectrais

As técnicas de PCA e HCA foram utilizadas para análise exploratória dos dados espectrais. A classificação das amostras foi realizada usando o método SIMCA e o método não paramétrico k-NN. O *software* Unscrambler X (versão 10.4) foi utilizado na PCA, HCA e SIMCA e o *software* StatisticaTM (versão 10) foi utilizado para a análise de k-NN.

Os dados espectrais foram transformados e processados para auxiliar a visualização e interpretação. A transformação dos dados foi feita, em um primeiro momento, para diminuir a influência do ruído. As transformações aplicadas aos dados espectrais foram suavização por média móvel, com 7 segmentos, e normalização por unidade de área. Posteriormente, os dados espectrais foram centrados na média.

A matriz completa de dados espectrais (66 x 1770) foi avaliada sistematicamente por PCA e HCA, gerando uma matriz de dados espectrais reduzidos (66 x 308) com regiões espectrais características relevantes para a classificação (Tabela 3). O cálculo das

matrizes de *loadings* e *scores* na PCA foi realizada pelo método SVD. Para a HCA, foram utilizados o método Ward e a distância euclidiana.

Tabela 3. Faixas espectrais, em graus, selecionadas para as análises quimiométricas e as linhas ou regiões características identificadas nestas faixas.

Faixa espectral (2 θ)	Cristal	Linha ou região
15–20	LiF (220)	Região de espalhamento
138–140	Ge	P-K $_{\alpha}$
10–14	LiF (220)	Sb-K $_{\beta}$
105–108	LiF (220)	Sb-L $_{\beta}$
115–120	LiF (220)	Sb-L $_{\alpha}$
112–114	LiF (220)	Ca-K $_{\alpha}$
125–129	LiF (220)	Sn-L $_{\alpha}$

O teste T² de Hotelling foi realizado nos dados processados na PCA, a fim de medir a variação dentro do modelo e identificar possíveis *outliers* ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Os métodos de classificação (SIMCA e k-NN) utilizaram a matriz de dados espectrais reduzida (66 x 308) (Tabela 3). A classificação por k-NN foi realizada pela distância euclidiana utilizando o método de Ward. A seleção do número ideal de vizinhos mais próximos (k) foi baseada na melhor exatidão da validação cruzada, realizada com valor ν e sementes iguais a 10 e 1.000, respectivamente. Para a SIMCA, foi utilizado o número ideal de PC indicado pelo *software* Unscrambler.

4.5 Análise Quimiométrica do Percentual dos Elementos nas Amostras

A composição percentual elementar das amostras, obtida na análise por WDXRF e aplicação do método dos parâmetros fundamentais, foi investigada para identificar quais elementos poderiam ser usados para separar amostras de diferentes fabricantes ou ano de fabricação por métodos estatísticos (PCA, HCA e ANOVA). Os elementos escolhidos neste estudo foram baseados nos resultados obtidos, após análise sistemática prévia por PCA, que responderam pela maior variabilidade entre as amostras de projéteis. Portanto, as análises quimiométricas foram realizadas em uma matriz de dados percentuais reduzida considerando os elementos (Sb, Ca, Sn e P).

4.5.1 Análise multivariada dos dados percentuais

As técnicas PCA e HCA foram realizadas na matriz de dados percentuais reduzida (66 x 308). A matriz foi centrada na média e escalada pela variância. Para o cálculo das matrizes de *loadings* e *scores*, da análise das componentes principais, foi aplicado o método SVD utilizando a primeira, a segunda e a terceira componente principal. Para a HCA foi empregado o método de Ward utilizando a distância euclidiana. O teste T² de Hotelling foi realizado nos dados processados na PCA, a fim de medir a variação dentro do modelo e identificar possíveis *outliers* ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

4.5.2 Tratamento estatístico univariado

Para verificar o poder discriminatório do elemento que mais influenciou na PCA, foi realizado um tratamento estatístico com base no percentual de Sb, no intuito de distinguir os fabricantes e ano de fabricação. Para tal foram realizados testes de normalidade de resíduos (Shapiro-Wilk), teste de homocedasticidade (Levene) e verificação de *outliers* (Grubbs), seguidos por análise de variância de Welch (ANOVA de Welch) e teste de Games-Howell, todos com nível de significância de 5%. Os testes foram realizados no *software* IBM SPSS (versão 26).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectros de Fluorescência de Raios-X das Amostras de Chumbo dos Projéteis

Os espectros de fluorescência de raios-X das amostras dos núcleos de chumbo dos projéteis ficaram relativamente sobrepostos em diversas faixas angulares (Figura 18 e Figura 19). Essa sobreposição já era esperada, principalmente, pela grande quantidade de amostras e porque as matérias-primas empregadas na sua fabricação são essencialmente as mesmas. Essa sobreposição torna a identificação das amostras uma tarefa complexa, o que pode ser facilitada com o auxílio de técnicas multivariadas para o tratamento destes dados.

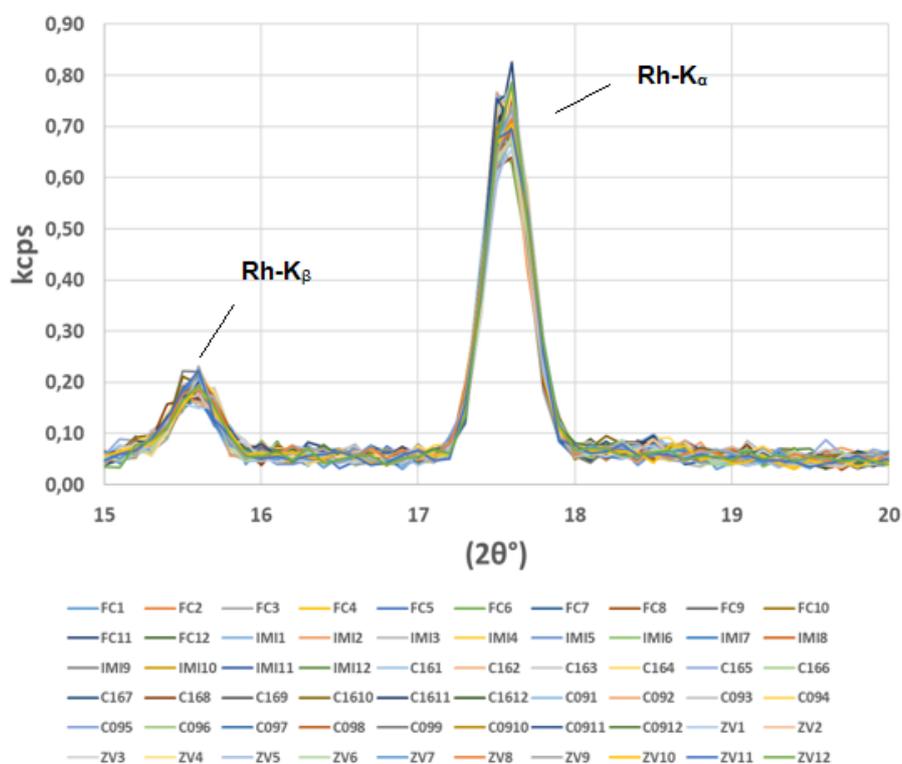


Figura 18. Espectros de WDXRF das amostras do núcleo de chumbo dos projéteis na região de espalhamento.

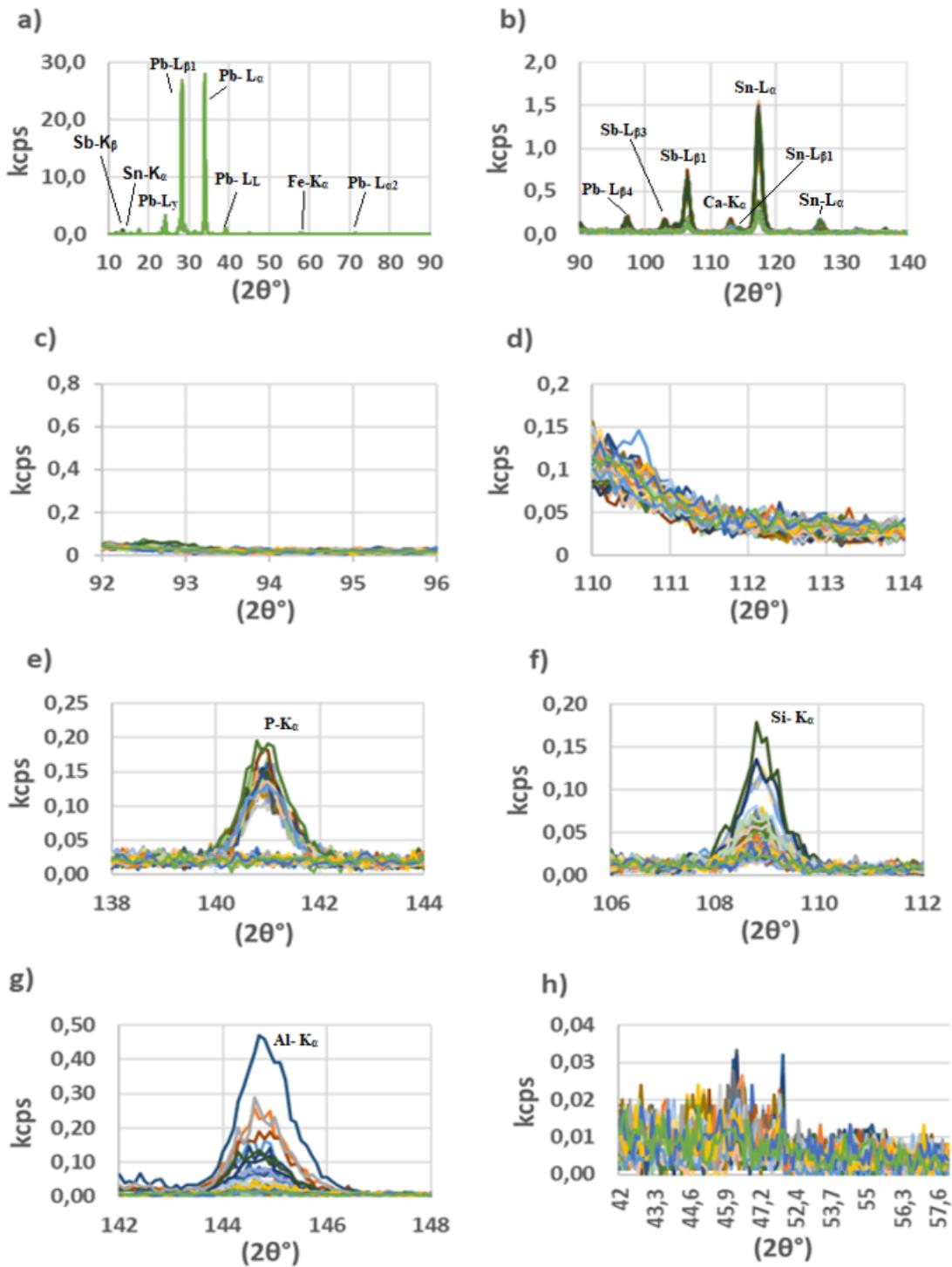


Figura 19. Espectros de WDXRF das amostras do núcleo de chumbo dos projéteis nas faixas dos elementos: a) Ti-U; b) K, Ca, Sn-Cs; c) Na; d) Cl; e) P; f) Si; g) Al; h) Mg. Legenda conforme a Figura 18.

Os picos mais intensos que aparecem na região de 2θ entre 15° e 20° (Figura 18), correspondem às linhas espectrais de emissão da radiação característica do Rh, que compõe o ânodo do tubo de raios X. São formadas por linhas de emissão de fluorescência de primeira ordem de Rh e suas respectivas linhas de espalhamento Compton. Essa região espectral pode conter informações de elementos leves como por exemplo C, O, N. Segundo Bueno e colaboradores 2005, essa região se mostrou relacionada aos compostos orgânicos. Randich e colaboradores 2002, explicam que no processo de fundição do núcleo de chumbo, o núcleo do projétil é revestido com um material orgânico para prevenir a oxidação. Por essa razão, neste trabalho de tese, essa região foi considerada relevante para CBLA, embora, não seja usualmente empregada nas análises por XRF.

A análise por fluorescência de raios-X dos elementos inorgânicos (Figura 19) revelou sinais característicos de alguns constituintes presentes no núcleo de projéteis citados na literatura como o chumbo, antimônio, estanho, fósforo, ferro, alumínio, silício e cálcio (GUY & PATE, 1973; PAULSEN *et al.*, 2015). Não foram observados sinais nas regiões características dos elementos sódio ($52-58^\circ$, TAP), magnésio ($42-48^\circ$, TAP), enxofre ($108-114^\circ$, Ge) e cloro ($90-96^\circ$, Ge) nos 6 grupos de projéteis analisados.

A partir das faixas espectrais dos elementos inorgânicos (Figura 19), foi realizada uma análise semiquantitativa nas amostras pelo método dos parâmetros fundamentais, o que forneceu as porcentagens dos elementos presentes no núcleo de chumbo dos projéteis de fuzil (Tabela 4).

Tabela 4

Tabela 4. Composição percentual nas amostras do núcleo de chumbo dos projéteis.

Fabricante	Pb	Al	Sb	Si	Fe	P	Ca	Sn
FC1	96,822	0,607	1,788	0,460	0,153	-	-	-
FC2	96,905	0,914	1,853	0,205	0,122	-	-	-
FC3	98,030	0,127	1,665	0,178	-	-	-	-
FC4	97,554	0,163	1,761	0,277	0,137	-	-	-
FC5	97,758	0,277	1,689	0,160	0,116	-	-	-
FC6	97,678	0,134	1,871	0,188	0,128	-	-	-
FC7	97,877	0,279	1,562	0,171	0,110	-	-	-
FC8	97,248	0,656	1,797	0,179	0,120	-	-	-
FC9	97,813	0,128	1,716	0,250	0,093	-	-	-
FC10	97,921	0,110	1,626	0,235	0,108	-	-	-
FC11	97,497	0,473	1,783	0,141	0,106	-	-	-
FC12	97,941	0,086	1,739	0,145	0,089	-	-	-
IMI1	98,313	-	0,987	0,133	0,109	0,225	0,234	-
IMI2	98,093	0,141	0,958	0,162	0,075	0,203	0,237	-
IMI3	97,693	0,255	0,969	0,226	0,090	0,174	0,238	-
IMI4	98,190	0,067	0,995	0,217	0,082	0,196	0,255	-
IMI5	98,060	0,129	1,172	0,150	-	0,227	0,262	-
IMI6	98,076	0,088	1,048	0,146	0,103	0,255	0,285	-
IMI7	97,845	0,088	1,156	0,152	0,133	0,240	0,2871	-
IMI8	97,803	0,085	1,147	0,215	0,118	0,227	0,239	-
IMI9	97,943	0,106	1,052	0,280	-	0,223	0,258	-
IMI10	98,106	0,144	0,931	0,157	0,103	0,229	0,330	-
IMI11	97,992	0,230	0,929	0,198	0,122	0,242	0,287	-
IMI12	97,767	0,130	0,903	0,241	0,117	0,230	0,434	-
FLB1	96,681	0,096	1,509	0,232	0,873	0,176	0,248	-

