



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEANDRO PAULO DA SILVA

**ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO E TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS PARA DETECÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE
DISPARO DE ARMA DE FOGO IN LOCO**

Recife

2023

LEANDRO PAULO DA SILVA

**ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO E TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS PARA DETECÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE
DISPARO DE ARMA DE FOGO IN LOCO**

Tese/Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em Química. Área de
concentração: Química Analítica

Orientadores:

Professor Dr. Vagner Bezerra dos Santos

Professor Dr. José Licarion Pinto Segundo Neto

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S586e Silva, Leandro Paulo da
Eletrodo impresso modificado com filme de bismuto e técnicas quimiométricas para detecção e classificação de resíduos de disparo de arma de fogo *in loco* / Leandro Paulo da Silva. – 2023.
118 f.: il., fig., tab.

Orientador: Vagner Bezerra dos Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2023.
Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Reconhecimento de padrão. 3. Eletroanalítica. 4. Aprendizado de máquina. 5. Arma de fogo. 6. Ciência forense. I. Santos, Vagner Bezerra dos (orientador). II. Título.

543 CDD (23. ed.) UFPE-CCEN 2023 - 156

LEANDRO PAULO DA SILVA

**“ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO E TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS PARA DETECÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE
DISPARO DE ARMA DE FOGO IN LOCO”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 31/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Vagner Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Sherlan Guimarães Lemos
Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer à minha mãe Severina, que mesmo sem ter tido a chance de aprender a ler ou escrever, sempre me incentivou a estudar. E me incentivou ainda mais quando percebeu que eu não tinha qualquer habilidade para os serviços rurais. Te amo, mãe, sem você nada disso seria possível. Agradeço ao meu Pai José e a minha irmã Larissa, sempre vou amar vocês.

Agradeço ao meu companheiro Jefferson e à minha irmã de coração Lailane, vocês que aguentaram todos os altos e baixos dos últimos anos. Amo vocês.

Gostaria de agradecer às pessoas que fizeram este trabalho acontecer. Ao professor Licarion, que acolheu minhas ideias, as transformou da melhor forma possível e me apresentou ao universo maravilhoso da análise multivariada. Ao Professor Vagner por ter topado embarcar nessa jornada e compartilhar todas as suas experiências e sugestões para tornar o que este trabalho é hoje. Tive a melhor combinação de orientadores que alguém poderia ter, agradeço do fundo do coração todo o aprendizado compartilhado comigo.

Agradeço ao Instituto de Criminalística (IC) Prof. Armando Samico – PE e a todos os peritos que me acolheram e tiraram um tempo para realizar os disparos. Cito os nomes dos peritos Carlos Fernando, Ramon e especialmente a perita Lívia, que além de me ajudar nos disparos é uma grande amiga.

Agradeço à FACEPE pelo apoio financeiro ao projeto que gerou este trabalho, e ao programa de Pós Graduação em Química da UFPE.

RESUMO

Dados do IPEA apontam que, em 2019, 67,7% dos homicídios cometidos no Brasil foram por armas de fogo. Tal índice associado ao aumento da circulação de armas de fogo exigem uma qualificação dos métodos utilizados pelas polícias científicas para a elucidação de crimes envolvendo tais artefatos. As técnicas eletroanalíticas têm se mostrado promissoras para as análises de resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês, *Gunshot Residue*), uma vez que apresentam alta sensibilidade, praticidade e possibilitam o uso de equipamentos portáteis. O presente estudo empregou eletrodos impressos comerciais que foram modificados com filme de bismuto (SPE-Bi) e a utilização de ferramentas quimiométricas para classificação dos resíduos de disparo obtidos. Foi realizado um estudo dos parâmetros da SWASV (do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*) frente ao SPE-Bi, sendo os parâmetros finais estabelecidos: $E_{\text{deposição}} = -0,85 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 120 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$, com $[\text{Bi}^{+3}] = 300 \mu\text{g.L}^{-1}$ em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$. As amostras de GSR foram obtidas em parceria com o Instituto de Criminalística (IC) Prof. Armando Samico – PE, onde foram realizados disparos usando diferentes armas e munições por peritos do IC. Foram coletadas 90 amostras de GSR, divididas igualmente em 3 tipos de armas, sendo 2 delas divididas em munições distintas. Para avaliar o risco de falso positivo, 30 amostras de não disparos foram analisadas. As amostras foram analisadas por um potenciostato portátil. Após análises por ASSWV os dados foram pré-processados com suavização Savitzky Golay e correção de linha de base robusta. Inicialmente foram construídos modelos de classificação para diferenciar as amostras oriundas de disparo das de não disparo, os algoritmos DD-SIMCA e PLS-DA foram usados nessa etapa e ambos apresentaram uma eficiência de 100% na classificação. As amostras de disparo foram divididas em subclasses de acordo com a arma, o calibre e a munição utilizados no disparo, novos modelos de classificação foram elaborados. Para diferenciar o tipo de arma, o PLS-DA se mostrou mais adequado com eficiência de 100%. Já para diferenciar calibre e munição, os modelos de GA-LDA se apresentam como mais adequados, por fornecerem métricas satisfatórias com maior simplicidade, com exatidão de mais de 85%. Utilizando um dispositivo eletroquímico portátil e um eletrodo modificado por filme de filme de bismuto associado a técnicas supervisionadas de classificação, foi possível fornecer uma

ferramenta de detecção e classificação rápida, portátil e exata, dos GSR. Com isso, o método desenvolvido apresenta-se útil e eficaz para uso por secretarias de defesa, e outros órgãos componentes, visando agilizar o trabalho de peritos, laudos mais conclusivos, contribuindo maior rapidez na tramitação de processos junto à justiça.

Palavras-chave: reconhecimento de padrão; eletroanalítica; aprendizado de máquina; arma de fogo; ciência forense; segurança pública.

ABSTRACT

According to data from IPEA, in 2019, 67.7% of homicides committed in Brazil were by firearms. This rate, coupled with the increase in the circulation of firearms, demands a qualification of the methods used by forensic science agencies to elucidate crimes involving such artifacts. Electroanalytical techniques have shown promise in the analysis of gunshot residue (GSR) as they offer high sensitivity, practicality, and the possibility of using portable equipment. This study proposed the use of commercial printed electrodes modified with a bismuth film (SPE-Bi) and the application of chemometric tools for the classification of obtained gunshot residues. A study of the parameters of Anodic Stripping Square Wave Voltammetry (ASSWV) using SPE-Bi was conducted, with the final parameters established as follows: deposition potential ($E_{\text{deposition}}$) = -0.85 V, deposition time ($t_{\text{deposition}}$) = 120s, frequency (f) = 50 Hz, amplitude (a) = 70 mV, and potential step (ΔE_s) = 4mV, with $[\text{Bi}^{+3}] = 300 \mu\text{g.L}^{-1}$ in acetate buffer at pH 4.5. The GSR samples were obtained in partnership with the Institute of Criminalistics (IC) Prof. Armando Samico – PE, where shots were fired using different firearms and ammunitions by different professionals. A total of 90 GSR samples were collected, equally divided into 3 types of firearms, two of which were divided into distinct ammunitions. To assess the risk of false positives, 30 blank samples were analyzed. The samples were analyzed using a portable potentiostat Palmsens 1. After ASSWV analysis, the data were preprocessed with Savitzky Golay smoothing and robust baseline correction. Initially, classification models were built to differentiate between discharge and non-discharge samples. The DD-SIMCA and PLS-DA algorithms were used in this stage, both of which exhibited a 100% classification efficiency. The discharge samples were further divided into subclasses based on the firearm, caliber, and ammunition used in the shot, and new classification models were developed. For differentiating the type of firearm, PLS-DA proved to be more suitable with 100% efficiency. For distinguishing caliber and ammunition, GA-LDA models were more appropriate, as they provided satisfactory metrics with greater simplicity. By utilizing a portable electrochemical device and a bismuth film-modified electrode in conjunction with supervised classification techniques, it was possible to provide a fast, portable, and accurate detection and classification tool for GSR. With this, the developed method proves to be useful and effective for use by defense agencies and other constituent organs, aiming to expedite the work of experts, provide more conclusive reports, and contribute to greater speed in the processing of cases within the justice system.

Keywords: pattern recognition; electroanalytics; machine learning; fire gun; forensic science; public security.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema representativo de um cartucho de arma de fogo e seus componentes	20
Figura 2 –	Nuvem de resíduos produzida logo após um disparo de arma de fogo	21
Figura 3 –	Resposta característica do SEM-EDS destacando a associação das partículas metálicas dos GSR	23
Figura 4 –	Processo de análise de chumbo em GSR por rodiozonato de sódio	24
Figura 5 –	Respostas das corrente faradaica e capacitiva em função do tempo para as técnicas de pulso	26
Figura 6 –	Processo de aplicação do potencial na SWV	27
Figura 7 –	Processo de deposição e redissolução de metais	28
Figura 8 –	Mapa de outliers e sua interpretação	33
Figura 9 –	Processo de classificação utilizado no PLS-DA	36
Figura 10 –	Estudo de pH do eletrólito de suporte, valores de pH < 6 com tampão acetato 0,2 M, e valores de pH ≥ 6 com tampão fosfato 0,5 M. Voltamogramas da onda quadrada para Pb ⁺² (A), Sb ⁺³ (B) e avaliação da corrente vs pH para ambos analitos (C). f = 50Hz, a = 6	47
Figura 11 –	Estudos das condições do Anodic stripping. Voltamogramas do E deposição para Pb ⁺² (A1), Sb ⁺³ (A2) e avaliação da corrente vs E deposição (A3), t deposição fixo em 180s. Voltamogramas referentes ao tempo de deposição do Pb ⁺² (B1) , Sb ⁺³ (B2) e avaliação da corrente vs t de deposição (B3), E deposição fixo em -0,85 V. f= 50Hz, a=60 mV e ΔEs=3 mV, [Pb ⁺²] =[Sb ⁺³] =1500 μg.L ⁻¹ em tampão acetato pH=4,5	49
Figura 12 –	Estudo dos parâmetros da onda quadrada. Voltamogramas referentes ao estudo da f para Pb ⁺² (A1), Sb ⁺³ (A2) e avaliação da corrente vs f (A3), sendo a=60 mV e ΔEs=3 mV. Voltamogramas referentes ao estudo do a para Pb ⁺² (B1), Sb ⁺³ (B2) e avaliação da corrente vs a (B3), sendo f	

	=50 Hz e $\Delta E_s=3$ mV. Voltamogramas do estudo do ΔE_s para Pb^{+2} (C1), Sb^{+3} (C2) e avaliação da corrente vs ΔE_s (C3), sendo $f =50$ Hz $a=70$ mV. Anodic stripping: E deposição= -0,85 V e t deposição= 120s, $[Pb^{+2}] = [Sb^{+3}] =1500 \mu g.L^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5 50	50
Figura 13 –	Verificação da portabilidade das condições otimizadas em CET para SPE-Bi: Voltamogramas referentes ao estudo da f para Pb^{+2} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (A1) e avaliação da corrente vs f (A2), sendo $a=70$ mV e $\Delta E_s=4$ mV. Voltamograma referentes ao estudo do a para Pb^{+2} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (B1) e avaliação da corrente vs a (B2), sendo $f =50$ Hz e $\Delta E_s=4$ mV. Voltamogramas do estudo do ΔE_s para Pb^{+3} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (C1) e avaliação da corrente vs ΔE_s (C2), sendo $f =50$ Hz $a=70$ mV. Anodic stripping: E deposição= -0,85 V e t deposição= 120s, $[Pb^{+2}] = [Sb^{+3}] =500 \mu g.L^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5. $[Bi^{+3}] = 300 \mu g.L^{-1}$ (concentração ainda não otimizada) 52	52
Figura 14 –	Voltametria Cíclica de solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1 M em KCl 0,1 M, para SPE comercial (A) com eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono e eletrodo de referência de Ag, e para CEC (B) com eletrodo de trabalho o de diamante dopado com boro (BDD), el etrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt. Velocidade de varredura de 50 mV-1 e $\Delta E_s = 3,0$ Mv 53	53
Figura 15 –	Voltamogramas referentes às respostas Pb^{+2} na concentração de 500 $\mu g.L^{-1}$ frente a diferentes concentrações de Bi^{+3} (A) e avaliação da corrente vs $[Bi^{+3}]$. ASSWV: E deposição= -0,85 V, t deposição= 180s, $f = 50$ Hz, $a=70$ mV e $\Delta E_s= 4$ mv, em tampão acetato pH=4,5 55	55
Figura 16 –	Respostas da adição de diferentes concentrações de Pb^{+2} (A) e regressão linear obtido com o gráfico de corrente vs $[Pb^{+2}]$ (B). Voltamogramas da adição de diferentes concentrações de Sb^{+3} (C) e regressão linear obtido com o	

	gráfico de corrente vs [Sb+3] (D). ASSWV: E deposição= -0,95 V, t deposição= 180s, f = 50 Hz, a=70 mV e ΔE_s = 4mv. [Bi+3]= 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5	55
Figura 17 –	Diagrama de Pareto dos efeitos significativos individuais e combinados em relação à resposta de I_p para o Pb+2	57
Figura 18 –	Diagrama de Pareto dos efeitos significativos individuais e combinados em relação a resposta de I_p para o Sb+3/Bi+3	58
Figura 19 –	Esquema do procedimento metodológico para coleta e análise das amostras reais de GSR	62
Figura 20 –	Fluxograma do processo construção dos modelos de classificação e os algoritmos avaliados	65
Figura 21 –	Voltamogramas das diferentes amostras de disparo e não disparo: dados brutos (A), dados brutos sem a amostra C15 (B), dados após suavização e corte até o potencial +0.6 V e dados após suavização, corte e correção da linha da base. Condições iguais a figura 16	67
Figura 22 –	Gráficos de Escores PC1 vs PC2 (a), Pesos (b) para o conjunto de amostras em duas classes: disparo e não-disparo e gráfico de Outliers (c)	70
Figura 23 –	Gráfico de pesos para VL 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para o PLS-DA das classes disparo e não disparo	71
Figura 24 –	Probabilidade de classificação das amostras das classes disparo e não disparo	73
Figura 25 –	Modelo DD-SIMCA, gráfico para o grupo de treinamento da classe disparo (a), para o grupo teste (b) e o grupo teste com zoom na região de fronteira (b'). A linha verde indica o intervalo de confiança em 95%. A linha vermelha indica o intervalo para identificação de outliers com confiança de 99%	75
Figura 26 –	Modelo DD-SIMCA, gráfico para o grupo de treinamento da classe disparo (a), para o grupo teste (b). A linha verde indica o intervalo de confiança em 95%. A linha vermelha indica o intervalo para identificação de outliers com	

	confiança de 99%	77
Figura 27 –	Esquema para utilização dos dois Modelos DD-SIMCA de forma combinada para tomada de decisão	78
Figura 28 –	Gráficos de Escores PC1 vs PC2 (a), escores em 3D (b) e Pesos (c) para o conjunto de amostras de disparo nas classes revólver e pistola	81
Figura 29 –	Voltamogramas obtidos as amostras de GSR provenientes de revólver (A) e Pistola (B). ASSWV: E deposição= -0,95 V, t deposição= 180s, f = 50 Hz, a=70 mV e ΔE_s = 4mv. [Bi+3]= 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5	82
Figura 30 –	Gráfico de outliers para Rob PCA das amostras de disparo em duas classes: revólver e pistola	82
Figura 31 –	Gráfico de pesos: VL 1 (a) e 2(b), para o PLS-DA das classes revólver e pistola	83
Figura 32 –	Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras em revólver e pistola, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	84
Figura 33 –	Variáveis selecionadas (VS) pelo SPA-LDA (a) para a classificação das amostras em revólver e pistola, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	86
Figura 34 –	Gráficos de Escores PC1 vs PC3 (a), Pesos (b) e Outliers (c) para o conjunto de amostras de pistolas nas classes .40 e 9mm	90
Figura 35 –	Gráfico de pesos: VL 1 (a) e VL 2 (b), para o PLS-DA das amostras de pistola separadas pelos seus calibres	91
Figura 36 –	Voltamogramas obtidos as amostras de GSR provenientes de pistola nos calibres .40 (A) e 9mm (B). Condições idênticas às expressas na figura 28	92
Figura 37 –	Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras pistola de acordo com seu calibre, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	94
Figura 38 –	Variáveis selecionadas pelo SPA (a) para a classificação das amostras de pistola de acordo com seu calibre pelo	

	LDA, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	95
Figura 39 –	Gráficos de Escores PC1 vs PC3 (a), Pesos (b) para as mostras de revólver e pistola .40 separadas de acordo com suas munições, e o gráfico de Outliers da Rob PCA (c)	99
Figura 40 –	Voltamogramas obtidos das amostras de GSR provenientes de revólver munição ogival (a) ponta oca (b) pistola .40 munições ponta plana (c) e ponta oca (d)	100
Figura 41 –	Gráfico de escores (a), e pesos: VL 1 (b) e VL 2 (c), para o PLS-DA das amostras de revólver e pistola separadas pelos tipos de munição	101
Figura 42 –	Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras de revólver e pistola de acordo com o tipo de munição utilizada, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	103
Figura 43 –	Variáveis selecionadas pelo SPA-LDA (a) para a classificação das amostras de revólver e pistola de acordo com o tipo de munição utilizada, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c)	105
Figura 44 –	Formulário do teste às cegas	107
Figura 45 –	Fluxograma de classificação e a eficiência do algoritmo mais adequado	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Exemplo de matriz de contingência e suas informações	39
Tabela 2 –	Variáveis de entrada e seus respectivos níveis	45
Tabela 3 –	Matriz do Planejamento composto central (CCD) acrescido de mais experimentos. Experimentos de 1 a 14, referentes ao CCD de face centrada. Experimentos 15 a 18 e 27, referentes a avaliação das arestas. Experimentos 19, 24, 25 e 28, referentes às replicatas. Experimentos 20 a 23 e 26, ensaios inseridos para avaliação da ausência de antimônio no sistema	46
Tabela 4 –	Resultados dos experimentos propostos no planejamento da tabela 2	56
Tabela 5 –	Análise de Variância (ANOVA) para I_p do Pb^{+2}	58
Tabela 6 –	ANOVA para I_p Sb^{+3}/Bi^{+3}	59
Tabela 7 –	Classificação das amostras de disparo coletadas	60
Tabela 8 –	Classificação das amostras de não-disparo coletadas	61
Tabela 9 –	Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA	73
Tabela 10 –	Matriz de contingência e métricas de classificação para o grupo teste com a modelagem da classe Disparo pelo algoritmo DD-SIMCA	76
Tabela 11 –	Matriz de contingência e métricas de classificação para o grupo teste com a modelagem da classe não disparo pelo algoritmo DD-SIMCA	77
Tabela 12 –	Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes disparo e não disparo, destacando suas métricas de classificação e complexidade	79
Tabela 13 –	Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo	84
Tabela 14 –	Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo	85

Tabela 15 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo	87
Tabela 16 – Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes revólver e pistola, destacando suas métricas de classificação e complexidade	88
Tabela 17 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as amostras de pistola divididas em seus calibres	93
Tabela 18 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as amostras de pistola divididas em seus calibres	95
Tabela 19 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as amostras de pistola divididas em seus calibres	96
Tabela 20 – Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes revólver e pistola, destacando suas métricas de classificação e complexidade	97
Tabela 21 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as amostras de revólver e pistolas divididas de acordo com o tipo de munição	102
Tabela 22 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as amostras de revólver e pistola de acordo com suas munições	104
Tabela 23 – Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as amostras de revólver e pistola de acordo com suas munições	106
Tabela 24 – Resultados do teste às cegas	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
AES	Espectroscopia de emissão atômica
BiFE	Eletrodos de filme de bismuto
CAV	Análise canônica de variáveis
DD-SIMCA	<i>Data Driven soft independent modeling of class analogies</i>
DPV	Voltametria de pulso diferencial
FN	Falso Negativo
FP	Falso Positivo
GA	Algoritmo Genético
GFAAS	Espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite
GSR	Resíduos de disparo de arma de fogo
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
IGSR	Resíduos de disparo de arma de fogo inorgânicas
LDA	Linear Discriminan Analysis
OGSR	Resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo
PCA	Análise da Componente Principal
PLS	Regressão multivariada por mínimos quadrados parciais
RobPCA	Análise Robusta da Componente Principal
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SIMCA	<i>Soft independent modeling of class analogies</i>
SPA	Algoritmo de projeções sucessivas
SPE	Eletrodos impressos
SWASV	<i>Square Wave Anodic Stripping Voltammetry</i>
VL	Variável Latente
VN	Verdadeiro Negativo
VP	Verdadeiro Positivo
VS	Variáveis selecionadas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	Resíduos de disparo	20
2.1.1	<i>Formação e constituição</i>	20
2.1.2	<i>Detecção</i>	22
2.2	Métodos eletroquímicos	25
2.2.1	<i>Voltametria</i>	25
2.2.2	<i>Eletrodos modificados com Filme de Bismuto</i>	28
2.2.3	<i>Métodos eletroquímicos na detecção de GSR</i>	29
2.3	Análise Multivariada	31
2.3.1	<i>Análise exploratória</i>	31
2.3.2	<i>Análise Classificatória</i>	33
2.3.2.1	<i>DD-SIMCA</i>	34
2.3.2.2	<i>PLS-DA</i>	35
2.3.2.3	<i>LDA</i>	36
2.3.2.4	<i>Métricas de classificação</i>	38
3	OBJETIVOS	41
3.1	Geral	41
3.2	Específicos	41
4	MÉTODOS E RESULTADOS	42
	CAPÍTULO 1. OTIMIZAÇÃO ELETROANALÍTICA E ESTUDO DE EFEITOS	42
1.1	Parte Experimental	42
1.1.1	<i>Reagentes</i>	42
1.1.2	<i>Eletrodos e instrumentação</i>	42
1.1.2	<i>Otimização</i>	43
1.1.2.1	<i>Estudo do pH usado no eletrólito</i>	43
1.1.2.2	<i>Anodic Stripping Voltammetry: Potencial de deposição e Tempo de deposição</i>	43
1.1.2.3	<i>ASSWV: Frequência, Amplitude e Incremento</i>	43
1.1.3	<i>Filme de Bismuto e Linearidade das concentrações</i>	44

1.1.3.1	<i>Concentração de Bi (III) na solução geradora do filme</i>	44
1.1.3.2	<i>Curva Analítica</i>	44
1.1.4	Estudo multivariado dos efeitos de interação	44
1.2	Resultados	46
1.2.1	Estudo univariado dos parâmetros da ASSWV	48
1.2.2	Filme de bismuto e linearidade das respostas	53
1.2.3	Estudo multivariado dos efeitos de interação	55
1.3	Considerações Finais do Capítulo	59
	CAPÍTULO 2. ANÁLISE MULTIVARIADA: VOLTAMOGRAMAS	60
2.1	Parte Experimental	60
2.1.1	Coleta das Amostras	62
2.1.2	Obtenção das medidas eletroquímica	63
2.1.3	Modelos Quimiométricos	63
2.1.3.1	<i>Pré-Tratamento e Análise Exploratória dos Voltamogramas</i>	63
2.1.3.2	<i>Modelos de Classificação</i>	63
2.2	Resultados	66
2.2.1	Pré-tratamento	66
2.2.2	Disparo-Não Disparo	68
2.2.2.1	<i>Análise Exploratória</i>	68
2.2.2.2	<i>Análise Classificatória</i>	70
2.2.3	Disparo: Tipo de arma	79
2.2.3.1	<i>Análise Exploratória</i>	79
2.2.3.2	<i>Análise Classificatória</i>	83
2.2.4	Disparo: Calibre da arma	88
2.2.4.1	<i>Análise Exploratória</i>	88
2.2.4.2	<i>Análise Classificatória</i>	91
2.2.5	Disparo: Tipo de munição	97
2.2.5.1	<i>Análise Exploratória</i>	97
2.2.5.2	<i>Análise Classificatória</i>	101
2.3	Teste às Cegas	107
2.4	Considerações Finais do Capítulo	109
5	CONCLUSÕES	110
	REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, em 2019, 67,7 % dos homicídios foram cometidos pelo uso de algum tipo de arma de fogo (CERQUEIRA *et al.*, 2021). Fazendo um recorte estadual, Pernambuco apresentou um percentual de 78,1% (CERQUEIRA *et al.*, 2021), índice maior que no âmbito nacional. As flexibilizações de acesso a armas de fogo incorporadas à legislação brasileira nos últimos anos já começaram a apresentar efeitos alarmantes. Entre os anos de 2019 e 2021 o número de armas de fogo registradas na Polícia Federal aumentou em 225% quando comparado com o triênio anterior (BUENO, S.; LIMA, Renato S., 2022). Pesquisas apontam que maior circulação de armas em um país não está ligado à melhora nos índices de segurança pública, pelo contrário, acaba por aumentar os índices relacionados a crimes violentos (BUENO, S.; LIMA, Renato S., 2022; CERQUEIRA *et al.*, 2021). Os fatores discutidos têm exigido o constante aprimoramento das Polícias Científicas no que diz respeito a elucidação da dinâmica e da autoria de crimes envolvendo o uso de armas de fogo.

O termo do inglês, *Gunshot Residues* (GSR) é utilizado para nomear o conjunto de espécies químicas resultante de um disparo de arma de fogo. Quando um disparo é realizado os GSR tendem a ficar impregnados na pele e nas vestimentas do atirador, assim a coleta e análise desse tipo de evidência é indispensável no processo pericial. Análise de GSR costuma ser um dos exames mais solicitados pelas autoridades policiais aos laboratórios forenses. A espectroscopia de absorção ou emissão atômica, a microscopia eletrônica de varredura e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, são alguns dos exemplos de técnicas instrumentais de referência para a detecção de GSR (SHRIVASTAVA, P.; JAIN; NAGPAL, 2021). Contudo, o alto custo de aquisição e manutenção dos instrumentos espectrômetros dessas técnicas são alguns dos principais fatores limitantes da incorporação de tais técnicas na rotina pericial, e a impossibilidade de emprego nas cenas dos crimes. Em busca de usar instrumentos com menor custo de aquisição e manutenção, bem como aumentar a frequência de análise diárias em seus laboratórios, as Polícias Científicas brasileiras têm usado o teste de rodiozato de sódio como alternativa para a detecção de GSR (CASTRO, S., 2022). O teste é de caráter

colorimétrico e mesmo sendo rápido e de baixo custo, não apresenta grande sensibilidade e principalmente seletividade (TOCHETTO, 2018), este último fato, pode levar a interpretações com falsos negativos e não é confirmatório, levando em conta que se restringe a identificação apenas de chumbo que pode contaminar a mão de um suspeito por outros meios, como trabalhos em oficinas mecânicas, metalúrgicas, soldagem, por exemplo, levando a falsos positivos.

Os métodos eletroanalíticos de detecção estão cada vez mais emergentes na análise de GSR. Além de apresentarem baixos limites de detecção, o baixo custo e a possibilidade de portabilidade, um requisito essencial em perícia de local de crime, tornam esse conjunto de métodos promissores nesse segmento. A utilização de eletrodos impressos descartáveis reduz problemas de reprodutibilidade e os mais recentes trabalhos têm mostrado resultados satisfatórios de tais técnicas para detecção simultânea de espécies metálicas e orgânicas provenientes dos GSR (O'MAHONY; WANG, Joseph, 2013; VUKI *et al.*, 2012a). Eletrodos quimicamente modificados vêm apresentado excelentes resultados para determinações altamente sensíveis e seletivas de diversos analitos. Nesse contexto, eletrodos modificados com filme de bismuto, por exemplo, apresentam resultados de grande relevância na detecção de diversos metais (MERKOÇI *et al.*, 2010; SANTOS, Vagner B. DOS *et al.*, 2014) e até espécies orgânicas (DE FIGUEIREDO-FILHO *et al.*, 2010).

As amostras de origem forense, em grande maioria, apresentam resultados complexos devido a uma grande quantidade de variáveis. No caso dos GSR o sinal gerado pela amostra pode sofrer influência do tipo de arma, do tipo munição e do calibre utilizados no disparo (BLAKEY *et al.*, 2018, 2019). A distinção de tais sinais podem ser bastante difícil e passível de erros do analista, nesse contexto, a quimiometria se torna uma ferramenta extremamente promissora para estudos forenses, uma vez que a mesma favorece a visualização de padrões importantes em grandes conjuntos de dados que não seriam perceptíveis facilmente sem um tratamento multivariado (FERREIRA, M. M. C., 2015; OLIVERI, 2017).

Frente às problemáticas levantadas a presente dissertação propõe a utilização de eletrodo impresso modificado com filme de bismuto, e com o auxílio de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrão detectar GSR,

e assim, avaliar se um indivíduo realizou ou não um disparo, e em caso positivo, identificar por meio de padrão dos dados voltamétricos, conseguir classificar, o tipo de arma, calibre e munição que foram utilizados. Um trabalho desse tipo seria o primeiro descrito na literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Resíduos de disparo

2.1.1 Formação e Constituição

Utilizando a força expansiva dos gases resultantes do processo de combustão da pólvora, uma arma de fogo pode ser classificada como uma máquina térmica (HEARD, 2011; TOCHETTO, 2018). Tais máquinas, são apenas consideradas como armas de fogo se possuírem três constituintes essenciais: a arma (aparelho arremessador), a pólvora (carga responsável pela projeção) e o projétil (TOCHETTO, 2018) . A munição de uma arma de fogo contém dois desses constituintes essenciais. Como destacado na figura 1- , uma munição é constituída por um projétil, estojo, carga de projeção e a espoleta, sendo esta última responsável pelo armazenamento da mistura iniciadora (HEARD, 2011; TOCHETTO, 2018).

Figura 1 - Esquema representativo de um cartucho de arma de fogo e seus componentes.



Fonte: Castro (2022); Vanini (2014).

Um choque mecânico realizado na base da espoleta, por meio de um componente presente na arma chamado de percutor, é responsável pela energia inicial necessária para que a mistura iniciadora inicie a combustão e

eje o projétil, gerando enfim o disparo (TOCHETTO, 2018; WARLOW, 2011). Quando o disparo é efetuado, uma nuvem contendo resíduos de diferentes espécies presentes na munição acompanha a saída do projétil (figura 2). Esses resíduos tendem a ficar impregnados nas mãos e nas roupas do atirador, bem como no ambiente onde ocorreu o disparo (BLAKEY *et al.*, 2019). Do inglês *gunshot residues* (GSR), é um termo utilizado para se referir aos resíduos gerados pela combustão do propelente e reações secundárias dos demais componentes da espoleta (BLAKEY *et al.*, 2018; HEARD, 2011).

Figura 2 - Nuvem de resíduos produzida logo após um disparo de arma de fogo



Fonte: (BEV FITCHETT'S GUNS, 2022).

Os GSR costumam ser divididos em OGSR (*organic gunshot residues*) e IGSR (*inorganic gunshot residues*). OGSR tem origem nos estabilizantes e plastificantes do propelente, como também nos lubrificantes utilizados na arma. Os OGRS apresentam maiores quantidades de nitroglicerina (NG) (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2012), difenilamina (DPA) (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2012; MORELATO *et al.*, 2012) e 1,2 dinitrotolueno (DNT) (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2012), o que confere a esse grupo de resíduos uma menor estabilidade (BLAKEY *et al.*, 2018). Já os IGSR são oriundos de maior quantidade de fontes, sendo as mais comuns o propelente, a mistura iniciadora, o estojo e o projétil (HEARD, 2011). Os IGSR são constituídos, em sua maioria, dos metais chumbo (DUARTE *et al.*, 2018; O'MAHONY *et al.*, 2014a; TREJOS *et al.*, 2018; VANINI, 2014) bário (O'MAHONY *et al.*, 2014a), antimônio, cobre (DUARTE *et al.*, 2018), zinco

(DUARTE *et al.*, 2018) , estanho (FEENEY *et al.*, 2020) além dos ânions nitrato e nitrito (PROMSUWAN *et al.*, 2020).

A quantidade e a composição de GSR expelida em um disparo pode sofrer variação em decorrência de diversos fatores, sendo os principais o tipo de arma usada (CHOHRA *et al.*, 2015; DITRICH, 2012), o tipo de munição (BLAKEY *et al.*, 2018) e até mesmo o calibre do armamento (GRADAŠČEVIĆ *et al.*, 2013). O tipo de arma costuma ter uma interferência maior na quantidade de resíduo gerada [26], enquanto a munição interfere nas espécies presentes nos resíduos (DUARTE *et al.*, 2018; LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2012). Uma vez que o tipo e a composição do projétil, do estojo, da pólvora e da mistura iniciadora muda a depender da munição e de sua finalidade (CBC, 2018; COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, 2023; DUARTE *et al.*, 2018). Isso tudo torna a identificação do tipo de projétil, arma, munição e o indivíduo que a disparou, uma complexa tarefa, e um desafio aos peritos.

