



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA**

SABRINA LUANA CARNEIRO TITO

**IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMAS DE FOGO
UTILIZANDO IMAGENS DIGITAIS E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**

CAMPINA GRANDE

2025

SABRINA LUANA CARNEIRO TITO

**IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMAS DE FOGO
UTILIZANDO IMAGENS DIGITAIS E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS.**

Trabalho de Conclusão apresentado ao curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Licenciada em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Dr^a. Sara Regina R. C. de Barros.

CAMPINA GRANDE

2025

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto em versão impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que, na reprodução, figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

T621i Tito, Sabrina Luana Carneiro.
Identificação de resíduos de disparo de armas de fogo utilizando imagens digitais e ferramentas quimiométricas [manuscrito] / Sabrina Luana Carneiro Tito. - 2025.
44 f. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2025.

"Orientação : Prof. Dra. Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros, Departamento de Química - CCT".

1. Exame resíduo gráfico de chumbo. 2. Classificação Multivariada. 3. Química Verde. 4. Quimiometria. 5. Química Forese. I. Título

21. ed. CDD 543

SABRINA LUANA CARNEIRO TITO

IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMAS DE FOGO
UTILIZANDO IMAGENS DIGITAIS E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Química da Universidade Estadual
da Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Licenciada em
Química

Aprovada em: 29/04/2025.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado eletronicamente por:

- Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros (***.724.884-**), em 04/06/2025 03:44:45 com chave 670f15d2410f11f097af06adb0a3afce.
- Simone da Silva Simões (***.089.104-**), em 04/06/2025 05:47:38 com chave 918606fc412011f0bb6f1a1c3150b54b.
- Cíntia Maria do Rego Barros Veiga (***.390.204-**), em 11/06/2025 10:46:48 com chave 858ea5de46ca11f0b7991a1c3150b54b.

Documento emitido pelo SUAP. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar_documento/ e informe os dados a seguir.

Tipo de Documento: Folha de Aprovação do Projeto Final

Data da Emissão: 11/06/2025

Código de Autenticação: ebd8d6



AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amparo e pela força concedida durante toda a trajetória do curso, permitindo-me perseverar diante dos desafios.

À minha família, pelo amor, paciência e apoio incondicional que me sustentaram ao longo dessa caminhada, especialmente aos meus avós, à minha mãe e ao meu pai, que sempre acreditaram em mim.

À banca examinadora, formada pela Prof^a Cíntia Maria do Rego Barros Veiga, Prof^a Dra. Simone da Silva Simões e Prof^a Dra. Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros, cuja contribuição foi essencial para a avaliação e melhoria deste trabalho. Um agradecimento especial à Prof^a Dra. Sara Regina, minha orientadora, pela dedicação, paciência e valiosa orientação durante todo o desenvolvimento do TCC.

Aos professores do curso de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), pela inspiração e motivação constantes, fundamentais para a minha formação acadêmica.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado, oferecendo apoio e palavras de incentivo nos momentos mais difíceis. Um agradecimento especial a Paulo Renan e Bianca Moreira, por sua paciência, por suportarem meus importunos e por serem leitores críticos durante todo o processo de elaboração deste trabalho.

A todos vocês, meu mais sincero agradecimento.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