Tabela 4. Continuação

Fabricante	Pb	Al	Sb	Si	Fe	P	Ca	Sn
FLB2	97,531	0,082	1,607	0,196	0,115	0,211	0,259	-
FLB3	97,956	-	1,413	0,097	0,091	0,204	0,239	-
FLB4	97,701	-	1,601	0,102	0,102	0,238	0,257	-
FLB5	98,100	-	1,385	-	0,101	0,187	0,226	-
FLB6	97,376	-	1,742	0,101	0,331	0,243	0,207	-
C ₁₆ 1	90,795	1,677	6,410	0,250	0,249	0,243	0,311	-
C ₁₆ 2	91,147	0,086	7,436	0,167	0,105	0,323	0,438	-
C ₁₆ 3	91,906	0,079	7,153	0,129	0,131	0,233	0,281	-
C ₁₆ 4	93,202	0,123	5,263	0,233	0,133	0,240	0,290	-
C ₁₆ 5	91,986	0,427	6,406	0,530	0,119	0,249	0,284	-
C ₁₆ 6	90,665	0,481	6,785	0,698	0,123	0,242	0,310	-
C ₁₆ 7	92,696	0,074	6,702	-	0,110	0,201	0,217	-
C ₁₆ 8	89,152	0,165	6,900	0,375	0,218	0,434	0,394	-
C ₁₆ 9	93,329	0,059	6,138	-	0,107	0,175	0,191	-
C ₁₆ 10	93,290	0,113	5,514	0,466	0,188	0,226	0,202	-
C ₁₆ 11	92,518	0,284	6,179	0,452	0,113	0,228	0,227	-
C ₁₆ 12	92,337	-	6,137	0,381	0,199	0,470	0,477	-
C ₀₉ 1	97,998	0,057	1,221	0,155	0,093	0,213	0,206	0,600
C ₀₉ 2	96,926	-	1,108	0,060	0,113	0,210	0,186	1,398
C ₀₉ 3	96,537	-	1,194	0,073	0,094	0,191	0,200	1,711
C ₀₉ 4	96,750	-	1,280	0,077	0,087	0,214	0,169	1,423
C ₀₉ 5	97,052	-	1,093	0,068	0,092	0,206	0,187	1,075
C ₀₉ 6	96,780	-	1,311	0,156	0,100	0,211	0,185	1,257
C ₀₉ 7	98,010	0,072	1,259	0,094	0,107	0,209	0,196	0,459
C ₀₉ 8	94,644	0,060	1,103	-	0,105	0,191	0,216	0,462
C ₀₉ 9	97,268	0,061	1,185	0,099	0,119	0,198	0,174	1,267
C ₀₉ 10	97,783	0,072	1,091	0,124	0,112	0,205	0,242	0,372
C ₀₉ 11	97,504	0,065	1,022	0,072	0,104	0,233	0,238	0,762
C ₀₉ 12	97,137	0,063	1,076	0,193	0,140	0,304	0,211	0,713
ZV1	98,781	0,205	0,486	0,309	0,122	-	-	-
ZV2	98,259	0,096	0,950	0,140	0,115	-	-	-
ZV3	98,549	0,116	1,025	0,196	0,114	-	-	-
ZV4	98,785	0,052	0,959	0,102	0,103	-	-	-
ZV5	99,452	-	0,435	-	0,112	-	-	-
ZV6	98,379	0,112	1,144	0,252	0,113	-	-	-
ZV7	98,305	0,054	1,076	0,087	0,117	-	-	-
ZV8	98,729	0,071	0,950	0,132	0,119	-	-	-
ZV9	98,078	0,920	0,798	0,122	0,084	-	-	-
ZV10	98,389	0,111	1,134	0,148	0,150	-	-	-
ZV11	98,707	0,058	1,047	0,085	0,104	-	-	-
ZV12	99,228	0,061	0,484	0,059	0,116	-	-	-

Por meio da Tabela 4, foi possível observar que alguns elementos comumente encontrados na CBLA (Cd, Bi e Ag) não foram detectados por WDXRF. No entanto, outros oligoelementos (Fe, P, Ca, Al e Si) se mostraram presentes na maioria das amostras

de chumbo. O Sb esteve presente em todas as amostras, como o esperado. Ele é um elemento comumente adicionado em núcleos de chumbo para conferir dureza à liga (Randich *et al.*, 2012). Por outro lado, o Sn só foi detectado nas amostras do fabricante C09.

5.2 Pré-Tratamento dos Dados Espectrais

Os dados espectrais após alisamento por média móvel, com 7 seguimentos, e normalização por área estão representados nas Figura 20 e Figura 21. Para melhorar a visualização dos dados e evitar a sobreposição dos espectros, foram escolhidas aleatoriamente uma amostra de cada grupo de projétil para estas figuras.

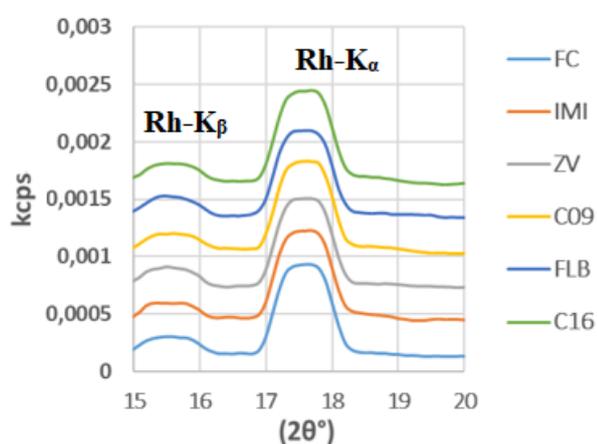


Figura 20. Espectros de WDXRF das amostras na região do espalhamento, após transformação dos dados por média móvel (7 segmentos) e normalização por área.

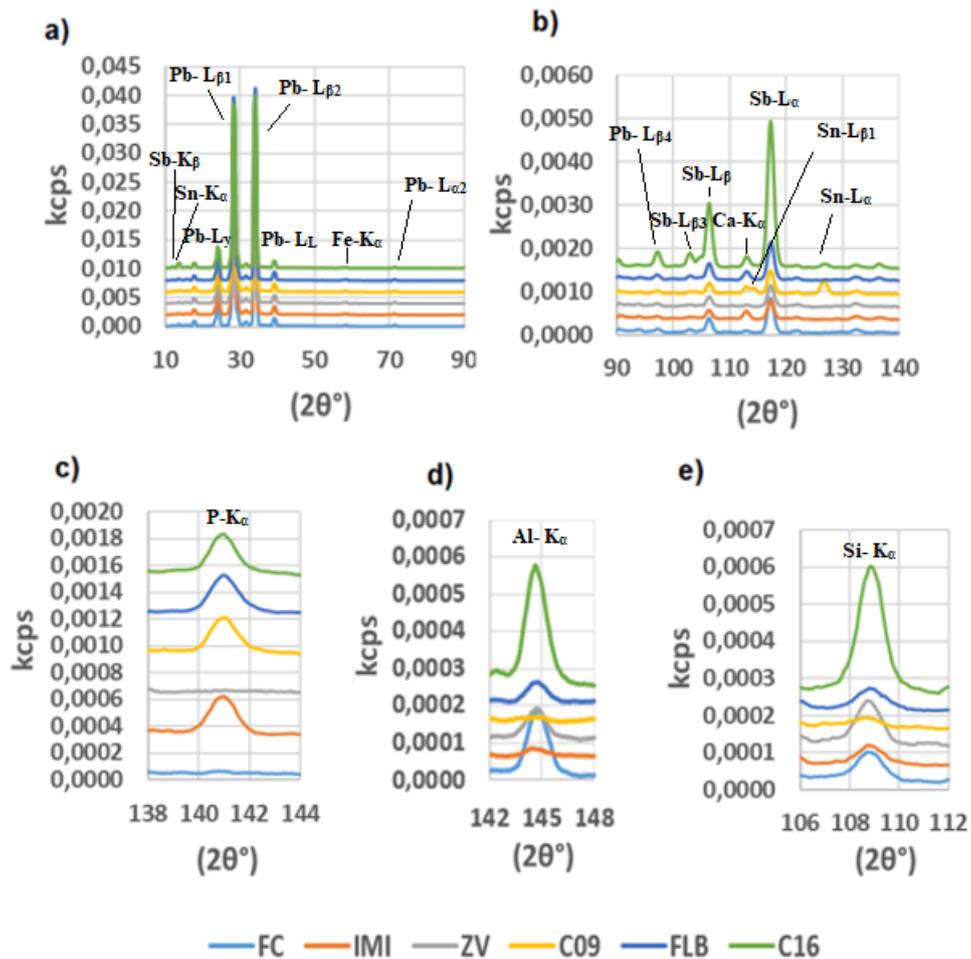


Figura 21. Espectros de WDXRF das amostras, após transformação dos dados por alisamento por média móvel com 7 segmentos e normalização por área nas faixas dos elementos: a) Ti-U b) K, Ca, Sn-Cs c) P d) Al e e) Si.

Uma das vantagens da utilização dos dados espectrais é ter a opção de realizar o tratamento destes dados, de forma a diminuir os ruídos e remover variações sistemáticas. A técnica de alisamento foi realizada nos dados espectrais com o intuito de reduzir a componente aleatória dos dados (ruídos experimentais) e, conseqüentemente, aumentar a razão sinal/ruído do sinal analítico. O alisamento por média móvel funciona de maneira semelhante com o alisamento pela média, mas no alisamento por média móvel o espectro original é mais preservado. A técnica de normalização por área também foi realizada. Esta técnica é utilizada quando dados provenientes de variáveis distintas possuem diferentes faixas de grandeza. Visto que a faixa que possuir o maior peso dominará os cálculos, a influência das demais variáveis de menor peso será suprimida, podendo não ser percebida alguma informação importante ou se chegar a resultados não satisfatórios.

As linhas espectrais referentes aos elementos observados nas Figura 20 e Figura 21 estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Linhas espectrais dos elementos observados por WDXRF.

Faixa espectral (2θ , °)	Cristal	Linha
15–16	LiF (220)	Rh- K_{β}
16-19	LiF (220)	Rh- K_{α}
23-25	LiF(220)	Pb- L_{γ}
26-30	LiF(220)	Pb- $L_{\beta 1}$
33-35	LiF(220)	Pb- L_{α}
38-39	LiF(220)	Pb- L_L
72-73	LiF(220)	Pb- $L_{\alpha 2}$
97-99	LiF(220)	Pb- $L_{\beta 4}$
56-58	LiF(220)	Fe- K_{α}
10–14	LiF (220)	Sb- K_{β}
14-15	LiF (220)	Sn- K_{α}
102–104	LiF (220)	Sb- $L_{\beta 3}$
105–108	LiF (220)	Sb- L_{β}
115–120	LiF (220)	Sb- L_{α}
112–114	LiF (220)	Ca- K_{α}
114-115	LiF (220)	Sn- $L_{\beta 1}$
125-129	LiF(220)	Sn- L_{α}
138–144	Ge	P- K_{α}
107-110	PET	Si- K_{α}
142-147	PET	Al- K_{α}

Após uma avaliação sistemática por PCA e HCA sobre a matriz completa dos dados espectrais (uma matriz 66 x 1770, usando as faixas espectrais listadas na Tabela 5), foi observado que além dos dados correspondentes às linhas do elemento majoritário Pb, alguns elementos minoritários: Al, Fe e Si não contribuíram para o agrupamento das amostras de mesma procedência. Segundo Tobin e Imwinkelried (2002) e Randich e colaboradores (2002), no processo de fundição empregado na fabricação dos núcleos de projéteis, alguns elementos menores dos núcleos de chumbo tendem a se mover para o centro (processo de segregação), afetando a homogeneidade dos núcleos de chumbo, fazendo com que alguns elementos minoritários tenham dispersividade elevada entre as mesmas amostras e, portanto, não contribuam para a distinção dos grupos.

As linhas espectrais que explicaram a maior variabilidade entre as amostras foram as do Sb (Sb- K_{β} , Sb- L_{β} , Sb- L_{α}), P (P- K_{α}), Sn (Sn- L_{α}) e Ca (Ca- K_{α}) e a região de espalhamento do espectro. Portanto, as análises exploratórias e classificatórias foram realizadas com a matriz de dados espectrais reduzidas (66 x 308) (Tabela 3, Tópico 4.4.1), correspondentes a estas linhas e região.

5.3 PCA das Amostras de Chumbo dos Projéteis

A Figura 22 mostra o percentual da variância explicada que cada componente principal representou. O gráfico mostra que a PC-1 é responsável por 85% da variância explicada, a PC-2 por 10%, a PC-3 por 4% e a PC-4 por 1%. As quatro primeiras componentes principais respondem por mais de 99% da variância explicada. As demais componentes são responsáveis por menos de 0,1% da variância explicada.

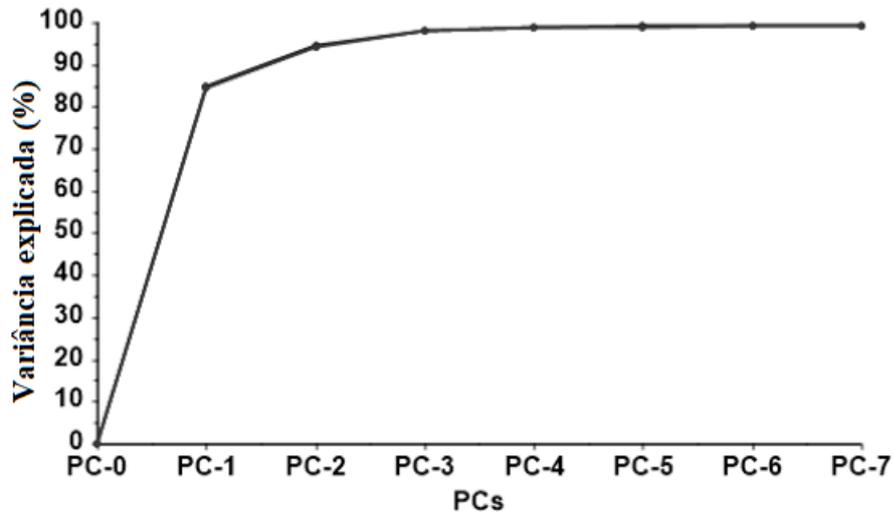


Figura 22. Gráfico de percentual de variância explicada em função do número de componentes principais (PCs) a partir dos dados espectrais.

A partir da análise das componentes principais foi construído um gráfico de *scores* de PC1 x PC2, que representa 95% da variância explicada das amostras (Figura 23).

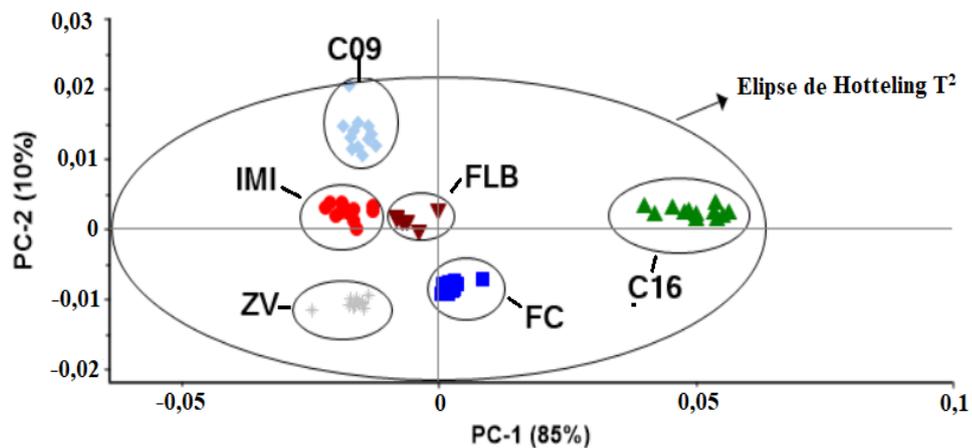


Figura 23. Gráfico de *scores* de PC-1 x PC-2 para os 6 grupos de projéteis de fuzil a partir dos dados espectrais.