2.1.2 Detecção

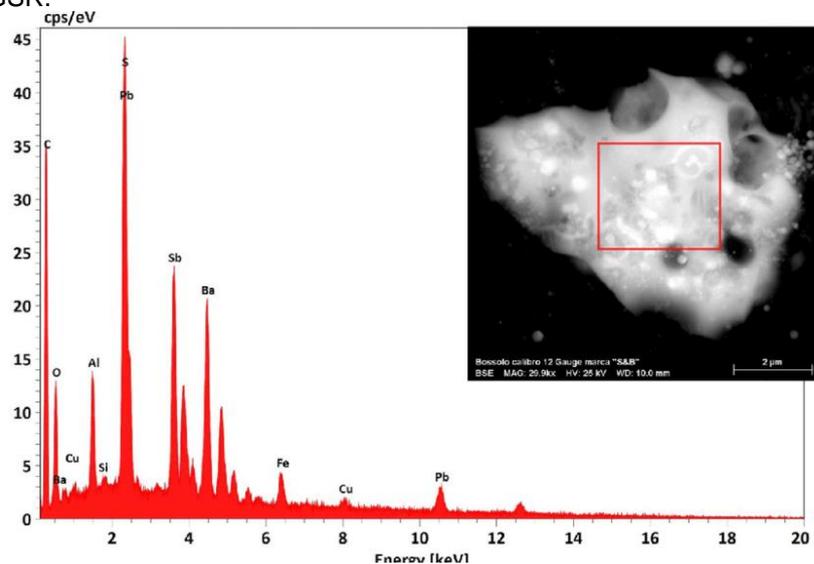
A detecção dos GSR é uma ferramenta indispensável no contexto forense, uma vez que sua realização pode ajudar a elucidar a dinâmica e a autoria de crimes cometidos por arma de fogo. Para fins forenses, as técnicas de referência recomendadas para detecção dos GSR são a espectroscopia de absorção atômica (AAS) (HEARD, 2011) ou emissão atômica (AES) (ABDUL HALIM *et al.*, 2013), e a microscopia eletrônica de varredura com acoplamento de espectroscopia por energia dispersiva (SEM-EDS) (HEARD, 2011; TOCHETTO, 2018).

O uso de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para amostras de GSR costuma detectar em concentrações traço o chumbo, o bário e o antimônio em análises de rotina (ABDUL HALIM *et al.*, 2013). Estudos utilizando tal técnica já demonstram ser possível detectar, além dos metais de rotina, espécies como o cobre (ABDUL HALIM *et al.*, 2013) e o zinco (AMADASI *et al.*, 2013). Provenientes dos GSR. A EAA convencional é uma excelente técnica para detecção de chumbo, entretanto, é inadequada para detecção de bário e antimônio. O uso AAS com

forno de grafite (GFAAS) (KARA; YALÇINKAYA, 2017) contorna o problema anterior e já possui metodologias elaboradas para detecção de bário e antimônio, além de chumbo, nas amostras de GSR. A detecção exclusiva de metais, o alto custo de manutenção e tempo de análise são fatores limitantes da utilização das técnicas de espectroscopia atômica no contexto dos GSR.

Tida como a técnica de “ouro” para a detecção de GSR, a SEM-EDS avalia a presença de chumbo e antimônio nas amostras. A principal vantagem do uso do SEM-EDS frente a AES (PINTO, A. L. *et al.*, 2005; ROMOLO *et al.*, 2019; TOCHETTO, 2018) se dá por não apenas indicar que existem tais metais nos resíduos, mas apresentar as partículas dos mesmos de forma associada (figura 3) garantindo uma maior confiabilidade de que a presença de tais metais na amostra fora gerada por um disparo de arma de fogo. Os mesmos fatores limitantes das técnicas apresentadas anteriormente podem ser associados a SEM-EDS.

Figura 3 - Resposta característica do SEM-EDS destacando a associação das partículas metálicas dos GSR.

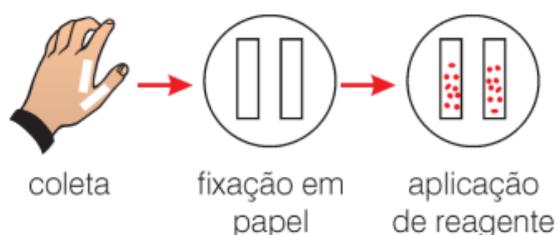


Fonte: Rômulo et al (2018).

A falta de recursos vivenciada por muitos setores forenses estaduais acaba levando os laboratórios a buscarem métodos mais baratos, e muitas vezes, menos confiáveis para a avaliação de GSR. O teste colorimétrico com o uso de rodiozonato de sódio se tornou um dos procedimentos de identificação dos GSR mais utilizados pela polícia científica no Brasil (CASTRO, S., 2022), principalmente pelo baixo custo e facilidade de uso. O processo de coleta e

realização do teste que se encontra expresso na figura 4, o mesmo consiste da utilização de uma fita adesiva esparadrapo para a coleta dos resíduos na mão do suspeito. A fita sofre aplicação de um tampão ácido e posterior aplicação do rodiozonato de sódio que reage com o chumbo presente do resíduo e forma uma coloração rósea que é vista pelo uso de um microscópio convencional (OLIVEIRA, 2006; TOCHETTO, 2018).

Figura 4 - Processo de análise de chumbo em GSR por rodiozonato de sódio



Fonte: Oliveira (2006).

O teste mesmo rápido e de baixo custo não possui uma boa sensibilidade, costuma apresentar falsos negativos e limitar-se a presença de chumbo não é indicativo suficiente de que o suspeito de fato realizou um disparo com arma de fogo. A presença de tais problemas levou diversos países a banir o seu uso como ferramenta para detecção de GSR (MARTINY, Andrea *et al.*, 2008). Em 2022 a associação nacional de peritos emitiu uma nota técnica recomendando a extinção de tal metodologia nos laboratórios forenses (GOVERNO DO ESTADO DO MARANHÃO, 2022), alguns estados brasileiros já começaram a seguir a recomendação de buscar novas ferramentas mais assertivas (ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE, 2022).

Os procedimentos convencionais acabam se limitando a detecção apenas dos IGSR, diversos estudos têm sugerido metodologias para a detecção dos OGSR. Já foram reportados o uso de cromatografia gasosa na detecção de NG (TARIFA; ALMIRALL, 2015), cromatografia líquida de alta performance (HPLC) identificando EC, DPA e NG (ZUY *et al.*, 2020), além de espectroscopia Raman para as mesmas espécies (LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO; GARCÍA-RUIZ, 2012). A grande complexidade da maioria dessas metodologias associadas ao alto custo dos equipamentos e sua manutenção, acaba limitando o uso das mesmas aos centros acadêmicos.

As metodologias eletroquímicas de detecção estão cada vez mais ganhando maior destaque nas análises forense, tanto na detecção de drogas de abuso (AMEKU *et al.*, 2021) como na detecção dos GSR (HARSHEY *et al.*, 2021a). Os baixos limites de detecção alcançados por algumas técnicas, o uso de instrumentos portáteis (DALZELL *et al.*, 2022), a detecção simultânea dos OGSR e dos IGSR (DALZELL *et al.*, 2022) são os principais fatores que impulsionam os métodos eletroquímicos nesse segmento.

2.2 Métodos eletroquímicos

2.2.1 Voltametria

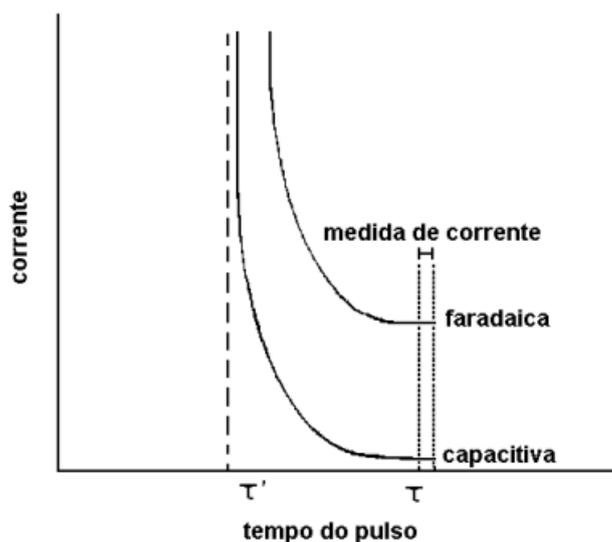
O conjunto de técnicas eletroanalíticas onde as informações sobre o analito são obtidas por meio da medida do delta de corrente (corrente de pico, I_p) em função de um potencial aplicado (E) por meio que de estímulos a polarização de um eletrodo de trabalho são conhecidas como Voltametria (BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O., 1993; SOUZA, D. De; MACHADO; AVACA, 2003). A voltametria permite a utilização de células eletroquímicas com dois, três e quatro eletrodos. A difusão das metodologias voltamétricas se intensificou expressivamente com o desenvolvimento das técnicas de pulso.

Baseadas na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial, as técnicas de pulso logo ganharam espaço na eletroanalítica por medir corrente praticamente na ausência da corrente capacitiva, ou residual, levando a baixos limites de detecção. A diferença entre a corrente no final do pulso e no início do pulso dão um caráter diferencial, o que define a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV). As correntes obtidas possuem características que têm relação direta com a largura do pulso e com o degrau de potencial aplicado no eletrodo de trabalho para obtenção do processo faradaico. Em uma técnica de pulso não ocorre uma função linear entre o tempo de varredura e a perturbação do potencial do eletrodo, as diferentes maneiras de aplicar os pulsos de potencial é que governam as características básicas de cada técnica (BARD;

FAULKNER; WHITE, 2022; BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O., 1993; SOUZA, D. De; MACHADO; AVACA, 2003).

Em todas técnicas voltamétricas de pulso o objetivo final é a geração de um voltamograma com a menor contribuição possível da corrente capacitiva e um máximo valor de corrente faradaica. A corrente capacitiva é proporcional a $e^{-\frac{t}{RC}}$, t representa o tempo, R a resistência da solução e C a capacitância verificada na dupla camada, já a corrente faradaica é $\approx \propto t^{-1/2}$. A figura 5 destaca as dependências das correntes faradaica e capacitiva com relação ao tempo e ponto onde a medida da corrente é realizada em técnicas de pulso (BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O., 1993; SOUZA, D. De; MACHADO; AVACA, 2003) .

Figura 5 - Respostas das corrente faradaica e capacitiva em função do tempo para as técnicas de pulso.

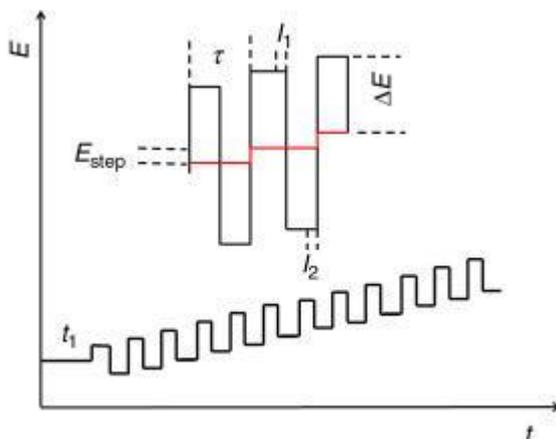


Fonte: Souza et al (2002).

Considerada uma das técnicas de pulso mais sensíveis e rápidas, a voltametria de onda quadrada (do inglês, Square Wave Voltammetry, SWV) pode apresentar limites de detecção comparados aos obtidos por técnicas como a cromatografia (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022). Em uma medida por SWV ocorre a aplicação de potenciais de altura ΔE_s , que variam de acordo com uma escada de potencial de largura a e duração t . A medida das correntes elétricas é aferida ao final dos pulsos direto e reverso, o sinal final é obtido como uma intensidade corrente diferencial, obtendo ótimas sensibilidades e baixa influência de correntes capacitivas. A figura 6 resume, de forma visual, o

processo de obtenção dos sinais na SWV (BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O., 1993; SIMÕES; XAVIER, 2017).

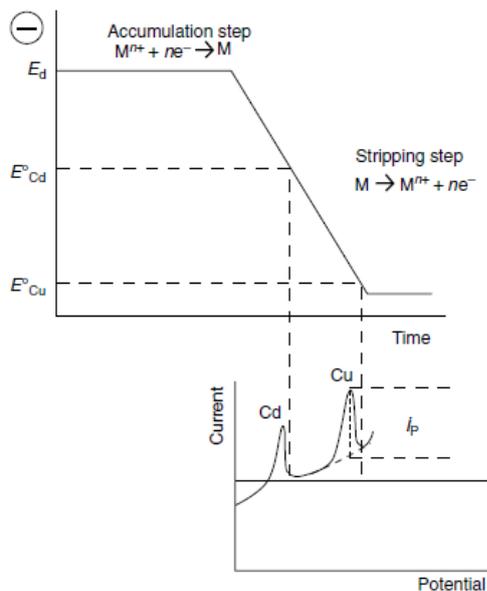
Figura 6 - Processo de aplicação do potencial na SWV



Fonte: Simões & Xavier (2017); Brett & Brett (1993).

A excelente performance da SWV pode ser ampliada para a detecção de metais por meio da incorporação do processo de *Anodic Stripping*. Em uma ASSWV, antes do processo de voltametria em si, ocorre uma etapa pré-concentração dos metais analisados por eletrodeposição na superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; WANG, J, 2023). A pré-concentração é realizada por uma deposição catódica com tempo e potencial controlados. As espécies metálicas chegam à superfície do eletrodo por difusão ou convecção (WANG, J, 2023), onde serão reduzidas e concentradas em uma espécie de filme metálico. O potencial de deposição é geralmente 0,3 a 0,5 V mais negativo que o potencial para o qual a espécie mais negativa é determinada (WANG, J, 2023). A figura 7 apresenta o processo de *Anodic Stripping* que precede a varredura voltamétrica.

Figura 7 - Processo de deposição e redissolução de metais.



Fonte: Wang (2023).

2.2.2 Eletrodos modificados com Filme de Bismuto

As respostas obtidas pelos procedimentos eletroanalíticos podem ser melhoradas por meio da utilização de eletrodos quimicamente modificados. A modificação química de eletrodos procura melhorar a sensibilidade e a especificidade dos mesmos para as análises de determinadas espécies ou conjunto de espécies. Um exemplo de agente modificador para a superfície de eletrodos é o Bismuto.

Wang et al, em 2000, foram os primeiros a descrever a utilização de eletrodos de filme de bismuto (BiFE, *Bismuth Film Electrode*), nesse caso eles utilizaram o mesmo para a detecção de íons metálicos tóxicos por ASV (WANG, Joseph *et al.*, 2000). Foram observadas propriedades eletroanalíticas importantes, como picos voltamétricos bem semelhantes às amálgamas geradas pelo mercúrio, contudo muito menos tóxico que o mercúrio (WANG, Joseph *et al.*, 2000). O filme de bismuto pode ser elaborado por dois procedimentos, *ex situ* ou *in situ*.

No processo *ex situ*, a eletrodeposição do bismuto metálico e a determinação do analito de interesse ocorrem em duas etapas diferentes. O bismuto é eletroquimicamente depositado sobre um substrato imerso em solução contendo os íons de Bi^{+3} . Após a formação do filme, o eletrodo é

imerso na solução e análise onde ocorrem os processos de pré-concentração e redissolução das espécies (HUTTON; HOČEVAR; OGOREVC, Božidar, 2005).

Na formação do filme de bismuto pelo meio *in situ*, os íons de Bi^{+3} são acrescidos em excesso a solução contendo a espécie de interesse. O bismuto e o analito são depositados simultaneamente sobre a superfície do eletrodo por meio da aplicação de um potencial suficientemente negativo para reduzir ambas as espécies. Após a deposição, a varredura para potenciais maiores acaba oxidando o analito que foi depositado e permite uma quantificação do mesmo em níveis traços (KHAIRY *et al.*, 2010) .

Diversos estudos já reportaram a utilização de eletrodos modificados com filme de bismuto para a detecção simultânea (PINTO, L.; LEMOS, 2013) e individual (CHEN, C. *et al.*, 2013) de vários metais tóxicos e de preocupação ambiental, como Pb (PINTO, L.; LEMOS, 2013; SANTOS, Vagner B. DOS *et al.*, 2014), Cu (PINTO, L.; LEMOS, 2013), Zn (PINTO, L.; LEMOS, 2013) e Cd (PINTO, L.; LEMOS, 2013; SANTOS, Vagner B. DOS *et al.*, 2014). O uso de BiFE também já apresentou excelentes resultados para a detecção de espécies orgânicas, como como ciprofloxacino (KERGARAVAT *et al.*, 2021) e a vitamina B₁₂ (ANTHERJANAM *et al.*, 2021), e pesticidas (DE FIGUEIREDO-FILHO *et al.*, 2010).

2.2.3 Métodos eletroquímicos na detecção de GSR

A existência de eletrodos impressos, equipamentos cada vez mais portáteis, e a capacidade de verificar compostos metálicos com elevada sensibilidade fez com que os métodos eletroquímicos para a detecção de GSR despontassem como grande promissores. As análises de GSR por técnicas eletroquímicas vem sido reportadas das mais diferentes formas nas últimas 3 a 4 décadas (HARSHEY *et al.*, 2021b).

O primeiro trabalho voltado para a detecção de GSR por métodos eletroquímicos utilizou ASV para detecção de concentrações de Pb e Sb (KONANUR; VANLOON, 1977). Os próximos passos envolveram o uso das mais diversas técnicas, em diversos tipos de eletrodos, para a detecção da maior quantidade metais presentes nos GSR possíveis. A voltametria de pulso diferencial e ASV se tornaram os grandes destaques (FEENEY *et al.*, 2020;

HARSHEY *et al.*, 2021a), permitindo detectar metais como Zn, Cu, Cd, Pb, Sb (BRIHAYE; MACHIROUX; GILLAIN, 1982; BRINER *et al.*, 1985; JAUHARI *et al.*, 1985; LIU, J. H.; LIN; TAYLOR, 1980) e até outras espécies inorgânicas como os nitritos (BOHANNAN; GALEN, VAN, 1991). Mesmo sendo uma das espécies mais comuns nos GSR o Ba não conseguia ser detectado pelos métodos eletroquímicos utilizados até então, uma vez que seu potencial de deposição era bem mais negativo que os das demais espécies (HARSHEY *et al.*, 2021a; O'MAHONY; WANG, Joseph, 2013). A detecção de bário em amostras de GSR foram reportadas alguns anos mais tarde (VUKI *et al.*, 2012a; WOOLEVER; DEWALD, 2001), entretanto sua detecção continua sendo melhor performada em eletrodos de mercúrio (KOVALEVA; GLADYSHEV; CHIKINEVA, 2000).

O advento do uso de eletrodos impressos (do inglês Screen printed electrodes, SPE) gerou uma nova corrida por resultados satisfatórios nas análises de GSR nesses sistemas eletroquímicos miniaturizados, bem como o a confecção de novos SPEs para esse tipo de análise. Os anos entre 2012 e 2020 foram os que apresentaram as publicações mais expressivas nesse seguimento (HARSHEY *et al.*, 2021a). A utilização de SPE comerciais foi reportada para a detecção simultânea de Pb, Sb e Cu em amostras de GSR por O'Mahony *et al.*, em 2012, utilizando um processo abrasivo de coleta (O'MAHONY *et al.*, 2012). O mesmo tipo de SPE foi recentemente utilizado para o mesmo fim por um processo diferente de coleta dos GSR, obtendo além da detecção dos metais anteriores sinais referentes aos OGSR DNT e NG (DALZELL *et al.*, 2022). Em 2013, O'Mahony miniaturizou a metodologia que o mesmo apresentou no ano anterior desenvolvendo um SPE para a ponta dos dedos incorporado a uma luva, obtendo resultados não tão relevantes, mas promissores pela praticidade e simplicidade do dispositivo (BANDODKAR, Amay J. *et al.*, 2013). Células eletroquímicas impressas em 3D utilizando eletrodos de baixo custo foram reportados por Castro *et al.*, em 2020, obtendo de forma quantitativa os metais Pb e Sb (CASTRO, S. V. F. *et al.*, 2020).

A utilização de ferramentas quimiométricas para a interpretação e ampliação das informações obtidas pela detecção dos GSR por processos eletroquímicos já é uma realidade, e pode ser considerada os próximos avanços nessa área. Paixão *et al.*, em 2012, utilizou um microeletrodo de ouro

para detecção de GSR de diferentes armas e munições por voltametria cíclica, com os dados obtidos uma análise dos componentes principais (do inglês Principal Component Analysis, PCA) foi apresentada uma tendência de separação entre os tipos de arma e munição foram verificadas (SALLES; BERTOTTI; PAIXÃO, 2012). Mesmo promissor, o estudo apresentou um número pequeno de amostras e explicações mais aprofundadas sobre as variáveis responsáveis pelas tendências de separação não foram bem exploradas. No mesmo ano, 2012, Cetó et al utilizou um SPE simples na detecção de GSR de amostras oriundas de indivíduos que realizaram disparos e de indivíduos apenas estavam no ambiente (simulando testemunhas), com as informações obtidas um modelo de classificação foi desenvolvido utilizando uma análise canônica de variáveis (do inglês Canonical analysis of variables, CAV). Boas métricas de classificação em relação a exatidão foram obtidas, todavia o estudo contou com um baixo número de amostras e frente ao CAV outros algoritmos de classificação mais robustos poderiam fornecer métricas de classificação melhores e com maior confiabilidade. Mesmo próspera, a associação de quimiometria e métodos eletroquímicos para a avaliação de GSR não apresentou qualquer avanço expressivo desses últimos trabalhos. Modelos de classificação mais robustos, com uma maior quantidade de amostras e a incorporação mais expressiva de situações que possam gerar um falso positivo, e modelos que permitam inferir mais informações sobre o disparo, são caminhos a serem explorados nesse contexto.

2.3 Análise Multivariada

2.3.1 Análise exploratória

Os métodos estatísticos utilizados pela quimiometria para a análise de reconhecimento de padrões em dados multivariados podem ser divididos em dois blocos, os métodos supervisionados e os métodos não supervisionados. A análise de componentes principais (PCA) é classificada como um método não supervisionado, uma vez que não necessita do fornecimento de nenhuma informação a respeito da classe das amostras utilizadas (FERREIRA, M. M. C.,

2015). Com a finalidade de reduzir a dimensionalidade dos dados preservando o máximo de informações possíveis, a PCA projeta as amostras em espaço de menores dimensões por meio de novo conjunto de variáveis chamado de componentes principais (PC). As PCs obtidas pelo processo são independentes entre si e constituem uma combinação linear dos dados originais, as mesmas são obtidas de acordo com sua relevância na variância total relativa à amostra (ABDI; WILLIAMS, 2010; FERREIRA, M. M. C., 2015). A utilização da PCA como análise exploratória permite avaliar a tendência de agrupamento das amostras, as variáveis responsáveis por essa tendência bem como avaliar a presença de amostras anômalas (os chamados outliers).

Em termos algébricos, a PCA decompõe a matriz X dos dados em um produto de duas outras matrizes, a matriz de escores (T) e a matriz de pesos (P), somado a uma matriz de erros (E) (FERREIRA, M. M. C., 2015), de acordo com a equação 1:

$$X=TP^T + E \quad (1)$$

As coordenadas das amostras no sistema de eixos gerado pelas PCs são representadas pelos escores, os pesos são os coeficientes da combinação linear para cada PC (DEMŠAR *et al.*, 2013). Como as PCs são combinações das variáveis originais, é possível avaliar a contribuição da variável original através da interpretação dos pesos de cada PC. A primeira PC (PC1) é delineada no sentido da maior variação no conjunto de dados, já a segunda (PC2) é delineada de forma ortogonal à primeira para que a mesma consiga descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela anterior, e assim por diante (ABDI; WILLIAMS, 2010; DEMŠAR *et al.*, 2013). O gráfico de escores nos permite notar as similaridades entre as amostras, por meio dos agrupamentos formados, a avaliação conjunta com o gráfico dos pesos permite inferir quais informações estão gerando as similaridades e as diferenças entre esses grupos.

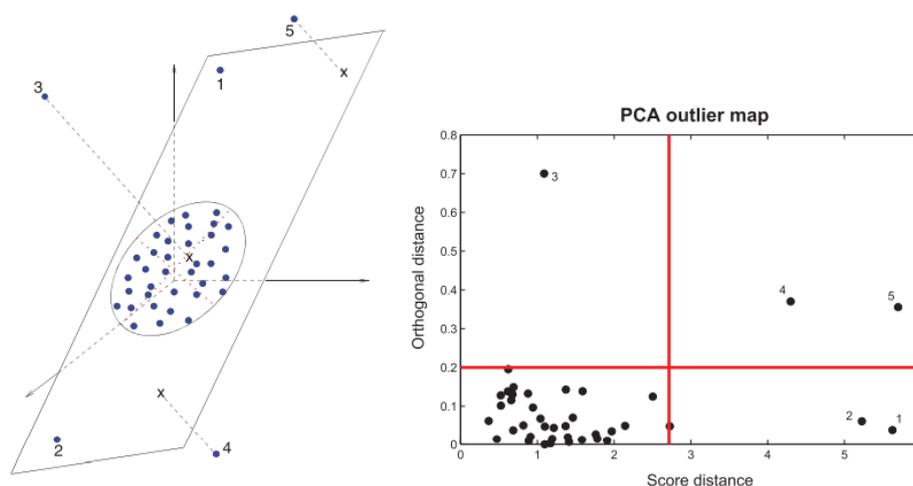
A presença de amostras anômalas ou outliers na PCA por abordagem clássica (CPCA) faz com os primeiros PCs sejam atraídos para pontos periféricos, tornando o método não confiável em casos onde a proporção de amostras anômalas seja elevada. A Análise Robusta da Componente Principal (Rob PCA) foi desenvolvida para contornar os problemas da CPCA, gerando PCS que não sofrem tanta influência das amostras ditas como anômalas por

meio de dispersão mais robustos (HUBERT; ROUSSEEUW; BRANDEN, VANDEN, 2005; ROUSSEEUW; HUBERT, 2018).

A avaliação de outliers é um dos principais objetivos da utilização de uma PCA, a presença dessas amostras anômalas pode ser verificada por meio da construção de um mapa de outliers. A figura 8 apresenta uma representação genérica de um de um desses mapas.

Amostras com alta distância ortogonal e alta distância de escores são fortes candidatas a outlier, já que estão distantes do espaço ocupado pelas componentes principais robustas, e mesmo com a projeção naquele espaço, ficam distantes das demais amostras ali projetadas (ROUSSEEUW; HUBERT, 2018).

Figura 8 - Mapa de outliers e sua interpretação.



Fonte: Rousseerw & Hubert (2018)

2.3.2 Análise Classificatória

A análise de reconhecimento de padrões realizada pelos métodos de classificação é do tipo supervisionada, neles selecionam-se um conjunto de amostras representativas para cada classe onde dados experimentais são obtidos e o padrão de cada uma dessas classes é designado. O conjunto (grupo) de treinamento é constituído pelas amostras representativas selecionadas para cada classe, por meio das informações desse conjunto um modelo empírico é construído. Como a obtenção dos critérios de classificação são feitos pelas informações a respeito das classes, entende-se que as classes

supervisionam o modelo a ser estabelecido. Após a construção do modelo ele costuma ser avaliado por um conjunto de amostras externas as utilizadas para o seu treinamento, esse conjunto de amostras é denominado conjunto (grupo) teste ou de validação (FERREIRA, M. M. C., 2015; MARINI, 2010).

A seleção de amostras que formam parte do grupo de treinamento pode ser realizada de diferentes formas. O algoritmo desenvolvido por Kennard Stone, o K-Stone, é uma das ferramentas mais utilizadas para a seleção dessas amostras (FERREIRA, R. De A., 2018). O critério de seleção do K-Stone é a maior distância Euclidiana entre as amostras já selecionadas, buscando garantir uma distribuição uniforme na seleção dessas amostras (KENNARD; STONE, 1969).

Os métodos de classificação costumam ser divididos em dois grupos, os de modelagem de classe e os de análise discriminante. Os métodos que usam a modelagem de classe avaliam se uma amostra é compatível ou não com as características de uma única classe de interesse, aqui em casos de mais de uma classe as mesmas são modeladas separadamente (OLIVERI, 2017). Os modelos por análise discriminante costumam classificar amostras dentro de um grupo de duas ou mais classes previamente definidas pelas classes modeladas, o que faz o algoritmo utilizar todas as informações fornecidas das classes na construção do modelo (MARINI, 2010). No caso de inclusão de uma nova classe nos modelos de modelagem de classe essa nova classe é modelada separadamente mantendo os parâmetros dos modelos das classes anteriormente analisadas, já para a análise discriminante os parâmetros de todas as classes devem ser recalculados. A escolha do tipo de método de classificação a ser utilizado precisa levar em consideração os perfis das amostras e a finalidade prática do modelo empírico.

2.3.2.1 DD-SIMCA

Sendo uma extensão/modificação do SIMCA (do inglês *soft independent modeling of class analogies*) (POMERANTSEV, Alexey L.; RODIONOVA, Oxana Ye, 2020), o DD-SIMCA (do inglês *Data Driven soft independent modeling of class analogies*) usa as informações dos dados para realizar a classificação de uma amostra em relação a classe alvo por meio dos cálculos

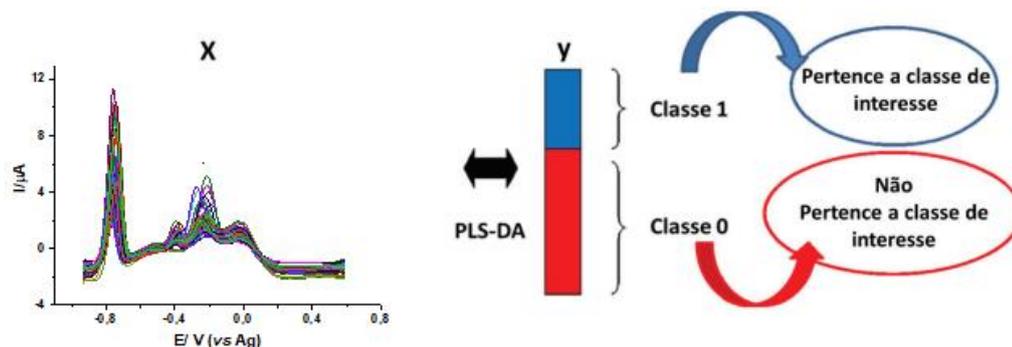
de distância que foram apresentados por Zontov et al. Em 2017 (ZONTOV *et al.*, 2017). O DD-SIMCA consegue fornecer resultados estatísticos de classificação de forma sólida, caracterizando tais resultados com cálculos teóricos dos erros de classificação incorretos (TEIXEIRA *et al.*, 2022).

O algoritmo é aplicado por meio de duas etapas básicas. Primeiro a PCA, ou RobPCA, é realizada nos dados de treinamento da classe modelada, nessa etapa teremos noção da complexidade do modelo uma vez que o número PCs que precisam ser utilizadas nos fornece essa informação (RODIONOVA, O. *et al.*, 2023; ZONTOV *et al.*, 2017). A etapa seguinte utiliza os resultados da PCA para o cálculo da distância de escores (SD) e a distância ortogonal (OD) para cada amostra (RODIONOVA, O. *et al.*, 2023; ZONTOV *et al.*, 2017). A distância de Mahalanobis ao quadrado da amostra até o centro do plano de escores é a SD, já a OD é a distância euclidiana ao quadrado dessa mesma amostra no espaço da PCA (RODIONOVA, O. *et al.*, 2023; ZONTOV *et al.*, 2017). A segunda etapa ainda pode ser subdividida em outras etapas que determinam a área de aceitação ou o limite possível para a classe em função do valor do erro de tipo I, falso positivo (ZONTOV *et al.*, 2017). Com o modelo construído um grupo teste é utilizado para a obtenção do gráfico de aceitação, com esses resultados as métricas de classificação são calculadas.

2.3.2.2 PLS-DA

Utilizando a técnica de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS), que busca uma calibração inversa, o PLS-DA é um dos modelos de análise discriminante mais utilizados (BALLABIO; CONSONNI, 2013). No PLS uma relação direta entre uma determinada resposta instrumental (matriz X) e a propriedade interesse (matriz Y) é estabelecida. Para o modelo de classificação a propriedade de interesse é uma variável categórica que descreve o domínio da classe da amostra. Por convenção, valores de 1 indicam as amostras que pertencem àquela classe e os valores de 0 são atribuídos às amostras que não pertencem àquela classe (BALLABIO; CONSONNI, 2013; FERREIRA, M. M. C., 2015). A figura 9 apresenta o esquema de classificação por meio do PLS-DA.

Figura 9 - Processo de classificação utilizado no PLS-DA



Fonte: Santana et. al (2020), adaptado.

Levando em consideração que o PLS maximiza a relação entre os escores e a variável dependente, é possível afirmar que as variáveis latentes (VL) representam os sentidos que melhor permitem discriminar as classes e que definem a máxima separação entre tais. A quantidade VL determina a complexidade do modelo e os gráficos de pesos em cada VL permitem uma explicação das principais variáveis responsáveis pelas separações (BALLABIO; CONSONNI, 2013; FERREIRA, M. M. C., 2015).

O limite entre duas classes, nos modelos de PLS-DA, costuma ser de 0,5, seguindo o critério de decisão Maximum-Likelihood (Max) (DUDA; HART; STORK, 2012). Nesse critério, se uma amostra é prevista acima desse limite será atribuída o valor 1 (pertence a classe) e caso contrário tal amostra não pertencera a classe (valor 0 atribuído) (DUDA; HART; STORK, 2012). Quando necessário e pertinente para a finalidade do modelo, esse limiar pode ser calculado utilizando a estatística Bayesiana, amostras na região de incerteza não serão classificadas minimizando erros de falsos positivos e negativos (BALLABIO; CONSONNI, 2013).

2.3.2.3 LDA

Uma das técnicas mais utilizadas para construção de modelos de classificação por meio da redução de dimensionalidade, o LDA foi desenvolvido por Fisher em 1936 (DUDA; HART; STORK, 2012). A diminuição de dimensionalidade ocorre uma vez que o modelo determina funções discriminantes lineares com o aumento da variância interclasse e diminuição da

variância intraclasse (FERREIRA, M. M. C., 2015). As funções discriminantes são obtidas com a combinação linear das variáveis de origem.