Com a flexibilização do uso de armas de fogo (AF) no Brasil, há uma crescente preocupação por parte da perícia criminal em aprimorar o teste que identifica resíduos de disparo (RD), bem como distinguir resíduos reais de AF de outros resíduos de Chumbo (Pb) presentes nas mãos de possíveis suspeitos. Esse trabalho propõe metodologia para identificação de RD-AF de outros resíduos de Pb, usando imagens digitais (ID) aliada a técnicas quimiométricas para classificação de amostras, provenientes das mãos de atiradores de um clube de tiro da cidade de Campina Grande – PB e amostras das mãos de mecânico que manipula radiadores de automóveis. Esparadrapos impermeáveis foram colocados cobrindo dedos, dorso e palma da mão de cada atirador - após os disparos, e das mãos do mecânico, coletados antes da higienização. Em laboratório, a aquisição das ID foram realizadas em caixa fechada, iluminada com luminária de luz de led branca e as imagens capturadas com a câmera de smartphone, fixando a distância entre o celular e as amostras. Os registros das ID ocorreram antes (28 imagens) e depois (28 imagens) da aplicação dos reagentes tamponante (tartarato de sódio) e complexante (rodizonato de sódio) para cada grupo de amostras. Para a classificação das amostras, modelos baseados na análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais (PLS-DA) e análise discriminante linear com seleção de variáveis pelo algoritmo das projeções sucessivas (LDA/SPA) foram avaliados. Quanto aos métodos de classificação, ambos os modelos obtiveram previsão satisfatória, com taxa de classificação para LDA/SPA (95%) e PLS/DA (90%) em amostras sem o uso de reagentes e LDA/SPA (95%) e PLS/DA (85%) para amostras com uso de reagentes. A metodologia proposta destaca-se pelo baixo custo, potencial para uso sem reagentes, alinhado ao princípio da Química Verde e capacidade de diferenciar padrões de Pb nas mãos de suspeitos.

Palavras-chave: residuograma de Pb; imagens digitais; classificação multivariada: quimiometria.

ABSTRACT

With the increasing accessibility of firearms (AF) in Brazil, there is a growing concern among forensic experts to improve the tests that identify gunshot residues (GSR) and to differentiate genuine GSR from other lead (Pb) residues present on the hands of potential suspects. This work proposes a methodology for identifying GSR from AF, differentiating it from other Pb residues, using digital images (DI) and chemometric techniques to classify samples. Samples were collected from the hands of shooters at a shooting club in Campina Grande – PB, and from the hands of mechanics who handle automobile radiators. Impermeable adhesive bandages were applied to cover the fingers, back, and palm of each shooter's hand after firing, and the same procedure was applied to mechanics before sanitization. In the laboratory, the DI acquisition was conducted in an enclosed box with LED lighting, using a smartphone camera at a fixed distance from the samples. DI records were acquired before (28 images) and after (28 images) application of buffering agent (sodium tartrate) and complexing agent (sodium rhodizonate) for each group of samples. To classify samples, models based on partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) and linear discriminant analysis with successive projections algorithm (LDA/SPA) were evaluated. Both methods displayed a satisfactory predictive power, with classification rates for LDA/SPA (95%) and PLS/DA (90%) in samples without the use of reagents, and LDA/SPA (95%) and PLS/DA (85%) in samples with the use of reagents. The proposed methodology features low cost, potential for reagent-free applications aligning with the principles of Green Chemistry, and the ability to differentiate Pb patterns on the hands of suspects.

Keywords: Pb residuogram; digital images; multivariate classification; chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Composição interna de um cartucho	15
Figura 2: Nuvem de fumaça criada durante a descarga de uma arma de fogo.....	16
Figura 3: Esquema de coleta de resíduos de disparo de arma de fogo com esparadrapo.	17
Figura 4: Enlívamento com esparadrapo para coleta de resíduos de Pb (Atirador e Mecânico).....	28
Figura 5: Reação química para a identificação de íons de chumbo.....	29
Figura 6: Teste de residuograma de Pb.....	29
Figura 7: Aplicação de solução de HCl na amostra.....	30
Figura 8: Confirmação de presença de Pb na amostra, transformando o rodizonato de Pb(rosa) em PbCl ₂ (branco).....	30
Figura 9: Caixa construída para a aquisição das amostras.....	31
Figura 10: Histograma médio de cores para amostras de atiradores e mecânicos com reagente e sem reagentes.....	33
Figura 11: Gráfico dos escores obtidos pela PCA com histogramas completos (Atirador e Mecânico sem reagente).....	34
Figura 12: Gráfico dos escores obtidos pela PCA com histogramas completos (Atirador e Mecânico com reagente).....	34
Figura 13: Histograma de Médio de Cores com variáveis selecionadas para construção do modelo LDA/SPA para imagens das amostras sem uso de reagente.....	35
Figura 14: Histograma de Médio de Cores com variáveis selecionadas para construção do modelo LDA/SPA para imagens das amostras com uso de reagente.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Armas de Fogo
CMV-GC-MS	Cromatografia a gás com espectrometria de massas acoplada
DI	Digital Images (Imagens Digitais)
EFA	Espectrometria de Fluorescência Atômica
GR	Resíduos de Disparo
GSR	Gunshot Residues (Resíduos de Disparo de Armas de Fogo)
HSI	Matiz, Saturação e Intensidade (Hue, Saturation, Intensity)
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
ID	Imagens Digitais
IPC-PB	Instituto de Polícia Científica da Paraíba
LDA	Análise Discriminante Linear
LIBS	Espectroscopia de Emissão Atômica Induzida por Laser
MATLAB	Matrix Laboratory
NIR	Infravermelho Próximo
PCA	Análise de Componentes Principais
Pb	Chumbo
PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais
RD	Resíduos de Disparo
RGB	Vermelho, Verde e Azul (Red, Green, Blue)
SPA	Espectroscopia de Fluorescência Atômica
YIQ	Luminância, Fase e Quadratura