A Figura 23 mostra que as duas primeiras componentes principais discriminaram os seis grupos de projéteis de fuzil, de acordo com seus respectivos fabricantes/ano de fabricação. Apesar dos grupos C₀₉ e C₁₆ serem do mesmo fabricante (CBC), eles foram classificados em grupos distintos de acordo com o ano de fabricação. O grupo C₀₉ foi o único grupo que apresentou linhas espectrais na região do estanho. Estudos mostram que os núcleos de chumbo podem sofrer alterações significativas na composição de fabricação ao longo do tempo (KOEN & HOUCK, 2017; RANDICH *et al.*, 2002; TOBIN & DUERFELDT, 2002), o que poderia explicar as diferenças observadas nos grupos do

fabricante CBC. Todas as amostras estão dentro do intervalo de confiança, ao nível de confiança de 95%, segundo a elipse de Hotelling T^2 .

Tendo em vista que as componentes principais 3 e 4 podem fornecer informações sobre a variabilidade das amostras (Figura 22), foram construídos os gráficos tridimensionais de *scores* da PC-1 x PC-2 x PC-3 e da PC-1 x PC-2 x PC-4 (Figura 24).

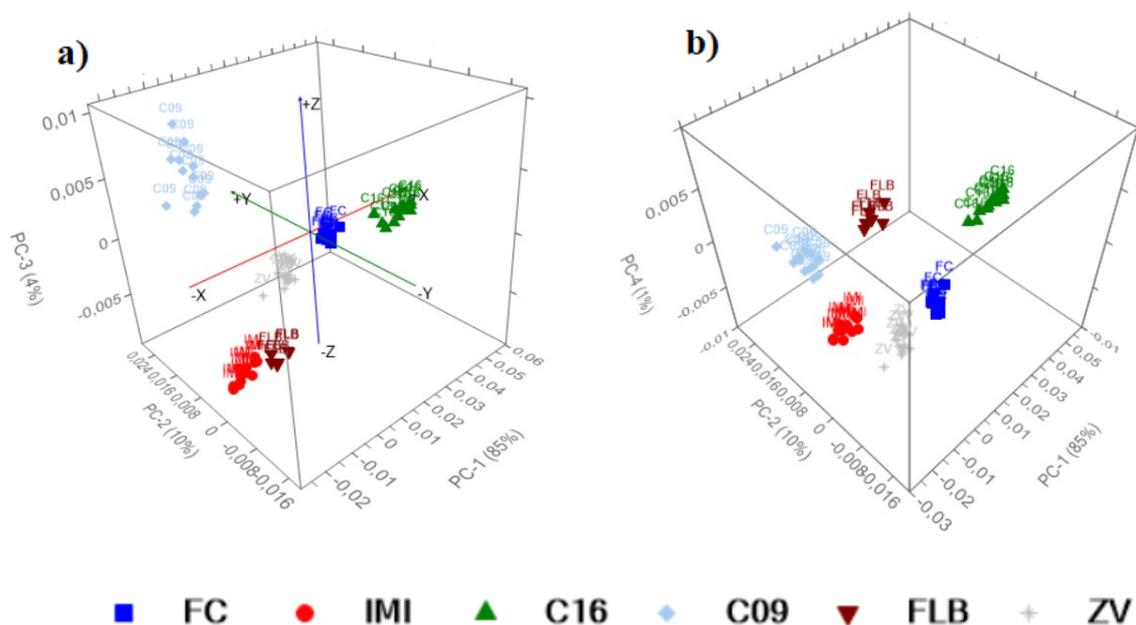


Figura 24. Gráfico de *scores* de a) PC-1 x PC-2 x PC-3 e b) PC-1 x PC-2 x PC-4 para os 6 grupos de projéteis de fuzil, a partir dos dados espectrais.

Na Figura 24a foi possível visualizar a separação dos 6 grupos de projéteis em um gráfico de *scores* tridimensional (PC-1 x PC-2 x PC-3), que explica 99% da variância total das amostras. Embora os grupos FLB e IMI tenham ficado próximos nos gráficos PC-1 x PC-2 e PC-1 x PC-2 x PC-3 (Figura 23 e Figura 24a), pode ser observado na Figura 24b, que a PC-4 é capaz de evidenciar a separação destes grupos de projéteis em um gráfico de PC-1 x PC-2 x PC-4. Mesmo que a PC-4 explique 1% da variância, ela parece ser essencial na separação, com potencial para contribuir na classificação dos grupos.

A Figura 25 exibe o gráfico de *loadings* para as 4 primeiras componentes principais, que explicam 99,9% da variância das amostras. O gráfico de *loadings* mostra qual a região espectral tem maior influência nas componentes principais e, conseqüentemente, melhor contribui na separação dos grupos.

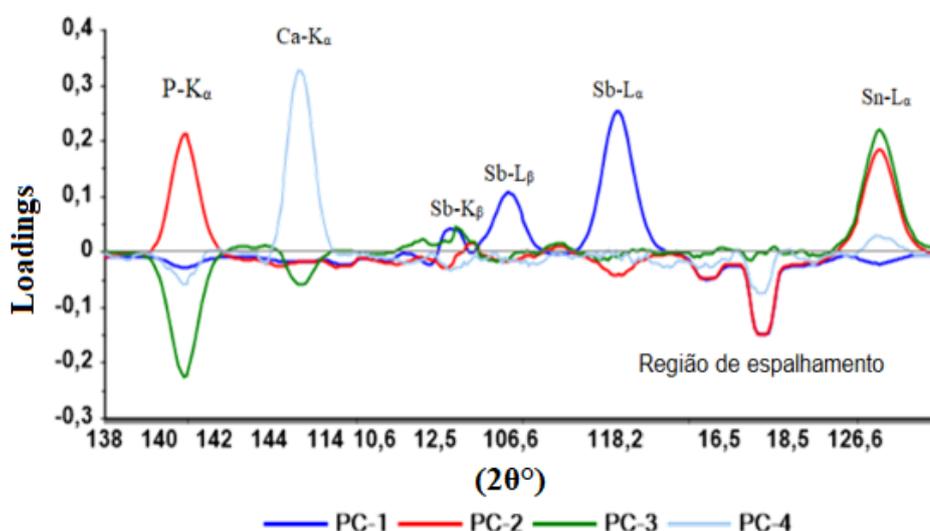


Figura 25. Gráfico de *loadings* para as 4 primeiras componentes principais.

A análise dos gráficos de *loadings* (Figura 25) mostra que a PC-1 está fortemente relacionada às linhas Sb e à região de espalhamento. O Sb é normalmente adicionado durante a fabricação do núcleo de chumbo de projéteis, em concentrações conhecidas, a fim conferir dureza para o núcleo de chumbo. Isso demonstra que este elemento é muito importante para a caracterização de amostras do núcleo de chumbo dos projéteis. Por outro lado, a região de espalhamento contém informações implícitas sobre compostos orgânicos (ORTIZ *et al.*, 2012) e, embora essa região não tenha sido explorada, até o momento, na CBLA, ela já foi utilizada para discriminação de resíduos de AF analisados por WDXRF e quimiometria, demonstrando resultados promissores (MADEIRA *et al.*, 2020).

As linhas Sb contribuíram para valores positivos de PC-1 (Figura 25), auxiliando a discriminação do grupo C₁₆ dos demais grupos (Figura 23). A influência de Sb neste grupo pode ser notada, inclusive, nos espectros que contêm as linhas deste elemento (Sb-K_β, Sb-L_β, Sb-L_α), (Figura 21a e Figura 21b) que são consideravelmente mais intensas em relação aos demais grupos. Além disso, os valores negativos da PC-1, devido à influência da região de espalhamento (Figura 25), contribuíram para a discriminação dos grupos ZV e FC (Figura 23 e Figura 24). Na PC-2, os valores positivos na região espectral característica de P (P-K_α) (Figura 25) contribuíram para a separação dos grupos FLB e IMI dos grupos ZV e FC (Figura 23 e Figura 24). O espectro de WDXRF apresentou sinais característicos de P apenas para os grupos FLB, IMI, C₀₉ e C₁₆ (Figura 21c).

A região de espalhamento também contribuiu para valores negativos na PC-2 (Figura 25), acentuando a distinção entre os grupos ZV e FC e os grupos FLB e IMI (Figura 23). Os valores positivos na região espectral característica do Sn, contribuíram significativamente para a separação do grupo C₀₉ dos demais grupos. Somente o grupo de amostras C₀₉ apresentaram sinais característicos de Sn (Figura 21b), embora o grupo C₁₆ e C₀₉ sejam do mesmo fabricante, somente o grupo C₀₉ continha traços de Sn, isso mostra que a composição pode variar de maneira significativa ao longo dos anos.

As regiões espectrais características do P e do Sn também contribuíram para a PC-3 (Figura 25). No entanto, essa componente apenas contribuiu ainda mais com a separação

grupos FLB e IMI dos grupos ZV e FC (Figura 24a). Por outro lado, essa separação já foi evidenciada pela PC-2 (Figura 23).

A região espectral do Ca contribuiu para valores positivos na PC-4, enquanto a região de espalhamento contribuiu para valores negativos (Figura 25), o que favoreceu a discriminação entre os grupos IMI e FLB (Figura 24b). O espectro de WDXRF apresentou sinais característicos de Ca apenas nos grupos IMI, FLB e C₀₉ e C₁₆ (Figura 21b).

O gráfico de Hotelling T² (Figura 26) demonstra o quanto cada amostra está distante do centro do modelo para cada componente principal. Isto indica que todas as amostras analisadas estão sob controle estatístico, em todas as componentes principais utilizadas no modelo, ou seja, não foi observado *outliers*.

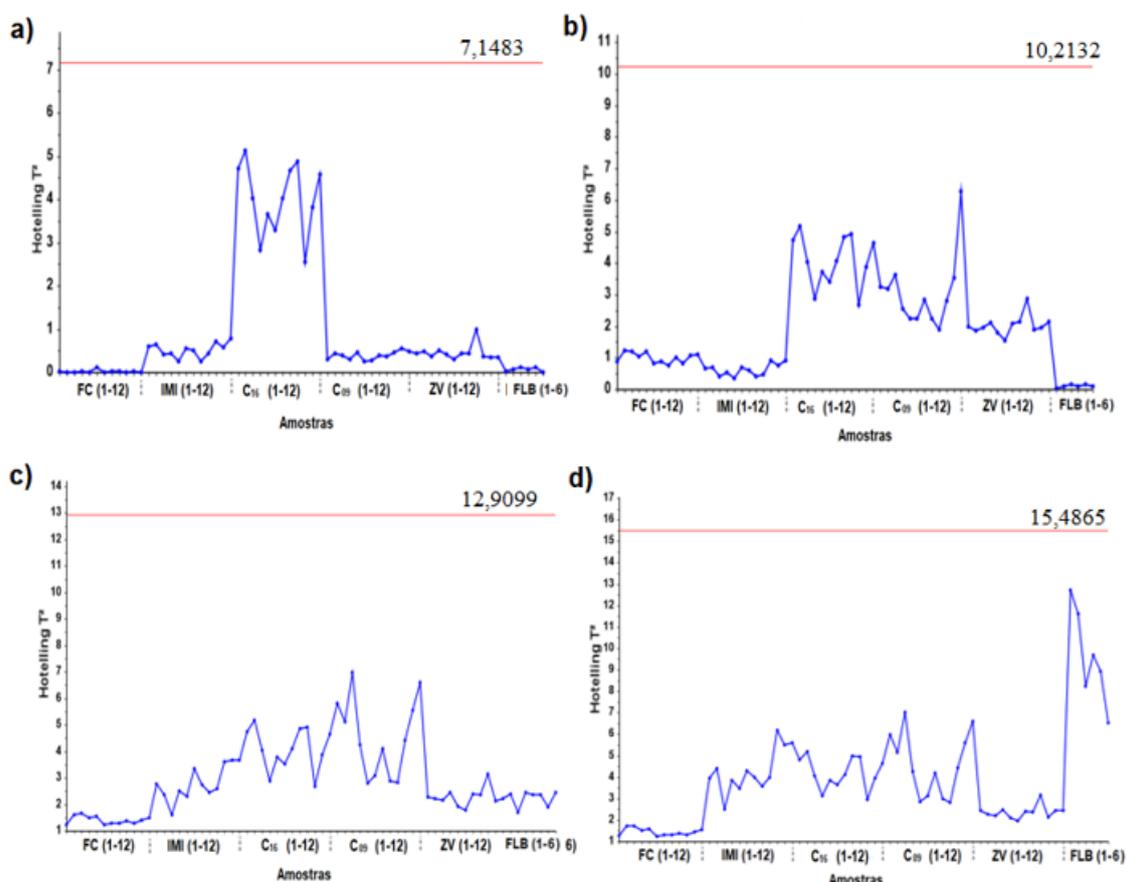


Figura 26. Gráfico de controle multivariado de Hotelling T² ($\alpha = 0,05$) para a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4.

O gráfico de *leverage* é exibido na Figura 27. O gráfico de *leverage* é similar ao gráfico de Hotelling, sendo utilizado para ver a distância das amostras do centro do modelo. Porém, este tratamento estatístico utiliza outro limite de controle que independe de qualquer suposição sobre a distribuição das amostras.

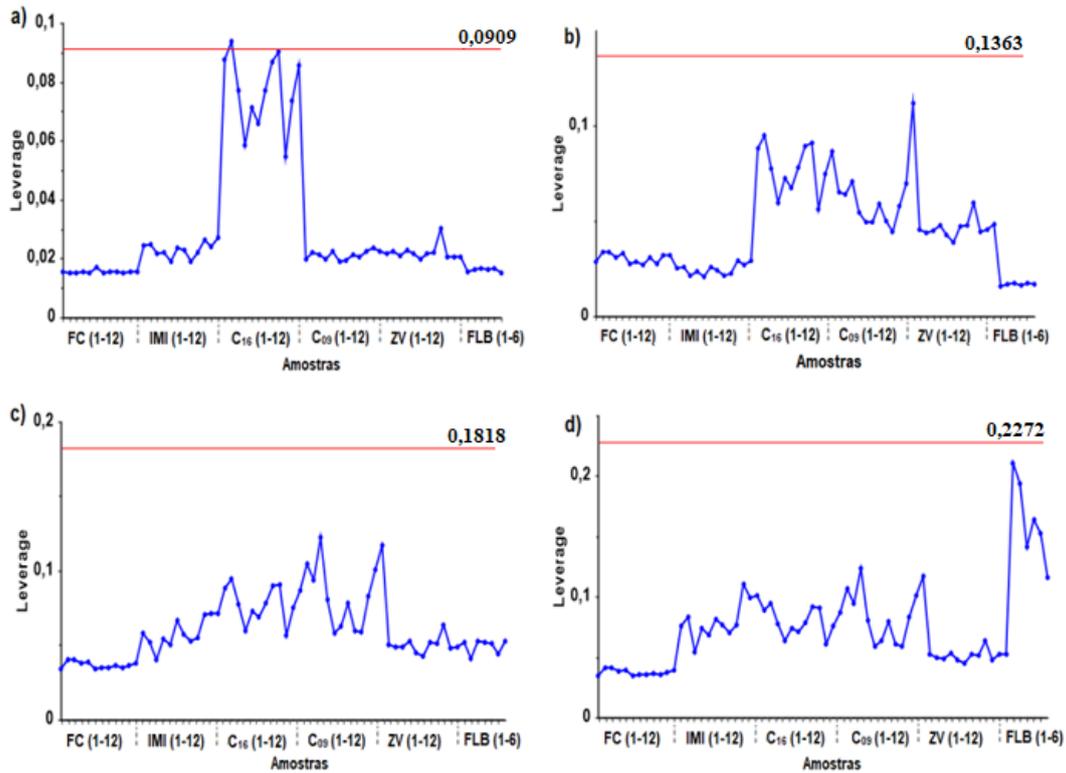


Figura 27. Gráfico de *leverage* para a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4.