O LDA acaba sofrendo algumas restrições, uma vez que a inversão da matriz da equação 2 não é possível ser obtida de forma analítica quando há mais variáveis do que amostras. Uma quantidade excessiva de variáveis traz tanto um conjunto de variáveis redundantes/não informativas como de variáveis de grande importância para a classificação. Para que o LDA funcione bem o número de amostras precisa ser maior que o número de variáveis, visando contornar esse, e outros problemas, algoritmos de seleção de variáveis ou de redução da dimensionalidade costumam ser incorporados ao LDA (FERREIRA, M. M. C., 2015; OLIVERI; DOWNEY, 2012).

$$K(x) = [a_0 \ a_1 \ a_2 \ \dots \ a_i]. [1 \ x_1 \ x_2 \ \dots \ x_j] \quad (2)$$

Tendo como inspiração a obra de Charles Darwin, “Teoria da evolução das Espécies”, o pesquisador John H. Holland propôs o algoritmo Genético (GA) para otimizar a seleção de variáveis em sistemas complexos (NIAZI; LEARDI, 2012). O processo de seleção pelo GA consiste em diversas etapas. Inicialmente ocorre uma codificação das variáveis, que são vistas como cromossomos biológicos, de forma binária na qual cada variável recebe valor de 0 ou 1, não incluída e incluída no modelo, respectivamente. Posterior a isso, um gerador aleatório cria uma população inicial de forma aleatória, o que garante a não influência do meio externo (NIAZI; LEARDI, 2012). Uma avaliação da capacidade de predição, por meio da aptidão, é realizada. Os resultados de boa aptidão são selecionados para a etapa seguinte, onde as características dominantes começam a prevalecer na população por meio do cruzamento aleatório de pares de cromossomos (NIAZI; LEARDI, 2012). Na última etapa, o subconjunto de variáveis com os melhores resultados é apresentado como as variáveis selecionadas pelo GA.

Desenvolvido e apresentado por Araújo et al, em 2001 (ARAÚJO, M. C. U. *et al.*, 2001), o algoritmo de projeções sucessivas (SPA) foi proposto como ferramenta para seleção direta de variáveis em calibração multivariada (SOARES *et al.*, 2013). O algoritmo utiliza operações simples em um espaço vetorial, obtendo subconjuntos de variáveis com pequenos valores de colinearidade (ARAÚJO, M. C. U. *et al.*, 2001; SOARES *et al.*, 2013). O SPA, diferente do GA, é determinístico e exige uma menor carga de trabalho

computacional em especial para sistemas com alto número de variáveis. Para o objetivo de reconhecimento de padrão supervisionado a execução do SPA é feita em duas etapas: inicialmente são realizadas projeções na matriz X de respostas, essas projeções geram as redes de variáveis cujos elementos serão escolhidos de acordo com a menor colinearidade; a segunda, e última etapa, utilizada as cadeias produzidas na fase anterior para a retirada de subconjuntos de variáveis, que serão avaliadas por um índice de desempenho e selecionadas pelos resultados obtidos (ARAÚJO, M. C. U. *et al.*, 2001; SOARES *et al.*, 2013).

2.3.2.4 Métricas de classificação

Os modelos de classificação elaborados são validados por meio dos resultados obtidos pelos grupos de validação cruzada e teste (MARINI, 2010; OLIVERI, 2017; OLIVERI; DOWNEY, 2012). Para que os resultados de validação sejam mais facilmente visualizados e discutidos, figuras de mérito costumam ser construídas. As figuras de mérito costumam apresentar as principais métricas de desempenho de um modelo e sua matriz de contingência, uma vez que tais métricas são calculadas por meio da própria matriz. Uma matriz de contingência é elaborada de tal forma que as colunas apresentam a classe verdadeira e as linhas a classe estimada pelo modelo elaborado, dessa forma os erros cometidos pelo classificador são facilmente notáveis (FERREIRA, M. M. C., 2015). A tabela 1 apresenta um exemplo de matriz de contingência para um modelo de duas classes.

Tabela 1 - Exemplo de matriz de contingência e suas informações.

		Classe Preditada	
		Classe 1	Classe 2
Classe Verdadeira	Classe 1	VP	FN
	Classe 2	FP	VN

Fonte: Autor (2023)

Considerando como a classe 1 como sendo a classe alvo, a diagonal principal (em verde) apresenta as previsões corretas do modelo, onde encontramos o verdadeiro positivo (VP) e o verdadeiro negativo (VN). Os valores de VP são as amostras corretamente classificadas na classe de interesse e os valores de VN são as amostras de outra classe corretamente classificadas como não pertencentes a classe alvo. A diagonal secundária (em vermelho), destacam as previsões incorretas do modelo, onde temos o erro do tipo 1/falso negativo (FN) e o erro do tipo 2/ falso positivo (FP). Os valores em FN representam as amostras pertencentes a classe de interesse que são identificadas como não pertencentes, e os valores em FP são as amostras não pertencentes à classe, mas classificadas como pertencentes (FERREIRA, M. M. C., 2015; MARINI, 2010; OLIVERI, 2017).

Sensibilidade, especificidade, acurácia e eficiência costumam ser as métricas mais utilizadas para avaliar os resultados de um modelo. Na sensibilidade (equação 2) temos a fração das amostras positivas que foram classificadas corretamente (MARINI, 2010; OLIVERI, 2017; OLIVERI; DOWNEY, 2012). A especificidade nos fornece a proporção das amostras negativas que foram corretamente classificadas (equação 3) (MARINI, 2010; OLIVERI, 2017; OLIVERI; DOWNEY, 2012). A exatidão é a razão entre as amostras classificadas corretamente pelo número de amostras presentes no grupo (equação 4) (MARINI, 2010; OLIVERI, 2017; OLIVERI; DOWNEY, 2012). A sensibilidade é considerada uma medida de exatidão para as amostras pertencentes a classe e a especificidade como uma

exatidão para as amostras não pertencentes à classe (FERREIRA, M. M. C., 2015). A eficiência de um modelo (equação 5) costuma ser um parâmetro que faz uma abrangência geral do modelo, uma vez que apresenta a média geométrica de valores de sensibilidade e especificidade (OLIVERI, 2017).

$$\mathbf{Sensibilidade} = \frac{VP}{VP + FN} \quad (3)$$

$$\mathbf{Especificidade} = \frac{VN}{VN + FP} \quad (4)$$

$$\mathbf{Exatidão} = \frac{VP + VN}{VP + VN + FP + FN} \quad (5)$$

$$\mathbf{Eficiência} = \sqrt{\frac{VP \cdot VN}{(VP + FN) \cdot (VN + FP)}} \quad (6)$$

Todas as métricas apresentam valores entre 0 e 1 (que podem ser multiplicados por 100 para uma veiculação em termos percentuais), quanto mais perto de 1 melhor avaliado pela métrica é o modelo.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica utilizando eletrodo impresso comercial modificado com filme de bismuto usando modelos preditivos de reconhecimento de padrão supervisionado para detecção e qualificação de GSR quanto a arma, munição e calibre em campo para que possa ser usada por peritos na elucidação de autoria de disparos de arma de fogo.

3.2 Específicos

- Avaliar o uso de SPE-Bi para detecção de GSR em campo;
- Avaliar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os metais no filme de Bi eletroquimicamente depositado;
- Avaliar a utilização das informações voltamétricas obtidas para construção de modelos de classificação com diferentes algoritmos que permitam distinguir amoras de disparo e não disparo, e no caso de disparos a arma, o calibre e a munição utilizada.
- Avaliar erros do tipo 1 e 2 na identificação da presença de GSR na amostra coletada do suspeito.
- Obter um método potencialmente útil por peritos e órgãos de segurança pública.

4 MÉTODOS E RESULTADOS

CAPÍTULO 1. OTIMIZAÇÃO ELETROANALÍTICA E ESTUDO DE EFEITOS

1.1 Parte Experimental

1.1.1 Reagentes

As soluções utilizadas em todos procedimentos descritos foram confeccionadas com água deionizada de um sistema Mili-Q (Direct-Q), onde a resistividade era $>18,2 \text{ M}\Omega$. Os tampões de acetato $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$ (0,2 M) e fosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ (0,5 M) foram utilizadas como eletrólito de suporte em diferentes valores pH tendo como soluções reguladoras H_2SO_4 e NaOH , ambas com concentração de 0,5 M. A solução geradora do filme de bismuto foi preparada utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ dissolvido em HNO_3 0,1 M, obtendo-se um estoque com $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Bi^{+3} . Todos os reagentes foram de grau analítico, onde os sais, ácidos e bases foram da Synth® (São Paulo, Brasil) e os padrões de chumbo II e antimônio III foram da Merck® (Darmstadt, Alemanha).

As vidrarias necessárias para os experimentos passaram por procedimento de limpeza utilizando banho de HNO_3 10% (V/V) por 24 horas e posterior lavagem com água deionizada.

1.1.2 Eletrodos e instrumentação

O pH e os parâmetros da ASSWV foram primeiramente otimizados em célula eletroquímica convencional (CEC) tendo como eletrodo de trabalho o de diamante dopado com boro (BDD), eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt. O BDD sofreu um tratamento inicial por cronopotenciometrias catódicas e anódicas em solução de ácido sulfúrico 0,5 M com uma corrente de $\pm 25\text{mA}$ por um tempo de 200s. Após a otimização com BDD os principais parâmetros da ASSWV foram verificados no SPE comercial DRP 110, confeccionado e vendido pela Metrohm®, tal eletrodo possui como eletrodo de referência prata e como eletrodo de trabalho e contra eletrodo o Carbono

grafite (METHRON; DROPSENS, [s.d.]). Todas as medidas obtidas nos estudos que seguem foram feitas em triplicada, sendo a média expressa e quando pertinente o respectivo desvio padrão. Apenas o tratamento do BDD foi realizado em potenciostato/galvanostato AUTOLAB/Metrohm (PGSTAT128N), todos os demais procedimentos foram realizados com o potenciostato portátil PalmSens 1 com auxílio do software PS Trace 5.5.

1.1.3 Otimização

1.1.3.1 Estudo do pH usado no eletrólito

As correntes de pico (I_p) para as espécies Pb^{+2} e Sb^{+3} foram obtidas por meio de uma ASSWV (parâmetros gerais ainda não otimizados), onde se variou o pH por meio de dois eletrólitos de suporte em faixas distintas. O Tampão acetato (0,2 M), apresenta-se como um dos melhores eletrólitos de suporte na detecção dos principais metais presentes em GSR (BAHINTING *et al.*, 2021; LIU, Y. *et al.*, 2022; OTT *et al.*, 2020), dessa forma o mesmo foi avaliado para o estudo do pH nos valores de 2,5; 3,5; 4,5 e 5,5. O Tampão fosfato (0,5 M), também foi avaliado frente aos analitos em faixas de pH de 6,0; 7,0 e 8,0.

1.1.3.2 Anodic Stripping Voltammetry: Potencial de deposição e Tempo de deposição

Com a resposta do pH estudadas, as correntes de pico para Pb^{+2} e Sb^{+3} na ASSWV foram avaliadas para o processo de *Anodic Stripping*, em termos do potencial de deposição na faixa de -0,5 até -1,15 V e do tempo de deposição, faixa de 30 até 300 s.

1.1.3.3 ASSWV: Frequência, Amplitude e Incremento

Tendo o processo de *Anodic Stripping* estudado os parâmetros: frequência (f), amplitude (a) e incremento de potencial (ΔE_s) também foram

avaliados na busca pela melhor resposta para os analitos. Tendo f variado de 10 á 100 Hz, a variando de 10 a 90 mV e ΔE_s variando de 1 a 7 mV.

1.1.4 Filme de Bismuto e Linearidade das concentrações

1.1.4.1 Concentração de Bi (III) na solução geradora do filme

Com os principais parâmetros da ASSWV otimizados e a verificação dos mesmos no SPE, foi realizado a avaliação de diferentes concentrações de Bi^{+3} para a geração do filme de bismuto *in situ*. Como notou-se uma sobreposição entre os picos característicos de Bi^{+3} e Sb^{+3} nos voltamogramas, comportamento já esperado (CHEN, C. *et al.*, 2013; MUNA *et al.*, 2023), os estudos das concentrações foram realizados mantendo-se presente apenas a espécie Pb^{+2} em uma concentração de 500 ppb frente as seguintes concentrações de Bi^{+3} : 75, 100, 300, 400 e 600 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Uma alíquota de 50 μL de cada solução foi retirada e depositada na superfície do SPE e foi medido o I_p do Pb^{+2} para cada concentração.

1.1.4.2 Curva Analítica

Com o SPE-Bi pronto se fez necessário a avaliação da linearidade das concentrações de Pb^{+2} e Sb^{+3} em tais condições. As curvas analíticas foram elaboradas para realizar experimentos onde a faixa de concentração seja linear com a corrente obtida, evitando concentrações onde a resposta não seja linear, isso para ambos os analitos em destaque nas amostras de GSR. Para o Pb^{+2} : 8 concentrações medidas dentro da faixa de 25 até 1500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ foram realizadas e para Sb^{+3} : 5 concentrações dentro da faixa de 50 até 750 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

1.1.5 Estudo multivariado dos efeitos de interação

Estudos já relataram a utilização de um filme com Sb, *in situ*, como um fator de melhora na detecção de Pb^{+2} por eletrodos impressos (CHRISTIDI *et al.*, 2019; FINŠGAR *et al.*, 2018; PINTO, L.; LEMOS, 2013), bem como a utilização

conjunta de um filme de Sb-Bi para o mesmo fim (FINŠGAR *et al.*, 2018; MUNA *et al.*, 2023). Levando em consideração essas informações foi realizado um planejamento experimental com metodologia de superfície de resposta (Tabela 3) com diferentes concentrações das espécies Pb^{+2} , Sb^{+3} e Bi^{+3} (Tabela 2) tendo sido verificado a I_p para cada experimento dos picos correspondentes a Pb^{+2} (-0.8 V) e Sb^{+3}/Bi^{+3} (-0.4 V) Vs E/Ag (V), de modo a avaliar o efeito da interação entre esses metais quando depositados em conjunto no filme. O planejamento de experimentos não foi utilizado neste trabalho para otimizar as condições com melhores respostas de corrente, e sim para estudar os efeitos de interações dos analitos dentro do sistema eletroquímico que será utilizado na detecção de GSR. A relevância desse estudo no presente trabalho justifica-se, pois qualquer alteração que a interação desses analitos possa gerar no voltamograma pode ser um fator importante na classificação dos GSR nos modelos quimiométricos. Inicialmente foi feito um planejamento composto central, entretanto mais experimentos foram acrescentados ao planejamento de forma a dar maior solidez aos fenômenos observados, esses novos experimentos avaliaram as interações para um nível de ausência de antimônio nas amostras (-1,5).

Tabela 2 - Variáveis de entrada e seus respectivos níveis

Variável ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Nível			
	-1,5	-1	0	1
[Pb^{+2}]	-	500	1000	1500
[Sb^{+3}]	0	50	250	500
[Bi^{+3}]	-	0	150	300

Fonte: Autor (2023)

Tabela 3 - Matriz do Planejamento composto central (CCD) acrescido de mais experimentos. Experimentos de 1 a 14, referentes ao CCD de face centrada. Experimentos 15 a 18 e 27, referentes a avaliação das arestas. Experimentos 19, 24, 25 e 28, referentes às replicatas. Experimentos 20 a 23 e 26, ensaios inseridos para avaliação da ausência de antimônio no sistema.

Experimento	[Pb⁺²]	[Sb⁺³]	[Bi⁺³]
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	-1	-1
16	-1	0	-1
17	0	-1	1
18	0	1	1
19	0	0	0
20	-1	-2	-1
21	1	-2	-1
22	-1	-2	1
23	1	-2	1
24	-1	-1	-1
25	1	1	1
26	1	-2	-1
27	0	-1	1
28	-1	1	-1

Fonte: Autor (2023)

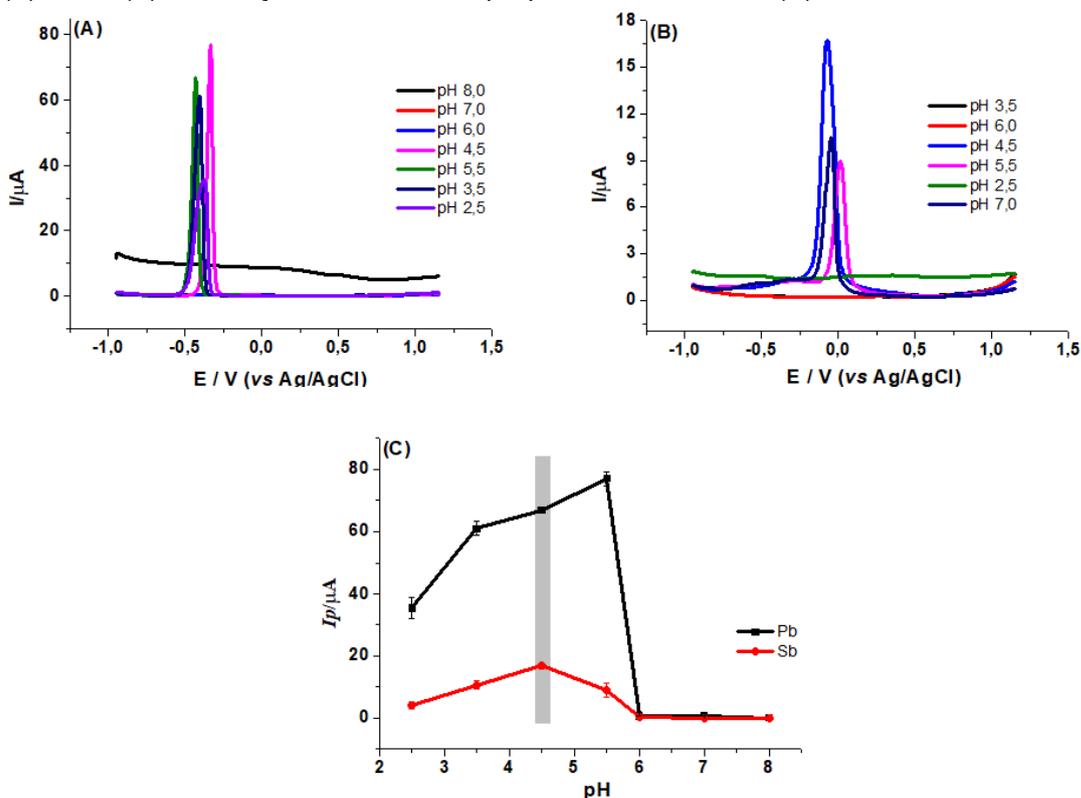
O planejamento com metodologia de superfície de resposta com os resultados dos experimentos da tabela 2 foram analisados com o *software* Statgraphics 15.2.

1.2 Resultados

1.2.1 Estudo univariado dos parâmetros da ASSWV

Avaliar o pH do eletrólito de suporte tem por objetivo encontrar as melhores respostas de I_p para os analitos em destaque. A Figura 10 apresenta os resultados do estudo do pH do eletrólito de suporte para o Pb^{+2} e Sb^{+3} . Notou-se que o pH 4,5 em tampão acetato forneceu as melhores performances para ambos analitos, resultado que entra em concordância com o já relatado na literatura para estudos semelhantes (CHEN, C. *et al.*, 2013; DALZELL *et al.*, 2022; O'MAHONY *et al.*, 2014b; OTT *et al.*, 2020). A queda brusca dos valores de I_p para os dois analitos para valores básicos de soluções é justificável por uma possível formação dos hidróxidos de ambas espécies que são pouco solúveis (SKOOG *et al.*, 2021).

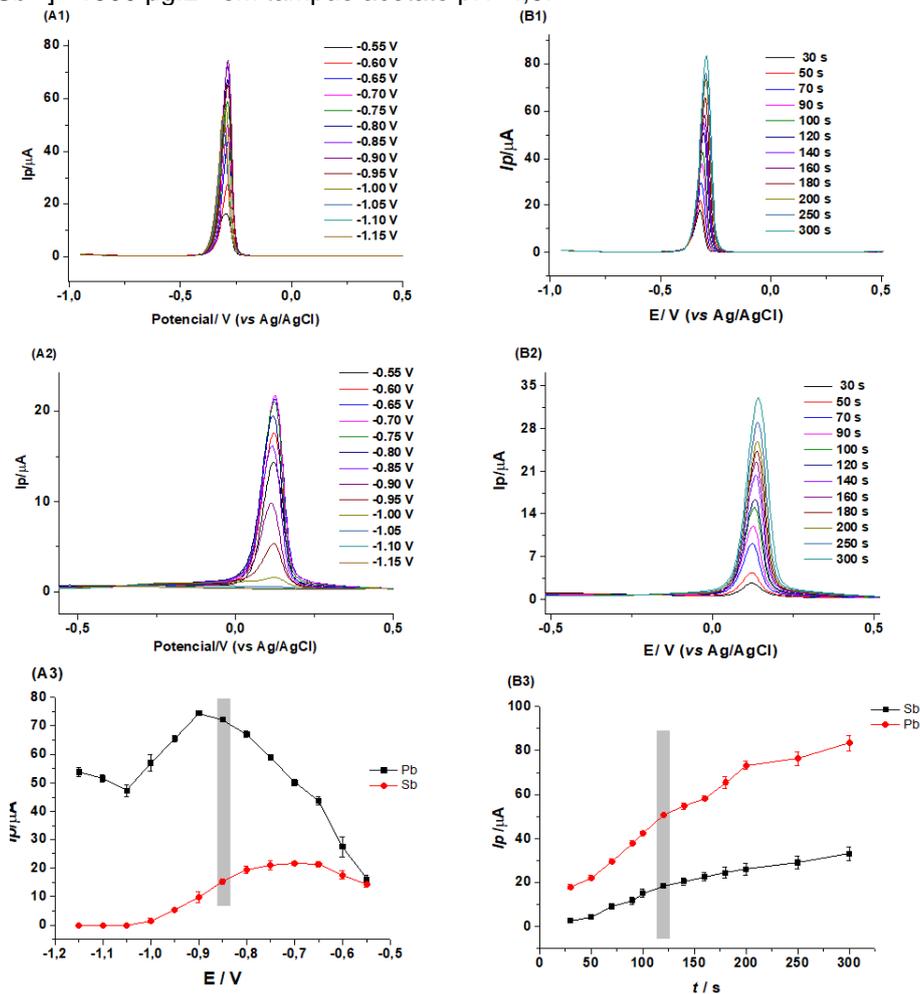
Figura 10 - Estudo de pH do eletrólito de suporte, valores de pH < 6 com tampão acetato 0,2 M, e valores de pH ≥ 6 com tampão fosfato 0,5 M. Voltamogramas da onda quadrada para Pb^{+2} (A), Sb^{+3} (B) e avaliação da corrente vs pH para ambos analitos (C). $f = 50\text{Hz}$, $a = 6$.



Fonte: Autor (2023)

A figura 11 destaca os parâmetros usados e as respostas de I_p obtidas para diferentes $E_{\text{deposição}}$ e $t_{\text{deposição}}$. Os maiores valores de I_p para o chumbo foram notados em potenciais mais negativos (figura 11A1 e 11A3), enquanto o antimônio apresentou seus melhores valores de potencial mais próximas a zero (figura 11A2 e 1A3). Como o pico do Pb^{+2} apareceu por volta de $-0,5\text{ V}$ e o do Sb^{+3} próximos a $+0,1\text{ V}$ o comportamento anterior era esperado e justificado. Levando em consideração o fato dos valores I_p para chumbo serem maiores que os de antimônio em mesma concentração, o valor de $E_{\text{deposição}} = -0,85\text{ V}$ foi escolhido. Valores maiores para $E_{\text{deposição}}$ não foram considerados, tanto pela queda do sinal para Pb^{+2} como pelo o aumento do erro relativo para as medidas de Sb^{+3} (figura 1A3). A figura 1B3 aponta uma relação clara entre maiores sinais de ambos analitos para maiores valores de $t_{\text{deposição}}$, essa tendência é acompanhada pelo aumento do desvio padrão nas medidas. Devido ao maior tempo para depósito das espécies na superfície do eletrodo, maiores valores de I_p serão observados, porém com mais incerteza nas medidas, o que implica em valores com altos desvios padrões relativos para uma mesma concentração. Frente ao discutido, 120 s como $t_{\text{deposição}}$ foi selecionado.

Figura 11 - Estudos das condições do Anodic stripping. Voltamogramas do E deposição para Pb^{+2} (A1), Sb^{+3} (A2) e avaliação da corrente vs E deposição (A3), t deposição fixo em 180s. Voltamogramas referentes ao tempo de deposição do Pb^{+2} (B1), Sb^{+3} (B2) e avaliação da corrente vs t de deposição (B3), E deposição fixo em -0,85 V. $f = 50\text{Hz}$, $a=60\text{ mV}$ e $\Delta E_s=3\text{ mV}$, $[Pb^{+2}] = [Sb^{+3}] = 1500\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5.

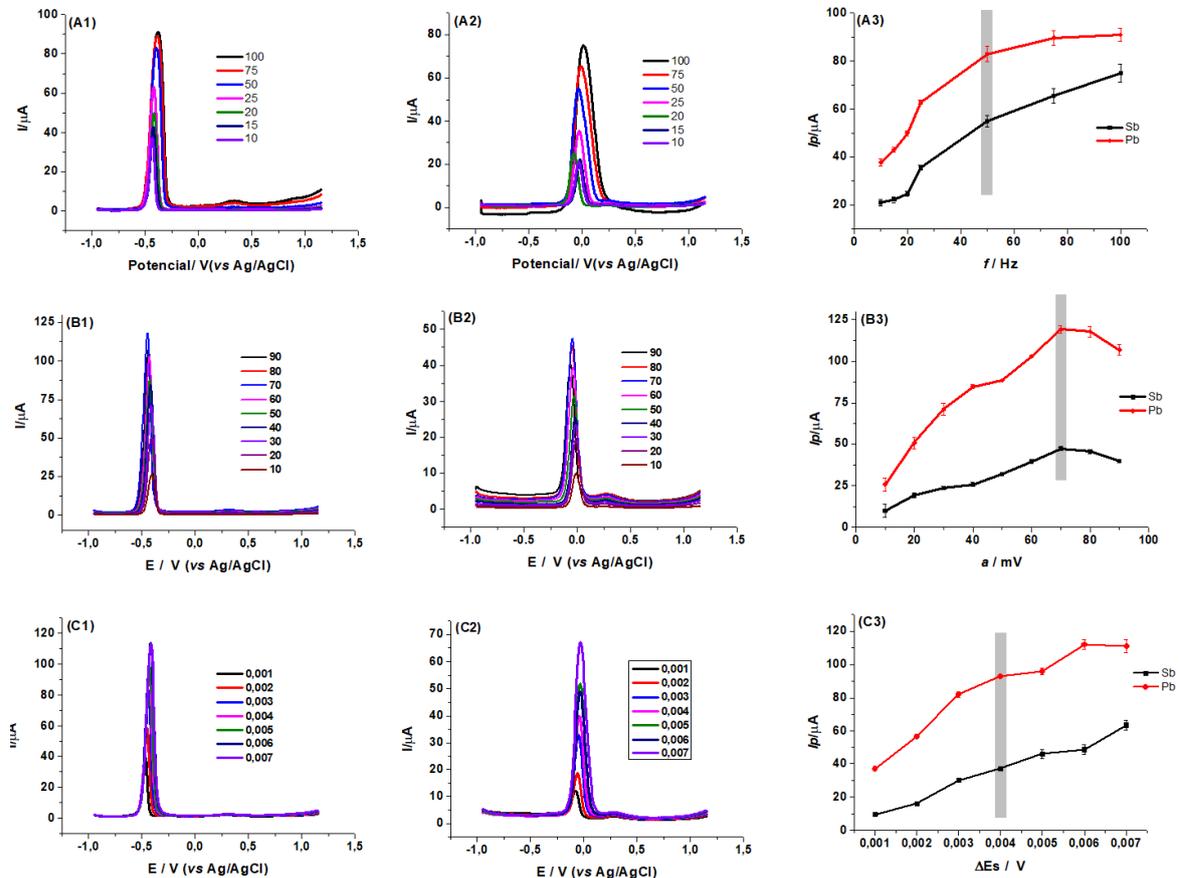


Fonte: Autor (2023), obtidos com o Origin 9.0.

Frequência, amplitude e potencial de incremento são fatores que impactam diretamente as respostas obtidas por SWASV (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; WANG, J, 2023), a figura 12 apresenta os resultados da otimização desses parâmetros frente aos analitos investigados.

Na figura 12A1 e 12A2 foi verificado um aumento de I_p com o aumento da frequência, porém a partir de 50 Hz essa I_p também leva a um alargamento dos picos em ambas as espécies com uma maior acentuação no Sb^{+3} . Assim buscando sensibilidade e seletividade 50 Hz foi selecionado. O aumento da amplitude permitiu maiores valores de I_p até 70 mV (figura 12B3), com amplitudes maiores que essas ocorreram uma queda progressiva dos sinais e um aumento no desvio padrão das medidas, portanto 70 mV foi selecionado.

Figura 12 - Estudo dos parâmetros da onda quadrada. Voltamogramas referentes ao estudo da f para Pb^{+2} (A1), Sb^{+3} (A2) e avaliação da corrente vs f (A3), sendo $a=60$ mV e $\Delta Es=3$ mV. Voltamogramas referentes ao estudo do a para Pb^{+2} (B1), Sb^{+3} (B2) e avaliação da corrente vs a (B3), sendo $f=50$ Hz e $\Delta Es=3$ mV. Voltamogramas do estudo do ΔEs para Pb^{+2} (C1), Sb^{+3} (C2) e avaliação da corrente vs ΔEs (C3), sendo $f=50$ Hz $a=70$ mV. *Anodic stripping*: $E_{deposição} = -0,85$ V e $t_{deposição} = 120$ s, $[Pb^{+2}] = [Sb^{+3}] = 1500 \mu g.L^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5.



Fonte: Autor (2023)

Os valores de incremento de potencial, assim como a frequência, interferem diretamente na velocidade de varredura, uma vez que a velocidade de varredura é obtida pelo produto entre ΔEs e f . A Figura 12C3 nos mostra que o aumento dos valores de I_p para ΔEs maiores que 4 mV é seguido pelo aumento da dispersão das medidas e alargamento dos picos, prejudicando a repetitividade e seletividade da metodologia. O valor de 4 mV foi definido como potencial de incremento.

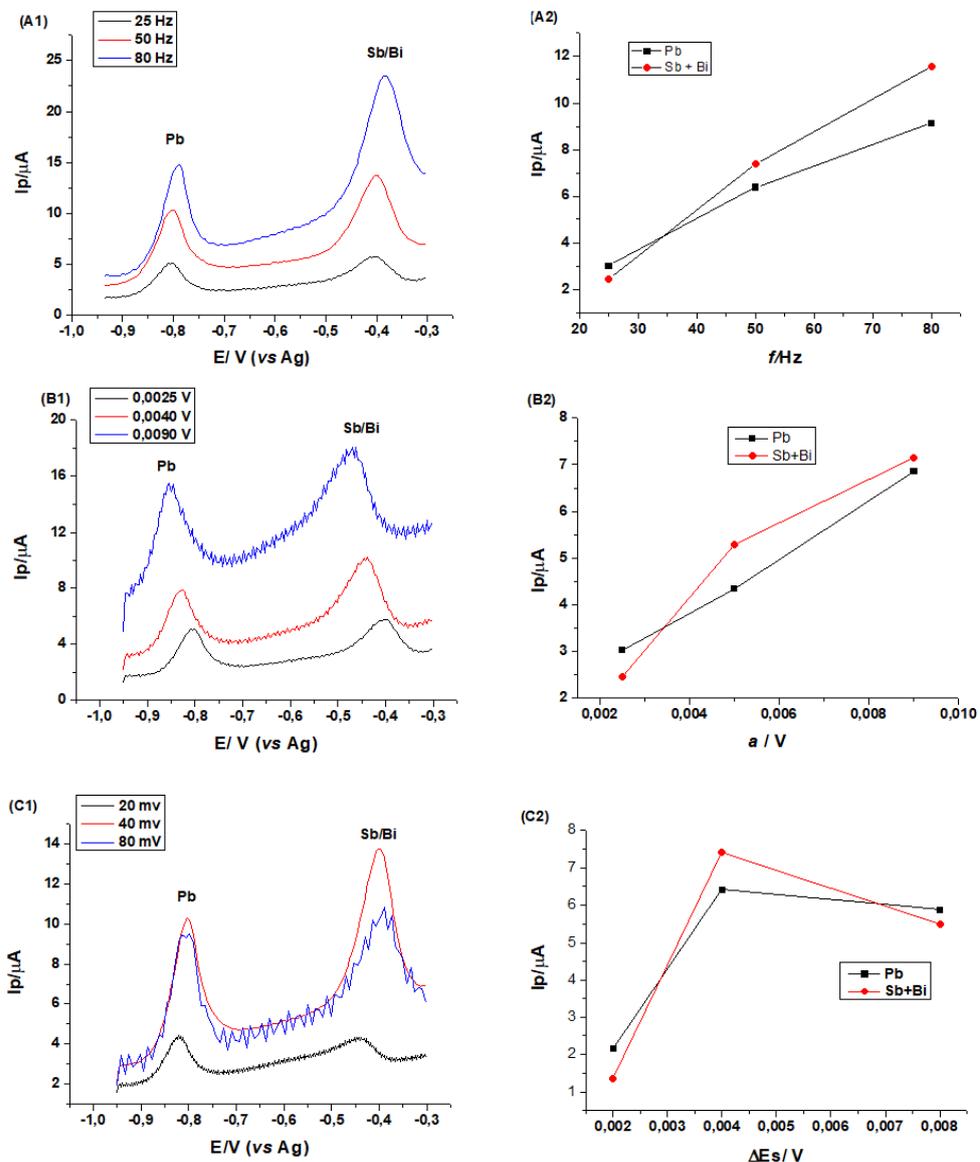
O estudo dos parâmetros da ASSWV foi primeiramente realizado com uma CEC com BDD objetivando uma economia dos SPE comerciais adquiridos. A utilização do BDD também propicia ganho de tempo, pois as análises são mais rápidas pois o eletrodo apresenta baixa adsorção e permite muitas análises com o mesmo pré-tratamento realizado, além da reconhecida

estabilidade e sensibilidade (BEZERRA DOS SANTOS *et al.*, 2014; DANTAS NETO *et al.*, 2022; OLIVEIRA, J. E. S. *et al.*, 2023; SILVA, J. I. L. DA *et al.*, 2021; SOTELO-GIL; CUEVAS-YAÑEZ; FRONTANA-URIBE, 2022). Os valores de pH, $E_{\text{deposição}}$ (valor próximo) e $t_{\text{deposição}}$ obtidos na otimização com o BDD já foram reportados como parâmetros otimizados para o mesmo tipo SPE comercial adquirido (DALZELL *et al.*, 2022) como em sistemas convencionais que utilizaram um eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho (VUKI *et al.*, 2012b). Dentro de tal contexto optou-se por verificar se as variáveis: frequência, amplitude e incremento, que foram otimizadas com BDD em CEC, podem ser adotadas nas varreduras com SPE-Bi. A avaliação de tal portabilidade foi realizada por meio da medida da I_p para três valores diferentes dos parâmetros estudados, a figura 13 nos apresenta os resultados obtidos.