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	OBJETIVO GERAL.....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1	Química Forense.....	13
3.2	Balística Forense e Residuograma de Chumbo (Pb).....	14
3.3	Análise de Imagens Digitais em sistemas químicos.....	18
3.4	Quimiometria.....	20
3.5.	Análise de Componentes Principais.....	20
3.6	Espectroscopia de Fluorescência Atômica.....	21
3.7	Ferramentas Quimiométricas para o Reconhecimento de padrões.....	22
3.8	Calibração Multivariada.....	23
3.8.1	Análise Discriminante Linear.....	24
3.8.2	PLS-DA.....	25
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1	Coleta de amostras de disparo de AF e de oficina mecânica.....	27
4.2	Tratamento das amostras e teste colorimétrico com uso de smartphone.....	28
4.3	Registro das imagens digitais.....	31
4.4	Tratamento quimiométrico das imagens digitais.....	32
5	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	33
6	CONCLUSÕES.....	39
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

O Brasil enfrenta uma realidade preocupante em relação à violência armada. A flexibilização do acesso a armas de fogo, apesar de justificada por alguns como medida de autodefesa, tem gerado um aumento significativo na circulação de armas e, conseqüentemente, um crescimento alarmante nas taxas de homicídios com armas de fogo (Resende, 2021). Dados estatísticos revelam que diversos estados brasileiros apresentam índices de homicídios por armas de fogo acima da média nacional, evidenciando a necessidade urgente de ações eficazes para o controle da violência (Cerqueira et al, 2021; Waiselflsz, 2012). Nesse contexto, a perícia criminal assume um papel crucial na investigação de crimes com armas de fogo, sendo a identificação de resíduos de disparo de armas de fogo (RD-AF) uma etapa fundamental para conectar um suspeito a um crime.

Tradicionalmente, a detecção de RD-AF se baseia em técnicas instrumentais complexas, como a espectroscopia de raios X de fluorescência (Mucha, 2017) ou a espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Fernandes et al., 2021). No entanto, essas técnicas, embora precisas, apresentam limitações significativas. A necessidade de equipamentos sofisticados, a demanda por tempo para análise em laboratórios especializados e a complexidade dos procedimentos restringem o acesso a essas ferramentas, especialmente em situações que exigem agilidade na investigação e em regiões com recursos limitados. Além disso, a presença de outros resíduos de chumbo (Pb) nas mãos de suspeitos, provenientes de atividades corriqueiras como a manipulação de radiadores de automóveis, torna a análise mais complexa e suscetível a erros.

Para superar essas barreiras e buscar soluções mais eficientes, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia inovadora para a identificação e classificação de RD-AF utilizando imagens digitais (ID) capturadas por smartphones, combinadas com ferramentas quimiométricas. A proposta se baseia no princípio da detecção de padrões de resíduos de Pb provenientes de disparos de armas de fogo, diferenciando-os de padrões encontrados em outras atividades.