Nota-se, no gráfico de *leverage* (Figura 27a), que algumas amostras do grupo C₁₆ ficaram próximas ao limite de controle. A amostra (C₁₆ 2) poderia, inclusive, ser considerada um *outlier*. Por outro lado, esse alto valor de *leverage* é explicado pela diferença existente no teor de Sb do grupo C₁₆, em relação aos outros grupos (Tabela 4). Esta grande diferença demonstra que há um certo potencial do modelo PCA suprimir a diferença existente entre os outros grupos. No entanto, isso não foi observado nos gráficos de *scores* (Figura 23 e Figura 24).

No gráfico de resíduos (Figura 28), é possível observar a ordem de grandeza da variação restante em cada amostra, após a projeção no modelo. Fica evidente que os resíduos se encontram dentro do limite aceitável para a construção do modelo em todas as 4 componentes principais utilizadas. Para todos os casos, foi considerado $\alpha = 0,05$.

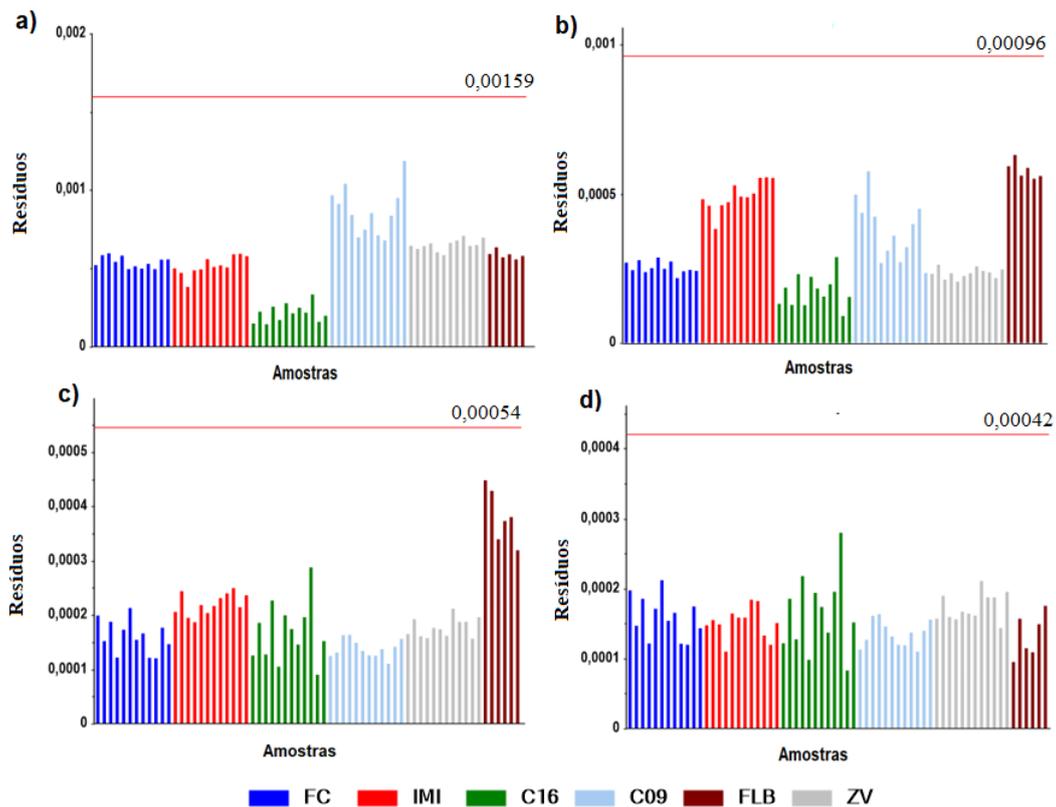


Figura 28. Gráficos de resíduos para: a) PC-1, b) PC-2, c) PC-3 e d) PC-4.

5.4 HCA das Amostras de Chumbo dos Projéteis

A Figura 29 mostra o dendrograma, para o estudo das amostras de projéteis, utilizando o método de Ward para o cálculo das distâncias euclidianas. Neste método, as amostras são agrupadas segundo a soma quadrática das distâncias entre elas: a cada iteração do agrupamento, os dois grupos que possuírem o menor acréscimo na soma quadrática total dentro do grupo serão unidos, e assim por diante (FERREIRA, 2019).

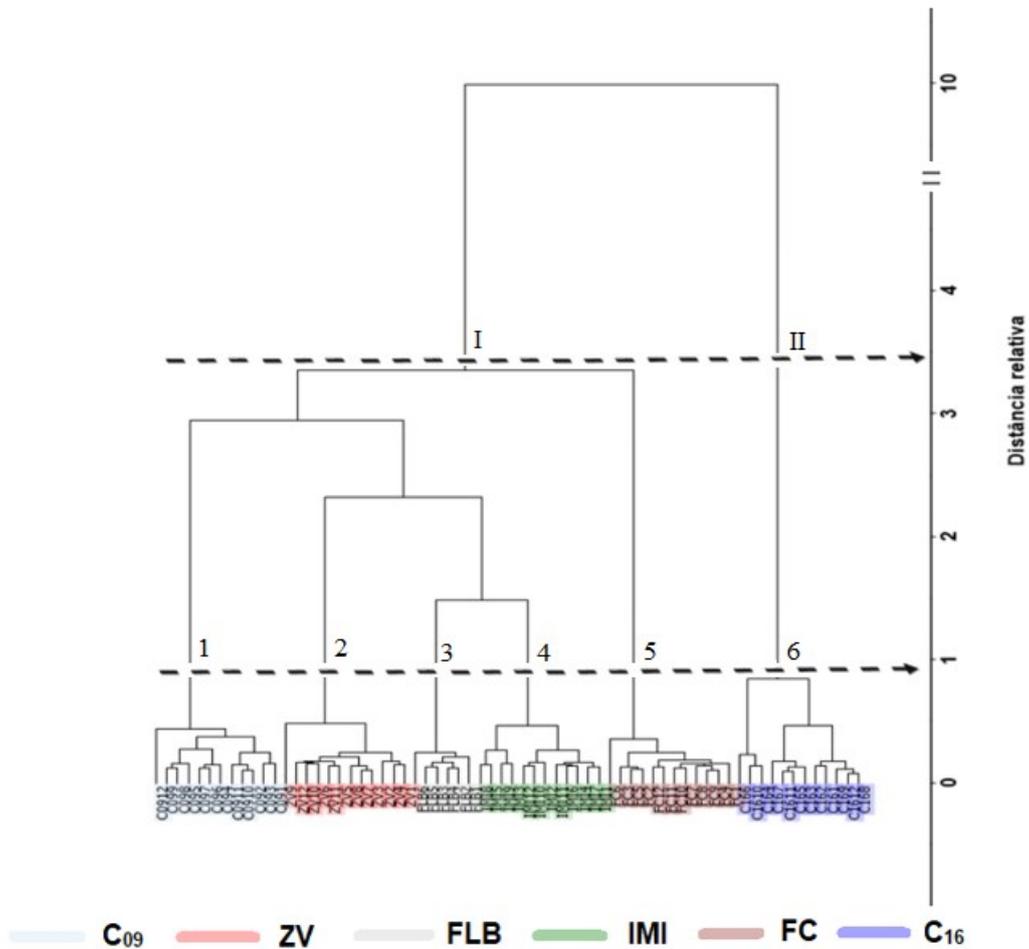


Figura 29. Dendrograma obtido pela HCA, empregando o método de Ward, com formação de dois e seis grupos.

O dendrograma (Figura 29) obtido por HCA diferenciou os 6 grupos de projéteis a uma distância relativa de 0,85 (grupos 1 à 6). Na Tabela 4, é possível observar que as amostras do núcleo de chumbo provenientes dos projéteis do fabricante C₁₆ apresentaram elevados teores de Sb em sua composição, o que deve ser a causa do distanciamento das amostras deste grupo das demais amostras investigadas e, conseqüentemente, da formação de dois grupos (I e II) a partir da distância relativa de 3,3. Portanto, o grupo C₁₆ apresenta um grande efeito no cálculo da distância relativa, diminuindo esta distância entre os demais grupos. Por esta razão, um novo dendrograma (Figura 30), porém sem a presença do grupo C₁₆ foi construído para avaliar o agrupamento das demais amostras.

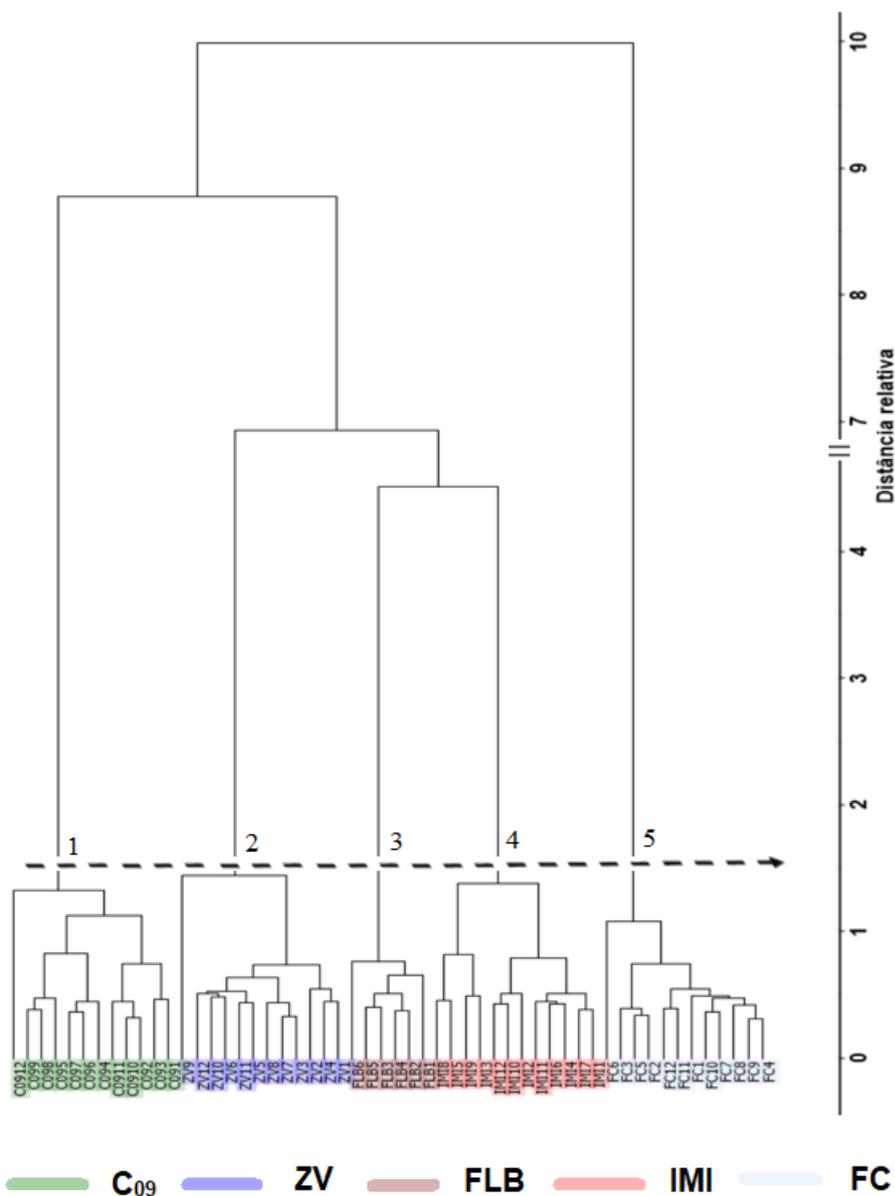


Figura 30. Dendrograma obtido pela HCA, empregando o método de Ward, sem a presença do grupo C₁₆.

A remoção do grupo C₁₆ na HCA (Figura 30) tornou mais evidente as diferenças dos demais grupos, aumentando a distância relativa de 0,85 (Figura 29) para 1,6 (Figura 30).

Normalmente, a CBLA é baseada no conteúdo dos elementos identificados por técnicas de absorção ou emissão atômica (SEDA & ROSSI, 2010; DUFOSSÉ & TOURON, 1998). Contudo, a investigação dos dados espectrais de WDXRF aliada a métodos quimiométrico permite explorar uma maior quantidade de informações acerca da amostra. Além disso, a região de espalhamento (Figura 20) do espectro, que pode ser influenciada pela composição dos orgânicos, forneceu informações ainda não exploradas para a caracterização dos projéteis. Assim, quando um fabricante utiliza chumbo de outra fonte para completar determinado lote, caso haja mistura de alguma matéria-prima em comum, tais informações poderão ser exploradas na identificação das variáveis que discriminam os projéteis de um mesmo fabricante. Nesse caso, um maior número de

variáveis disponíveis na investigação pode ter uma maior chance de sucesso nesta discriminação por métodos quimiométricos.

5.5 Classificação das Amostras de Chumbo dos Projéteis Utilizando os Dados Espectrais

Os resultados obtidos pela HCA e PCA indicam que as amostras de chumbo de projéteis podem ser discriminadas por seus respectivos fabricantes por métodos classificatórios quimiométricos. Portanto, a classificação das amostras foi realizada por duas técnicas: paramétrica (SIMCA) e não paramétrica (k-NN).

Os métodos de classificação empregaram 74,2% das amostras para compor o conjunto de treinamento e 25,8% das amostras para compor o conjunto de teste. Para evitar tendências, 3 amostras dos grupos FC, IMI, C₀₉, C₁₆ e ZV (FC3, FC6, FC10, IMI2, IMI7, IMI11, C₀₉5, C₀₉11, C₀₉6, C₁₆2, C₁₆6, C₁₆10, ZV3, ZV12 e ZV11) e 2 amostras do grupo FLB (FLB3 e FLB6) foram escolhidas aleatoriamente para compor o conjunto de teste. O número menor de amostras do grupo FLB no conjunto de teste se deve ao fato deste apresentar menor quantidade de amostras do que os demais grupos.

5.5.1 Classificação por k-NN

A validação cruzada revelou que qualquer valor de $k \leq 7$ pode ser usado como o número de vizinhos mais próximos na classificação das amostras (Figura 31). Nestes casos, a precisão dos modelos na validação cruzada com o conjunto de treinamento foi de 91,8%. Na classificação das amostras do conjunto de teste (Tabela 6), todas as amostras foram classificadas corretamente usando $1 \leq k \leq 8$. Quando $k = 9$, as amostras FLB3 e FLB6 foram classificadas incorretamente no grupo IMI. O uso de muitos vizinhos próximos não é apropriado para modelos com grupos contendo poucas amostras. Para valores elevados de k , as amostras tendem a ser classificadas incorretamente em uma classe próxima que contenha maior número de amostras, justificando a classificação incorreta das amostras FLB3 e FLB6 no grupo IMI. Segundo Ferreira (2012), uma boa classificação com $3 \leq k \leq 5$ sugere que a variação entre as classes é maior do que a variação das amostras dentro da classe, o que foi observado neste trabalho.