Foi verificado que o aumento da frequência conferiu perda de seletividade ao método devido ao alargamento do pico referente ao $\text{Sb}^{+3}/\text{Bi}^{+3}$ (figura 13A1), como já observado anteriormente. Mesmo os gráficos de I_p vs a (figura 4 B2) e I_p vs ΔE_s (figura 13C2) apresentando certas diferenças dos obtidos com o BDD (figura 12B3 e 12C3), o aumento do ruído nos voltamogramas por valores maiores que os previamente otimizados (figura 13B1 e 13C1) justifica a manutenção da a em 70 mV e do ΔE_s em 4 mV.

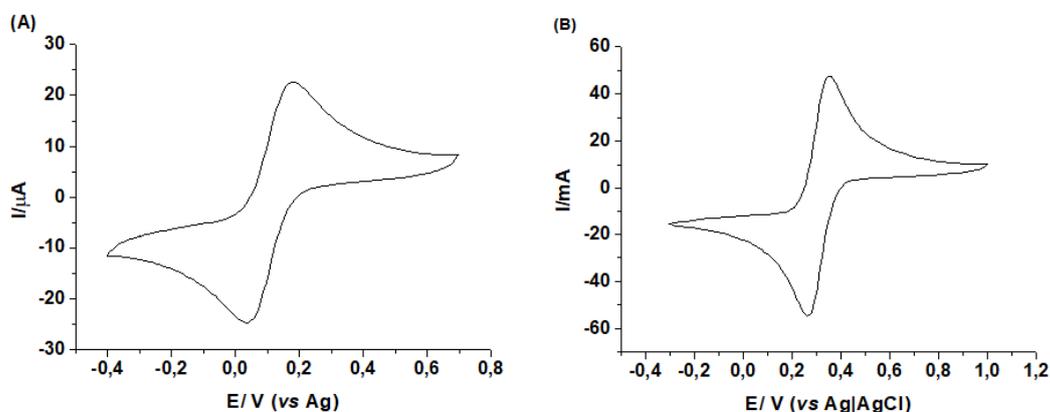
Pode-se destacar que durante os experimentos foi observado o deslocamento dos picos de Pb^{+2} e Sb^{+3} para potenciais mais negativos quando utilizado o SPE comercial. Esse deslocamento pode ser bem explicado devido a mudança do eletrodo de referência, que na CEC era de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (KCl 3,0 M) e no SPE passou a ser apenas Ag . A figura 14 expressa as voltametrias cíclicas para o SPE comercial (figura 14a) e para o CEC (figura 14b) em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,1 M em KCl 0,1 M. Como podemos notar comparando a figura 14a e 14b, o deslocamento da curva de ferri/ferrocianeto para potenciais menos positivos no SPE comercial é confirmada. Deslocamento de potenciais utilizando SPE com referência de Ag já foram notados em outros estudos (DALZELL *et al.*, 2022; JADAV *et al.*, 2018).

Figura 13 - Verificação da portabilidade das condições otimizadas em CET para SPE-Bi: Voltamogramas referentes ao estudo da f para Pb^{+2} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (A1) e avaliação da corrente vs f (A2), sendo $a=70$ mV e $\Delta Es=4$ mV. Voltamogramas referentes ao estudo do a para Pb^{+2} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (B1) e avaliação da corrente vs a (B2), sendo $f=50$ Hz e $\Delta Es=4$ mV. Voltamogramas do estudo do ΔEs para Pb^{+3} e Sb^{+3}/Bi^{+3} (C1) e avaliação da corrente vs ΔEs (C2), sendo $f=50$ Hz $a=70$ mV. *Anodic stripping*: $E_{deposição} = -0,85$ V e $t_{deposição} = 120$ s, $[Pb^{+2}] = [Sb^{+3}] = 500$ $\mu g.L^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5. $[Bi^{+3}] = 300$ $\mu g.L^{-1}$ (concentração ainda não otimizada).



Fonte: Autor (2023)

Figura 14 - Voltametria Cíclica de solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1 M em KCl 0,1 M, para SPE comercial (A) com eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono e eletrodo de referência de Ag, e para CEC (B) com eletrodo de trabalho o de diamante dopado com boro (BDD), el etrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt. Velocidade de varredura de 50 mV^{-1} e $\Delta E_s = 3,0 \text{ mV}$.

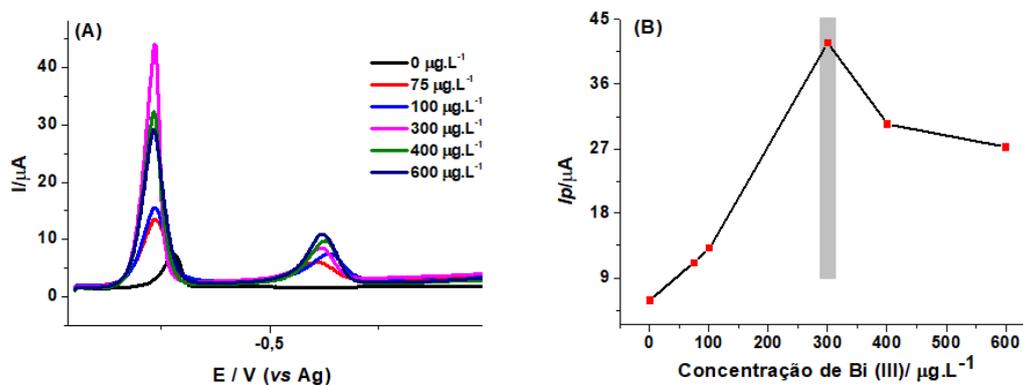


Fonte: Autor (2023)

1.2.2 Filme de bismuto e linearidade das respostas

Com todos os parâmetros da ASSWV ajustados para o SPE-Bi a concentração de Bi^{+3} geradora do filme na superfície do SPE foi avaliada. Como existe uma sobreposição entre os picos de Sb^{+3} e Bi^{+3} apenas as mudanças do I_p para uma concentração fixa de chumbo foram avaliadas, os resultados dessas avaliações se encontram na figura 15. Na figura 15b é perceptível que o aumento da concentração de bismuto gerou um aumento do pico de chumbo de forma significativa até um valor de $[Bi^{+3}] = 300 \mu\text{g.L}^{-1}$, valores maiores que tal concentração começaram a impactar negativamente os valores I_p do Pb^{+2} .

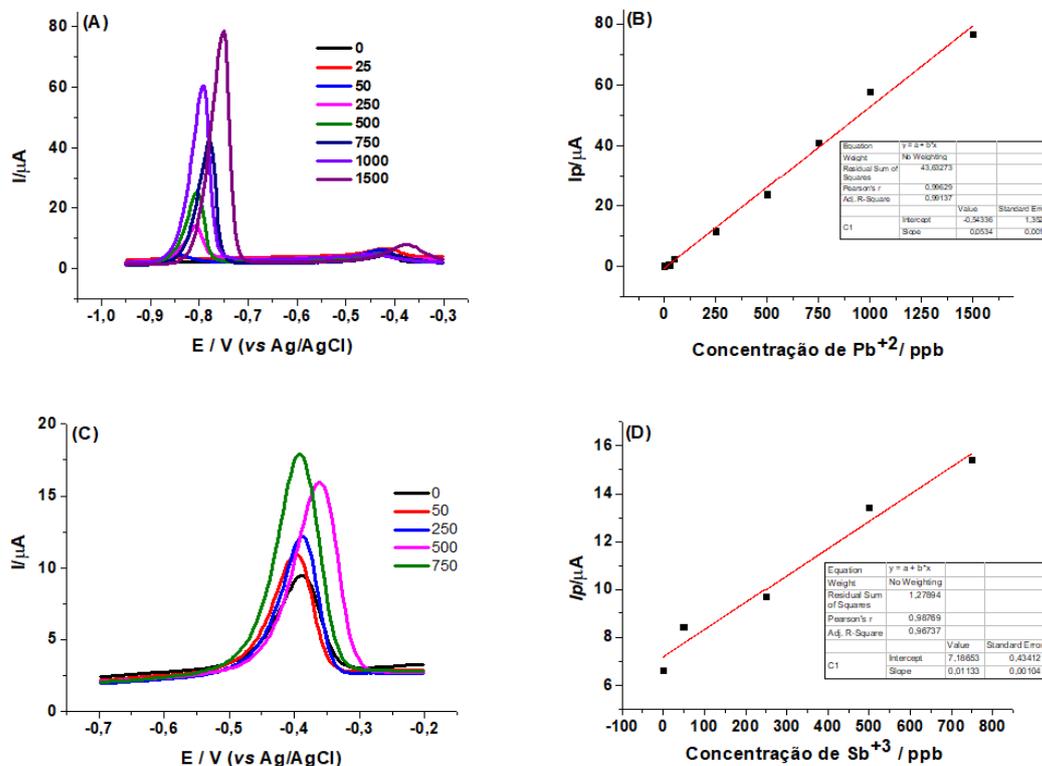
Figura 15 - Voltamogramas referentes às respostas Pb^{2+} na concentração de $500 \mu g.L^{-1}$ frente a diferentes concentrações de Bi^{3+} (A) e avaliação da corrente vs $[Bi^{3+}]$. ASSWV: E deposição= $-0,85 V$, t deposição= $180s$, $f = 50 Hz$, $a=70 mV$ e $\Delta Es= 4mv$, em tampão acetato $pH=4,5$.



Fonte: Autor (2023)

As curvas analíticas construídas foram necessárias para verificar a faixa de concentração onde as espécies químicas possam ser analisadas sem que ocorra uma saturação das respostas de corrente, situação importante para um eficiente estudo univariado e multivariado. As curvas foram elaboradas de forma individual para cada analito e se encontram expressas na figura 16. Como podemos notar na figura 16b, os valores de $[Pb^{2+}]$ entre 25 e $1500 \mu g.L^{-1}$ apresentaram um comportamento linear em relação aos valores de I_p , gerando uma regressão com $R^2 = 0,99$. Valores de $[Sb^{3+}]$ entre 50 e $750 \mu g.L^{-1}$ permitiram construir uma regressão linear entre I_p vs $[Sb^{3+}]$ com $R^2 = 0,97$, como se encontra perceptível na figura 16d. A maior dispersão dos valores de corrente frente às concentrações de Sb^{2+} podem ter associação direta com a presença do Bi^{3+} , uma vez que ambos picos possuem sobreposição (figura 16c). A escolha de faixas de concentração diferentes teve relação com a presença de tais analitos nos GSR, sendo o antimônio reportado em menores concentrações que o chumbo nas amostras reais (FEENEY *et al.*, 2020).

Figura 16 - Respostas da adição de diferentes concentrações de Pb^{+2} (A) e regressão linear obtido com o gráfico de corrente vs $[Pb^{+2}]$ (B). Voltamogramas da adição de diferentes concentrações de Sb^{+3} (C) e regressão linear obtido com o gráfico de corrente vs $[Sb^{+3}]$ (D). ASSWV: $E_{deposição} = -0,95$ V, $t_{deposição} = 180$ s, $f = 50$ Hz, $a = 70$ mV e $\Delta E_s = 4$ mv. $[Bi^{+3}] = 300$ $\mu g.L^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5.



Fonte: Autor (2023)

1.2.3 Estudo multivariado dos efeitos de interação

Estudos têm relatado a utilização de um filme, gerado *in situ*, de antimônio e bismuto (Sb-Bi) como ferramenta de detecção para baixas concentrações de outros metais, como chumbo (CHEN, C. *et al.*, 2013; MUNA *et al.*, 2023) e cádmio (MUNA *et al.*, 2023; YI *et al.*, 2012), também existe relatos de sutis interações entre os íons de chumbo II e antimônio III na determinação eletroanalítica de ambos (CASTRO, S. V. F. *et al.*, 2020). Esses trabalhos levaram a questionar como seria o comportamento desses três íons metálicos frente ao SPE comercial e a metodologia aqui elaborada. Para uma avaliação multivariada dessas interações, e dos impactos nos sinais desses analitos na ASSWV, foi construído um planejamento experimental composto central com os acréscimos de alguns experimentos (tabela 2 e 3). Os

resultados para os valores de I_p obtidos com cada experimento encontram-se na tabela 4.

Com os resultados presentes na tabela 4 uma superfície de resposta foi elaborada. A utilização de uma metodologia de superfície de respostas em planejamentos fatoriais costuma buscar modelos onde uma região ótima é encontrada, levando em consideração os fatores e níveis modelados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Aqui utilizamos essa ferramenta para avaliação das interações entre as espécies Pb^{+2} , Sb^{+3} e Bi^{+3} na superfície do SPE comercial.

Tabela 4 - Resultados dos experimentos propostos no planejamento da tabela 2

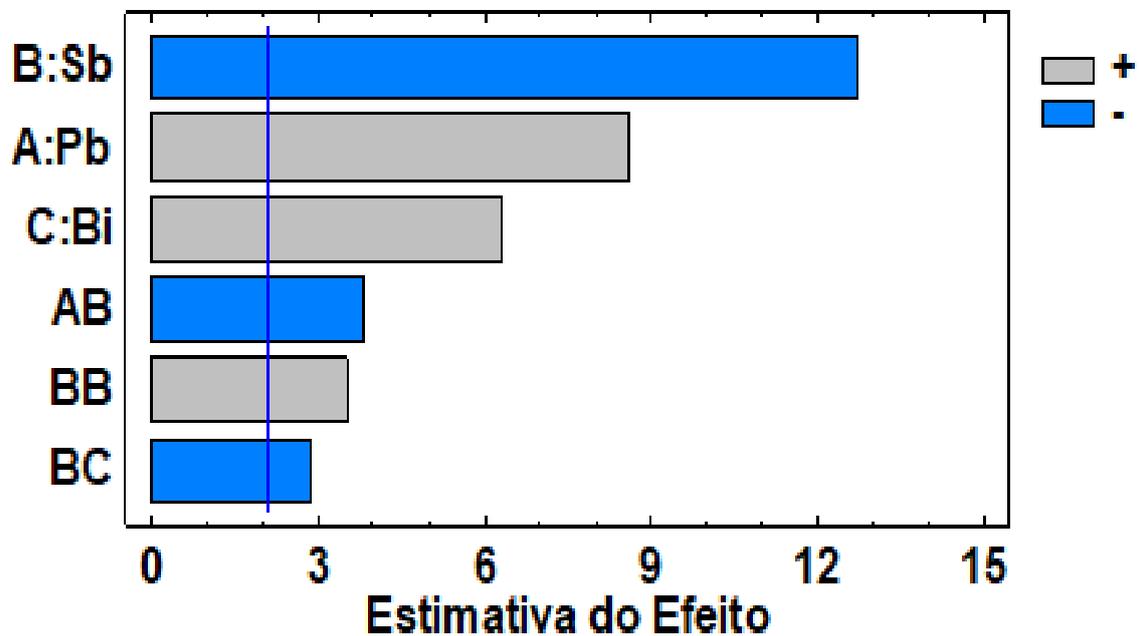
Experimento	[Pb ⁺²]	[Sb ⁺³]	[Bi ⁺³]	I_p / Pb^{+2}	$I_p / Sb^{+3} / Bi^{+3}$
1	-1	-1	-1	18,571	1,560
2	1	-1	-1	37,421	1,306
3	-1	1	-1	11,221	5,688
4	1	1	-1	19,512	5,210
5	-1	-1	1	29,26	6,352
6	1	-1	1	45,935	6,464
7	-1	1	1	17,793	7,879
8	1	1	1	25,883	8,657
9	-1	0	0	13,173	4,436
10	1	0	0	24,74	2,639
11	0	-1	0	33,807	4,255
12	0	1	0	12,267	6,588
13	0	0	-1	16,326	3,471
14	0	0	1	27,312	8,372
15	0	-1	-1	29,302	2,332
16	-1	0	-1	11,625	3,271
17	0	-1	1	30,5	7,358
18	0	1	1	21,816	9,317
19	0	0	0	20,876	5,379
20	-1	-2	-1	20,527	0
21	1	-2	-1	46,583	0
22	-1	-2	1	41,725	5,485
23	1	-2	1	76,646	5,579
24	-1	-1	-1	17,335	1,61
25	1	1	1	26,885	8,932
26	1	-2	-1	47,21	0
27	0	-1	1	31,21	7,457
28	-1	1	-1	12,101	5,723

Fonte: Autor (2023)

A figura 17 apresenta o diagrama de Pareto dos efeitos significativos, individuais e combinados, que afetaram os valores de I_p para os íons de

chumbo II. De acordo com a figura 17 é possível comprovar a existência de uma interferência negativa no sinal do chumbo quando o antimônio se encontra presente, e mesmo com a presença de bismuto (que gerou um efeito positivo no sinal de chumbo) essa interferência negativa não consegue ser superada. A competição por sítios ativos na superfície do SPE pode ser o principal responsável por esse efeito Pb/Sb. A tabela 5 apresenta a análise de variância dos fatores para os valores de I_p Pb^{+2} , confirmando os resultados observados no diagrama de Pareto da figura 17.

Figura 17 - Diagrama de Pareto dos efeitos significativos individuais e combinados em relação à resposta de I_p para o Pb^{+2} .



Fonte: Autor (2023), obtido com o Statgraphics 15.2.

Tabela 5 - Análise de Variância (ANOVA) para I_p do Pb^{+2}

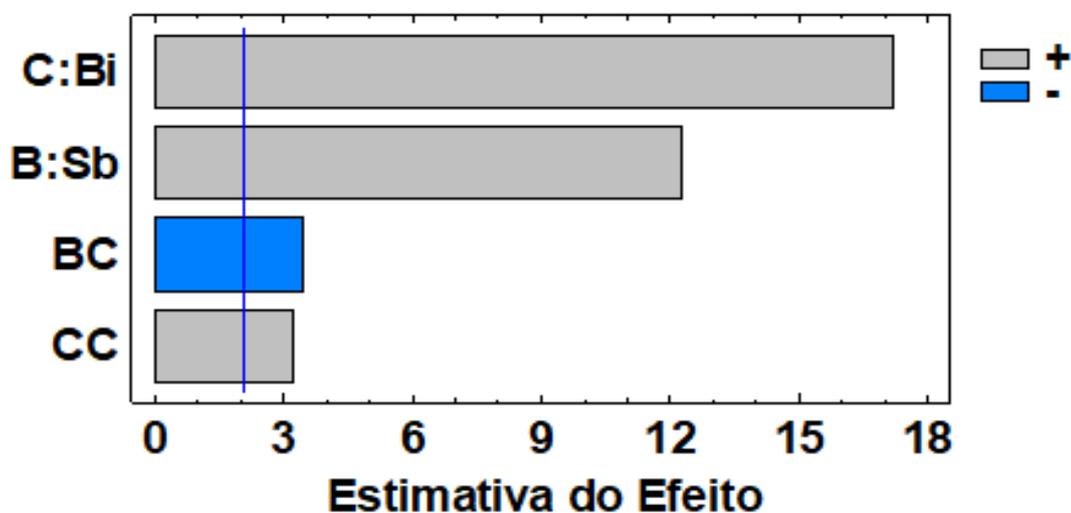
Fator	Somatório quadrático	Grau de liberdade	Média quadrática	F-calculado	P-Valor
A:Pb	1231,17	1	1231,17	74,29	0,0000
B:Sb	2668,43	1	2668,43	161,02	0,0000
C:Bi	656,526	1	656,526	39,62	0,0000
AB	244,407	1	244,407	14,75	0,0010
BB	206,974	1	206,974	12,49	0,0020
BC	137,437	1	137,437	8,29	0,0090
Resíduo	348,019	21	16,5723		
Total	5670,13	27			

$$R^2 = 93,8622\%$$

Fonte: Autor (2023)

A figura 18 nos apresenta o diagrama de Pareto dos efeitos significativos observados nos valores I_p para Sb^{+3}/Bi^{+3} , pela avaliação do diagrama verificamos a existência de uma interação negativa entre bismuto e antimônio. Essa interação é confirmada pela análise de variância na tabela 6.

Figura 18 - Diagrama de Pareto dos efeitos significativos individuais e combinados em relação a resposta de I_p para o Sb^{+3}/Bi^{+3} .



Fonte: Autor (2023), obtidos com o Statgraphics 15.2.

Tabela 6 - ANOVA para Ip Sb⁺³/Bi⁺³

Fator	Somatório quadrático	Grau de liberdade	Média quadrática	F-calculado	P-Valor
B:Sb	62,6028	1	62,6028	150,74	0,0000
C:Bi	122,341	1	122,341	294,58	0,0000
BC	4,96764	1	4,96764	11,96	0,0021
CC	4,23665	1	4,23665	10,20	0,0040
Resíduo	9,55205	23	0,415307		
o					
Total	217,056	27			

R² = 95,5993 %

Fonte: Autor (2023)

Em amostras reais, mesmo que o antimônio não apresente concentrações perceptíveis, sua presença poderá interferir tanto no sinal de chumbo como no sinal de bismuto, o que pode ser de grande relevância na construção dos modelos de classificação. Numa situação onde os fatores (tipo de arma, calibre ou munição) gerem GSR com a mesma quantidade de chumbo, mas diferentes quantidades de antimônio, os resultados verificados neste planejamento serão de suma importância para uma correta classificação dessas amostras.

1.3 Considerações Finais Do Capítulo

A utilização de SPE-Bi se mostrou promissora para a detecção de Pb²⁺ e Sb⁺³. A existência de uma interação nos valores da corrente de pico do chumbo pela presença do antimônio se mostrou um fator interessante que pode ser de grande utilidade no processo de classificação das amostras de GSR. Com as condições da ASSWV otimizadas, o SPE-Bi se mostrou pronto para uso em amostras reais de GSR.

CAPÍTULO 2. ANÁLISE MULTIVARIADA: VOLTAMOGRAMAS

2.1 Parte Experimental

2.1.1 Coleta das Amostras

As amostras obtidas para estudo foram divididas em dois blocos. O primeiro constitui-se de amostras oriundas de disparos de diferentes armas de fogo, variando calibre e munição. Na Tabela 7 se encontram expressos a classificação dos disparos coletados, bem como, sua identificação no conjunto final de dados. A escolha desse conjunto de amostras levou em consideração a alta incidência de casos envolvendo tais armas e munições, de forma a gerar um conjunto de dados fiel ao encontrado diariamente pela Polícia Científica do estado de Pernambuco.

Tabela 7 - Classificação das amostras de disparo coletadas

Arma	Calibre	Munição	Nº de Amostras	Sigla de Identificação
Revólver	.38 SPL	CHOG-Chumbo Ogival	15	RO1-RO15
Revólver	.38 SPL	EXPO-Expansivo Ponta Oca	15	RP1-RP15
Pistola	.40 S&W	ETPP-Encamisado Total Ponta Plana	15	PP1-PP15
Pistola	.40 S&W	EXPO-Expansivo Ponta Oca	15	PO1-PO15
Pistola	9 mm Luger	ETOG-Encamisado Total Ogival	30	P9E1-P9E30

Fonte: Autor (2023)

Tais amostras foram coletadas no Instituto de Criminalística de Pernambuco, onde diferentes peritos realizaram os disparos em um tanque balístico. Antes de cada disparo o indivíduo responsável pelo mesmo lavou sua mão em água corrente e com detergente neutro. Após o disparo, um *swab*

estéril foi embebido com solução tampão acetato pH 4,5 e atritado na região entre o polegar e o indicador do atirador. A extremidade do *swab* foi cortada e depositada em um vial com capacidade de 1,5 mL, onde foi adicionado 1 mL da própria solução tampão contendo 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Bi^{+3} . O recipiente sofreu agitação constante por cerca de 40 s e uma alíquota de 50 μL foi retirada e colocada na superfície do SPE. A metodologia descrita foi uma combinação de procedimentos descritos na literatura (DALZELL *et al.*, 2022; FEENEY *et al.*, 2020; HARSHEY *et al.*, 2021b) e observações experimentais de estudos anteriores.

O segundo conjunto de amostras faz parte do grupo de não disparo e encontra a descrição de sua origem e a identificação no conjunto de dados expressos na Tabela 8. Este conjunto de dados foi elaborado de forma a avaliar a metodologia eletroanalítica e os modelos de classificação construídos no que diz respeito a possíveis falsos positivos.

Tabela 8 - Classificação das amostras de não-disparo coletadas

Origem	Nº de Amostras	Sigla de Identificação
Trabalho no setor de balística	10	C1- C5
Segurar arma após disparo	5	C6- C10
Trabalho em Oficina Mecânica	10	C11-C15
Nenhum contato com possíveis fontes de contaminação	20	B1-B15

Fonte: Autor (2023)

As amostras de origem do setor de balística foram coletados dos profissionais que trabalham com manuseio de armas de fogo e munições (sem realizar qualquer disparo), a coleta foi feita obedecendo o mesmo processo descrito no grupo de disparo, todavia, os indivíduos não realizaram qualquer limpeza nas mãos antes da coleta. As amostras descritas como “segurar após disparo” foram obtidas da situação onde um indivíduo não realizou disparo, mas teve a arma após disparo colocada em sua mão pelo atirador e permaneceu com a mesma por um período de 10 minutos antes da coleta. As amostras do grupo “oficina mecânica” foram obtidas de mecânicos de oficinas ao redor do campus da UFPE. As amostras do grupo que não teve nenhum

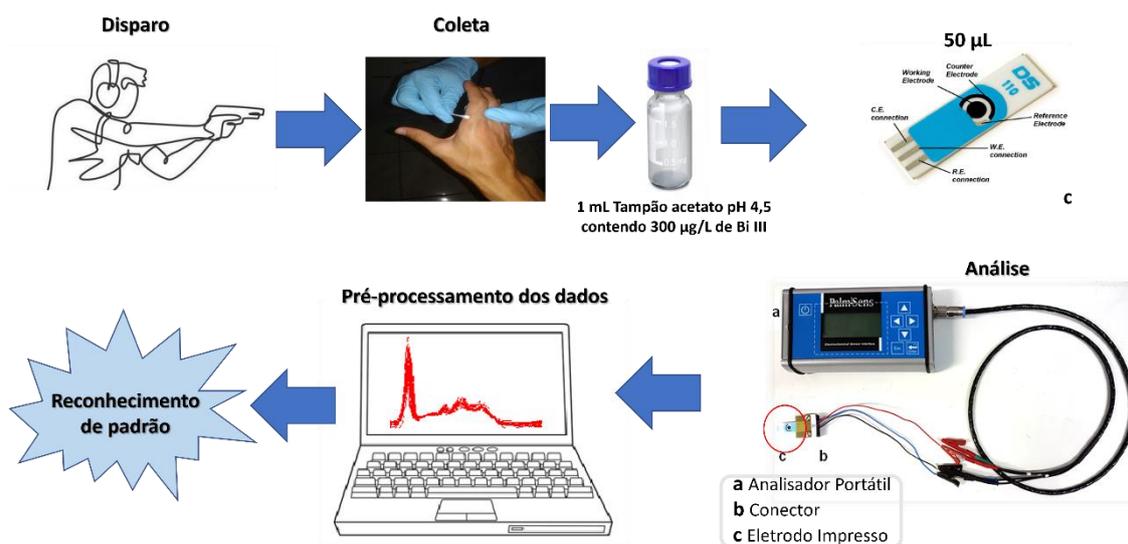
contato com possíveis fontes de contaminação (Branco) foram obtidas de forma aleatória por alunos da UFPE e profissionais do Instituto de Criminalística de Pernambuco. Três amostras dos brancos (B1-B3) foram obtidas das mãos de peritos responsáveis por algum disparo antes da realização do teste aqui realizado, após os mesmos lavarem as mãos.

2.1.2 Obtenção das medidas eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas no analisador portátil EmStat (PalmSens 1, Holanda). Os dados foram coletados com o auxílio do software PStace 5.5. Empregou-se a SWASV utilizando respostas eletroquímicas do eletrodo impresso DRP 110 (eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono, eletrodo de referência de prata/cloreto de prata). Os padrões da ASSWV foram estudados no capítulo anterior, sendo estes estabelecidos: $E_{\text{deposição}} = -0,85 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 120 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$. $[\text{Bi}^{+3}] = 300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5.

A figura 19 apresenta um esquema, em resumo, da metodologia descrita nos itens 2.1.1 e 2.1.2.

Figura 19 - Esquema do procedimento metodológico para coleta e análise das amostras reais de GSR.



Fonte: Autor (2023).

2.1.3 Modelos Quimiométricos

2.1.3.1 Pré-Tratamento e Análise Exploratória dos Voltamogramas

O pré-tratamento e análise exploratória dos dados foi realizada no REstudio. Os dados foram pré-processados por meio da plataforma *Data Handling App* (DARZÉ *et al.*, 2022), desenvolvida pelo Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS) da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). No *Data Handling App* os dados passaram por uma suavização, usando média móvel com janela de 11 pontos, e por uma correção de linha de base, usando um *Robust Baseline Estimation*. Com os dados pré-processados foi realizada a análise exploratória por meio da plataforma *Dimensionality reduction* (DARZÉ *et al.*, 2023), também desenvolvida pelo LEAMS-UERJ. Os algoritmos utilizados na análise exploratória foram PCA Clássica e Robusta.

2.1.3.2 Modelos de Classificação

Em ocorrências envolvendo uso de arma de fogo, a principal resposta a ser fornecida em uma análise é se houve ou não o disparo, dessa forma, o primeiro modelo visa responder essa questão. Levando em conta a inúmera variedade de amostras futuras possíveis para a classe de disparo, modelos por modelagem de classe se tornam mais interessantes, uma vez que os mesmos podem identificar amostras provenientes de um disparo de arma diferente daquelas usadas para construção de modelos, e não as classificar erroneamente (FERREIRA, M. M. C., 2015; RODIONOVA, Oxana Ye.; TITOVA; POMERANTSEV, Alexey L., 2016). Nesse primeiro grupo foi usado como método de classificação o DD-SIMCA e para comparar, foi usado o modelo discriminante de PLS-DA usando o critério de decisão Bayesiano, que leva em consideração o intervalo de confiança na fronteira de classe (OLIVERI, 2017). O objetivo é que seja possível realizar um modelo que seja flexível o suficiente para identificar se a pessoa realizou um disparo de arma de fogo, ou não e se o disparo foi realizado por uma das armas modeladas neste estudo, ou por uma

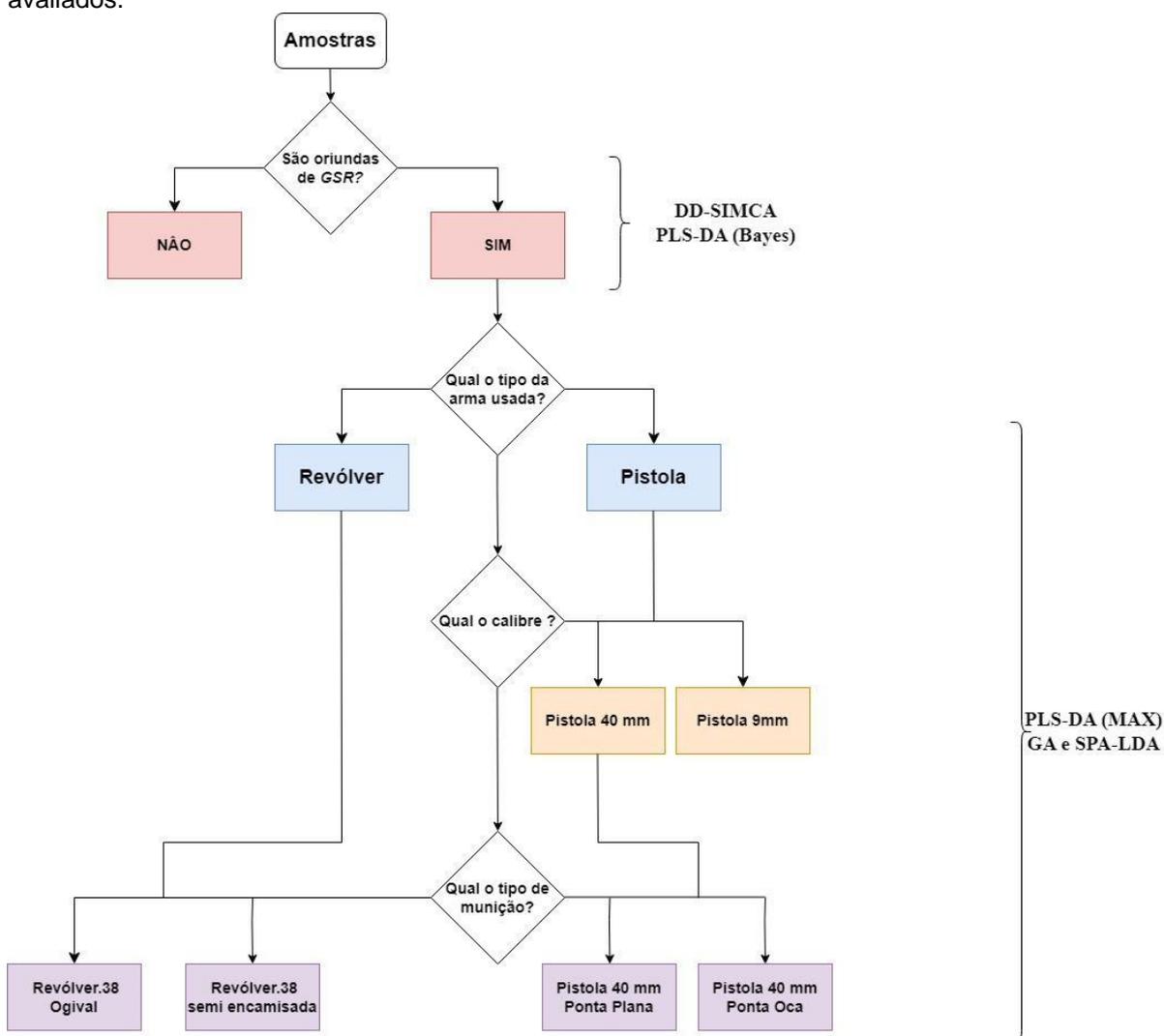
arma distinta, além disso, este modelo deve ser capaz de evitar falsos positivos e falsos negativos.