O uso de smartphones, dispositivos amplamente disponíveis e com câmeras de alta resolução, abre caminho para a criação de uma metodologia analítica de baixo custo, rápida e de fácil execução. A aplicação de ferramentas quimiométricas como a Análise Discriminante Linear (LDA) e a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) permite a análise de dados complexos presentes nas imagens digitais, extraindo informações relevantes para a classificação de amostras. Essa abordagem inovadora, além de minimizar o uso de reagentes químicos, pode ser realizada no local da coleta das amostras, eliminando a necessidade de equipamentos sofisticados e laboratórios especializados, alinhando-se aos princípios da Química Verde.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial do uso de imagens digitais e ferramentas quimiométricas para a detecção e classificação de resíduos de disparo de armas de fogo, com foco na diferenciação de padrões de chumbo provenientes de diferentes atividades. Os resultados desta pesquisa podem contribuir para o desenvolvimento de métodos analíticos mais acessíveis e eficientes para a perícia criminal, com impactos positivos na investigação de crimes e na busca por justiça.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Utilizar imagens digitais e ferramentas quimiométricas aplicadas a teste colorimétrico para detectar resíduos de disparo de armas de fogo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e avaliar o potencial do uso de imagens digitais como ferramenta para visualização de padrões de resíduo de disparo de armas de fogo.
- Avaliar a capacidade dos métodos de reconhecimento supervisionado, PLS-DA e SPA-LDA, para a construção de modelos capazes de discriminar entre amostras provenientes das mãos de atiradores e mecânicos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Química Forense

Nas últimas décadas, o uso do conhecimento científico como ferramenta não apenas coadjuvante, porém na maioria das vezes decisiva, na elucidação de crimes tem se intensificado (Farias, 2010). Assim, as ciências forenses têm atuado no processo de geração e/ou transferência de conhecimento científico e tecnológico em ramos distintos das ciências naturais, com a finalidade de aplicar na análise de vestígios, conhecimentos específicos de cada área, visando responder questões científicas de interesse à Justiça (Velho et al, 2021). Seus conhecimentos se aplicam a diversos tipos de crimes, desde aqueles contra o patrimônio até os relacionados à lei de drogas, trânsito e fraudes diversas.

O resultado acumulado dos conhecimentos científicos e tecnologias gerados pelas ciências forenses são agrupados em um sistema, a Criminalística, que estrutura e impõe regras de como aplicar esses conhecimentos (Cavalcanti, 1995). Assim, a Criminalística estabeleceu-se de forma definitiva sistematizando o uso de técnicas e metodologias de diversas ciências e dentro dela a química forense tem um papel de grande destaque. Visando esse papel a química forense se baseia em princípios e técnicas químicas para analisar vestígios em cenas de crime, fornecendo informações valiosas para a investigação.

Essa área abrangente engloba diversas subáreas, cada uma com suas particularidades e aplicações: Análise de drogas: Identificação e quantificação de drogas ilícitas e seus metabólitos em diversos materiais, como urina, sangue e locais de crime; Análise de DNA; Comparação de perfis genéticos de indivíduos para determinar sua ligação com a cena do crime ou com vítimas e suspeitos; Análise de incêndios: Determinação da causa e origem de incêndios, utilizando técnicas como cromatografia e análise de gases; Análise de explosivos: Identificação e caracterização de materiais explosivos e seus resíduos, contribuindo para a investigação de explosões; Análise de documentos: Autenticação ou falsificação de documentos, como cheques, cédulas de identidade e testamentos, através de técnicas químicas e físicas; Análise de tintas e pigmentos: Comparação de tintas e pigmentos encontrados em cenas de crime com objetos suspeitos, auxiliando na identificação de autores e na reconstituição dos fatos; Análise de solo e sedimentos:

Identificação da origem de solos e sedimentos encontrados em locais de crime, fornecendo pistas sobre a localização de vítimas ou objetos; Análise de toxinas: Detecção e quantificação de toxinas em amostras biológicas e alimentares, auxiliando na investigação de envenenamentos e outros crimes.

Com o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais sofisticadas, a perícia forense se transforma a cada dia. Técnicas instrumentais de análise, como espectrometria de massas, cromatografia e microscopia eletrônica de varredura, permitem a identificação e quantificação de substâncias em ínfimas quantidades, mesmo que misturadas a outros materiais (Velho et al, 2021; Bruni et al, 2012).