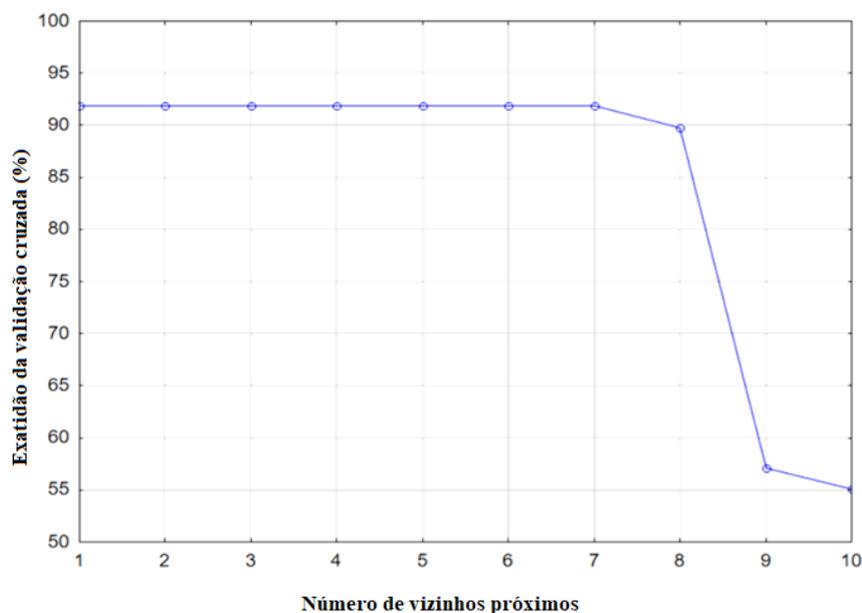


Figura 31. Exatidão da validação cruzada em função do número de vizinhos próximos.

Tabela 6. Classificação de amostras do conjuntos de teste pelo método k-NN.

Grupo	Número de amostras	Amostras corretamente classificadas	
		$1 \leq k \leq 8$	$k = 9$
C ₀₉	3	3	3
C ₁₆	3	3	3
IMI	3	3	3
FC	3	3	3
ZV	3	3	3
FLB	2	2	0
Classificação correta (%)		100	85,7

O método k-NN é simples e realizou uma excelente classificação das amostras do núcleo de chumbo de projéteis. Este método apresenta algumas vantagens, como ser computacionalmente simples e dar, em geral, bons resultados nos casos em que uma determinada classe tem poucas amostras em relação a outra classe. No entanto, essa técnica não indica comportamentos atípicos. O método k-NN sempre classificará a amostra investigada em uma das classes modeladas, mesmo que não se enquadre a nenhuma dessas classes. Portanto, este método deve ser idealmente usado acompanhado de métodos exploratórios para se fazer esta verificação. Neste estudo, o PCA e o HCA demonstraram que não houve amostras com comportamento atípico. O método de classificação SIMCA, ao contrário, tem a capacidade de indicar amostras anômalas como não pertencentes a nenhuma das classes predefinidas. Este, por se tratar de um modelo

baseado em PCA, também estima o nível de confiança das classificações, sendo um método probabilístico.

5.5.2. Classificação por SIMCA

O método SIMCA utiliza um modelo baseado nas componentes principais de cada classe do conjunto de treinamento, dando origem a um modelo classificador único para cada uma delas. Ou seja, o método SIMCA assume que um pequeno número de variáveis poderia explicar a variação entre as amostras.

O modelo SIMCA classificou corretamente 100% das amostras do conjunto de teste a um nível de significância de 0,05 ($\alpha = 0,05$). O conjunto de teste, composto por 17 amostras, foi corretamente classificado, sem falsos positivos ou negativos. A Tabela 7 mostra o percentual de classificação correta e a quantidade de PCs utilizadas no modelo SIMCA para cada grupo. A escolha do número ideal de PCs se baseou na busca pela maior variabilidade para cada grupo.

Tabela 7. Percentual de classificação correta do conjunto de teste ($\alpha = 0,05$) e número de componentes principais empregados em cada grupo pelo método SIMCA.

Grupo	Classificação correta (%)	Número de PC's
C ₀₉	100	7
C ₁₆	100	5
FC	100	7
IMI	100	5
ZV	100	6
FL	100	4

A Figura 32 mostra as distâncias entre diferentes modelos SIMCA de cada uma das classes modeladas. Uma distância relativa maior que três indica uma boa separação de classes e que os modelos são estatisticamente diferentes (ESBENSEN, 2010).

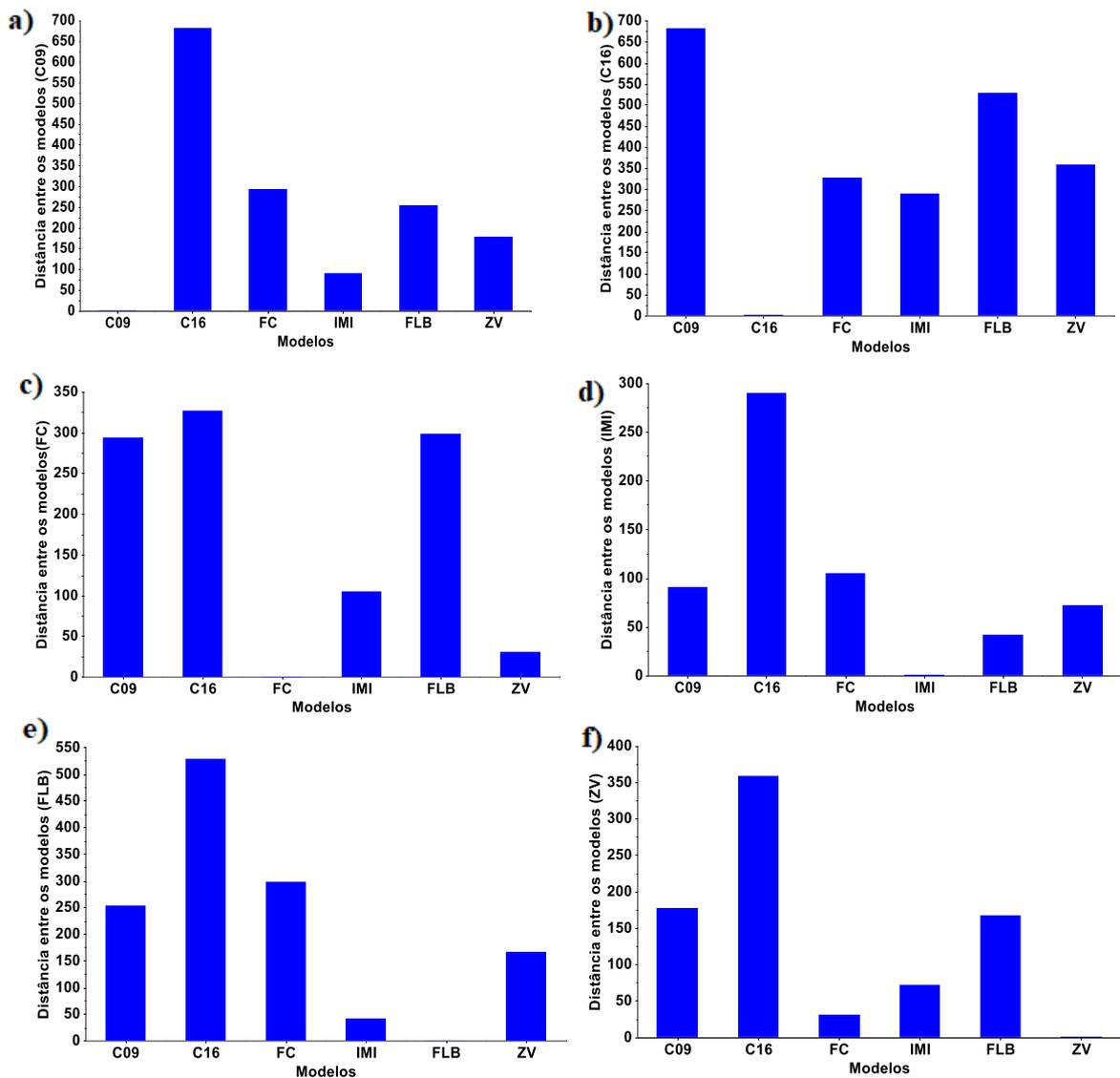


Figura 32. Distância entre os modelos SIMCA dos fabricantes a) C09, b) C16, c) FC, d) IMI, e) FLB e f) ZV, em relação aos demais.

A Figura 32b mostra que o modelo criado para o grupo C16 possui a maior distância entre os modelos. Esse comportamento já estava previsto se considerado o alto teor de antimônio que esse grupo possui (Tabela 4). Quando se compara o modelo IMI (Figura 32d) com o FLB (Figura 32e) e o modelos ZV (Figura 32f) com FC (Figura 32c), fica nítido que esses grupos são os que apresentam a menor distância relativa, em torno de 30 para ZV e FC e 40 para FLB e IMI. Como essas distâncias são muito maiores do que 3, o modelo de classificação possui claramente 6 modelos distintos para cada fabricante de projéteis.

Tendo em vista a menor distância relativa entre os modelos de FC e ZV e de FLB e IMI, observados na Figura 32c e Figura 32d, foi construído o gráfico de Coomans para esses grupos (Figura 33 e Figura 34). Este gráfico mostra as distâncias ortogonais das amostras que serão classificadas nas duas classes diferentes (modelos) ao mesmo tempo. Os limites críticos de cada classe (S_0) são indicados pelas linhas vermelhas.

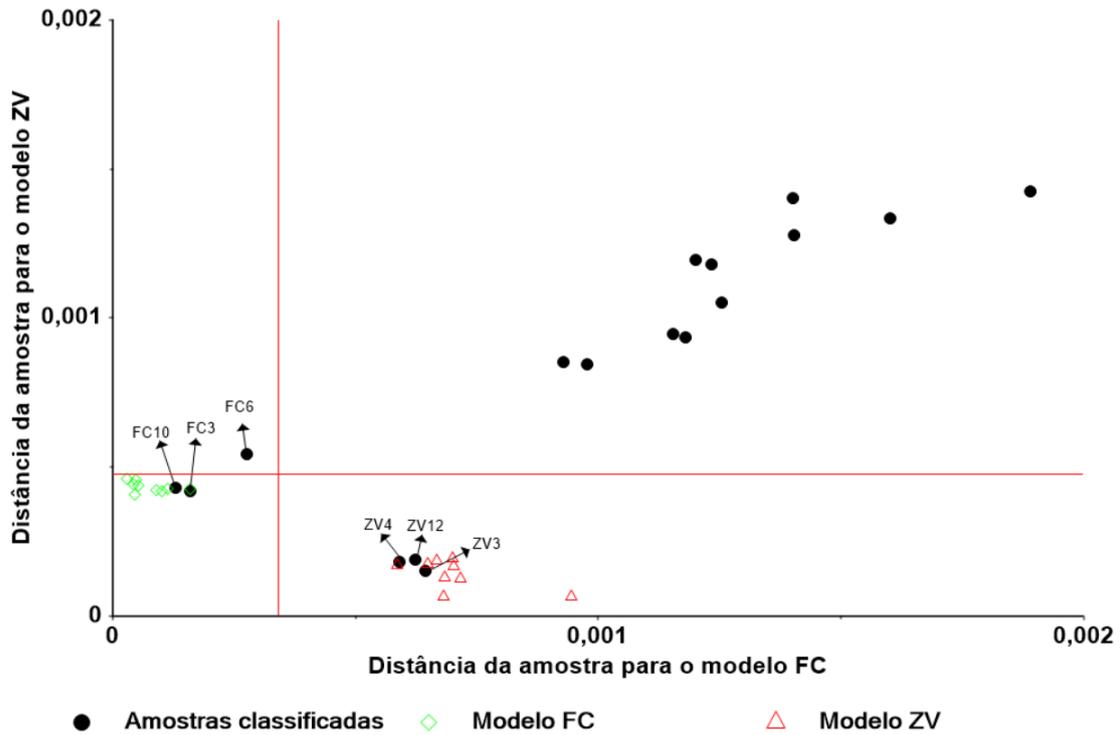


Figura 33. Gráfico de Coomans dos modelos ZV e FC, com nível de significância de 0,05.

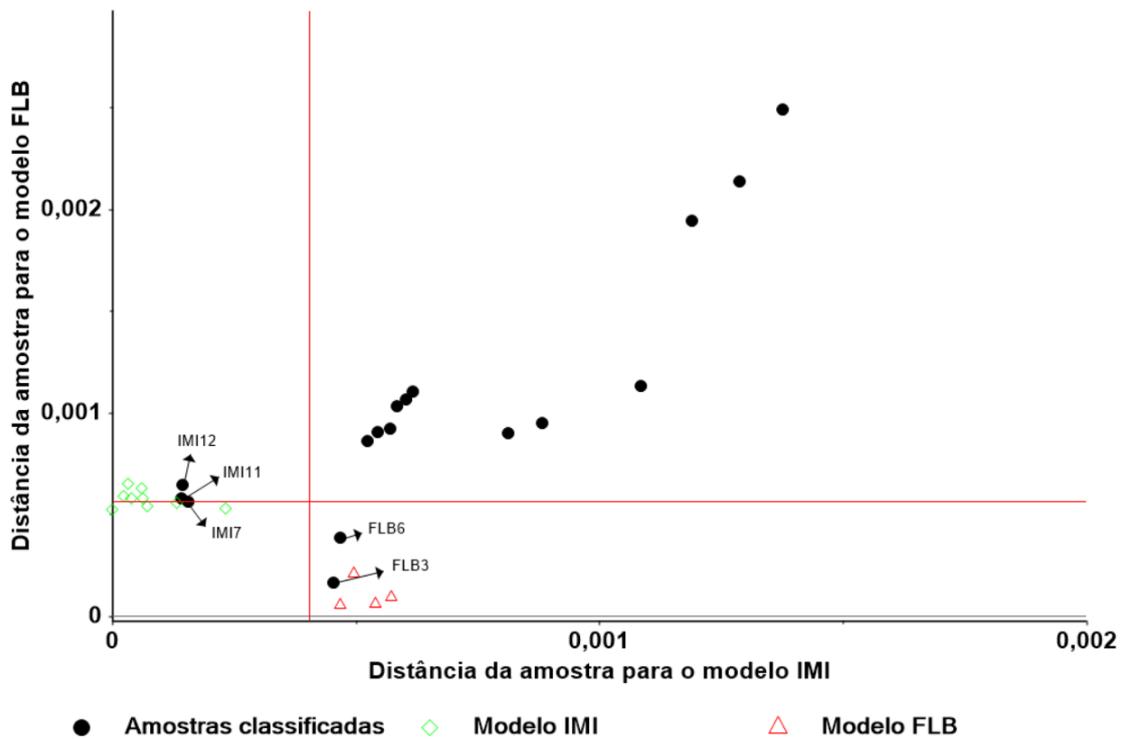


Figura 34. Gráfico de Coomans dos modelos FLB e IMI, com nível de significância de 0,05.