Os próximos modelos construídos visam classificar dentro do grupo de disparo, a arma, o calibre, e a munição usada nos mesmos. Nesse grupo de modelos foram usados apenas métodos de análise discriminante, PLS-DA (com critério de seleção máxima), GA-LDA e SPA-LDA. No primeiro modelo, espera-se que os perfis voltamétricos possuam alguma diferença clara e visual, porém para as amostras de disparo com revólver e pistola é provável que essa diferença seja menor, em especial, quando pretendemos prever qual o calibre, e o tipo de munição usada. Uma vez que pelo primeiro modelo pode-se saber quais amostras são pertencentes às classes modeladas, pode-se prever quais amostras de disparo pertencem a quais armas usando modelos de análise discriminante (DA, do inglês *Discriminant Analysis*). Caso a amostra não seja de uma das classes modeladas, o primeiro modelo indicará e informará se a mesma se refere a uma amostra de disparo ou não. Caso, seja de um disparo feito por uma arma não modelada é possível avaliar a necessidade de realizar uma atualização do modelo para incluí-la. Esses modelos de DA permitem identificar pequenas nuances que melhor distinguem entre as classes modeladas. É importante que haja uma triagem prévia com os modelos de classe única, pois os modelos de DA não têm a habilidade de distinguir uma amostra que não pertence a classe modelada, classificando-as em uma das classes previamente modeladas, mesmo se estas apresentarem o perfil de outra arma não contemplada na modelagem. O Fluxograma expresso na Figura 20 apresenta o processo de classificação e os métodos adotados em cada um deles.

Todos os modelos preditivos foram construídos por meio do *software* MATLAB R2010a. Os Modelos de classificação usando o PLS-DA foram construídos usando a interface *classification_toolbox_5.3* (BALLABIO; CONSONNI, 2013), o LDA com seleção de variáveis usou rotinas desenvolvidas pelo Laboratório de automação e instrumentação Química Analítica e Quimiometria (LAQA) (NIAZI; LEARDI, 2012; SOARES *et al.*, 2013). O modelo pelo método DD-SIMCA foi elaborado usando o *DD_SIMCA_MASTER* (ZONTOV *et al.*, 2017).

Prévio à construção dos modelos, as amostras para cada classe, já pré-processadas, foram divididas em dois grupos: Treinamento e Teste, obedecendo a proporção 70:30. O algoritmo Kennard-Stone (DASZYKOWSKI; WALCZAK; MASSART, 2002; KENNARD; STONE, 1969) foi utilizado no processo de divisão e seleção das amostras. Cada modelo foi avaliado quanto a sua sensibilidade, especificidade, exatidão e eficiência, por meio da matriz de contingência (FERREIRA, M. M. C., 2015; MONOŠÍK; BEZERRA DOS SANTOS; ANGNES, 2015; OLIVERI, 2017).

Figura 20 - Fluxograma do processo construção dos modelos de classificação e os algoritmos avaliados.



Fonte: Autor (2023), elaborado com o draw.io web

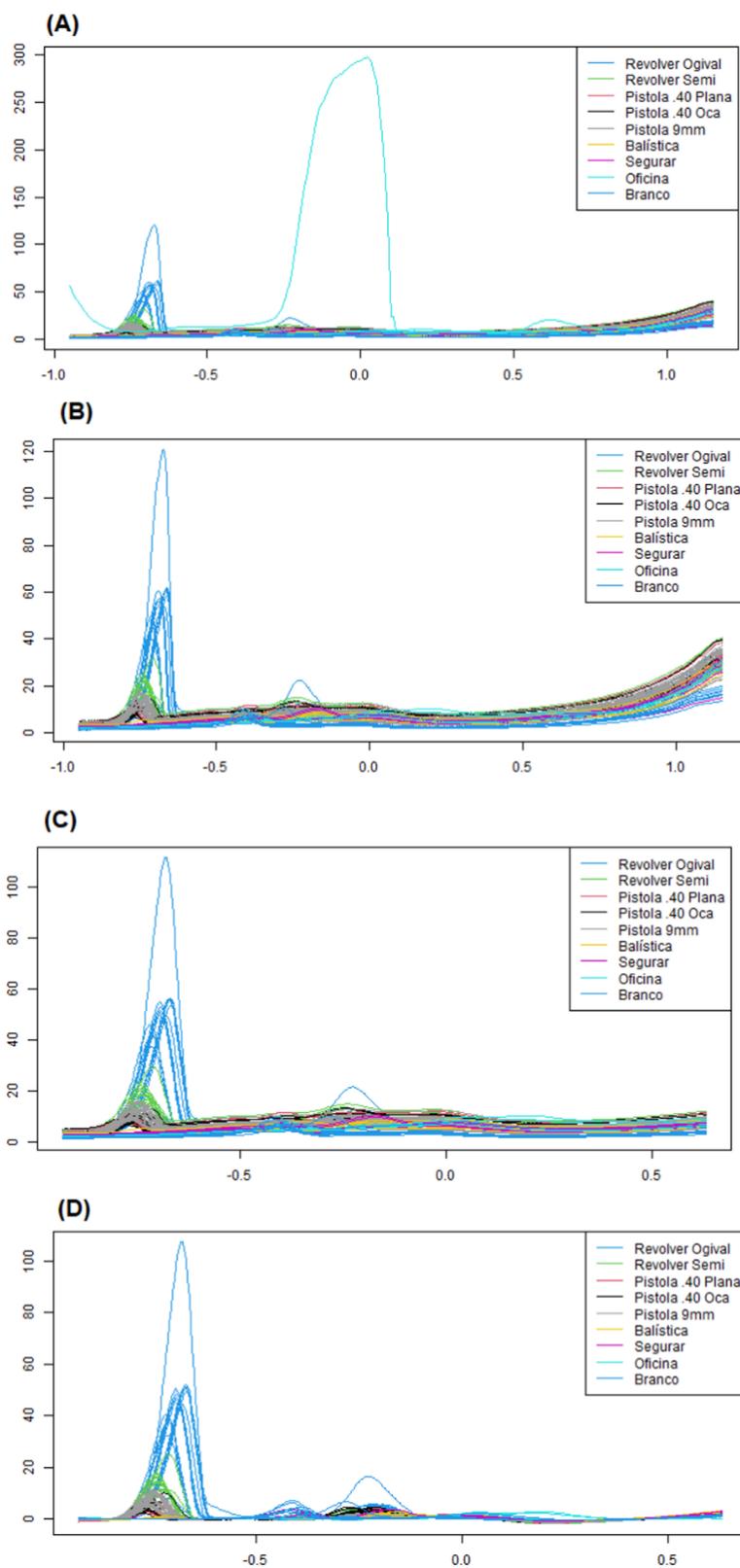
2.2 Resultados

2.2.1 Pré-tratamento

A figura 21 apresenta os voltamogramas obtidos por ASSWV utilizando SPE-Bi de todas as amostras que serão avaliadas no estudo (tabela 7 e 8) e seus perfis após cada pré-tratamento matemático utilizado.

Quando todos voltamogramas foram plotados juntos, a amostra C15 (origem de oficina mecânica) apresentou uma intensidade muito alta quando comparada com as demais (figura 21a). Para que a visualização dos demais voltamogramas e o efeito dos pré-processamentos neles fossem melhor perceptíveis, optou-se por suprimir sua presença (figura 20b) nos demais voltamogramas da figura 21. Porém, esta amostra foi mantida nos cálculos, inclusive, foi feito o mesmo pré-processamento que será aqui descrito para as demais amostras. Como muitos dos voltamogramas obtidos apresentavam ruído no primeiro pré-processamento empregado, foi feita uma suavização por média móvel com uma janela de 11 pontos (DARZÉ *et al.*, 2022). Além disso, também se notou que após o potencial de +0,6 V não se obtinha qualquer informação eletroquímica relevante, o que nos fez utilizar os voltamogramas até tal potencial (figura 21c). O último pré-processamento utilizado foi a correção da linha de base, por meio de uma *robust baseline estimation* [106,111] (figura 21d). Com todos os dados pré-processados, os mesmos foram reorganizados em diferentes grupos, de forma a seguir o fluxograma de classificação da figura 20.

Figura 21 - Voltamogramas das diferentes amostras de disparo e não disparo: dados brutos (A), dados brutos sem a amostra C15 (B), dados após suavização e corte até o potencial +0.6 V e dados após suavização, corte e correção da linha da base. Condições iguais a figura 16.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo R no *Data Handling App*.

2.2.2 *Disparo-Não Disparo*

2.2.2.1 *Análise Exploratória*

Levando em consideração a presença de amostras de diferentes intensidades em uma mesma classe no conjunto de dados, a PCA Robusta é a estratégia de análise exploratória mais apropriada para o estudo das similaridades e diferenças dos perfis voltamétricos obtidos. De fato, a PCA clássica seria muito influenciada por estas amostras com perfil diferente assim como a amostra C15 apresentada na Figura 21a (HUBERT; ROUSSEEUW; BRANDEN, VANDEN, 2005). Dessa forma, apenas seus resultados serão discutidos nessa seção.

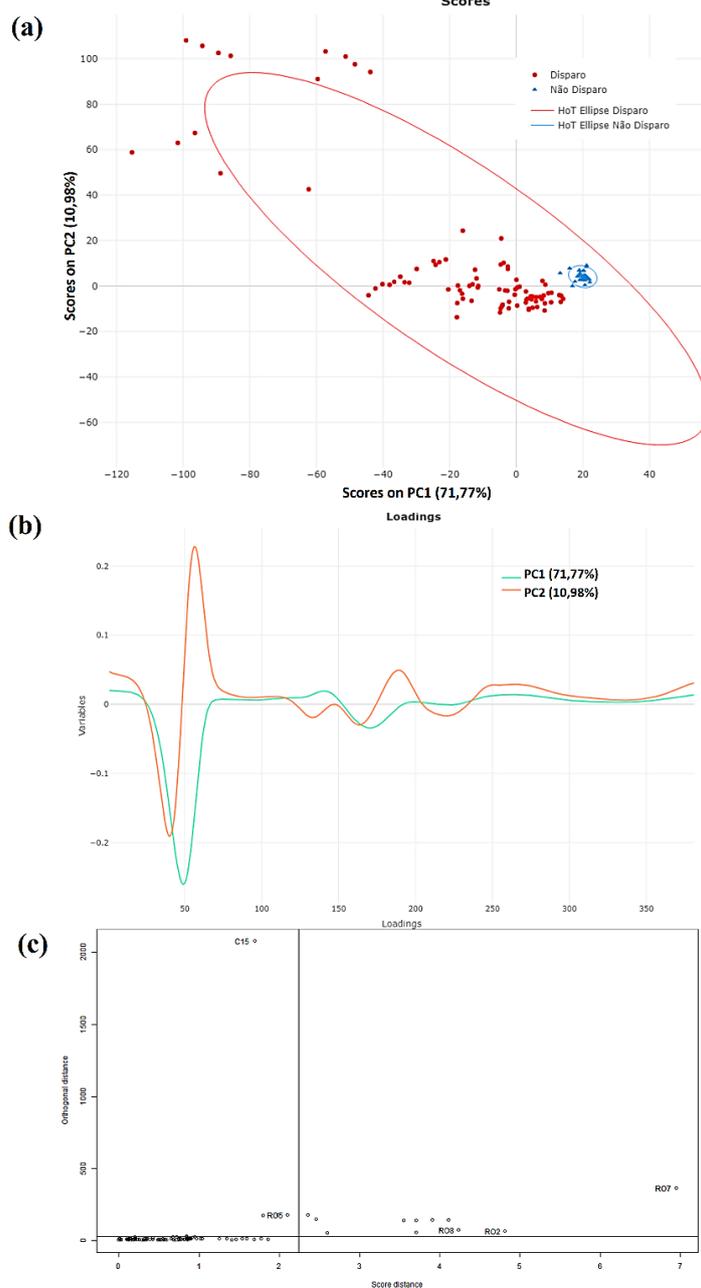
A figura 22 destaca os principais gráficos extraídos da PCA Robusta. Foi obtida uma variância explicada de 92% com quatro componentes principais indicando que o modelo para identificar um padrão de similaridade e diferenças entre as amostras pode ser simples e eficiente devido às informações seletivas obtidas pela voltametria de onda quadrada.

A figura 22a destaca o gráfico de escores de PC1 vs PC2 para as duas classes avaliadas, nota-se uma boa tendência de separação entre as classes, o que indica que os modelos iniciais para identificar se foi realizado um disparo ou não, serão eficientes e capazes de evitar erros do tipo 1 e 2. As elipses de confiança foram geradas com base no T^2 de Hotelling (MACGREGOR; KOURTI, 1995) de forma a ressaltar a significância na diferenciação das amostras de disparo e não disparo. Os gráficos de pesos para PC1 e PC2 (figura 22b) permitem avaliar que quanto maiores forem as intensidades dos picos nas regiões com presença de Pb e Sb, nos dados de PC1, os escores tendem a ir para a região onde se encontram a maior concentração de amostras de disparo. Quanto mais intensos forem os sinais de Sb nos pesos de PC2, os escores de PC2 tendem a ir para cima indicando que algumas amostras de não disparo podem apresentar uma intensidade maior desse sinal do que algumas amostras de disparo.

A avaliação de possíveis *outliers* é um processo fundamental da análise exploratória, uma vez que a presença de tais dados na construção de modelos

de classificação tende a gerar erros e comprometer suas métricas de classificação. A figura 22c apresenta o mapa de *outliers* do conjunto de dados. Notamos que a amostra C15 (não disparo, oficina) apresenta um valor elevado de distância ortogonal, mas não apresenta uma influência alta. A amostra RO7 apresenta um valor alto de influência, mas seu perfil eletroquímico é idêntico às demais amostras de mesma classe (revólver com munição Ogival), o que a coloca como uma amostra de extremo. Assim, decidiu-se manter as amostras C15 e RO7, objetivando garantir uma maior variabilidade de situações reais no modelo, uma vez que nenhuma anomalia com relação ao sinal eletroquímico foi identificada

Figura 22 - Gráficos de Escores PC1 vs PC2 (a), Pesos (b) para o conjunto de amostras em duas classes: disparo e não-disparo e gráfico de Outliers (c).



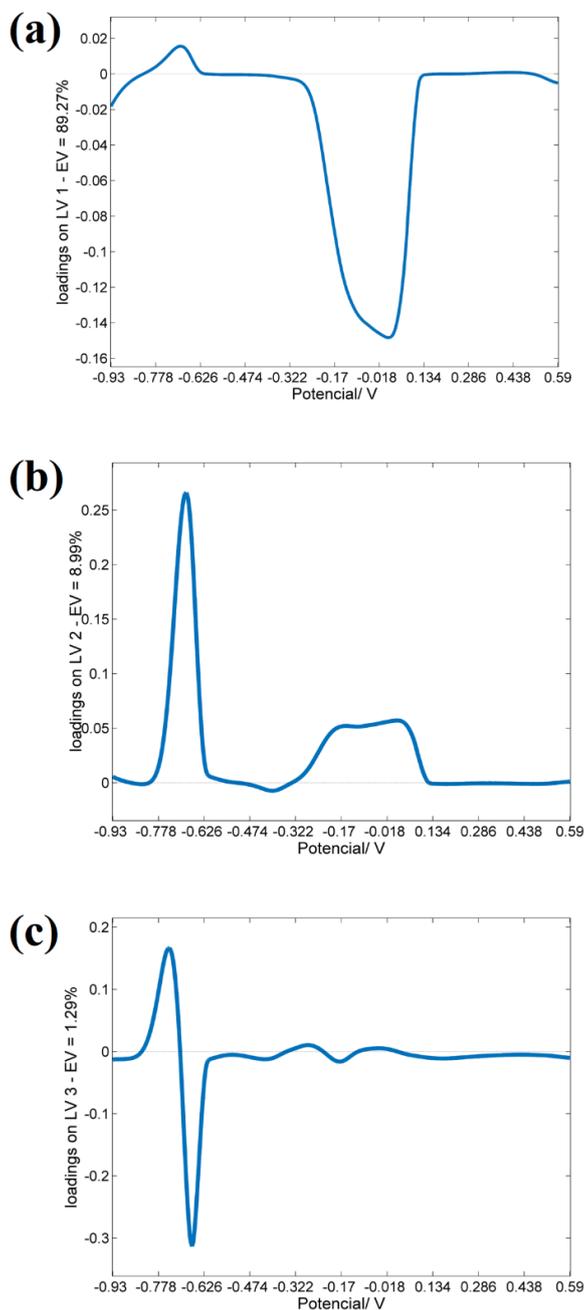
Fonte: Autor (2023), obtido pelo R no *Dimensionality reduction*.

2.2.2.2 Análise Classificatória

O primeiro algoritmo avaliado para a construção dos modelos de classificação foi o PLS-DA com o critério de seleção Bayesiano. O modelo foi elaborado utilizando 4 variáveis latentes (VL), uma vez que se obteve o menor erro de classificação associado e uma menor complexidade do modelo, aproximadamente 99% da variação dos dados explicada. Na figura 23 se

encontram expressos os gráficos de pesos para as três VL que melhor apresentam separação entre as classes disparo e não disparo.

Figura 23 - Gráfico de pesos para VL 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para o PLS-DA das classes disparo e não disparo.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Em recentes discussões verificou-se que não há sentido apresentar os escores e os pesos para PLS-DA, uma vez que estamos forçando a discriminação dos classificadores quando indicamos que as amostras

pertencem a uma classe ou a outra (0 e 1). Dessa forma, no presente trabalho apenas os pesos serão apresentados de forma a fornecer informações sobre as variáveis de maiores influências na classificação. A figura 23a destaca os pesos em relação à primeira VL, a mesma apresenta informação majoritária da amostra C15 devido ao seu perfil distinto em comparação às demais. As VL 2 e 3 permitem inferir que a separação entre as amostras com baixa intensidade do pico correspondente ao Pb (as de revólver principalmente) das de não disparo ocorre pela presença, nestas últimas, do pico Sb/Bi com maior intensidade.

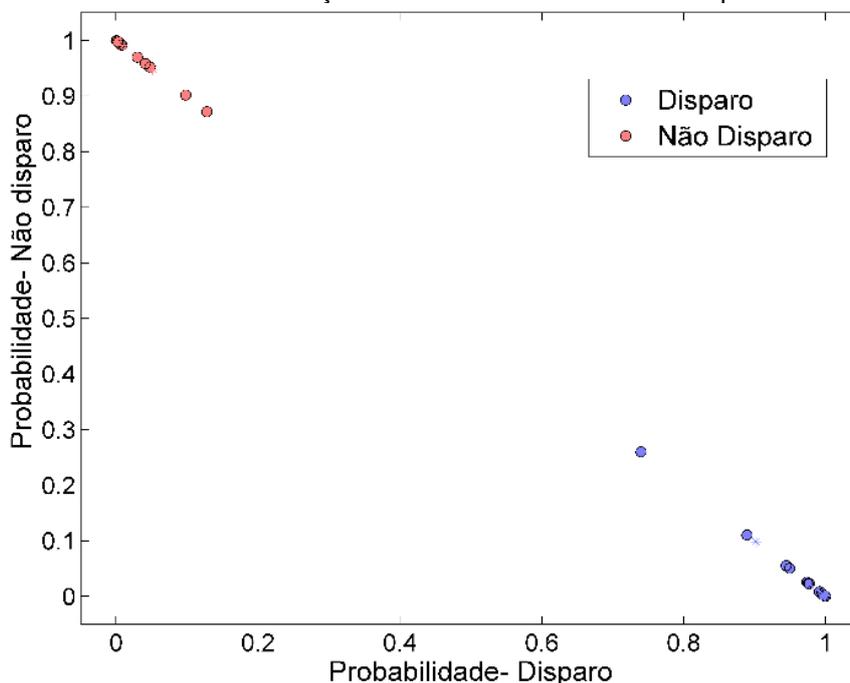
A Tabela 9 resume as principais métricas de classificação calculadas com os resultados da matriz de contingência para o modelo obtido pelo uso do PLS-DA. Foram obtidos valores máximos para sensibilidade, especificidade e exatidão para o grupo treinamento e teste, todavia, o grupo de validação cruzada nos forneceu 97% de exatidão uma vez que tivemos dois falsos positivos. As métricas de validação cruzada podem ter sido prejudicadas pelas amostras de extremos nas classes, quando observamos a figura 24 que nos apresenta a probabilidade de classificação em cada classe notamos que não existe qualquer amostra que possua uma posição central na probabilidade e pelas demais métricas e informações infere-se que não há sobreajuste no modelo. Dessa forma o modelo PLS-DA não apresentou erros, levando a uma metodologia livre de falsos positivos e falsos negativos com 100% de acerto.

Tabela 9 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA.

Treinamento						
Real/Predito	Disparo	Não Disparo	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Disparo	63	0	1	1	0	100%
Não disparo	0	18	1	1		
Validação Cruzada						
Disparo	63	0	1	0,89	2	97%
Não disparo	2	16	0,89	1		
Teste						
Disparo	27	0	1	1	0	100%
Não disparo	0	7	1	1		

Fonte: Autor (2023)

Figura 24 - Probabilidade de classificação das amostras das classes disparo e não disparo



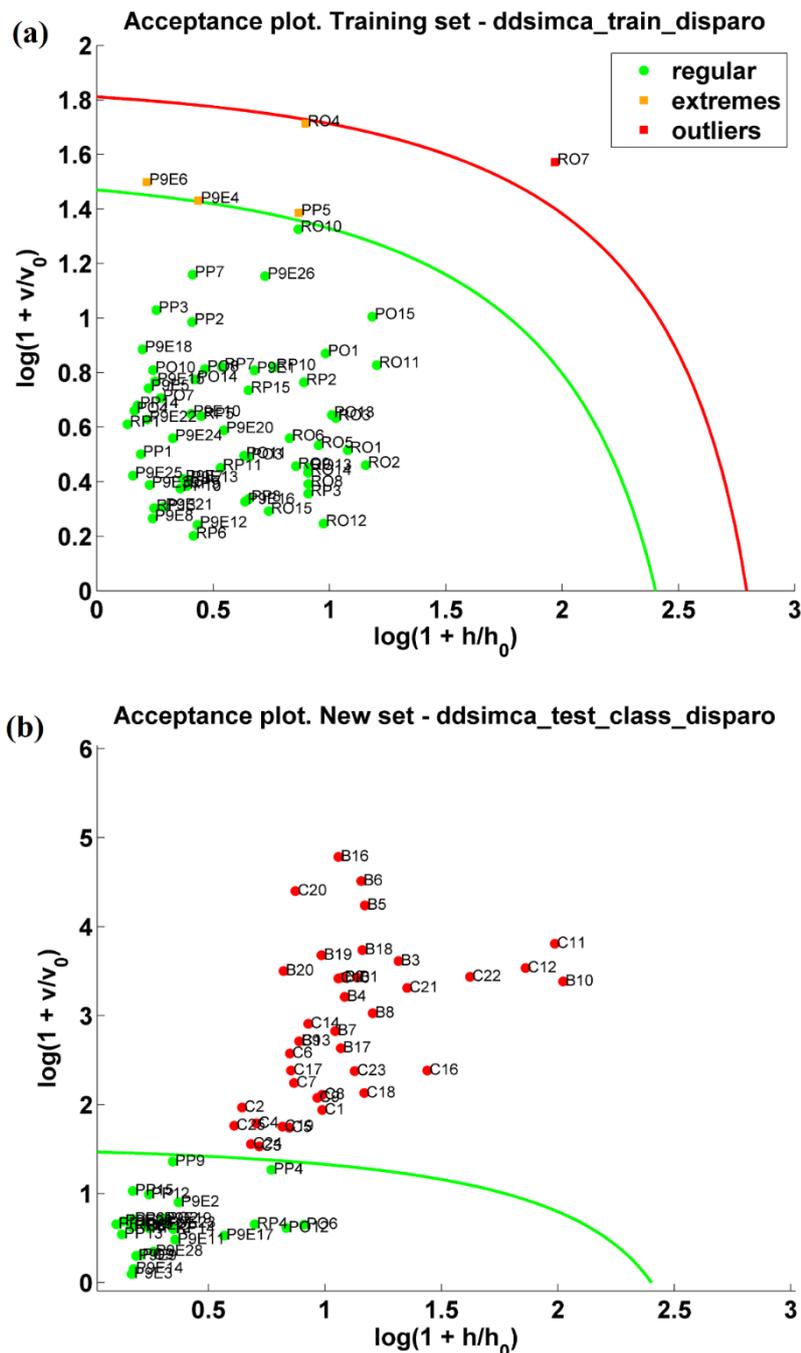
Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

O último modelo avaliado para o conjunto de dados, nas classes disparo e não disparo, foi o elaborado com o DD-SIMCA. Além de construir um modelo do tipo modelagem de classe, o DD-SIMCA “deixa” que os dados guiem (DD, do inglês *Data Driven*) a construção do modelo e permitem a identificação mais

assertiva de amostras anômalas as da classe modelada [77]. Foram avaliados dois modelos, o primeiro foi construído pela modelagem da classe disparo (63 amostras), o mesmo foi avaliado utilizando um grupo “teste” constituído por 28 amostras da classe não disparo e 27 amostras da classe disparo, num total de 55 amostras. Os gráficos apresentados na figura 25 são os principais resultados observados pelo DD-SIMCA da classe disparo.

A figura 25a evidencia que durante a construção do modelo com o grupo de treinamento foi apontado a presença de 4 amostras de extremo e 1 amostra dita como *outlier*. Nenhuma dessas amostras foi descartada para a construção do modelo, tais amostras apresentam maiores intensidades de pico referentes aos resíduos, entretanto, apresentam o mesmo perfil das demais amostras da classe. O estudo foi realizado com 90 amostras de disparo, deste grupo 30 são de revólver e 60 de pistola. As amostras de pistola apresentam as menores intensidades nos voltamogramas, e como estão em maior quantidade, tendem a “guiar” o modelo nesse sentido, o que justifica a amostra *outlier* do modelo ser do tipo revólver. A inserção futura de mais amostras de revólver, ou de outro armamento que tenda a produzir mais resíduos, caminhará no sentido de melhor ajustar tais amostras e “direcionar” melhor o modelo. Sendo assim, mesmo que a amostra RO7 seja diferente das demais, optou-se por mantê-la na construção do modelo por garantir variabilidade e melhor representatividade do modelo frente a análise das amostras.

Figura 25 - Modelo DD-SIMCA, gráfico para o grupo de treinamento da classe disparo (a), para o grupo teste (b) e o grupo teste com zoom na região de fronteira (b'). A linha verde indica o intervalo de confiança em 95%. A linha vermelha indica o intervalo para identificação de outliers com confiança de 99%.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

A figura 25b apresenta os resultados de classificação do grupo teste frente ao modelo DD-SIMCA construído, nenhuma amostra foi classificada erroneamente o que reflete nas métricas de classificação do modelo, as mesmas se encontram expressas na tabela 10.

Tabela 10 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o grupo teste com a modelagem da classe Disparo pelo algoritmo DD-SIMCA.

Teste						
Real/ Predito	Disparo	Não Disparo	Sensibilidade	Especifici dade	ER	Exatidão
Disparo	27	0	1	1	1	100%
Não Disparo	1	24	1	1		

Fonte: Autor (2023)

Um segundo modelo DD-SIMCA foi avaliado, o mesmo foi construído pela modelagem da classe não-disparo (28 amostras), em seguida foi avaliado utilizando um grupo teste constituído por 90 amostras da classe disparo e 12 amostras da classe não-disparo, num total de 102 amostras. Os gráficos apresentados na figura 26 são os principais resultados observados pelo DD-SIMCA com a modelagem dessa classe. Nota-se na figura 26b e pelas métricas de classificação para o DD-SIMCA modelado com a classe não disparo (tabela 11), que não houve nenhuma amostra com classificação errada. As amostras de não-disparo apresentam um perfil mais semelhante (mesmo com a variedade de origens), como pode ser observado na figura 26a, o que justifica as boas métricas.

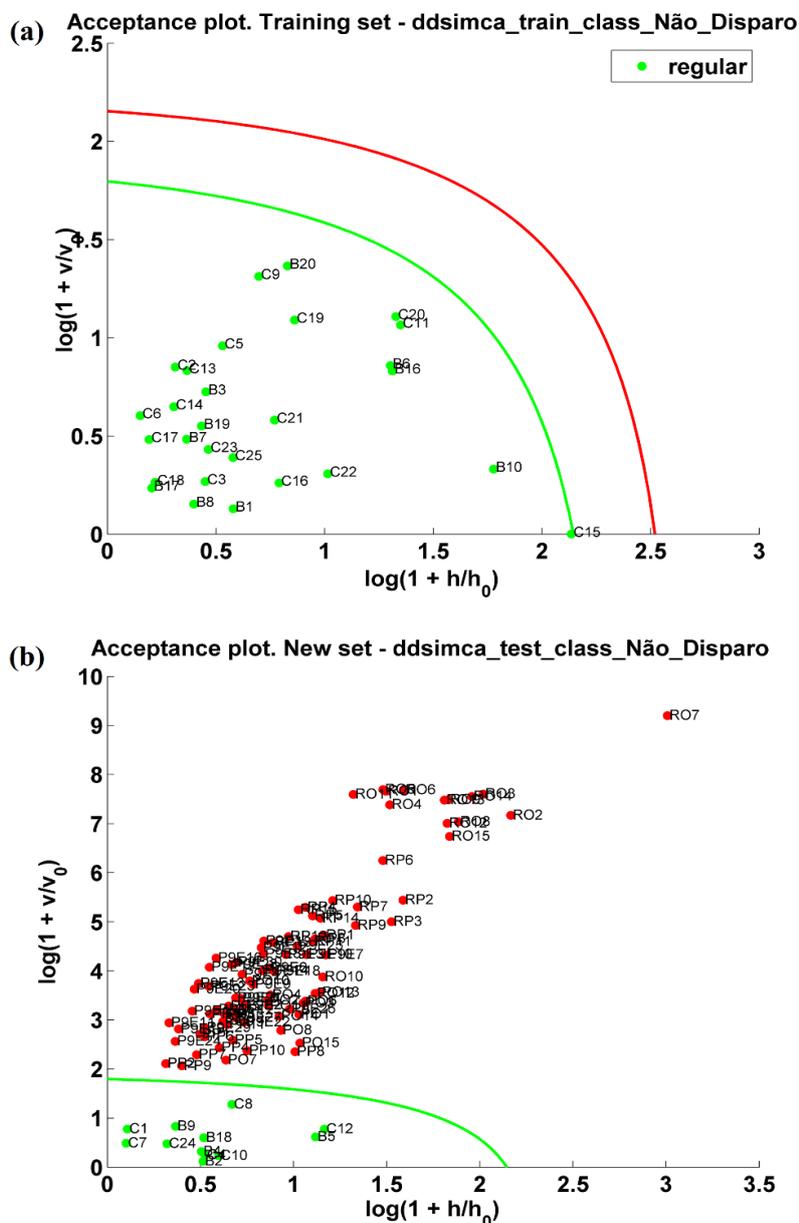
Uma das vantagens do uso do DD-SIMCA, frente a modelos discriminantes como o PLS-DA, é a construção de modelos de classificação que permitem a identificação de amostras com perfis muito distintos das amostras modeladas, diminuindo erros de classificação. Levando em conta a grande dispersão das amostras de disparo e a maior homogeneidade das amostras de não disparo sugere-se o uso combinado dos dois modelos DD-SIMCA propostos para tomada de decisão, conforme o esquema apresentado na figura 26. Como exemplo, uma amostra de disparo que foi efetuado por uma arma não modelada no conjunto dos dados seria facilmente detectada, uma vez que ficaria externa aos dois modelos DD-SIMCA propostos.

Tabela 11 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o grupo teste com a modelagem da classe não disparo pelo algoritmo DD-SIMCA.

Teste						
Real/ Predito	Disparo	Não Disparo	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Disparo	90	0	1	1	0	100%
Não Disparo	0	7	1	1		

Fonte: Autor (2023)

Figura 26 - Modelo DD-SIMCA, gráfico para o grupo de treinamento da classe disparo (a), para o grupo teste (b). A linha verde indica o intervalo de confiança em 95%. A linha vermelha indica o intervalo para identificação de outliers com confiança de 99%.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Figura 27 - Esquema para utilização dos dois Modelos DD-SIMCA de forma combinada para tomada de decisão.