Essa evolução tecnológica contribui significativamente para a elucidação de crimes, fornecendo dados precisos e confiáveis para a investigação. Além disso, abre portas para o desenvolvimento de novas técnicas e métodos, expandindo ainda mais as possibilidades da química forense na busca pela verdade.

A química forense não se limita apenas à aplicação de técnicas e métodos científicos. É fundamental que o profissional atue com ética e responsabilidade, garantindo a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos. O Código de Ética e Conduta do Perito Criminal estabelece os princípios que devem nortear a atuação do profissional, assegurando a imparcialidade, o sigilo e a justiça na investigação criminal.

3.2 Balística Forense e Residuograma de Chumbo (Pb)

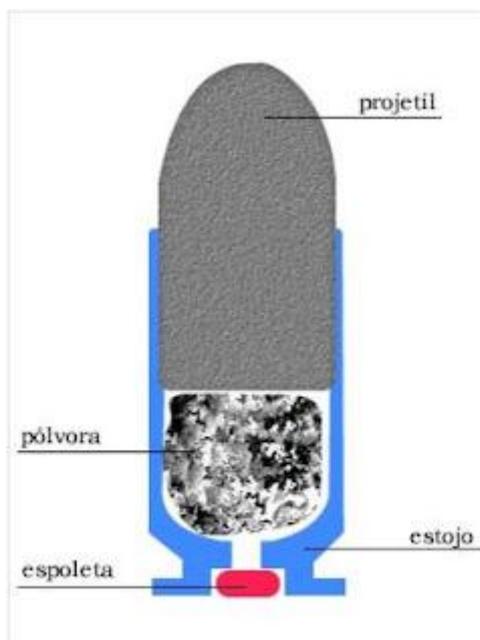
A balística forense é uma disciplina da criminalística, autônoma, com procedimentos multidisciplinares que tem como objetivo analisar armas de fogo e suas munições no cometimento de delitos, estudando as relações entre os efeitos produzidos pelas armas e elementos de munição, sob a ótica pericial, aplicando conhecimento científico com fim precípua à Justiça (Baruch et al, 2021).

Os exames de balística forense fornecem provas robustas em diversos tipos de crimes, como: Crimes violentos praticados com armas de fogo; Investigações sobre o disparo de arma de fogo; Casos de posse ilegal de armas e munições.

Um dos principais desafios da balística forense reside em relacionar o atirador com a arma de disparo. Através de análises meticolosas, os especialistas buscam identificar características únicas que associam a arma utilizada no crime a um indivíduo específico.

Quando uma arma de fogo é descarregada, o pó propelente parcialmente queimado e não queimado, bem como componentes do primer e materiais de combustão, escapam da arma e são depositados ao redor da área de descarga (Dalby et al., 2010). As combinações de componentes inorgânicos e orgânicos criados como resultado da descarga de arma de fogo são conhecidas como resíduos de arma de fogo (GSR). As partículas de componentes inorgânicos originam-se do copo e mistura do primer, da caixa do cartucho, de pólvora propulsor, da bala, da jaqueta de projétil e do cano da arma (Dalby et al., 2010). A carga iniciadora das armas de fogo gera resíduos com composição química específica, incluindo: Chumbo (Pb): Presente em diversos componentes da arma e munição; Bário (Ba): Encontrado no primer, elemento essencial para a ignição da pólvora; Antimônio (Sb): Presente na cápsula de espoletamento e em lubrificantes utilizados na munição.

Figura 1: Composição interna de um cartucho



Fonte: Chemello, 2007

Esses resíduos são formados em condições específicas de temperatura e pressão durante o disparo, permitindo vaporização e rápida condensação de Pb, Ba e Sb em

partículas esféricas com diâmetro variando entre 1 e 10 μ m, podendo variar dependendo do tipo de arma de fogo empregada (Velho et al, 2021; Mucha, 2017; Martinis & Oliveira, 2015).