O gráfico de Coomans é dividido em 4 quadrantes. No primeiro quadrante se encontram as amostras que não pertencem a nenhuma das classes comparadas. Este quadrante também pode incluir amostras *outliers*. No segundo e quarto quadrantes ficam

as amostras pertencentes as classes correspondentes e no terceiro quadrante ficam as amostras que podem pertencer a ambas as classes. Na Figura 33, é possível observar que todas as amostras do grupo ZV se encontram no quarto quadrante, e superiores ao limite S_0 , e as amostras do grupo FC ficaram no terceiro quadrante, inferiores ao limite S_0 . Contudo, foram corretamente classificadas na SIMCA, porque as amostras que se encontram no terceiro quadrante são classificadas na classe à qual melhor se ajustam, ou seja, com o menor desvio padrão residual (S_i) que, neste caso, foi a do modelo FC. Dessa forma, as amostras do conjunto de teste foram corretamente classificadas nas classes previamente modeladas. As amostras dos demais grupos, como já era de se esperar ficaram no primeiro quadrante.

Quando comparado os grupos FLB e IMI (Figura 34), é possível observar que as amostras do grupo IMI se encontram no segundo quadrante, acima e próximo ao limite S_0 . Portanto, as amostras foram corretamente classificadas. As amostras do grupo FLB se encontram no quarto quadrante com valores superiores ao limite S_0 , portanto foram corretamente classificadas.

5.6 Análises Quimiométricas Baseadas na Composição Elementar das Amostras

Análises quimiométricas foram realizadas nos dados referentes ao percentual dos elementos com o intuito de avaliar a informação discriminatória destes dados e comparar com a informação discriminatória obtida pelos dados espectrais. Nesta etapa, foram utilizados os percentuais dos elementos (Tabela 4) que contribuíram positivamente para o agrupamento das amostras, que foram os mesmos elementos identificados como relevantes na PCA dos dados espectrais: Sb, P, Ca e Sn. Os dados percentuais foram centrados na média e escalados pela variância.

5.6.1 PCA das amostras utilizando os dados percentuais

A Figura 35. mostra o gráfico de variância explicada em percentual das amostras de núcleo de chumbo de projéteis considerando os dados percentuais.

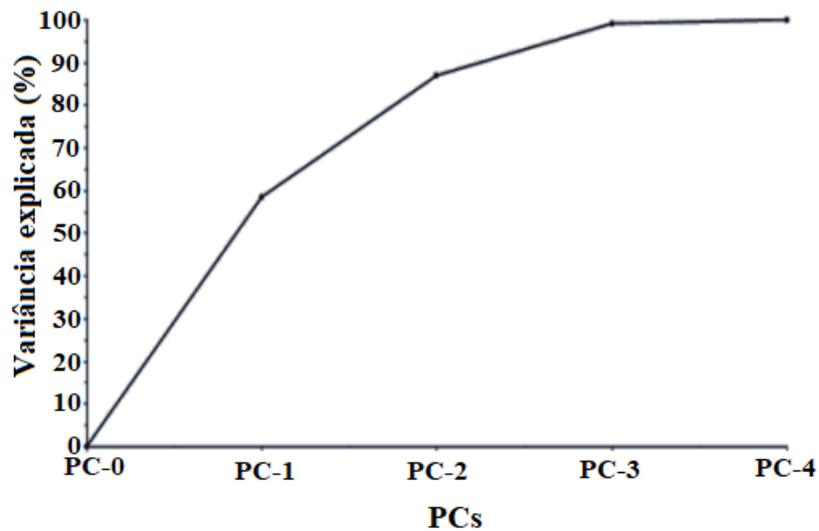


Figura 35. Gráfico de percentual de variância explicada em função do número de componentes principais a partir dos dados percentuais.

O gráfico de variância explicada (Figura 35) mostra que a PC-1 é responsável por 59% da variância explicada, a PC-2 por 28%, a PC-3 por 12% e a PC-4 por 1%. Somente as quatro primeiras componentes principais já respondem por mais de 99,9% da variância explicada. As demais componentes são responsáveis por menos de 0,01% da variância explicada.

A partir da análise dos componentes principais foi construído um gráfico de *scores* de PC-1 x PC-2 que representa 87% da variância explicada das amostras (Figura 36a), e também um gráfico tridimensional PC-1 x PC-2 x PC-3 que representa 99% da variância explicada das amostras Figura 36b.

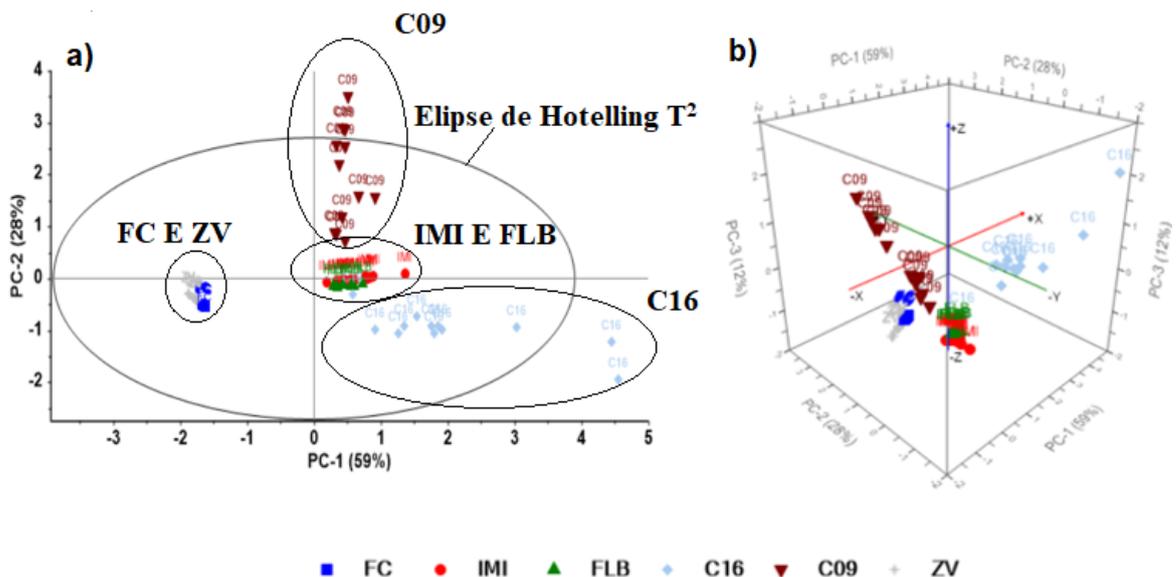


Figura 36. Gráfico de *scores* de a) PC-1 x PC-2 e b) PC-1 x PC-2 x PC-3 para os 6 grupos de projéteis de fuzil, a partir do percentual elementar (Sb, P, Ca e Sn).

O gráfico de *scores* de PC-1 x PC-2 (Figura 36a) discriminou quatro grupos de projéteis. As amostras dos grupos IMI e FLB se mostraram sobrepostas e as amostras do grupo ZV e FC ficaram muito próximas entre si. No entanto, os grupos C₀₉ e C₁₆ foram separados dos demais. O gráfico de *scores* tridimensional de PC-1 x PC-2 x PC-3 (Figura 36b), mesmo contendo 99% da variância total das amostras, também não distinguiu mais do que 4 grupos. Três amostras do grupo C₀₉ (C₀₉₄, C₀₉₃ e C₀₉₂) e duas amostras do grupo C₁₆ (C₁₆₈, e C₁₆₁₂) se apresentaram fora da elipse de Hotelling T² (Figura 36a). Estas amostras poderiam ser consideradas *outliers*, mas por estarem mais próximas a seus respectivos grupos elas não foram retiradas do conjunto de dados.

A Figura 37 exibe o gráfico de *loadings* para as 3 primeiras componentes principais, que explicam 99,9% da variância das amostras.

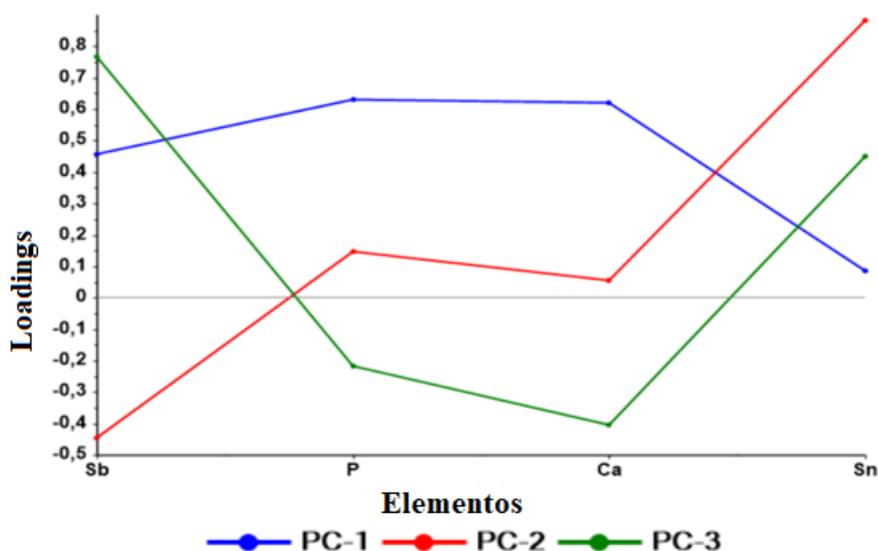


Figura 37. Gráfico de *loadings* para as 3 primeiras componentes principais após análise de percentual dos elementos: Sb, P, Ca e Sn.

Por meio do gráfico de *loadings* (Figura 37) foi possível observar que os teores dos elementos Sb, P e Ca foram os que mais contribuíram para valores positivos na PC-1, contribuindo para a separação do grupo C₁₆ dos demais grupos e para formação de um grupo contendo as amostras IMI e FLB sobrepostas. As amostras grupo ZV e FC não apresentaram P e Ca em suas composições (Tabela 4), por esta razão foram separadas dos demais grupos ao longo da PC-1 (Figura 36a Figura 36b).

O Sb contribuiu com valores negativos para PC-2 e o Sn contribuiu com valores positivos, o que fez com que os grupos C₁₆ e C₀₉ fossem separados dos demais grupos.

5.6.2 HCA das amostras utilizando os dados percentuais

A Figura 38 está representado o dendrograma para o estudo das amostras dos projéteis, baseado na composição elementar, utilizando o método de Ward.

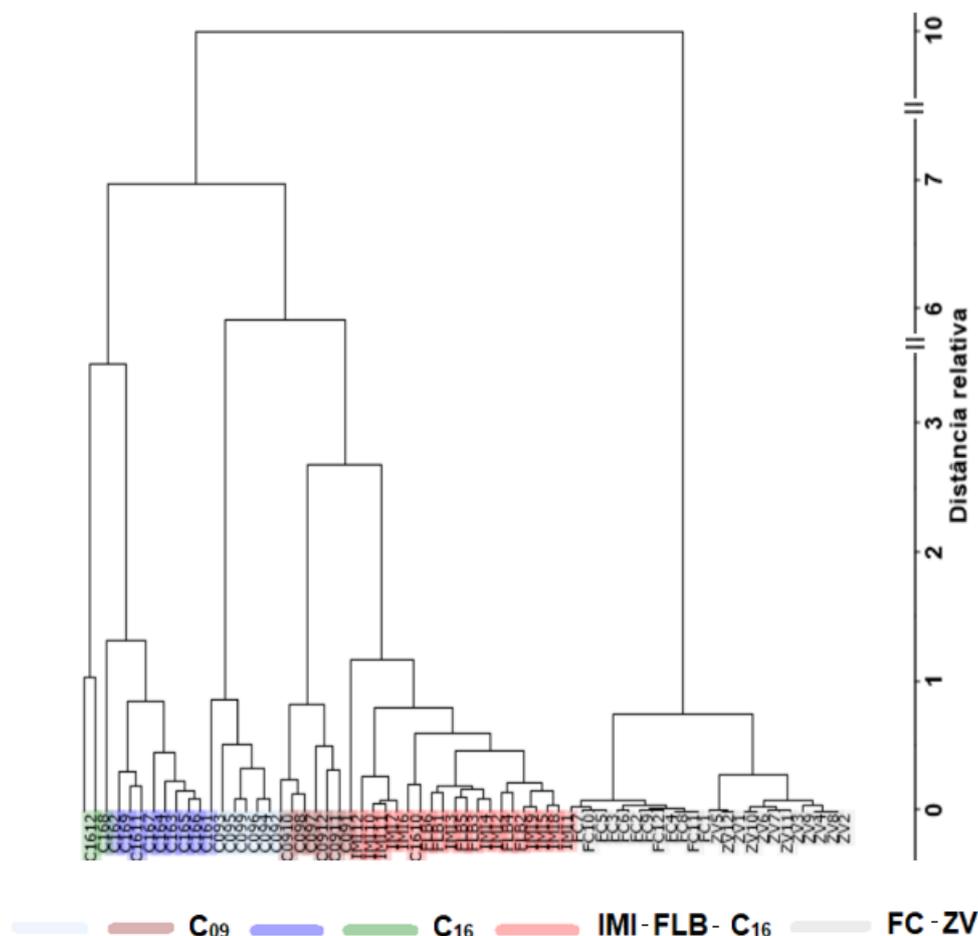


Figura 38. Dendrograma obtido na HCA, pelo método de Ward, a partir da composição elementar.

O dendrograma não foi capaz de distinguir os 6 grupos de amostras (Figura 38). As amostras dos grupos FLB e IMI formaram um único grupo em uma distância relativa de 1,2. As amostras dos grupos FC e ZV também formaram um único grupo em uma distância relativa de 0,8. Apenas os grupos C09 e C16 se diferiram claramente dos demais em uma distância relativa de 5,9. Isso mostra que o dendrograma foi capaz de distinguir entre amostras da CBC com anos de fabricação distintos.

As análises quimiométricas envolvendo os percentuais dos elementos, portanto, não produziram bons resultados para os 6 grupos, ao contrário das análises realizadas com os dados espectrais. Quando as análises exploratórias (PCA e HCA) foram realizadas com os percentuais dos elementos, a separação dos grupos não foi satisfatória. Além disso, a ausência de determinados elementos em alguns fabricantes, como por exemplo P e Ca nos grupos FC e ZV e Sn nos grupos FC, ZV, C16, FLB e IMI impossibilitam a utilização dos métodos classificatórios (SIMCA e k-NN).

A resposta para as diferenças entre a análise realizada nos dados espectrais e a análise realizada nos dados percentuais é que quando os percentuais dos elementos são obtidos pelo método dos parâmetros fundamentais, apenas uma linha espectral de cada elemento é considerada nesta determinação, o que pode levar a uma perda de informação. Ao contrário, quando se utiliza os dados espectrais, todas as linhas espectrais relacionadas ao elemento podem ser utilizadas, preservando uma maior quantidade de informação.

Além disso, os dados espectrais podem conter informações extras sobre a amostra obtidas, através da região de espalhamento que, nesta tese, se mostrou importante na classificação das amostras. Estes dados não podem ser utilizados quando a análise foi realizada com a composição elementar das amostras.

5.7 ANOVA de Welch e Classificação pelo Teste de Games-Howell pelo Percentual de Sb

Neste trabalho, o Sb esteve presente em todas as amostras e foi essencial para a discriminação dos grupos, explicando a maior parte da variação das amostras (Tabela 4). Por essa razão foi realizado um estudo estatístico com base no percentual de antimônio (Tabela 8), com o intuito de avaliar, se somente o teor de antimônio seria capaz de diferenciar grupos de projéteis.

Tabela 8. Média e desvio padrão do percentual de antimônio nos projéteis.

	C ₀₉	FC	C ₁₆	FLB	IMI	ZV
Média (%)	1,16	1,74	6,42	1,54	1,02	0,87
Desvio Padrão (%)	0,09	0,09	0,63	0,13	0,09	0,26
Número de amostras	12	12	12	6	12	12

A partir dos dados da Tabela 8, foi construído um diagrama de extremos, por desvio padrão (Figura 39).