Modelo DD-SIMCA para classificação de amostras de disparo e não disparo

<i>Classe modelada</i>	<i>Disparo</i>	<i>Não Disparo</i>
Resposta	<i>Pertence a classe</i>	<i>Não Pertence a classe</i>
Conclusão	DISPARO	
Resposta	<i>Não Pertence a classe</i>	<i>Pertence a classe</i>
Conclusão	NÃO DISPARO	
Resposta	<i>Não Pertence a classe</i>	<i>Não Pertence a classe</i>
Conclusão	Necessária Avaliação detalhada do perfil voltamétrico	

Fonte: Autor (2023)

Avaliando a tabela 12 que compara todos os modelos construídos para classificação das classes disparo e não disparo, notou-se que todos os algoritmos utilizados forneceram excelentes métricas de classificação. O PLS-DA forneceu 100% de eficiência com a utilização de três VL, os modelos de DD-SIMCA forneceram uma eficiência combinada de 100% com 5 PCs para ambas classes modeladas, o que destaca ótimos resultados com modelos de baixa complexidade. A presença das amostras com origem em situações de possível falso positivo na classe não disparo aumenta a solidez dos resultados de classificação apresentados.

Tabela 12 - Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes disparo e não disparo, destacando suas métricas de classificação e complexidade.

	PLS-DA		DD-SIMCA			
	Disparo	Não disparo	Classe modelada: Disparo		Classe modelada: Não disparo	
			Disparo	Não disparo	Disparo	Não disparo
VL/ PC	3		5		5	
Erros	0		0		0	
Sensibilidad e	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Específicida de	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Eficiência	100%		100%		100%	

Fonte: Autor (2023)

2.2.3 Disparo: Tipo de arma

2.2.3.1 Análise Exploratória

Após a diferenciação das amostras coletadas em dois grupos, disparo e não disparo, as amostras de disparo foram avaliadas de acordo com o tipo de arma utilizada seguindo o fluxograma de classificação da figura 20. A escolha de utilizar armas do tipo revólver e pistola deu-se pela maior incidência desses armamentos nas ocorrências de crimes com presença de arma de fogo, como relatado pelos peritos que ajudaram no estudo. A figura 28 apresenta os gráficos de escores e pesos da Rob PCA com as amostras de disparo divididas na classe revólver e pistola.

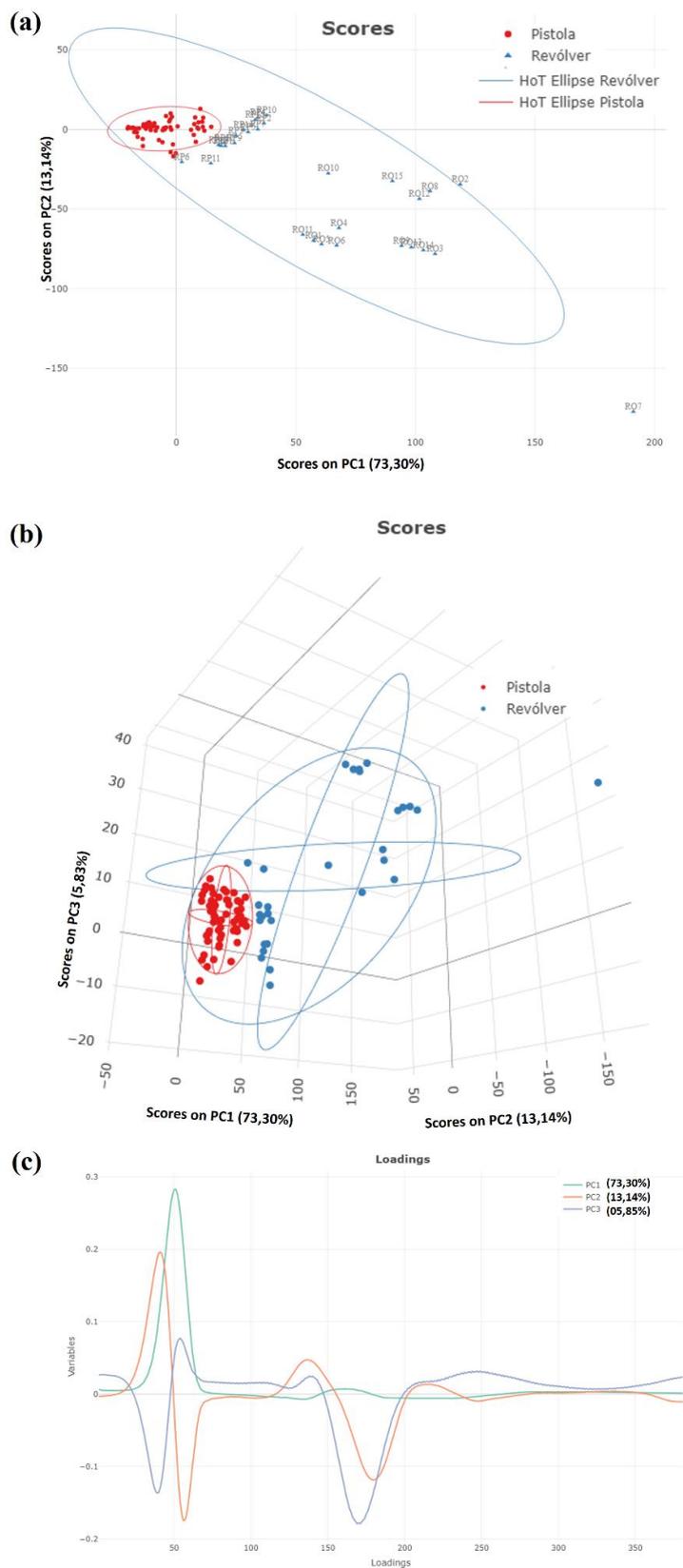
De maneira geral, ao avaliar os gráficos de escores na figura 28a e 28b, notamos uma tendência de separação bem definida entre as amostras de pistola e revólver. Avaliando de forma combinada os escores e os pesos (figura 28a e 28c) é factível destacar que as amostras com maior intensidade do possível pico de chumbo ficam mais à direita em PC1 e na região inferior em PC2, as amostras que apresentam uma presença/maior intensidade de um pico na região de -0,3 V ficam na região superior de PC2. As amostras de revólver tendem a apresentar maiores intensidades nos sinais, uma vez que a quantidade de GSR depositada por disparos de revólver são maiores que as

depositadas por pistola (BLAKEY *et al.*, 2018; DITRICH, 2012), o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

Os voltamogramas referentes às amostras de revólver e pistola presentes na figura 28a e 28b, respectivamente, já evidenciaram perfis diferentes entre ambas as classes de disparo. Os perfis voltamétricos das amostras de revólver (figura 29a) apresentam dois picos característicos, um em -0,75 V (1) e outro em -0,2 V (2), enquanto os perfis de pistola (figura 29b) destacam quatro picos: -0,75 V (1), -0,3 V (2), -0,2 V (3) e -0,02 V (4). O primeiro pico em ambos grupos de amostras pode ser associado ao chumbo, nos demais a associação a alguma outra espécie eletroativa é menos evidente, uma vez que até o pico de bismuto e antimônio estudado sofreu um deslocamento de potencial nas amostras reais. Espécies como cobre (OTT *et al.*, 2020; TREJOS *et al.*, 2018) e DNT (BANDODKAR, Amay J. *et al.*, 2013; TREJOS *et al.*, 2018) podem ter sido detectadas nas amostras de pistola, uma vez que seus perfis em SWAVV tem semelhança com os picos presentes nos voltamogramas. obtidos quando comparado aqueles presentes em voltamogramas na literatura em condições similares experimentalmente. A exata identificação das espécies eletroativas não é um foco do presente estudo, pois basta os voltamogramas serem distintos para poder ser realizada a classificação de cada disparo de arma de fogo.

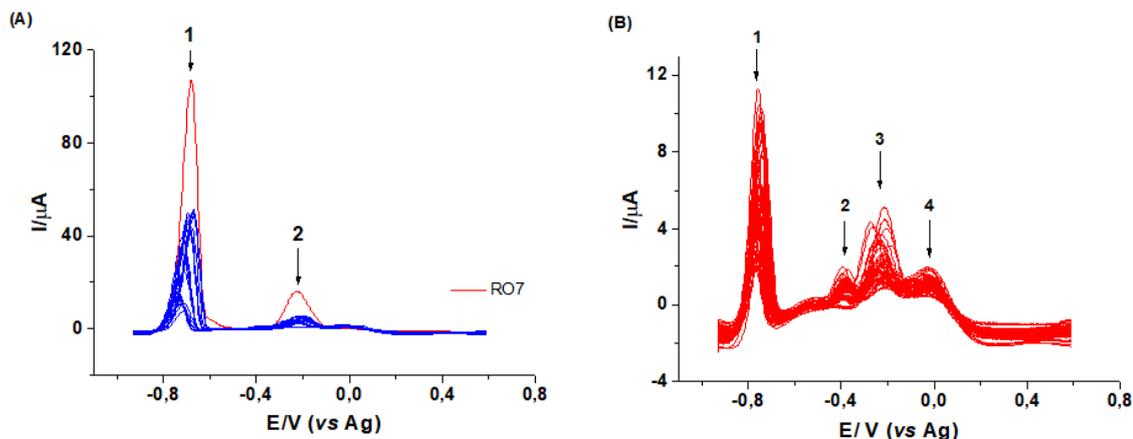
A figura 30 apresenta o gráfico de candidatos a *outliers* na Rob PCA das classes revólver e pistola. A amostra RO7 apresenta um auto valor de distância ortogonal e de score, a figura 29a destaca em vermelho essa amostra e comparando com as demais da mesma classe foi optado por manter a mesma no conjunto de amostras para garantir variabilidade no modelo e pelo fato desta amostra não indicar uma anomalia de análise eletroquímica.

Figura 28 - Gráficos de Escores PC1 vs PC2 (a), escores em 3D (b) e Pesos (c) para o conjunto de amostras de disparo nas classes revólver e pistola.



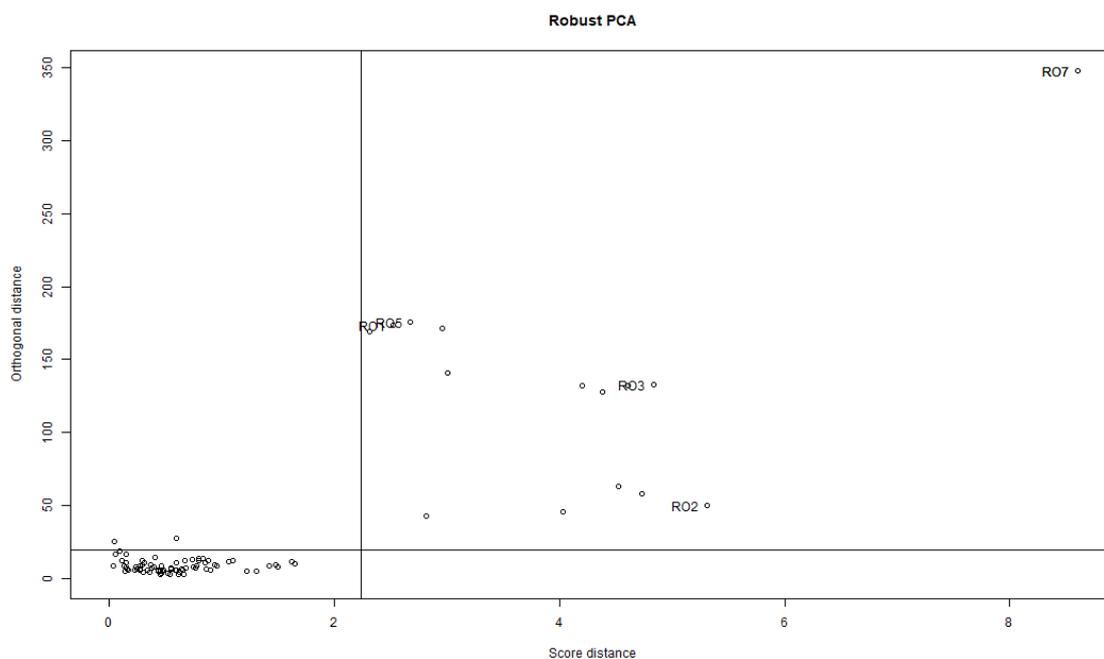
Fonte: Autor (2023), obtido pelo R no *Dimensionality reduction*.

Figura 29 - Voltamogramas obtidos as amostras de GSR provenientes de revólver (A) e Pistola (B). ASSWV: E deposição= -0,95 V, t deposição= 180s, f = 50 Hz, a=70 mV e $\Delta E_s= 4\text{mv}$. $[\text{Bi}^{+3}] = 300 \mu\text{g.L}^{-1}$ em tampão acetato pH=4,5.



Fonte: Autor (2023), obtido com o Origin 9.0.

Figura 30 - Gráfico de outliers para Rob PCA das amostras de disparo em duas classes: revólver e pistola.



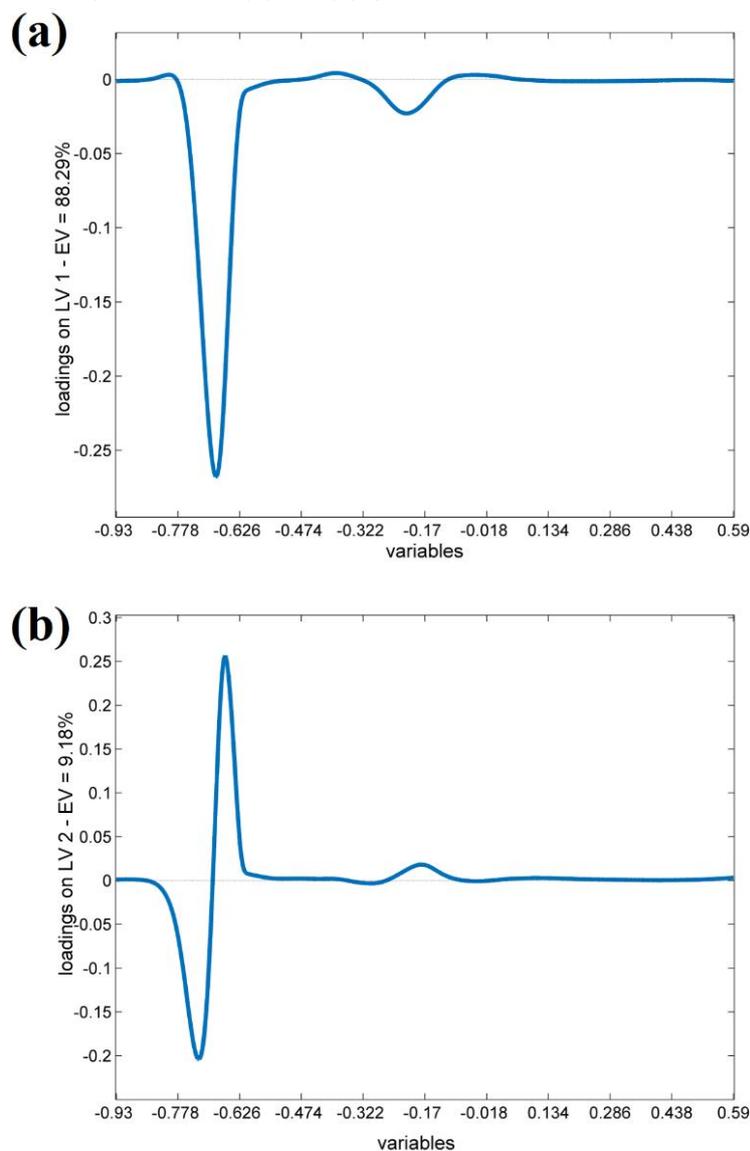
Fonte: Autor (2023), obtido pelo R com o *Dimensionality reduction*.

2.2.3.2 Análise Classificatória

A figura 31 apresenta os gráficos de pesos para o PLS-DA construídos com as classes revólver e pistola das amostras de disparo. Foram utilizadas duas VL para construção do modelo, obtendo uma variância explicada de 97,47%.

Examinando o gráfico de pesos para as duas VL utilizadas (figura 31a e figura 32b), verificou-se que maiores intensidades para os picos em -0,75 V e -0,2 V deixam as amostras mais deslocadas para a esquerda em VL 1. A separação entre as duas classes é bem expressiva, o que reflete nas métricas de classificação obtidas para o PLS-DA e que estão expressas na tabela 13. Uma exatidão de 100%, tanto para o grupo treinamento, validação cruzada e teste, foi alcançada com o uso do PLS-DA para o modelo de classificação do tipo de arma utilizada no disparo.

Figura 31 - Gráfico de pesos: VL 1 (a) e 2 (b), para o PLS-DA das classes revólver e pistola.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

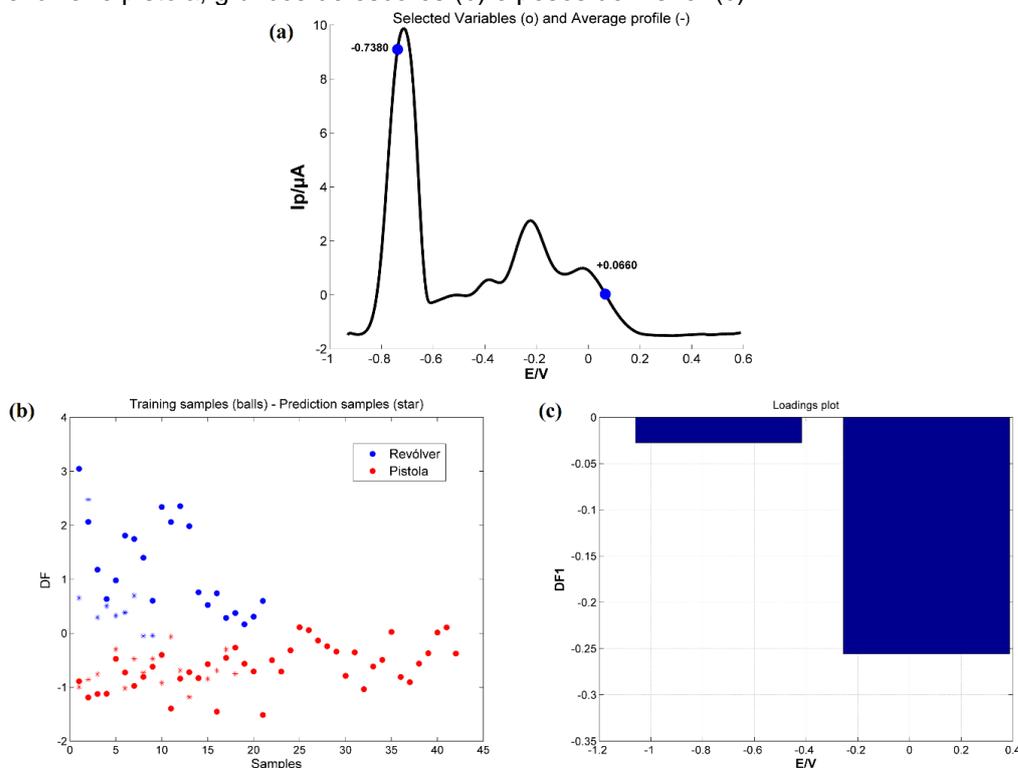
Tabela 13 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo.

Treinamento						
Real/Predito	Revólver	Pistola	Sensibilidad e	Especificid ade	ER	Exatidã o
Revólver	21	0	1	1	0	100%
Pistola	0	42	1	1		
Validação Cruzada						
Revólver	21	0	1	1	0	100%
Pistola	0	42	1	1		
Teste						
Revólver	9	0	1	1	0	100%
Pistola	0	18	1	1		

Fonte: Autor (2023)

Como apresentado na figura 20, para as subclassificações das amostras do grupo disparo também serão utilizados algoritmos com seleção de variável para construção dos modelos. A figura 32 destaca os principais gráficos obtidos com a Análise de Discriminante Linear (LDA), tendo o algoritmo Genético (GA) como método de seleção de variável.

Figura 32 - Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras em revólver e pistola, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Na figura 32a notamos que o GA selecionou duas variáveis para a construção do modelo: a primeira faz parte do pico que, possivelmente, se trata de chumbo e a segunda está logo após 0 V, sendo provavelmente referente ao pico 4 que aparece nos voltamogramas de pistola (figura 28b). Picos com valores próximos a direita em zero nas amostras de GSR tem sido associado ao DNT [21,44,90], a figura 32c nos diz que o modelo GA-LDA atribuiu o maior peso de classificação a variável positiva. A seleção de variáveis tende a tornar os modelos mais simples, notou-se pelo gráfico de escores da figura 32b que apesar de simples, o modelo apresenta resultados eficientes em termos de métricas de desempenho, verificou-se uma confusão apenas entre três amostras de revólver e pistola no treinamento e três no teste, e tal observação se confirma quando olhamos as métricas de classificação apresentadas na tabela 14.

Tabela 14 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo.

Treinamento						
Real/Predito	Revólver	Pistola	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Revólver	18	3	0,85	1	3	92,85%
Pistola	0	42	1	0,85		
Validação Cruzada						
Revólver	18	3	0,85	1	3	92,85%
Pistola	0	42	1	0,85		
Teste						
Revólver	6	3	0,66	1	3	83,33%
Pistola	0	18	1	0,66		

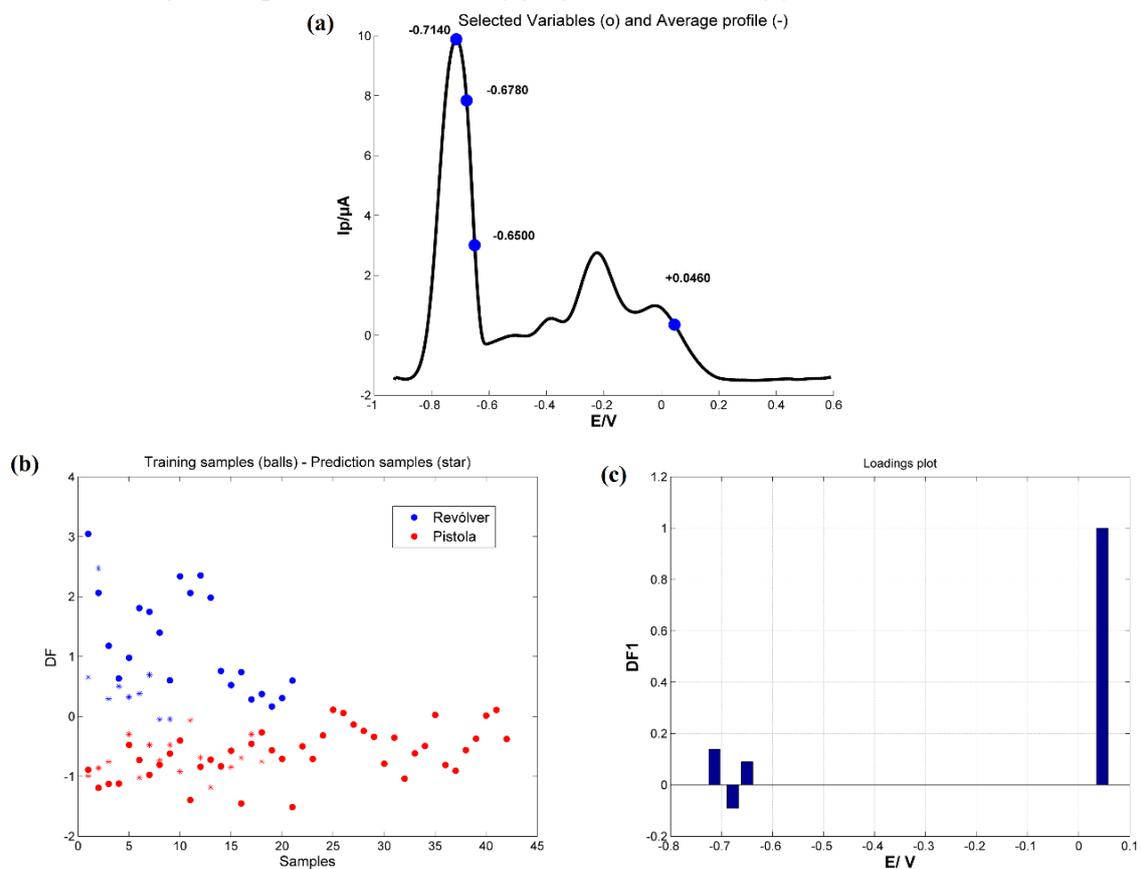
Fonte: Autor (2023)

Em todos os grupos utilizados para a construção do modelo com GA-LDA (treinamento, validação cruzada e teste) ocorreu uma classificação incorreta de três amostras de revólver como sendo de pistola, a exatidão do grupo teste foi de 83,33% evidenciando que as variáveis selecionadas pelo GA foram adequadas para a classificação das classes propostas.

O modelo LDA também foi avaliado utilizando o algoritmo SPA para seleção de variáveis, a figura 33 apresenta os principais gráficos obtidos com a construção do modelo SPA-LDA.

Como destacado na figura 33a, houve a seleção de quatro variáveis pelo SPA onde três delas se encontram no pico na região $-0,75\text{ V}$ e a outra se encontra em valores próximos de potencial zero. Mais uma vez a variável de potencial positivo apresentou a maior relevância para o modelo, como pode ser observado pelos pesos de Fisher na figura 33c. Mesmo selecionado mais variáveis, o gráfico de escores para o SPA-LDA (figura 33b) mostrou uma separação não eficiente entre as amostras de revólver e pistola, as métricas de classificação expressas na tabela 15 só reforçam esse ponto. Ocorreu uma diminuição exatidão do grupo teste quando se utilizou o SPA para a seleção de variáveis quando comparado com o GA, foi obtido uma porcentagem de 66,67% nesta métrica.

Figura 33 - Variáveis selecionadas (VS) pelo SPA-LDA (a) para a classificação das amostras em revólver e pistola, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Tabela 15 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as classes revólver e pistola das amostras do grupo de disparo.

Treinamento						
Real/Predito	Revólver	Pistola	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Revólver	18	3	0,85	1	3	92,85%
Pistola	0	42	1	0,85		
Validação Cruzada						
Revólver	18	3	0,85	1	3	92,85%
Pistola	0	42	1	0,85		
Teste						
Revólver	3	6	0,33	1	6	66,67%
Pistola	0	18	1	0,33		

Fonte: Autor (2023)

Para uma melhor comparação e discussão dos modelos elaborados para a classificação das amostras de revólver e pistola, a tabela 16 apresenta os principais resultados métricos obtidos por eles.

A tabela 16 deixa evidente que nenhum modelo LDA conseguiu resultados tão eficazes como o modelo elaborado com o PLS-DA. A seleção de variáveis para o LDA com SPA apresentou a menor eficiência entre todos os modelos, 57,7%. Quando se observa a figura 29, que apresenta os voltamogramas para as ambas classes alvo dessa etapa, notou-se que existem pequenos deslocamentos entre os picos nas amostras e como o PLS-DA sofre uma menor influência dessas flutuações, foi feito um alinhamento nesses picos e novos modelos LDA usando GA e SPA foram avaliados. O alinhamento não aumentou as porcentagens de classificação para os modelos LDA (resultados não apresentados aqui), então uma seleção manual de variáveis foi testada e também não se mostrou adequada para o modelo (resultados não apresentados aqui), logo o PLS-DA se apresentou como o algoritmo mais eficiente para a classificação das amostras em revólver ou pistola com 100% de acerto.

Tabela 16 - Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes revólver e pistola, destacando suas métricas de classificação e complexidade.

	PLS-DA		LDA			
	Revólver	Pistola	GA		SPA	
			revólver	Pistola	revólver	Pistola
VL/VS	2		3		4	
Erros	0		3		6	
Sensibilidad e	100%	100%	66%	100%	33%	100%
Especificida de	100%	100%	100%	66%	100%	33%
Eficiência	100%		81,6%		57,7%	

Fonte: Autor (2023)

2.2.4 Disparo: Calibre da arma

2.2.4.1 Análise Exploratória

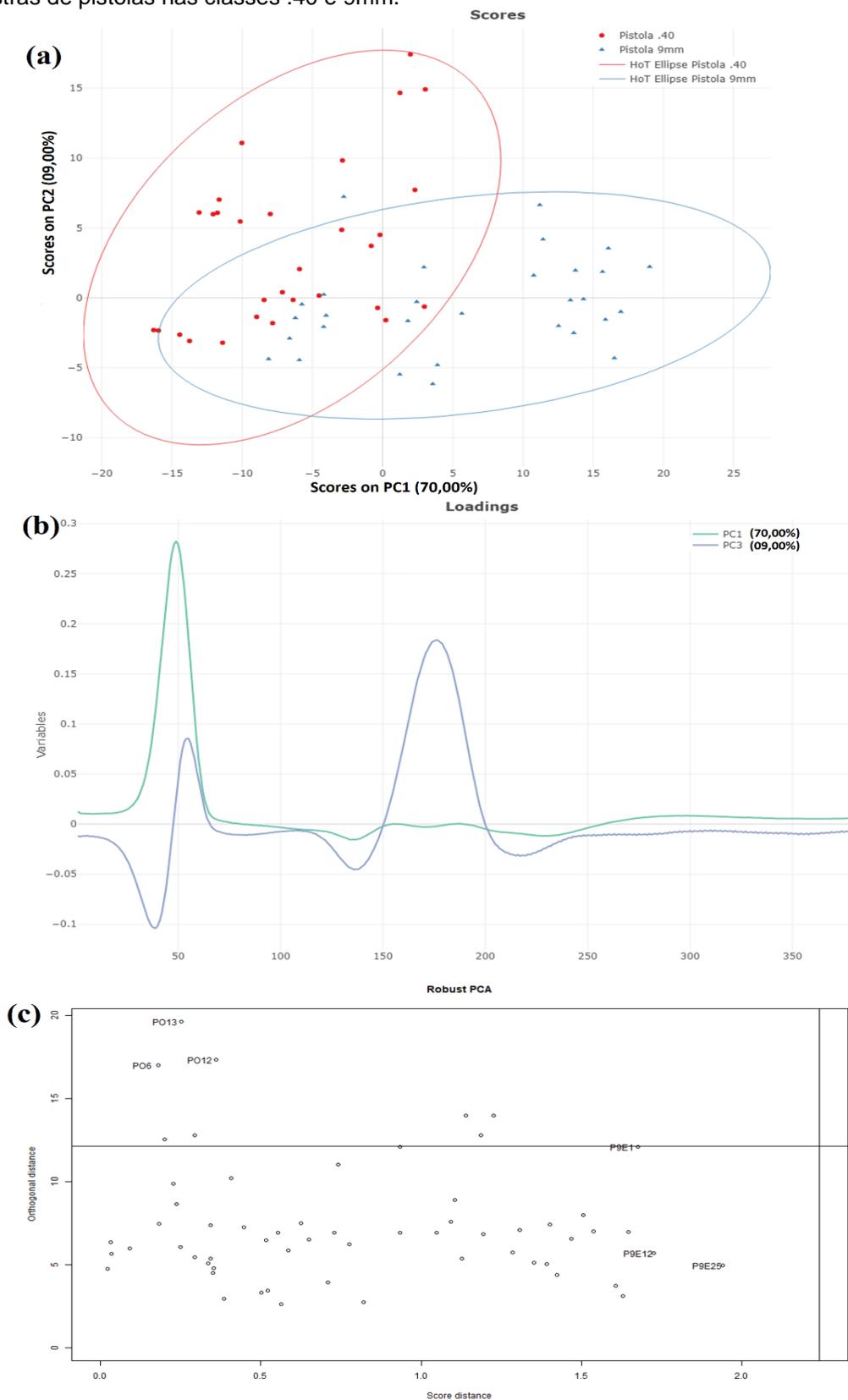
De uma maneira simples, o calibre de uma arma pode ser entendido como o diâmetro da “boca” do cano desse armamento. O calibre irá impactar no tamanho da munição, na energia de saída do projétil, e conseqüentemente, em sua velocidade [5]. Os próximos modelos elaborados se preocupam em diferenciar o calibre da arma utilizado no disparo, no presente conjunto de amostras (tabela 7) apenas a pistola sofreu variação de calibre, sendo suas amostras separadas nos grupos de calibre .40 e 9mm seguindo a sequência de classificação do fluxograma da figura 19.

Variar o calibre apenas de pistola levou em conta o aumento expressivo dos registros de tal armamento pela Polícia Federal. Em 2021 foram realizados 108 mil registros legais de pistola, frente a 40 mil registrados em 2018 (LOPES; MARCHESINI, 2022). Até 2019 o uso de pistola 9 mm era restrito das forças policiais brasileiras, os decretos de flexibilização de acesso a armas de fogo (deste mesmo ano) mudaram este cenário o que permitiu legalmente a circulação deste calibre (LOPES; MARCHESINI, 2022).

A figura 33 apresenta os principais resultados obtidos com a análise exploratória das amostras de pistola divididas em seus dois calibres, foi realizada uma Rob PCA com 4 componentes principais obtendo-se 95% da variância explicada com esses componentes. Devido à complexidade de avaliar 4 componentes principais de forma conjunta apenas o par de PCs com melhor separação visual foi utilizado.

A figura 34a apresenta o gráfico de escores de PC1 vs PC3, mesmo com uma mistura das amostras de pistola dos dois calibres é notável uma tendência de separação entre elas. Maiores intensidades de corrente para o pico na região de -0,75 V desloca as amostras para a direita em PC1, enquanto maiores sinais para o pico na região de -0,2 V desloca as amostras para cima em PC3. Essas avaliações podem ser extraídas pela avaliação conjunta dos escores com os pesos expressos na figura 33b. Não foi notado nenhuma amostra com perfil de outliers pela RobPCA, como é evidenciado pela figura 34c.

Figura 34 - Gráficos de Escores PC1 vs PC3 (a), Pesos (b) e Outliers (c) para o conjunto de amostras de pistolas nas classes .40 e 9mm.



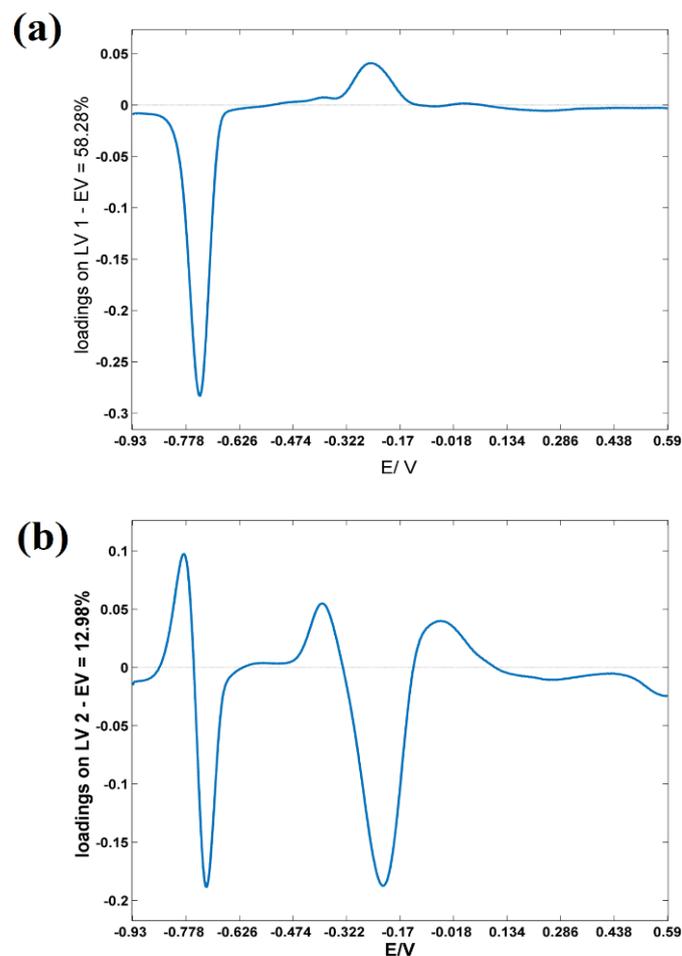
Fonte: Autor (2023), obtido pelo R com o *Dimensionality reduction*.

2.2.4.2 Análise Classificatória

O primeiro modelo de classificação para o calibre da pistola foi elaborado com algoritmo PLS-DA. Na figura 35 encontramos os principais gráficos obtidos.

Notamos que as amostras com maiores intensidades de sinais na região de potencial de -0,75 V tendem a ficar à esquerda na VL1. Sinais mais intensos dos picos em -0,3 V fazem com que as amostras fiquem na região superior na VL 2, enquanto maiores intensidades de sinais em -0,2 V deslocam as amostras para a região inferior na mesma VL. Verificou-se uma maior intensidade de sinais para as amostras de 9 mm, tanto com os resultados presentes na figura 35 como com a avaliação dos voltamogramas para os dois calibres de pistola presentes na figura 36.

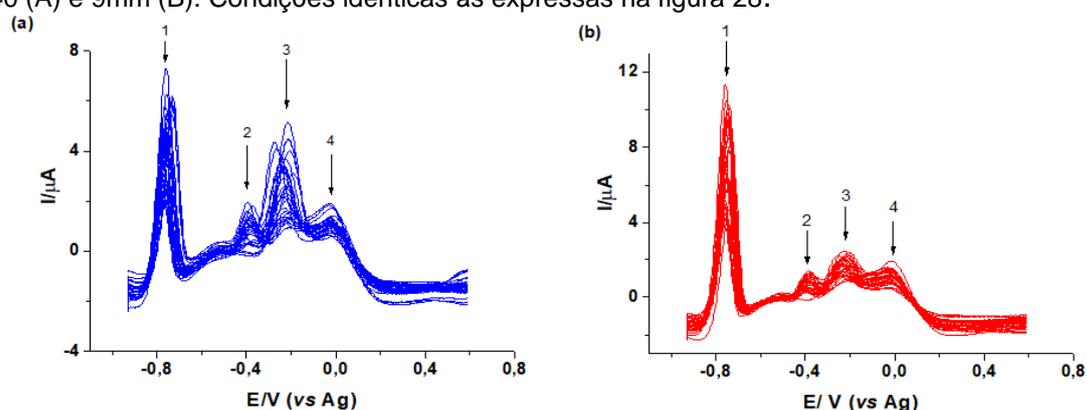
Figura 35 - Gráfico de pesos: VL 1 (a) e VL 2 (b), para o PLS-DA das amostras de pistola separadas pelos seus calibres.



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

A tendência de maiores resíduos para as amostras de pistola com calibre 9 mm foi bem inesperada, uma vez que os projéteis para o calibre .40 são relativamente maiores e possuem mais massa. Uma hipótese para justificar essa tendência tem relação com o recuo da arma de fogo. O recuo pode ser entendido como o movimento de reação da arma que é gerado pela saída do projétil logo após o disparo, como previsto pela terceira lei de Newton. Como os projéteis disparados por pistola com calibre 0.40 apresentam maiores valores de energia cinética, sua saída acaba proporcionando um recuo maior quando comparado com projéteis para o calibre de 9 mm, esse maior recuo pode dificultar a deposição de resíduos provenientes do pós-disparo sobre as mãos e centímetros do atirador.

Figura 36 - Voltamogramas obtidos as amostras de GSR provenientes de pistola nos calibres .40 (A) e 9mm (B). Condições idênticas às expressas na figura 28.



Fonte: Autor (2023).

A tabela 17 apresenta a matriz de contingência e as métricas de classificação obtidas com o PLS-DA. Foi obtido um valor de exatidão de 83,5% para o grupo teste no modelo, um excelente valor levando em consideração as semelhanças entre os perfis voltamétricos das amostras para ambos os calibres de pistola (figura 36).

Tabela 17 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as amostras de pistola divididas em seus calibres.

Treinamento						
Real/Predito	Pistola .40	Pistola 9mm	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Pistola .40	19	2	0,9	0,9	4	90%
Pistola 9mm	2	19	0,9	0,9		
Validação Cruzada						
Pistola .40	19	2	0,9	0,86	5	88%
Pistola 9mm	3	18	0,86	0,9		
Teste						
Pistola .40	8	1	0,89	0,78	3	83,5%
Pistola 9mm	2	7	0,78	0,89		

Fonte: Autor (2023)

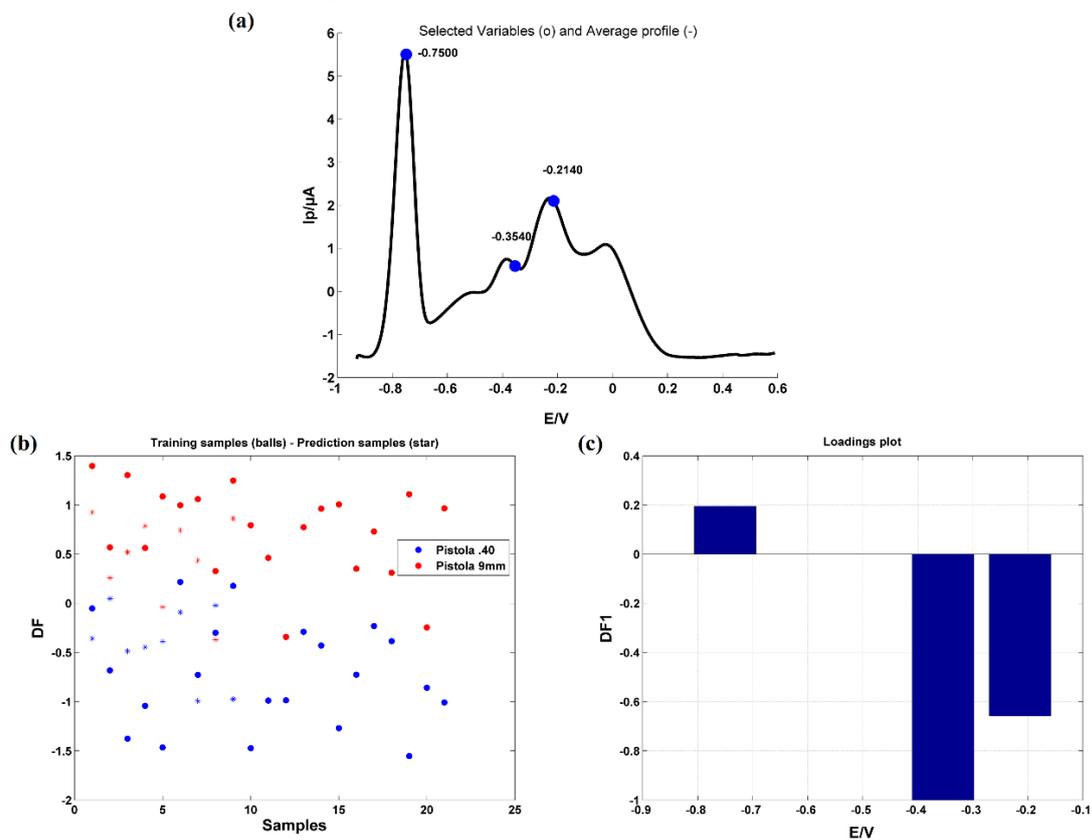
Os modelos de LDA também foram avaliados para a classificação das pistolas de acordo com seus calibres, sendo o GA o primeiro algoritmo para seleção de variáveis utilizado. A figura 37 apresenta os principais resultados gráficos obtidos pelo GA-LDA.

O GA selecionou três variáveis para a construção do LDA, as mesmas encontram-se expressas na figura 37a. O gráfico de pesos de Fisher (figura 37c) aponta que a variável -0,35 V possui o maior poder discriminante frente às demais. Mesmo com algumas amostras bem espalhadas, é verificado no gráfico de escores da figura 37b uma separação entre as amostras de pistola de calibre .40 frente às de pistola 9 mm. A tabela 18 apresenta a matriz de contingência e as métricas alcançadas com o GA-LDA, foi obtido um valor de exatidão de 83,5% para o grupo teste.

A Figura 38 destaca os resultados gráficos obtidos com o modelo LDA utilizando como algoritmo de seleção de variáveis o SPA. O SPA selecionou três variáveis para a construção do LDA (figura 38a), sendo que duas dessas variáveis se encontram no mesmo pico do voltamograma, não fornecendo informações eletroquímicas relevantes. As correntes obtidas no potencial de -0,2 V foram entendidas como as de maior peso para a discriminação dos calibres de pistola (figura 38c). O SPA apresentou uma maior confusão entre as amostras de pistola, como podemos notar no gráfico de escores da figura 38a e confirmar com as métricas de classificação da tabela 19. Quatro

amostras de pistola foram classificadas erroneamente no grupo teste, fornecendo uma exatidão de 78% ao grupo

Figura 37 - Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras pistola de acordo com seu calibre, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



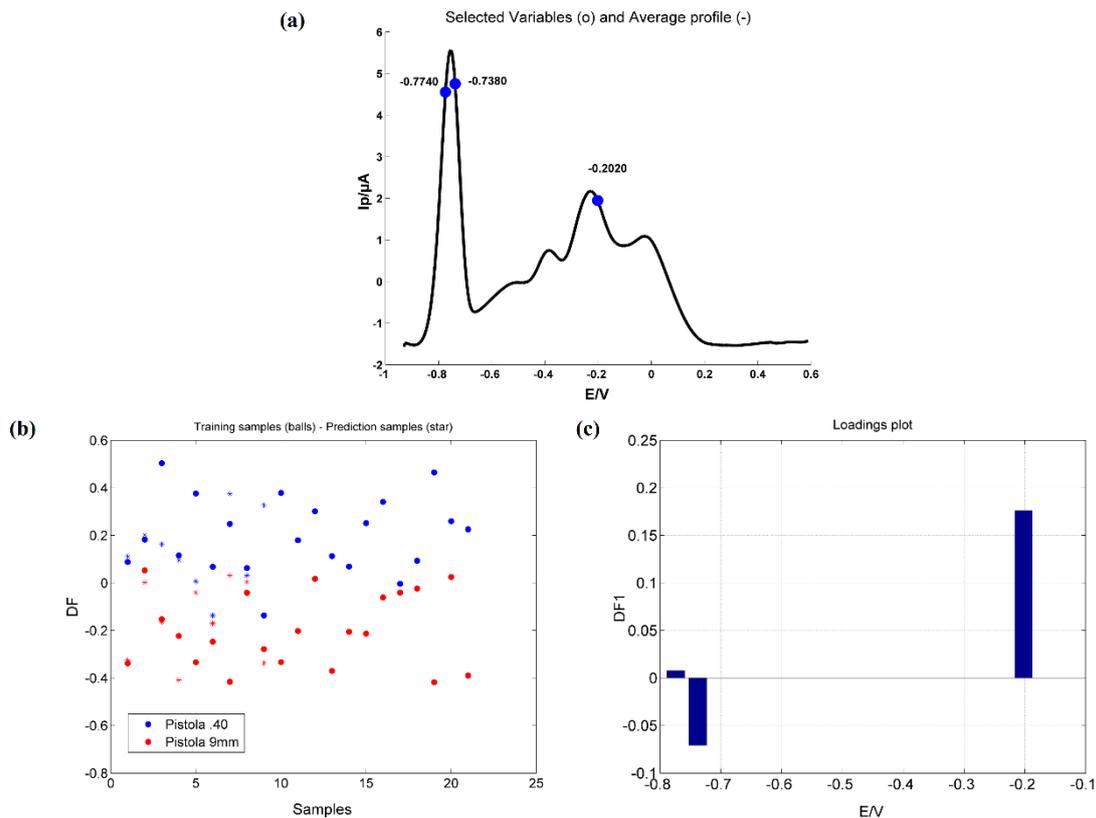
Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016. .

Tabela 18 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as amostras de pistola divididas em seus calibres.

Treinamento						
Real/Predito	Pistola .40	Pistola 9mm	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Pistola .40	19	2	0,9	0,9	4	90%
Pistola 9mm	2	19	0,9	0,9		
Validação Cruzada						
Pistola .40	19	2	0,9	0,9	4	90%
Pistola 9mm	2	19	0,9	0,9		
Teste						
Pistola .40	8	1	0,89	0,78	3	83,5%
Pistola 9mm	2	7	0,78	0,89		

Fonte: Autor (2023)

Figura 38 - Variáveis selecionadas pelo SPA (a) para a classificação das amostras de pistola de acordo com seu calibre pelo LDA, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016

Tabela 19 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as amostras de pistola divididas em seus calibres.

Treinamento						
Real/Predito	Pistola .40	Pistola 9mm	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Pistola .40	19	2	0,9	0,86	5	88%
Pistola 9mm	3	18	0,86	0,9		
Validação Cruzada						
Pistola .40	19	2	0,9	0,86	5	88%
Pistola 9mm	3	18	0,86	0,9		
Teste						
Pistola .40	8	1	0,88	0,66	4	78%
Pistola 9mm	3	6	0,66	0,88		

Fonte: Autor (2023)

A tabela 20 apresenta as comparações entre as métricas obtidas pelos três algoritmos para a construção do modelo de classificação do calibre da pistola. O PLS-DA e o LDA com seleção de variável pelo GA apresentaram métricas de classificação adequadas, com uma eficiência de 83% para ambos os modelos. O SPA-LDA apresentou as métricas menos eficientes entre os três modelos construídos, as variáveis selecionadas pelo algoritmo não foram as mais adequadas para uma boa classificação das amostras usando o discriminante linear de Fisher. Quando se compara apenas o PLS-DA e o GA-LDA, mesmo que ambos tenham métricas de mesma eficiência, o modelo GA-LDA se mostra menos parcimonioso por ser menos complexo que o PLS-DA. Enquanto o PLS-DA usa todos os dados em duas VL, o GA-LDA usa apenas três variáveis para obter os mesmos resultados.

Tabela 20 - Comparação entres os modelos classificatórios construídos para as classes revólver e pistola, destacando suas métricas de classificação e complexidade.

	PLS-DA		LDA			
	Pistola .40	Pistola 9mm	GA		SPA	
			Pistola .40	Pistola 9mm	Pistola .40	Pistola 9mm
VL/VS	2		3		3	
Erros	3		3		4	
Sensibilidad e	89%	78%	89%	78%	89%	66%
Especificida de	78%	89%	78%	89%	66%	89%
Eficiência	83%		83%		77%	

Fonte: Autor (2023)

O PLS-DA e o LDA com seleção de variável pelo GA apresentaram as melhores métricas de classificação, com uma eficiência de 83% para ambos os modelos. O SPA-LDA apresentou métricas menos eficientes entre os três, as variáveis selecionadas pelo algoritmo não foram as ideais para uma boa classificação das amostras, o que torna o modelo inadequado. Quando se compara apenas o PLS-DA e o GA-LDA, mesmo que ambos tenham as mesmas eficiências, o GA-LDA se torna o modelo mais adequado por ser menos complexo que o PLS-DA. Enquanto o PLS-DA usa todos os dados em duas VL, o GA-LDA usa apenas três variáveis para obter os mesmos resultados.

2.2.5 Disparo: Tipo de munição

2.2.5.1 Análise Exploratória

Ao lado do tipo de arma, as variações de munições são os fatores que tendem a gerar perfis de GSR com maior diferença [12]. No presente estudo foram variadas as munições para dois tipos de armamentos, como apresentado na tabela 7, e evidenciando no fluxograma de classificação proposto na figura 19. A figura 39 apresenta os resultados da análise exploratória obtidos com a

RobPCA para as amostras de revólver em duas classes de munições: ogival e ponta oca (PO), e para as amostras de pistola .40 em duas classes de munições: ponta plana (PP) e ponta oca (PO). A RobPCA obteve 97% da variância explicada com o uso de 4 PCs.

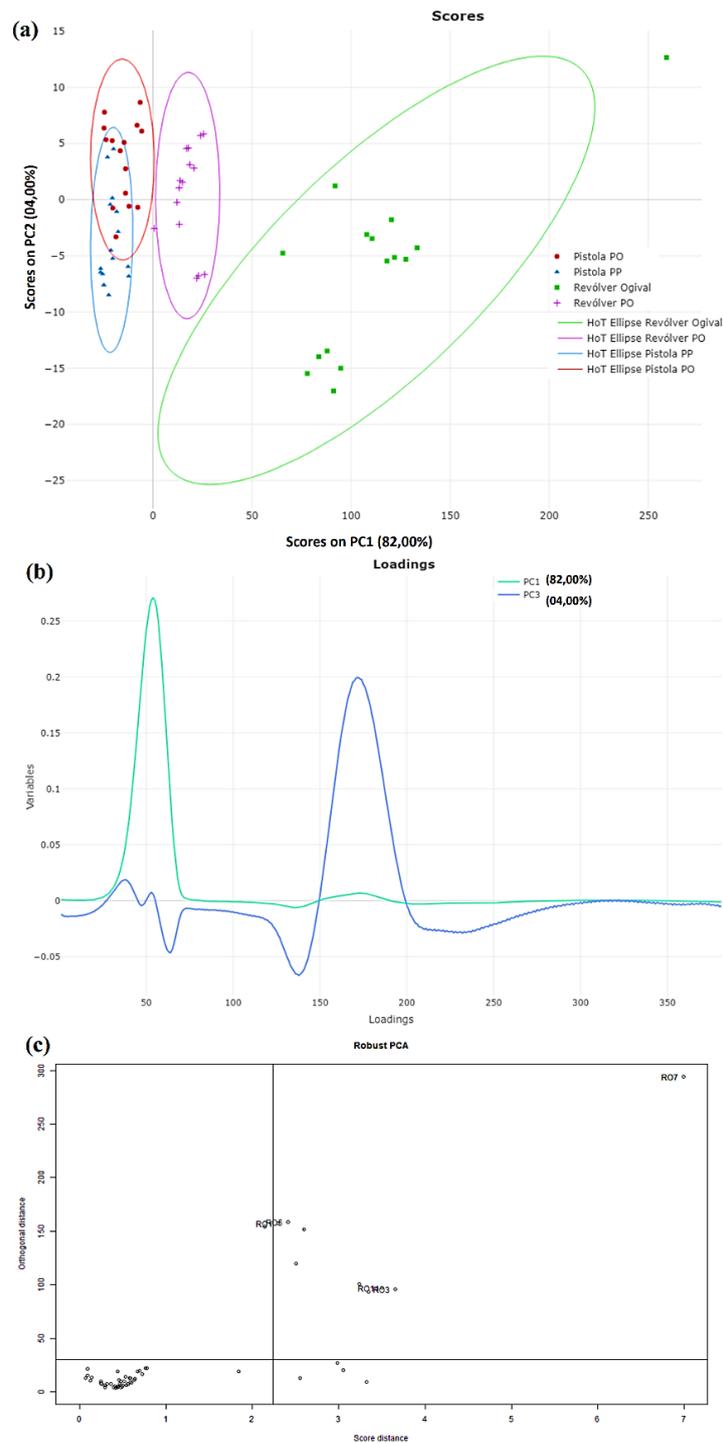
O gráfico de escores da figura 39a nos mostra uma tendência de separação bem expressiva entre os dois tipos de munição de revólver, enquanto as amostras das duas munições de pistola apresentam uma sobreposição das classes. Para um melhor entendimento desse comportamento observado na análise exploratória a figura 39 apresenta os voltamogramas das amostras de revólver e da pistola .40 separados de acordo com a munição.

Maiores sinais na região de $-0,75$ V deslocam as amostras para a direita em PC1, as amostras de revólver com munição ogival apresentam os maiores sinais nesta região. A munição ogival de revólver possui todo o projétil constituído de chumbo, enquanto a munição ponta oca possui um projétil constituído de chumbo e antimônio (CBC, 2018; COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, 2023; TOCHETTO, 2018). A presença de maiores quantidades de antimônio pode justificar a queda dos sinais na região de $-0,75$ V dos voltamogramas da munição PO em relação a munição Ogival e ser um dos fatores responsáveis pela visível separação entre as duas classes no gráfico de escores da figura 39a. Como já foi apresentado neste trabalho, a presença de antimônio possui um efeito negativo no sinal do chumbo. As munições PO de revólver possuem uma coroa circular na base do projétil que é constituída por uma liga de cobre e zinco (CBC, 2018; COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, 2023; TOCHETTO, 2018), a presença dessa maior quantidade de espécies pode ter levado ao surgimento dos picos 2 e 4 nos voltamogramas das amostras de revólver para essa munição (figura 39b).

PC3 é responsável pela tendência de separação (mesmo que pequena) entre as duas munições de pistola nos escores. Maiores sinais na região de $-0,3$ V deixam as amostras na parte inferior de PC3, enquanto maiores sinais em $-0,3$ V faz com que as amostras fiquem na região superior da mesma componente principal. As munições de Pistola.40 do tipo ponta plana possuem um revestimento de cobre em seu projétil, enquanto as munições de do tipo expansiva PO possuem uma camisa metálica de chumbo, cobre e zinco

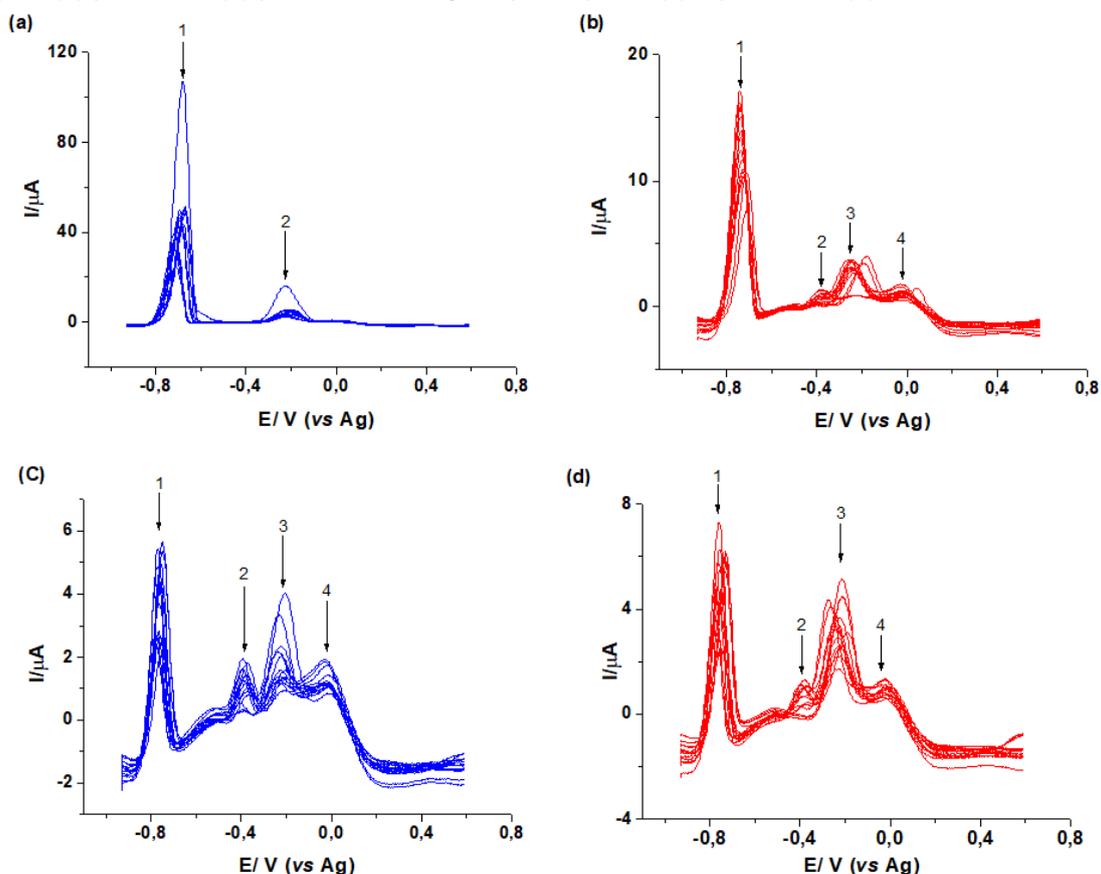
soldados. Os voltamogramas das duas munições de pistola possuem o mesmo perfil apresentado pela munição PO do revólver (figura 40b, 40c e 40d), todavia os maiores sinais em $-0,75$ V nas amostras de revólver separa tais classes (figura 39a e 39b).

Figura 39 - Gráficos de Escores PC1 vs PC3 (a), Pesos (b) para as mostras de revólver e pistola .40 separadas de acordo com suas munições, e o gráfico de Outliers da Rob PCA (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo R com o *Dimensionality reduction*.

Figura 40 - Voltamogramas obtidos das amostras de GSR provenientes de revólver munição ogival (a) ponta oca (b) pistola .40 munições ponta plana (c) e ponta oca (d)



Fonte: Autor (2023), obtido com o Origin 9.0.

2.2.5.2 Análise Classificatória

A figura 41 apresenta os principais gráficos obtidos com o PLS-DA para a classificação do tipo de munição das amostras de revólver e pistola.

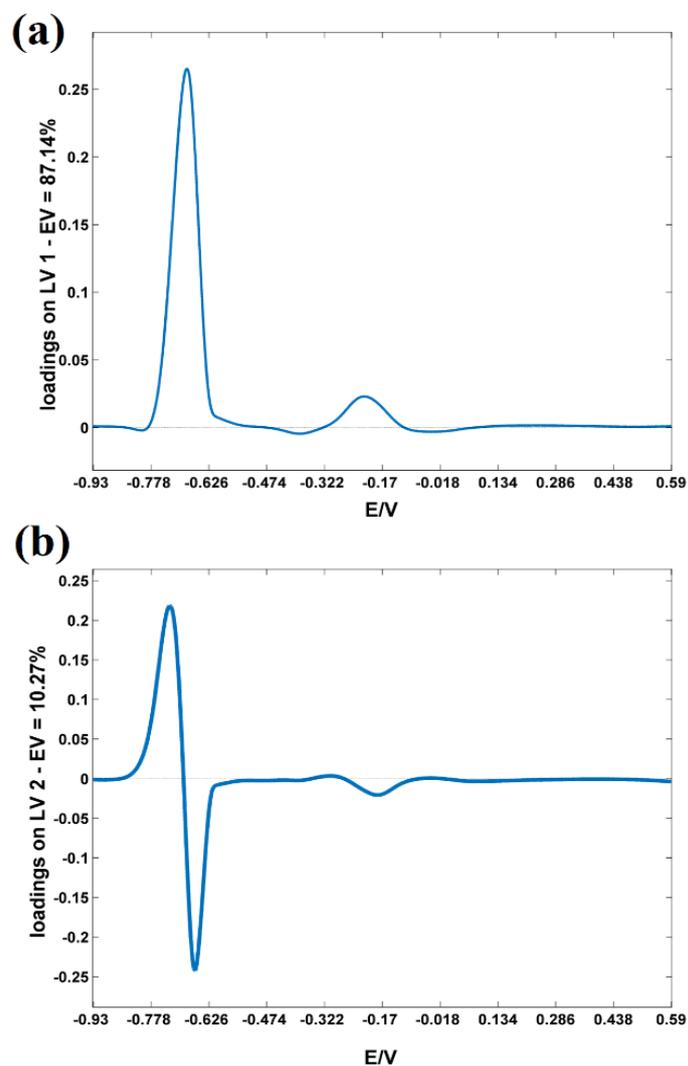
Os pesos da VL 1 (figura 41a e 41b) destacam a maior influência dos sinais na região de potencial para chumbo e antimônio/bismuto na separação entre as classes. As métricas de classificação apresentadas na tabela 21 reforçaram esse comportamento, uma vez que as amostras de revólver apresentam os maiores sinais dos picos de maior influência, todas as munições de revólver foram classificadas de forma correta, enquanto as amostras das munições de pistola apresentaram erros de classificação entre si.

O primeiro modelo de LDA gerado para a classificação das munições foi o que utilizou o algoritmo de seleção de variáveis GA. Os resultados para o

modelo se encontram expressos graficamente na figura 41 e em termos de figura de mérito na tabela 22.

O GA selecionou 3 variáveis (figura 42a), sendo as em -0,2V e -0,02 V (muito provavelmente valores relacionados ao Sb e Cu) as de maiores poderes discriminantes, de acordo com os pesos de Fisher da figura 42c. O grupo teste para o GA obteve os mesmos resultados de exatidão quando comparados com o grupo teste do PLS-DA.

Figura 41 - Gráfico de escores (a), e pesos: VL 1 (b) e VL 2 (c), para o PLS-DA das amostras de revólver e pistola separadas pelos tipos de munição.



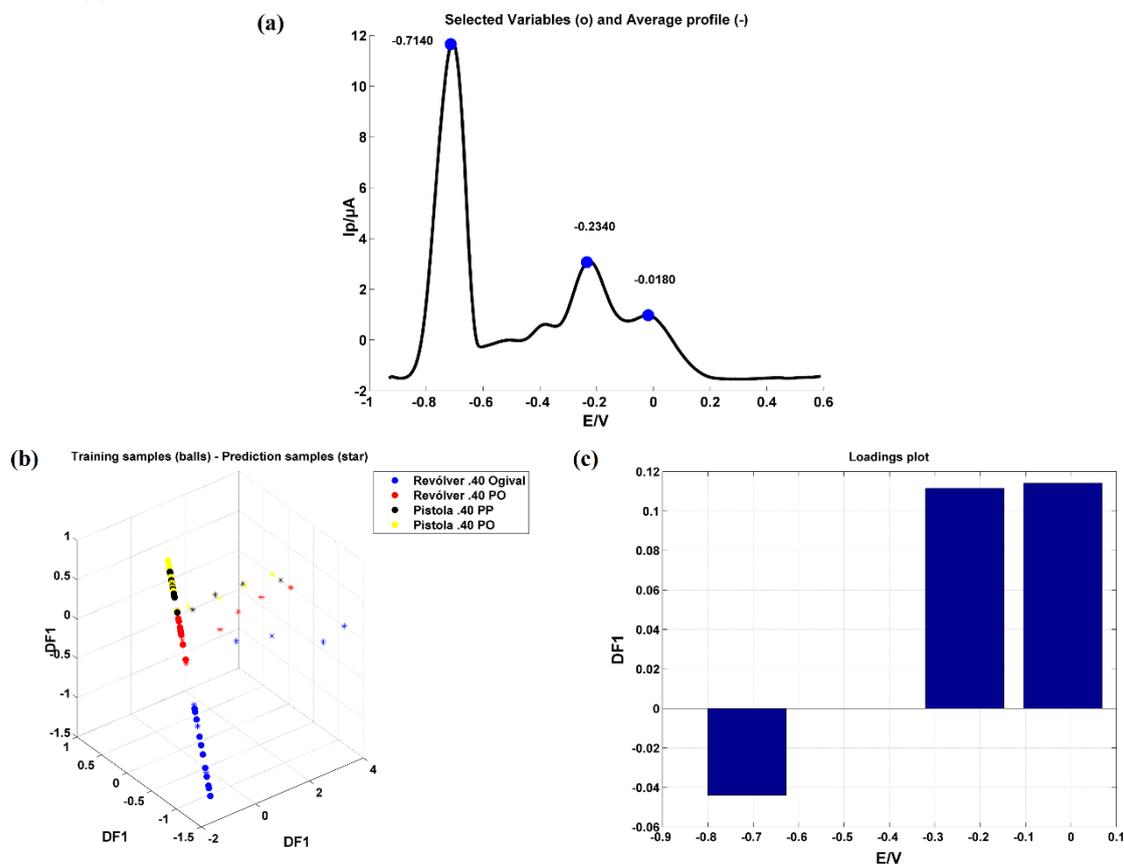
Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Tabela 21 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo PLS-DA com as amostras de revólver e pistolas divididas de acordo com o tipo de munição.

Treinamento								
Real/Predito	Revólver Ogival	Revólver PO	Pistola PP	Pistola PO	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	9	82%
Revólver PO	0	11	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	9	2	0,82	0,82		
Pistola PO	0	0	6	5	0,45	0,91		
Validação Cruzada								
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	10	79%
Revólver PO	0	11	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	8	3	0,73	0,82		
Pistola PO	0	0	6	5	0,45	0,88		
Teste								
Revólver Ogival	4	0	0	0	1	1	1	95,83%
Revólver PO	0	4	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	3	1	0,75	1		
Pistola PO	0	0	0	4	1	0,92		

Fonte: Autor (2023)

Figura 42 - Variáveis selecionadas pelo GA-LDA (a) para a classificação das amostras de revólver e pistola de acordo com o tipo de munição utilizada, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

O último modelo avaliado foi o elaborado pelo SPA-LDA, os resultados gráficos para o modelo se encontram expressos na figura 43, enquanto os resultados de suas métricas de classificação se encontram expressos na tabela 23.