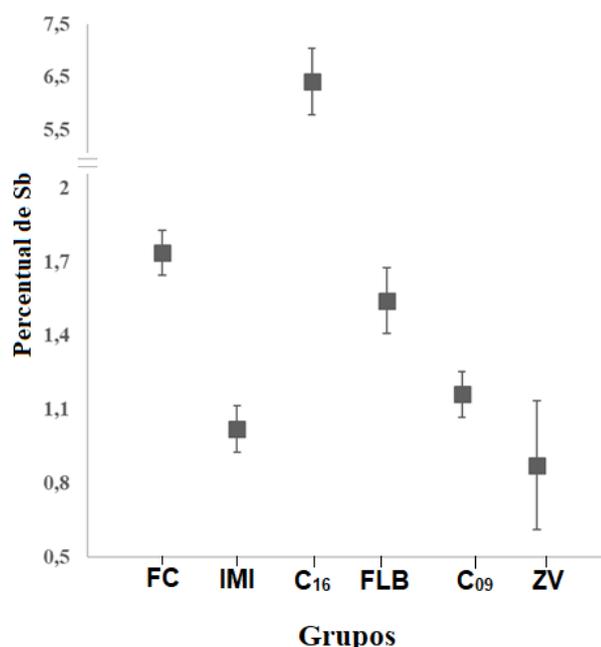


Figura 39. Diagrama de extremos para os 6 grupos de projéteis, com base na média e desvio padrão do percentual de antimônio.

Apesar de ser um gráfico estatisticamente simples, o diagrama de extremos é muito útil para uma visualização prévia da discriminação dos grupos. Ao visualizar o diagrama de extremos foi possível observar que o grupo C₁₆ apresentou maior diferença no percentual de Sb em relação aos demais grupos e o grupo ZV foi o que apresentou maior desvio padrão para este percentual (Figura 39). Por meio da análise visual, pode-se notar que 3 grupos poderiam ser discriminados entre si apenas com base no percentual de antimônio, sendo estes: C₀₉, FLB e C₁₆; ZV, FLB e C₁₆; IMI, FLB e C₁₆; C₀₉, FC e C₁₆; ZV, FC e C₁₆.

No intuito de realizar uma comparação dos teores de Sb encontrado nos 6 grupos de projéteis diferentes foi realizada a ANOVA. Para aplicar a ANOVA, é necessário que três restrições sejam atendidas: ausência de *outliers*; os dados seguem uma distribuição normal; e que as variâncias das populações sejam similares (homocedasticidade). Os testes estatísticos de Grubbs, Shapiro-Wilk e de Levene, foram utilizados para verificação da presença de *outliers*, normalidade e heterocedasticidade, respectivamente, do conjunto de dados em que se desejava aplicar a ANOVA (MILONE, 2004). Todos estes testes foram realizados com e sem a presença do grupo C₁₆ uma vez que o elevado percentual de antimônio no grupo C₁₆ pode provocar tendências, diminuindo a variância entre os outros grupos.

O teste de Grubbs foi realizado a grupo de projéteis revelou a ausência de *outliers*.

Aplicando o teste de Shapiro-Wilk, o valor-p encontrado foi igual a 0,9124, com a presença do Grupo C₁₆, e 0,9379, sem o grupo C₁₆. Como esses valores são maiores do que o valor de significância utilizado ($\alpha = 0,05$), não se despreza a hipótese nula e pode-se afirmar que os dados apresentam distribuição normal (MILONE, 2004).

No teste de Levene, o valor-p encontrado ao comparar a variância nos teores para o grupo de projéteis com a presença do grupo C₁₆ foi 0,000095 e sem a presença do grupo C₁₆ foi 0,00000097. Como o valor-p é menor do que 0,05, pode-se rejeitar a hipótese nula e afirmar que o conjunto de dados apresenta variâncias heterogêneas. Portanto, não é possível aplicar a ANOVA tradicional de um fator.

Como a variância do conjunto de dados não é homogênea, a utilização da ANOVA de Welch é uma alternativa (Tabela 9), pois não sofre limitações por variâncias desiguais.

Tabela 9. ANOVA de Welch do percentual de antimônio nos projéteis.

	Estatística ^a	gl1*	gl2**	p-valor
Com o grupo C ₁₆	222,560	5	24,196	9,5x10 ⁻⁵
Sem o grupo C ₁₆	105,744	4	20,435	9,7x10 ⁻⁷

*grau de liberdade entre grupos; ** grau de liberdade de Welch

A Tabela 9 mostra que o nível de significância encontrado (em destaque) foi menor do que 0,05, rejeitando a hipótese nula e confirmando diferença significativa no teor de antimônio entre os grupos de projéteis, com e sem a presença do grupo C₁₆.

O teste de Games-Howell (Tabela 10 e Tabela 11) foi realizado com o percentual de antimônio para indicar quais grupos apresentam diferenças.

Tabela 10. Teste de Games-Howell com base no percentual de antimônio nos projéteis.

(I) Grupo	(J) Grupo	Diferença média (I-J)	p-valor	Intervalo de Confiança 95%	
				Limite inferior	Limite superior
C ₀₉	FC	-0,58	4,58x10 ^{-12*}	-0,7	-0,5
	C ₁₆	-5,25	6,30x10 ^{-11*}	-5,9	-4,6
	FLB	-0,38	2,70x10 ^{-3*}	-0,6	-0,2
	IMI	0,14	1,44x10 ^{-2*}	0,0	0,3
	ZV	0,29	2,91x10 ^{-2*}	0,0	0,6
FC	C ₀₉	0,58	4,58x10 ^{-12*}	0,5	0,7
	C ₁₆	-4,68	2,38x10 ^{-10*}	-5,3	-4,1
	FLB	0,19	9,38x10 ⁻²	0,0	0,4
	IMI	0,71	9,55x10 ^{-13*}	0,6	0,8
	ZV	0,86	5,89x10 ^{-7*}	0,6	1,1
C ₁₆	C ₀₉	5,25	6,30x10 ^{-11*}	4,6	5,9
	FC	4,68	2,38x10 ^{-10*}	4,1	5,3
	FLB	4,87	2,79x10 ^{-11*}	4,2	5,5
	IMI	5,40	4,53x10 ^{-11*}	4,8	6,0
	ZV	5,54	1,54x10 ^{-12*}	4,9	6,2
FLB	C ₀₉	0,38	2,70x10 ^{-3*}	0,2	0,6
	FC	-0,20	9,38x10 ⁻²	-0,4	0,0
	C ₁₆	-4,87	2,79x10 ^{-11*}	-5,5	-4,2
	IMI	0,52	3,20x10 ^{-4*}	0,3	0,7
	ZV	0,67	2,80x10 ^{-5*}	0,4	1,0
IMI	C ₀₉	-0,14	1,44x10 ^{-2*}	-0,3	0,0
	FC	-0,72	9,55x10 ^{-13*}	-0,8	-0,6
	C ₁₆	-5,40	4,53x10 ^{-11*}	-6,0	-4,8
	FLB	-0,52	3,20x10 ^{-4*}	-0,7	-0,3
	ZV	0,15	4,81x10 ⁻¹	-0,1	0,4
ZV	C ₀₉	-0,29	2,91x10 ^{-2*}	-0,6	0,0
	FC	-0,86	5,89x10 ^{-7*}	-1,1	-0,6
	C ₁₆	-5,54	1,54x10 ^{-12*}	-6,2	-4,9
	FLB	-0,67	2,80x10 ^{-5*}	-1,0	-0,4
	IMI	-0,15	4,81x10 ⁻¹	-0,4	0,1

*Valores com valor-P menor que 0,05. Portanto, são significativamente diferentes.

Tabela 11. Teste de Games-Howell com base no teor de antimônio sem a presença do grupo C₁₆.

(I) Grupo	(J) Grupo	Diferença média (I-J)	p-valor	Intervalo de Confiança 95%	
				Limite inferior	Limite superior
C ₀₉	FC	-0,58	3,40x10 ^{-12*}	-0,69	-0,47
	FLB	-0,38	2,11x10 ^{-3*}	-0,59	-0,17
	IMI	0,14	1,10x10 ^{-2*}	0,03	0,25
	ZV	0,29	2,14x10 ^{-2*}	0,04	0,54
FC	C ₀₉	0,58	3,40x10 ^{-12*}	0,47	0,69
	FLB	0,20	7,31x10 ⁻²	-0,02	0,41
	IMI	0,72	9,86x10 ^{-13*}	0,61	0,83
	ZV	0,86	4,09x10 ^{-7*}	0,61	1,11
FLB	C ₀₉	0,38	1,98x10 ^{-3*}	0,17	0,59
	FC	-0,20	7,31x10 ⁻²	-0,41	0,02
	IMI	0,52	2,36x10 ^{-4*}	0,31	0,74
	ZV	0,67	1,90x10 ^{-5*}	0,38	0,95
IMI	C ₀₉	-0,14	1,10x10 ^{-2*}	-0,25	-0,03
	FC	-0,72	9,86x10 ^{-13*}	-0,83	-0,61
	FLB	-0,52	2,36x10 ^{-4*}	-0,74	-0,31
	ZV	0,15	3,98x10 ⁻¹	-0,10	0,40
ZV	C ₀₉	-0,29	2,14x10 ^{-2*}	-0,54	-0,04
	FC	-0,86	4,09x10 ^{-7*}	-1,11	-0,61
	FLB	-0,67	1,90x10 ^{-5*}	-0,95	-0,38
	IMI	-0,15	3,98x10 ⁻¹	-0,40	0,10

*Valores com valor-P menor que 0,05. Portanto, são significativamente diferentes.

O teste de Games-Howell é uma versão otimizada do método de Tukey-Kramer e é aplicável nos casos em que a suposição de equivalência de variância é violada. É um teste t usando o grau de liberdade corrigido de Welch (ν) (Equação 5).

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i}\right)^2}{n_i-1} + \frac{\left(\frac{s_j^2}{n_j}\right)^2}{n_j-1}} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde: S_i^2 e S_j^2 são as variâncias dos grupos i e j; n_i e n_j são os respectivos tamanhos de população de i e j.

O teste utiliza a estatística t de Welch (t_w) (Equação 6), onde a hipótese nula é rejeitada se $t_w \geq$ ao valor crítico (Equação 7).

$$t_w = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_j}{\sqrt{\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}}} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde \bar{x}_i e \bar{x}_j são as médias dos grupos.

$$\frac{q_{\alpha,k,\nu}}{\sqrt{2}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde: $q_{\alpha,k,v}$ é a amplitude total estudentizada, que é uma distribuição tabelada em função do número de grupos (k) e do grau de liberdade corrigido de Welch (v).

Este método usa uma estratégia para controlar o erro tipo I para toda a comparação e é conhecido por manter o nível de significância predefinido mesmo quando o tamanho da amostra é diferente. No entanto, quanto menor o número de amostras em cada grupo, mais tolerante é o controle de erros do tipo I. Assim, este método é idealmente aplicado quando o número de amostras é seis ou mais.

O teste de Games-Howell que considerou o grupo C₁₆ (Tabela 10) mostrou que, com exceção dos grupos FC e FLB e os grupos IMI e ZV, todos os outros grupos poderiam ser discriminados apenas com o teor de antimônio. O grupo C₁₆ apresentou p-valores bem menores em relação aos outros grupos devido ao alto teor de antimônio e foi discriminado de todos os grupos. O grupo C₀₉ se diferenciou estatisticamente de todos os grupos. O grupo FC se diferenciou estatisticamente dos grupos C₀₉, C₁₆, IMI e ZV. O grupo FLB apresentou diferença estatística dos grupos IMI, C₁₆, C₀₉ e ZV. O grupo IMI apresentou diferença estatística dos grupos FLB, C₁₆, FC e C₀₉. O grupo ZV apresentou diferença estatística dos grupos FC, C₁₆, C₀₉ e FLB. Quando o grupo C₁₆ foi removido (Tabela 11), não ocorreu uma melhora significativa na discriminação dos grupos, pois os grupos FC e FLB e os grupos IMI e ZV continuaram não sendo discriminados. Entretanto, o p-valor diminuiu consideravelmente. O teste de Games-Howell confirmou, portanto, que o teor de Sb é suficiente para discriminar entre grupos de projéteis de diversos fabricantes e por ano de fabricação.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho relata, pela primeira vez, o uso da técnica WDXRF para a CBLA. Os dados espectrais da região dos elementos inorgânicos e da região de espalhamento obtidos pela técnica WDXRF contribuíram para a identificação de grupos de marcadores de diferentes fabricantes e de anos de fabricação distintos. Embora a técnica tenha sido capaz de identificar somente alguns dos elementos previamente relatados em núcleos de chumbo de projéteis, ditos como essenciais para diferenciação, a classificação dos projéteis de fuzil foi realizada com êxito e abriu perspectivas para introdução de novos elementos que, após o processamento dos dados espectrais e uso de técnicas quimiométricas, se mostraram muito importantes para classificação dos projéteis. A PCA demonstrou que a região espectral dos elementos Sb, Sn Ca, P e a região de espalhamento são a maior fonte de variabilidade dos grupos. O k-NN e o SIMCA classificaram corretamente todas as amostras no conjunto de teste. Embora todas as amostras usadas neste estudo tenham sido classificadas corretamente, é provável que certas amostras do mesmo fabricante possam ser classificadas incorretamente, porque a composição de amostras de um mesmo fabricante pode ser alterada com o tempo, devido às mudanças na composição da matéria-prima empregada. Assim, a aplicação do método proposto em análise forense em casos reais deve considerar, idealmente, apenas estudos de caso, utilizando novos modelos para cada investigação, empregando uma abordagem heurística para fornecer informações fundamentais em investigações criminais, como um suporte investigativo. Embora o processo de fabricação seja prejudicial para garantir uma composição homogênea entre projéteis da mesma origem, conforme relatado em estudos anteriores, os grupos aqui investigados não sofreram o efeito do processo de fabricação. As análises quimiométricas (PCA e HCA) baseadas na composição elementar das amostras não foi tão eficaz quanto na utilização de dados espectrais, sendo capaz apenas de diferenciar alguns grupos de projéteis. No entanto, a ANOVA de Welch e o teste de Games-Howell evidenciaram que o teor de Sb no núcleo de chumbo foi capaz de diferenciar quase todos os fabricantes de projéteis e os anos de fabricação para um fabricante. Isso abre perspectivas para o uso de técnicas mais simples para a quantificação elementar como UV-VIS, titrimetria, AAS, etc. e tratamento estatístico dos dados, o que pode ser útil para minimizar os custos de uma investigação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADUSEI E., FERNANDES T., COSTA D, BRITO J.A., GONÇALVES L.L. The use of wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometry and multivariate techniques for assessment of illegal dyes in spices. **Scientect Journal of Life Sciences**, v.1, p.8-15, 2017.

AIGINGER, H., WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 114, p. 157–158, 1974.

ALESSANDRA B.; MARINI. F. Chemometric Methods for spectroscopy-based pharmaceutical analysis. **Frontiers in Chemistry**. v.6, p.576-582, 2018.

BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H. **Handbook of practical x-ray fluorescence analysis**. Springer Science & Business Media, 2007.

BLACKLOCK, E., SADLER, P. Shot-gun pellet identification and discrimination. **Forensic Science International**, v. 12, p.109–117, 1978.

BOHAN, L. Strengthening forensic science: a way station on the journey to justice. **Journal of Forensic Sciences**, v. 55, p.5-7, 2010.