O SPA-LDA apresentou as menores métricas de classificação frente aos outros dois algoritmos utilizados para esse caso. Muito disso pode ser associado ao fato das variáveis selecionadas, figura 43a, serem todas retiradas do pico no potencial de -0.75 V, o que torna o modelo inadequado, tanto em termos de eficiência como em termos eletroquímicos. O algoritmo acabou selecionando variáveis com informações químicas redundantes que não foram suficientes para classificação eficiente.

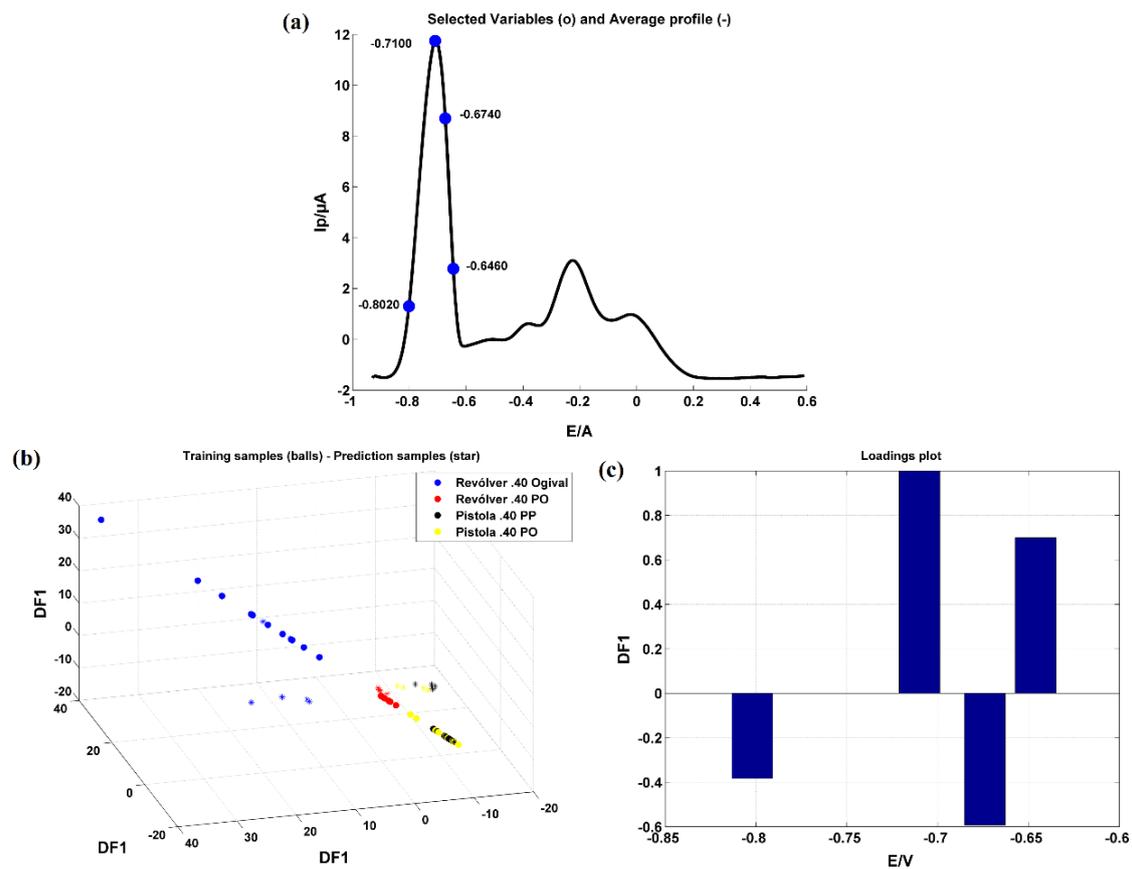
O GA-LDA foi o algoritmo mais adequado para diferenciar o tipo de munição utilizada no disparo, obtendo os maiores valores de exatidão com um modelo relativamente simples de 3 variáveis

Tabela 22 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo GA-LDA com as amostras de revólver e pistola de acordo com suas munições.

Treinamento								
Real/Predito	Revólver Ogival	Revólver PO	Pistola PP	Pistola PO	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	7	88%
Revólver PO	0	11	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	8	3	0,73	0,85		
Pistola PO	0	0	4	7	0,65	0,91		
Validação Cruzada								
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	7	88%
Revólver PO	0	11	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	8	3	0,73	0,85		
Pistola PO	0	0	4	7	0,65	0,91		
Teste								
Revólver Ogival	4	0	0	0	1	1	1	95,83%
Revólver PO	0	4	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	3	1	0,75	1		
Pistola PO	0	0	0	4	1	0,92		

Fonte: Autor (2023)

Figura 43 - Variáveis selecionadas pelo SPA-LDA (a) para a classificação das amostras de revólver e pistola de acordo com o tipo de munição utilizada, gráficos de escores (b) e pesos de Fisher (c).



Fonte: Autor (2023), obtido pelo MatLab2016.

Tabela 23 - Matriz de contingência e métricas de classificação para o modelo obtido pelo algoritmo SPA-LDA com as amostras de revólver e pistola de acordo com suas munições.

Treinamento								
Real/Predito	Revólver Ogival	Revólver PO	Pistola PP	Pistola PO	Sensibilidade	Especificidade	ER	Exatidão
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	8	88%
Revólver PO	0	10	0	1	0,91	1		
Pistola PP	0	0	8	3	0,73	0,85		
Pistola PO	0	0	4	7	0,64	0,91		
Validação Cruzada								
Revólver Ogival	11	0	0	0	1	1	8	88%
Revólver PO	0	10	0	1	0,91	1		
Pistola PP	0	0	8	3	0,73	0,85		
Pistola PO	0	0	4	7	0,64	0,91		
Teste								
Revólver Ogival	4	0	0	0	1	1	6	75%
Revólver PO	0	4	0	0	1	1		
Pistola PP	0	0	1	3	0,25	0,75		
Pistola PO	0	0	3	1	0,25	0,75		

Fonte: Autor (2023)

2.3 Teste Às Cegas

Quando um modelo quimiométrico é elaborado, sua avaliação só costuma ser realizada pelo grupo teste, uma avaliação mais aprofundada só seria realizada quando o modelo fosse incorporado à rotina de avaliação da situação que o fez ser desenvolvido. No presente trabalho um teste às cegas foi proposto para uma avaliação dos modelos construídos frente a novas amostras. Foi solicitado ao setor de balística do Instituto de Criminalística de Pernambuco um total de 10 amostras que poderiam ser, ou não, oriundas de GSR. Tais amostras foram numeradas de uma maneira genérica para que o analista responsável pela medida eletroquímica e tratamento quimiométrico não soubesse a situação que a originou. O perito responsável por organizar o ensaio às cegas preencheu um formulário (o mesmo se encontra expresso na figura 44) respondendo as informações sobre a origem da amostra e seu código, o formulário foi preenchido para as 10 amostras e lacrado em envelope.

Figura 44 - Formulário do teste às cegas

Amostra 1
Qual origem?
<input type="checkbox"/> Disparo
<input type="checkbox"/> Não disparo
<i>Se for "não disparo"</i>
<input type="checkbox"/> Segurou a arma
<input type="checkbox"/> Apenas esteve no Ambiente
<i>Se for "Disparo"</i>
<input type="checkbox"/> Revólver
<input type="checkbox"/> Pistola
<input type="checkbox"/> Outra Arma, qual? _____
Qual calibre? _____
Qual o tipo de munição? _____

Fonte: Autor (2023)

O analista recebeu as amostras apenas rotuladas por um código genérico, obteve seus voltamogramas de acordo com a metodologia descrita no capítulo 1, realizou o pré-tratamento dos dados e as análises classificatórias conforme o

fluxograma da figura 20. Após obter os resultados de classificação para todas as amostras, o envelope contendo as informações de origem da amostra foi aberto e os resultados previstos foram comparados com os reais. A Tabela 24 apresenta esses resultados. Como é possível observar os modelos propostos conseguiram classificar todas as amostras corretamente. Apenas um erro de classificação foi notado, tal erro está associado às munições de pistola. É relevante destacar os resultados para as amostras A7 e A8, ambas tiveram origem por uma arma não modelada (submetralhadora .40) e seguindo o roteiro do DD-SIMCA (proposto na figura 27) foi possível classificar corretamente tais amostras.

Tabela 24 - Resultados do teste às cegas

Amostra		Modelo				
		DD-SIMCA		PLS-DA	GA-LDA	GA-LDA
		Disparo/Não disparo		Tipo de Arma	Calibre da Arma	Munição utilizada
		Classe Modelada disparo	Classe Modelada Não disparo			
A1	Predito	Não disparo*	Disparo	Revólver		Ogival
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Revólver	.38	Ogival
A2	Predito	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	Total Ogival
A3	Predito	Disparo	Disparo	Pistola	.40	Ponta Plana
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Pistola	.40	Ponta Oca
A4	Predito	Disparo	Disparo	Pistola	.40	Ponta Plana
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Pistola	.40	Ponta Plana
A5	Predito	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	Total Ogival
A6	Predito	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Pistola	9mm	Total Ogival
A7	Predito	Não disparo*	Disparo			
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Submetralhadora	.40	Bonded
A8	Predito	Não disparo*	Disparo			
	Verdadeiro	Disparo	Disparo	Submetralhadora	.40	Bonded
A9	Predito	Não disparo	Não disparo			
	Verdadeiro	Não disparo	Não disparo	Seguro a Arma após o disparo		
A10	Predito	Não disparo	Não disparo			
	Verdadeiro	Não disparo	Não disparo	Apenas esteve no Ambiente de disparo		

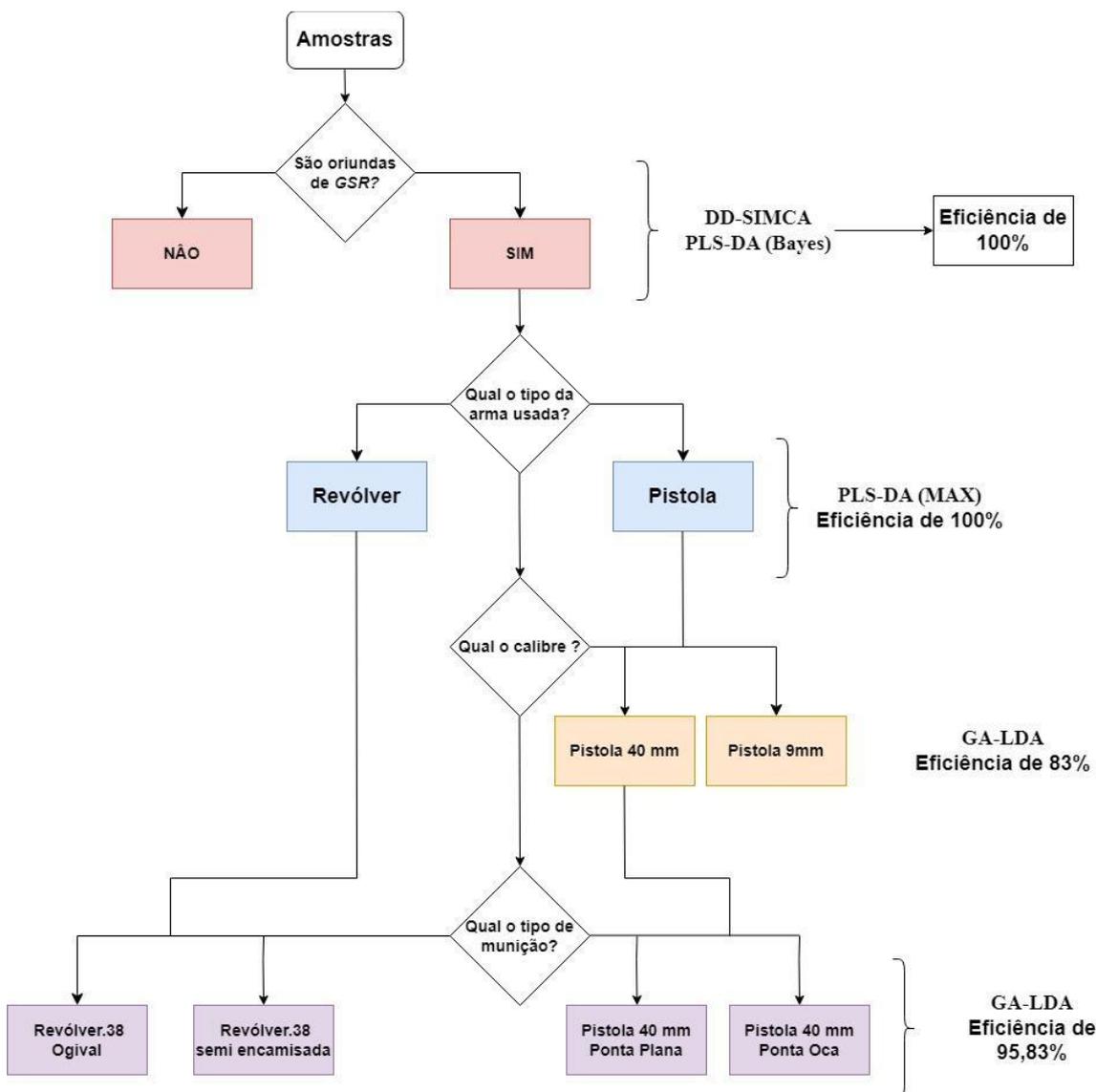
Fonte: Autor (2023).

Em verde a classificação correta, em vermelho são os erros de classificação e em cinza são os casos em que não se aplica a predição do modelo.

2.4 Considerações Finais Do Capítulo

Pela primeira vez respostas eletroquímicas obtidas por SPE-Bi foram associadas com quimiometria para a construção de modelos de classificação robustos. Uma quantidade significativa e representativa de amostras foi classificada em uma sequência funcional com excelentes métricas de classificação. A figura 45 apresenta o fluxograma da figura 20 destacando para cada situação o algoritmo mais adequado e sua eficiência.

Figura 45 - Fluxograma de classificação e a eficiência do algoritmo mais adequado.



Fonte: Autor (2023), elaborado com o draw.io web

5 CONCLUSÕES

A metodologia de SWASV utilizando SPE-Bi detectou SB e Pb satisfatoriamente nos estudos em amostras sintéticas contendo ambos analitos. O filme de bismuto se mostrou um fator importante na detecção e posterior classificação dos GSR. Os modelos construídos para classificação das amostras nas classes disparo e não disparo (PLS-DA e DD-SIMCA) obtiveram uma eficiência de 100%. Este resultado já coloca à disposição da polícia uma ferramenta robusta para a detecção de resíduos de disparo de arma de fogo, resolvendo problemas de portabilidade, tempo de análise, custos e sensibilidade, que as técnicas atualmente utilizadas tendem a apresentar.

A incorporação de amostras com possíveis falsos positivos confere aos resultados uma grande solidez, em especial as amostras obtidas por indivíduos que apenas seguraram a arma após o disparo. A correta classificação desse tipo de amostra demonstra que a metodologia eletroquímica associada as ferramentas quimiométricas, que foram aqui apresentadas, se mostram promissoras para avaliar casos de falso suicídio envolvendo armas de fogo.

Com relação as subclassificações do grupo disparo, o PLS-DA forneceu as melhores métricas de classificação para o tipo de arma (eficiência de 100%), o tipo de calibre (eficiência 83%) e o para tipo de munição (eficiência 95,83%) utilizados nos disparos. O GA-LDA obteve métricas idênticas aos PLS-DA no tipo de calibre e munição, o que o torna mais vantajoso nesses casos, uma vez que a seleção de variáveis se apresenta como um modelo mais parcimonioso. As subclassificações obtidas no presente trabalho fornecem informações pertinentes sobre a origem dos GSR, informações essas que atualmente não são obtidas com o uso das técnicas microscópicas, de custo elevado e mais demoradas

A futura incorporação de amostras de GSR de diferentes armas e munições, das que aqui foram avaliadas, se faz importante para uma maior abrangência dos modelos obtidos para identificação de outros resíduos de outras armas de fogo. A metodologia assim tem grande potencial de uso por parte de peritos e de secretarias de segurança pública.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, jul. 2010. v. 2, n. 4, p. 433–459.
- ABDUL HALIM, M. I. *et al.* Identification of gunshot residue from trace element by using ICP/OES. *identifikasi residu tembakan pistol daripada unsur surih menggunakan ICP/OES*. [S.l.]: IEEE, 2013. p. 231–235.
- AMADASI, A. *et al.* The Survival of Gunshot Residues in Cremated Bone: An Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Study. **Journal of Forensic Sciences**, jul. 2013. v. 58, n. 4, p. 964–966.
- AMEKU, W. A. *et al.* Combined Colorimetric and Electrochemical Measurement Paper-Based Device for Chemometric Proof-of-Concept Analysis of Cocaine Samples. **ACS Omega**, 12 jan. 2021. v. 6, n. 1, p. 594–605.
- ANTHERJANAM, S. *et al.* Electrochemical sensors as a versatile tool for the quantitative analysis of Vitamin B12. **Chemical Papers**, 22 jul. 2021. v. 75, n. 7, p. 2981–2995.
- ARAÚJO, M. C. U. *et al.* The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, jul. 2001. v. 57, n. 2, p. 65–73.
- BAHINTING, S. E. D. *et al.* Bismuth Film-Coated Gold Ultramicroelectrode Array for Simultaneous Quantification of Pb(II) and Cd(II) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. **Sensors**, 5 mar. 2021. v. 21, n. 5, p. 1811.
- BALLABIO, D.; CONSONNI, V. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. **Analytical Methods**, 2013. v. 5, n. 16, p. 3790.
- BANDODKAR, Amay J. *et al.* Solid-state Forensic Finger sensor for integrated sampling and detection of gunshot residue and explosives: towards ‘Lab-on-a-finger’. **The Analyst**, 2013. v. 138, n. 18, p. 5288.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Wiley, 2022.
- BEV FITCHETT'S GUNS. Discharge of a Weapon. <https://www.bevfitchett.us/gunshot-wounds/discharge-of-a-weapon.html>, 30 dez. 2022.
- BEZERRA DOS SANTOS, V. *et al.* A versatile and robust electrochemical flow cell with a boron-doped diamond electrode for simultaneous determination of Zn²⁺ and Pb²⁺ ions in water samples. **Anal. Methods**, 2014. v. 6, n. 21, p. 8526–8534.
- BLAKEY, L. S. *et al.* Fate and Behavior of Gunshot Residue-A Review. **Journal of Forensic Sciences**, jan. 2018. v. 63, n. 1, p. 9–19.
- _____ *et al.* The fate and behaviour of gunshot residue: recreational shooter distribution. **Australian Journal of Forensic Sciences**, 29 jul. 2019. v. 51, n. sup1, p. S176–S179.

BOHANNAN, E. W.; GALEN, D. A. VAN. A Sensitive Electrochemical Method for the Analysis of Nitrite Ion and Metals in Gunshot Residue. **Journal of Forensic Sciences**, 1 maio. 1991. v. 36, n. 3, p. 13098J.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. [S.l.]: Oxford University Press, 1993.

BRIHAYE, Cl.; MACHIROUX, R.; GILLAIN, G. Gunpowder residues detection by anodic stripping voltammetry. **Forensic Science International**, nov. 1982. v. 20, n. 3, p. 269–276.

BRINER, R. C. *et al.* Anodic stripping voltammetric determination of antimony in gunshot residue. **Analytica Chimica Acta**, 1985. v. 172, p. 31–37.

BUENO, S.; LIMA, Renato S. **ANUÁRIO BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA 2022**. [S.l.]: [s.n.], 2022.

CASTRO, S. **Desenvolvimento de metodologias de análises residuográficas de interesse forense utilizando folhas de grafite e eletrodos impressos em 3D como amostradores/sensores eletroquímicos**. [S.l.]: Universidade Federal de Uberlândia, 2022.

CASTRO, S. V. F. *et al.* Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, set. 2020. v. 1130, p. 126–136.

CBC. MUNIÇÕES E CARTUCHOS PARA USO POLICIAL. 2018. Disponível em: <<https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-32-Muni%C3%A7%C3%B5es-de-Uso-Policial-1.pdf>>. Acesso em: 1º jun. 2023.

CERQUEIRA, D. R. De C. C. *et al.* Atlas da violência 2021. 2021.

CHEN, C. *et al.* Determination of Lead(II) Using Screen-Printed Bismuth-Antimony Film Electrode. **Electroanalysis**, jun. 2013. v. 25, n. 6, p. 1446–1452.

CHOHRA, M. *et al.* Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, jul. 2015. v. 8, n. 3, p. 404–410.

CHRISTIDI, S. *et al.* Disposable Injection Molded Conductive Electrodes Modified with Antimony Film for the Electrochemical Determination of Trace Pb(II) and Cd(II). **Sensors**, 5 nov. 2019. v. 19, n. 21, p. 4809.

COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, C. Catálogo de Munições e Componentes. 2023.

DALZELL, K. A. *et al.* Comparison of portable and benchtop electrochemical instruments for detection of inorganic and organic gunshot residues in authentic shooter samples. **Journal of Forensic Sciences**, 30 jul. 2022. v. 67, n. 4, p. 1450–1460.

DANTAS NETO, J. C. *et al.* *In situ* voltammetric analysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental water using a boron doped diamond

electrode and an adapted unmanned air vehicle sampling platform. **Analytical Methods**, 2022. v. 14, n. 13, p. 1311–1319.

DARZÉ, B. C. *et al.* Chemometrics web app part 1: Data handling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, dez. 2022. v. 231, p. 104696.

_____ *et al.* Chemometrics web app's part 2: Dimensionality reduction and exploratory analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, jun. 2023. v. 237, p. 104810.

DASZYKOWSKI, M.; WALCZAK, B.; MASSART, D. L. Representative subset selection. **Analytica Chimica Acta**, set. 2002. v. 468, n. 1, p. 91–103.

DE FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S. *et al.* Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode. **Electroanalysis**, 30 mar. 2010. v. 22, n. 11, p. 1260–1266.

DEMŠAR, U. *et al.* Principal Component Analysis on Spatial Data: An Overview. **Annals of the Association of American Geographers**, jan. 2013. v. 103, n. 1, p. 106–128.

DITRICH, H. Distribution of gunshot residues – The influence of weapon type. **Forensic Science International**, jul. 2012. v. 220, n. 1–3, p. 85–90.

DUARTE, A. *et al.* Characterization of Brazilian ammunitions and their respective gunshot residues with ion beam techniques. **Forensic Chemistry**, mar. 2018. v. 7, p. 94–102.

DUDA, R. O.; HART, P. E.; STORK, D. G. **Pattern Classification**. [S.l.]: Wiley, 2012.

ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Norte. **15.225**, 20 jul. 2022. Disponível em: <<http://webdisk.diariooficial.rn.gov.br/Jornal/12022-07-20.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2023.

FEENEY, W. *et al.* Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSR: A review. **Forensic Chemistry**, jun. 2020. v. 19, p. 100250.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. [S.l.]: Editora da Unicamp, 2015.

FERREIRA, R. De A. Comparação de métodos de seleção de variáveis em regressão aplicados a dados genômicos e de espectroscopia NIR. 2018.

FINŠGAR, M. *et al.* Reusability of SPE and Sb-modified SPE Sensors for Trace Pb(II) Determination. **Sensors**, 15 nov. 2018. v. 18, n. 11, p. 3976.

GOVERNO DO ESTADO DO MARANHÃO. A PERÍCIA OFICIAL GERA RECOMENDAÇÃO TÉCNICA NACIONAL E APROVAÇÃO EM CONGRESSO NACIONAL DE CRIMINALÍSTICA E CONGRESSO INTERNACIONAL DE PERÍCIA CRIMINAL. 5 jul. 2022. Disponível em: <<https://www.ssp.ma.gov.br/a-pericia-oficial-gera-recomendacao-tecnica-nacional-e-aprovacao-em-congresso-nacional-de-criminalistica-e-congresso-internacional-de-pericia->

KOVALEVA, S. V.; GLADYSHEV, V. P.; CHIKINEVA, N. V. Determination of barium by classical and alternating-current polarography. **Journal of Analytical Chemistry**, 2000. v. 55, p. 1166–1169.

LIU, J. H.; LIN, W.-F.; TAYLOR, L. The application of anodic stripping voltammetry to forensic science I. The construction of a low-cost polarograph. **Forensic Science International**, jul. 1980. v. 16, n. 1, p. 43–52.

LIU, Y. *et al.* Highly efficient detection of Pb(II) ion in water by polypyrrole and metal-organic frame modify glassy carbon electrode. **Diamond and Related Materials**, dez. 2022. v. 130, p. 109477.

LOPES, R.; MARCHESINI, L. Número de pistolas liberadas pela PF dobra no país após flexibilizações de Bolsonaro. 25 jul. 2022. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2022/07/numero-de-pistolas-liberadas-pela-pf-dobra-no-pais-apos-flexibilizacoes-de-bolsonaro.shtml>>. Acesso em: 21 mar. 2023.

LÓPEZ-LÓPEZ, M.; DELGADO, J. J.; GARCÍA-RUIZ, C. Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, 17 abr. 2012. v. 84, n. 8, p. 3581–3585.

MACGREGOR, J. F.; KOURTI, T. Statistical process control of multivariate processes. **Control Engineering Practice**, mar. 1995. v. 3, n. 3, p. 403–414.

MARINI, F. Classification methods in chemometrics. **Current Analytical Chemistry**, 2010. v. 6, n. 1, p. 72–79.

MARTINY, Andrea *et al.* SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. **Forensic Science International**, maio. 2008. v. 177, n. 1, p. e9–e17.

MERKOÇI, A. *et al.* Bismuth Film Combined with Screen-Printed Electrode as Biosensing Platform for Phenol Detection. **Electroanalysis**, jul. 2010. v. 22, n. 13, p. 1429–1436.

METHRON; DROPSSENS. Screen-printed electrodes. [s.d.]. Disponível em: <https://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html>. Acesso em: 20 maio 2023.

MONOŠÍK, R.; BEZERRA DOS SANTOS, V.; ANGNES, L. A simple paper-strip colorimetric method utilizing dehydrogenase enzymes for analysis of food components. **Analytical Methods**, 2015. v. 7, n. 19, p. 8177–8184.

MORELATO, M. *et al.* Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation–mass spectrometry (DESI–MS). **Forensic Science International**, abr. 2012. v. 217, n. 1–3, p. 101–106.

MUNA, G. W. *et al.* Electroanalytical performance of a Bismuth/Antimony composite glassy carbon electrode in detecting lead and cadmium. **Electroanalysis**, 22 mar. 2023.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - 4.ed.: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. [S.l.]: Grupo A - Bookman, 2010.

NIAZI, A.; LEARDI, R. Genetic algorithms in chemometrics. **Journal of Chemometrics**, jun. 2012. v. 26, n. 6, p. 345–351.

OLIVEIRA, J. E. S. *et al.* Simultaneous voltammetric determination of 7-methyl-guanine and 5-methyl-cytosine using a cathodically pre-treated boron-doped diamond electrode. **Analytical Biochemistry**, jun. 2023. v. 671, p. 115135.

OLIVEIRA, M. F. De. Química forense: a utilização da química na pesquisa de vestígios de crime. **Química Nova na escola**, 2006. v. 24, p. 17–19.

OLIVERI, P. Class-modelling in food analytical chemistry: Development, sampling, optimisation and validation issues – A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, ago. 2017. v. 982, p. 9–19.

_____; DOWNEY, G. Multivariate class modeling for the verification of food-authenticity claims. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, maio. 2012. v. 35, p. 74–86.

O'MAHONY, A. M. *et al.* "Swipe and Scan": Integration of sampling and analysis of gunshot metal residues at screen-printed electrodes. **Electrochemistry Communications**, set. 2012. v. 23, p. 52–55.

O'MAHONY, A. M. *et al.* Orthogonal Identification of Gunshot Residue with Complementary Detection Principles of Voltammetry, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Sample, Screen, and Confirm. **Analytical Chemistry**, 19 ago. 2014a. v. 86, n. 16, p. 8031–8036.

_____ *et al.* Orthogonal Identification of Gunshot Residue with Complementary Detection Principles of Voltammetry, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Sample, Screen, and Confirm. **Analytical Chemistry**, 19 ago. 2014b. v. 86, n. 16, p. 8031–8036.

O'MAHONY, A. M.; WANG, Joseph. Electrochemical Detection of Gunshot Residue for Forensic Analysis: A Review. **Electroanalysis**, jun. 2013. v. 25, n. 6, p. 1341–1358.

OTT, C. E. *et al.* Evaluation of the Simultaneous Analysis of Organic and Inorganic Gunshot Residues Within a Large Population Data Set Using Electrochemical Sensors* · †. **Journal of Forensic Sciences**, 25 nov. 2020. v. 65, n. 6, p. 1935–1944.

PINTO, A. L. *et al.* Avaliação de um procedimento alternativo para coleta e análise por MEV/EDS de resíduos provenientes de disparo de arma de fogo. **Prova Material**, 2005. v. 6, p. 7–11.

PINTO, L.; LEMOS, S. G. Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel. **Microchemical Journal**, set. 2013. v. 110, p. 417–424.

POMERANTSEV, Alexey L.; RODIONOVA, Oxana Ye. Popular decision rules in SIMCA: Critical review. **Journal of Chemometrics**, 11 ago. 2020. v. 34, n. 8.

PROMSUWAN, K. *et al.* Nitrite amperometric sensor for gunshot residue screening. **Electrochimica Acta**, jan. 2020. v. 331, p. 135309.

RODIONOVA, O. *et al.* Expanding the DD-SIMCA concept: A case study of precision medicine. **Analytica Chimica Acta**, abr. 2023. v. 1250, p. 340958.

RODIONOVA, Oxana Ye.; TITOVA, A. V.; POMERANTSEV, Alexey L. Discriminant analysis is an inappropriate method of authentication. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, abr. 2016. v. 78, p. 17–22.

ROMOLO, F. S. *et al.* Unusual sources of Sn in GSR. An experimental study by SEM and IBA. **Science & Justice**, mar. 2019. v. 59, n. 2, p. 181–189.

ROUSSEUW, P. J.; HUBERT, M. Anomaly detection by robust statistics. **WIREs Data Mining and Knowledge Discovery**, 23 mar. 2018. v. 8, n. 2.

SALLES, M. O.; BERTOTTI, M.; PAIXÃO, T. R. L. C. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues. **Sensors and Actuators B: Chemical**, maio. 2012. v. 166–167, p. 848–852.

SANTOS, Vagner B. DOS *et al.* A thermostated electrochemical flow cell with a coupled bismuth film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of cadmium(II) and lead(II) in natural, wastewater and tap water samples. **Talanta**, ago. 2014. v. 126, p. 82–90.

SHRIVASTAVA, P.; JAIN, V. K.; NAGPAL, S. Gunshot residue detection technologies—a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, 1 dez. 2021. v. 11, n. 1, p. 11.

SILVA, J. I. L. DA *et al.* An ecologically correct electroanalytical method to determine the herbicide Picloram in Amazon waters using a miniaturized boron-doped diamond electrode and a 3D compact electrochemical cell. **Chemical Papers**, 25 mar. 2021. v. 75, n. 3, p. 1055–1067.

SIMÕES, F. R.; XAVIER, M. G. Electrochemical Sensors. **Nanoscience and its Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2017, p. 155–178.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry**. [S.l.]: Cengage Learning, 2021.

SOARES, S. F. C. *et al.* The successive projections algorithm. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, jan. 2013. v. 42, p. 84–98.

SOTELO-GIL, J.; CUEVAS-YAÑEZ, E.; FRONTANA-URIBE, B. A. Recent advances on boron doped diamond (BDD) electrode as cathode in organic and inorganic preparative electrotransformations. **Current Opinion in Electrochemistry**, ago. 2022. v. 34, p. 101004.

SOUZA, D. De; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, jan. 2003. v. 26, n. 1, p. 81–89.

TARIFA, A.; ALMIRALL, J. R. Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS. **Science & Justice**, maio. 2015. v. 55, n. 3, p. 168–175.

TEIXEIRA, J. L. D. P. *et al.* Adulteration Detection in Goat Dairy Beverage Through NIR Spectroscopy and DD-SIMCA. **Food Analytical Methods**, 6 mar. 2022. v. 15, n. 3, p. 783–791.

TOCHETTO, D. **Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos**. 11^a ed. Campinas: Millennium Editora, 2018.

TREJOS, T. *et al.* Fast identification of inorganic and organic gunshot residues by LIBS and electrochemical methods. **Forensic Chemistry**, maio. 2018. v. 8, p. 146–156.

VANINI, G. **Análise de resíduos de disparos de armas de fogo (GSR) usando ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/1611>>. Acesso em: 5 jan. 2023.

VUKI, M. *et al.* Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues. **The Analyst**, 2012a. v. 137, n. 14, p. 3265.

_____ *et al.* Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues. **The Analyst**, 2012b. v. 137, n. 14, p. 3265.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. [S.l.]: Wiley, 2023.

WANG, Joseph *et al.* Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, 1 jul. 2000. v. 72, n. 14, p. 3218–3222.

WARLOW, T. **Firearms, the law, and forensic ballistics**. [S.l.]: CRC press, 2011.

WOOLEVER, C. A.; DEWALD, H. D. Differential pulse anodic stripping voltammetry of barium and lead in gunshot residues. **Forensic Science International**, abr. 2001. v. 117, n. 3, p. 185–190.

YI, W. J. *et al.* Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth–antimony film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, maio. 2012. v. 166–167, p. 544–548.

ZONTOV, Y. V. *et al.* DD-SIMCA – A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, ago. 2017. v. 167, p. 23–28.

ZUY, Y. *et al.* HPLC detection of organic gunshot residues collected with silicone wristbands. **Analytical Methods**, 2020. v. 12, n. 1, p. 85–90.