BRITO, L.R., MARTINS, A.R., BRAZ, A., CHAVES, A.B., BRAGA, J.W., PIMENTEL, M.F. Critical review and trends in forensic investigations of crossing ink lines. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 94, p.54-69, 2017.

BROWN, S. D. Chemical systems under indirect observation: latent properties and chemometrics. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p.14A-31A, 1995.

BUENO, M. I. M., CASTRO, M. T. P. O., DE SOUZA, A. M. X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 78, p. 96–102, 2005.

CÂMARA, Sarita Silva. **Propriedades luminescentes upconversion do YVO₄: Er,Yb aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro**. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

CHERKASHINA, T. Y., SHTEL'MAKH, S. I., PASHKOVA, G. V. Determination of trace elements in calcium rich carbonate rocks by wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry for environmental and geological studies. **Applied Radiation and Isotopes**, v.130 p.153–161, 2017.

CIVICI, N., GJONGECAJ, S., STAMATI, F. Compositional study of IIIrd century BC silver coins from Kreshpan hoard (Albania) using EDXRF spectrometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 258, p. 414–420, 2007.

COLLINS, D. **Forensic chemistry**. 1 ed. Thomson Custom Pub, 2006.

Committee on Scientific Assessment of Bullet Lead Elemental Composition Comparison and National Research Council, **Forensic Analysis: Weighing Bullet Lead Evidence**. National Research Council, 2004.

DOTY, K.C., LEDNEV, I.K. Raman spectroscopy for forensic purposes: Recent applications for serology and gunshot residue analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.103, p. 215-222, 2018.

DUCKWORTH, D.C. Atomic spectroscopy, forensic science applications, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, **Elsevier**, 2010, pp. 84–90, 2010.

DUFOSSE, T., TOURON, P. Comparison of bullet alloys by chemical analysis: Use of ICP-MS method. **Forensic Science International**, v. 91, p. 197–206, 1998.

EKINCI, N., KAVAZ, E., CINAN, E., SEVINDIK, C. Elemental analysis of six mines in erzincan region using Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Asian Journal of Chemistry**, v.28, p.489–492, 2016.

ESBENSEN, K.H. **Multivariate data analysis—In Practice**, 5th ed.; Camo Software: Oslo, Norway, 2010.

EWING, A.V., KAZARIAN, S.G. Infrared spectroscopy and spectroscopic imaging in forensic science. **ANALYST**, v.142, p.257-272, 2017.

FARIAS, R. F. **Introdução à química forense**. 3 ed. Campinas, SP: Átomo, 2010.

FBI National Press Office **Laboratory Announces Discontinuation of Bullet Lead Examinations**, publicado em 01/09/2005. <https://archives.fbi.gov/archives/news/pressrel/press-releases/fbi-laboratory-announces-discontinuation-of-bullet-lead-examinations>. Acesso em 12 jan. 2019.

FERREIRA, L. P., NASCENTES, C. C., VALLADÃO, F. N. Feasibility of a new method for identification and discrimination of gunshot residues by total reflection X-ray fluorescence and principal component analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 12, p. 2582–2589, 2019.

FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 742–753, 2002.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos aplicações**. Ed. Unicamp. Campinas, SP: 2015.

FINNEY, MARK A., MAYNARD, TREVOR B., MCALLISTER, SARA S.; GROB, IAN J. A study of ignition by rifle bullets. **Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station**. p.1-31, 2013.

FOGO (Cruzado/Anistia Internacional). **Fevereiro: Número de vítimas de bala perdida aumentou 93%** publicado em 1/03/2020. Disponível em:

FORINA, M., DRAVA, G. Chemometrics for wine applications. **Analysis**, v. 25, p.22-29, 1997.

GAUGLITZ, G. AND MOORE, D.S. **Handbook of Spectroscopy**, Ed. John Wiley & Sons, 2014.

GAUGLITZ, G. AND VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. Ed. John Wiley & Sons, 2006.

GEORGAKOPOULOU, M., HEIN, A., MÜLLER, N. S. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, p. 186–199, 2017.

GILLESPIE, K. A., KRISHNAN, S. S. Analysis of lead shot—a comparison of analyses using atomic absorption spectrophotometry and neutron activation analysis. **Journal of the Canadian Society of Forensic Science**, v.2, p.94–102, 1969.

GRANT, D.M., PETERS, C.A. **Atomic Spectroscopy for forensic applications**. Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, Ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2000.

GUILHEN, S.N, COTRIM, M.A.B., SAKATA, S., SCAPIN, M.A. Application of the fundamental parameter method to the assessment of major and trace elements in soil and sediments from Osamu Utsumi uranium mine by WDXRF. **REM, Int. Eng. J.** v. 72, p. 609-617, 2019.

GUINN, V. P., HACKLEMAN, R. P., LUKENS, H. R., SCHLESINGER, HO L. Applications of neutron activation analysis in scientific crime investigation. **Gulf General Atomic**, v. 1, p. 1-94, 1970.

HANEY, M. A., GALLAGHER, J. F. Elemental analysis of bullet lead by spark source mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 62–65, 1975.

HIDA, M., SATO, H., SUGAWARA, H. Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with x-ray diffraction and x-ray fluorescence methods. **Forensic Science International**, v. 115, p. 129–134, 2001.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 365–377, 2003.

HOUCK, Max M., SIEGEL, Jay A. **Fundamental of Forensic Science**. Ed. Burlington: Elsevier - Academic Print, 2010.

IPEA (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA). **Atlas da Violência 2018 mapeia os homicídios no Brasil**. Brasília, DF, publicado em 5/06/2017. Disponível em: http://ww.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=30253. Acesso em: 13 set. 2019.

ISMAIL, N. F., MAULIDIANI, M., OMAR, S., *et al.* Classification of stingless bee honey based on species, dehumidification process and geographical origins using physicochemical and ATR-FTIR chemometric approach. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 104, p. 104126, 2021.

ISP (Instituto de Segurança Pública). **ISP divulga dados do mês de maio**, publicado em 30/06/2017. Disponível em: <http://www.isp.rj.gov.br/Noticias.asp?ident=382>. Acessado em 13/10/2019.

JANSSENS, K. **X-Ray fluorescence analysis, in handbook of spectroscopy: second, enlarged edition**. Weinheim, Germany, 2014.

JENKINS, R. **X-ray Fluorescence Spectrometry**, 2 ed., Wiley - Interscience, New York, 1999.

JENKINS, R., GOULD, R. W., GEDCKE, D. Applications of X-ray spectrometry **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 35, p. 129–150, 2004.

JOLLIFFE, IAN, CADIMA, JORGE. Principal component analysis: A review and recent developments. *philosophical transactions of the royal society*. **Mathematical, Physical and Engineering Sciences**. v.374. p. 1-16, 2016.

KETO, R. Analysis and comparison of bullet leads by inductively-coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Forensic Sciences**, v.44, p.1020-1026, 1998.

KOEN, W. J., HOUCK, M. M., Compositional bullet lead analysis. **Forensic Science Reform: Protecting the Innocent**, v.1, p.1-23, 2017.

KOONS, R., BUSCAGLIA, J. Forensic significance of bullet lead compositions. **Journal of forensic sciences**, v.50, p.341-351, 2005.

KOWALSKI, **Chemometrics theory and applications**. ACS Symposium Series No.52, American Chemical Society, Washington DC 1977.

KUMAR, R., SHARMA, V. Chemometrics in forensic science. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 191–201, 2018.

LI, D. Ballistics projectile image analysis for firearm identification. **IEEE Transactions on Image Processing**, v. 15, p. 2857–2865, 2006.

LISBOA, W. M., DE ASSIS, J. T., ZANI, J. H. Identificação de resíduos de disparos de arma de fogo utilizando fluorescência de raios x por dispersão em energia. **Engvista**, v. 19, p. 950-959, 2017.

LUKENS, H.R., GUINN, V.P. Comparison of bullet lead specimens by nondestructive neutron activation analysis. **Journal of Forensic Sciences**, v.16, p.301–308, 1971.

MADEIRA, F. B., SAIDE, V. G. P., CASTRO, M. T. P. O., *et al.* X-ray scattering and chemometrics as tools to assist in the identification of gunshot residues by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 2470–2478, 2020.

MARINI, F. Classification methods in chemometrics. **Current Analytical Chemistry**, v. 6, p. 72–79, 2010.

MAŠTRUKO, V. **Forenzična balistika**, Bósnia, 2005. Disponível em: <http://www.forenzika.com/gsr_analysis_e.htm> Acesso em: 2 nov. 2020.

MILONE, Giuseppe. **Estatística Geral e Aplicada**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

Ministério da justiça e segurança pública – polícia federal. **Cartilha de armamento e tiro**, publicado em 12/04/2017. Disponível em <https://www.gov.br/pf/pt-br/assuntos/armas/cartilha-de-armamento-e-tiro.pdf/view>. Acessado em 13/10/2019.

MONTURO, C. Comparison of bullets, **Forensic Firearm Examination**, p. 195–203, 2019.

MUEHLETHALER, C., LEONA, M., LOMBARDI, J.R. Review of surface-enhanced raman scattering applications in forensic science. **Analytical Chemistry**, v.88, p.152-169, 2006.

MUELLER, D.; FERRÃO, M.F.; MARDER, L.; da COSTA, A.B.; SCHNEIDER, R. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate analysis for identification of different vegetable oils used in biodiesel production. **Sensors**, v. 13, n. 4, p. 4258-4271, 2013.

MUNCK, L., MØLLER, B. Principal component analysis of near infrared spectra as a tool of endosperm mutant characterisation and in barley breeding for quality. **Czech Journal of Genetics and Plant Breeding**, v. 41, p. 89–95, 2018.

NICHOLS R. Firearm and toolmark identification criteria: a review of the literature, part ii. **J. Forensic Sci.**, v.48, p.318-327, 2003.

OGDEN, R., LINACRE, A. Wildlife forensic science: A review of genetic geographic origin assignment. **Forensic Sci. Int. GENETICS**, v.18, p.152-159, 2015.

ORTIZ, R. S., MARIOTTI, K. C., SCHWAB, N. V., SABIN, G. P., ROCHA, W. F. C., DE CASTRO, E. V. R., LIMBERGER, R. P., MAYORGA, P., BUENO, M. I. M. S., ROMÃO, W. Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.58, p.7–11, 2012.

OTTO, M. **Chemometrics – Statistics and Computer application in Analytical Chemistry**. Weinheim:, Wiley, 1999. 128p.

PANDEY, G., THARMAVARAM, M., RAWTANI, D., *et al.*, Multifarious applications of atomic force microscopy in forensic science investigations, **Forensic Sci. Int.** v.273, p.53-63, 2017.

PEELE, E.R., HAVEKOST, D.G., PETERS, C.A., RILEY, J.P., HALBERSTAM, R.C. Comparison of bullets using the elemental composition of the lead component. **Forensic Aspects of Trace Evidence, Quantico**, p. 57–68, 1991.

PETERS, C. A.; HAVEKOST, D. G.; KOONS, R. D. Multielement analysis of bullet lead by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Crime Laboratory Digest**, v. 15, p. 33-38, 1988.

RANDICH, E., DUERFELDT, W., MCLENDON, W., A metallurgical review of the interpretation of bullet lead compositional analysis. **Forensic Science International**, v. 127, p. 174–191, 2002.

RANDICH, E., GRANT, P.M. Proper assessment of the JFK assassination bullet lead evidence from metallurgical and statistical perspectives. **Journal of Forensic Sciences**, v.51, p.717–728, 2006.

RIBEIRO, J. S., SALVA, T. J., FERREIRA, M. M. C. Chemometric studies for quality control of processed brazilian coffees using drifts. **Journal of Food Quality**, v. 33, p. 212–227, 2010.

SANTRA, S., MITRA, D., SARKAR, M. Analysis of some coins by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and high energy particle induced X-ray emission (PIXE) techniques. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 229, p. 465–470, 2005.

SATO-BERRÚ R.Y., MEJÍA-URIARTE E.V., FRAUSTO-REYES C., VILLAGRÁN-MUNIZ M, S H.M., SANIGER J.M. Application of principal component analysis and Raman spectroscopy in the analysis of polycrystalline BaTiO₃ at high pressure. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, p.557-560, 2007.

SATRIANO, N. **Caso João Pedro: PF nega pedido do MPRJ de realizar nova perícia sobre a morte de adolescente**. Publicado em 29/10/2020. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2020/10/29/caso-joao-pedro-pf-nega-pedido-do-mprj-de-realizar-nova-pericia-sobre-a-morte-de-adolescente.ghtml>. Acesso em 10/12/2020.

SCHRAMM, R. Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements, **Physical Sciences Reviews**, v. 1, p. 1–17, 2016.

SCHWAB, Nicolas Vilczaki. **Determinação de dióxido de titânio em cremes dentais por fluorescência de raios-X e calibração multivariada**. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

Secretaria de Segurança Pública do Estado do Amazonas (SSP-AM). **Comparação balística levou a resolução de 30 homicídios em Manaus**, publicado em 20/10/2019. Disponível em: <http://www.ssp.am.gov.br/comparacao-balistica-levou-a-resolucao-de-30-homicidios-em-manaus>. Acesso em 25/01/2021.

SEDDA, A. F., ROSSI, G. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, v. 206, p. e5–e7, 2011.

SEETHA, D., VELRAJ, G. FT-IR, XRD, SEM-EDS, EDXRF and chemometric analyses of archaeological artifacts recently excavated from Chandravalli in Karnataka State, South India. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 162, p. 114–120, 2019.

SHALTOUT, A. A., MOHARRAM, M. A., MOSTAFA, N. Y. Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of *Catha edulis* and other related plant samples. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v.67, p.74–78, 2012.

SJÅSTAD, K. E., SIMONSEN, S. L., ANDERSEN, T. H. Lead isotope ratios for bullets, a descriptive approach for investigative purposes and a new method for sampling of bullet lead, **Forensic Science International**, v. 244, p. 7–15, 2014.

SONG, J., CHU, W., VORBURGER, V. Development of ballistics identification from image comparison to topography measurement in surface metrology. **Measurement Science and Technology**, v. 23, p. 054010, 2012.

STUART, B. **Forensic Analytical Techniques**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

TOBIN, W., DUERFELDT, W. How probative is comparative bullet lead analysis? **Criminal Justice**, v. 17, p. 26–34, 2002.

TOCHETTO, D. **Balística Forense**. Campinas: Millenium Editora, 2003.

TREJOS, T., ALMIRALL, J. R. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in forensic science. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, v.1, p.1-22 2010.

TUKEY, J.W. **Exploratory data analysis**. Addison-Wesley, Reading, MA, 1977.

TUKEY, J.W. The future of data analysis. **Ann. Math. Statist.**, v.33, p.1-67, 1962.

VAN GRIEKEN, R. AND MARKOWICZ, A. **Handbook of X-ray Spectrometry**. CRC Press. 2001.

VANDENGINSTE G.M., MASSART D.L., BUYDENS M.C. **Handbook Of Chemometrics and Qualimetrics part B**. Elsevier: Amsterdam, 1998. p.224.

WERNER, D., RHUMORBARBE, D., KRONSEDER, P. Comparison of three bullet recovery systems. **Forensic Science International**, v. 290, p. 251–257, 2018.

YANG, H; IRUDAYARAJ, J; PARADKAR, M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 93, p.25-32, 2005.

YONG, C. H., MUHAMMAD, S. A., AZIZ, F. A., *et al.* Detection of adulteration activities in edible bird's nest using untargeted ¹H-NMR metabolomics with chemometrics. **Food Control**, v. 132, p. 108542, 2022.