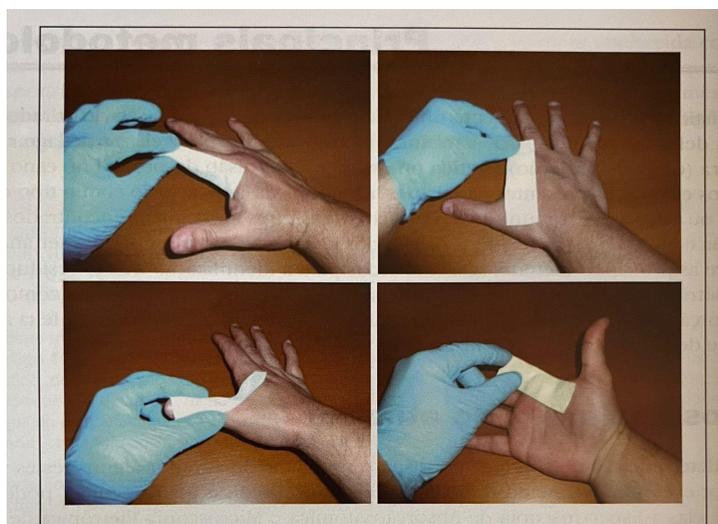
Figura 2: Nuvem de fumaça criada durante a descarga de uma arma de fogo



Fonte: Chemello, 2007

No Brasil, Institutos de Polícia Científica no curso de investigações de crimes envolvendo armas de fogo, conduzem em laboratório análises rotineiras para identificação de resíduo de disparo usando o rodizonato de sódio como reagente colorimétrico para identificação de chumbo (Reis et al, 2004). Esse método é um ensaio colorimétrico qualitativo que detecta presença de Ba e Pb presentes na cápsula de espoletamento. O procedimento de análise química consiste em aplicar fitas adesivas em determinadas regiões da mão do suspeito, subseqüentemente essas fitas são imobilizadas em superfície de papel de filtro.

Figura 3: Esquema de coleta de resíduos de disparo de arma de fogo com esparadrapo.



Fonte: Oliveira et al, 2012)

O material coletado é então submetido a aplicação do reagente químico, rodizonato de sódio, que forma uma mancha no papel de filtro de coloração diferente para a presença de cada analito: mancha rosa para presença de Pb (rodizonato de chumbo) e uma mancha de coloração laranja escura para presença de Bário (rodizonato de bário) (Bruni et al, 2012).

Dentre as vantagens deste método estão a facilidade de execução na coleta e análise, baixo custo dos reagentes empregados e rapidez nos resultados. No entanto, a técnica apresenta baixa sensibilidade quando comparada às técnicas instrumentais e significativa dificuldade em se detectar a presença dos resíduos a olho nu quando estes encontram-se em baixas concentrações (Martinis & Oliveira, 2015).

É importante ressaltar que a interpretação dos resultados da análise de GSR requer cautela e consideração de diversos fatores, tais como: Tempo transcorrido desde o disparo: A quantidade de partículas de GSR depositadas e o tempo de permanência no local ou nas mãos do suspeito podem influenciar a detecção; Condições ambientais: Fatores como vento, chuva e poeira podem interferir na dispersão e persistência dos resíduos; Transferência secundária: O contato com outras pessoas ou objetos pode transferir partículas de GSR para indivíduos não envolvidos diretamente no disparo. Apesar dos desafios, a análise de GSR, realizada por profissionais capacitados e aliada a

outras técnicas de investigação forense, continua sendo uma ferramenta valiosa para a elucidação de crimes envolvendo armas de fogo.

3.3 Análise de Imagens Digitais em sistemas químicos

No campo da ciência, o estudo de imagens digitais foi aplicado inicialmente apenas a análises microscópicas. Atualmente, diversos campos de conhecimento as utilizam para a obtenção de informações úteis (Geladi & Graham, 1996).

Inicialmente, buscou-se entender uma imagem simples como sendo uma representação de um objeto tridimensional sobre uma superfície plana, isto é, uma representação bidimensional. Se isolarmos uma parte da imagem para uma faixa vertical ou horizontal, a intensidade ou a cor variam dependendo se olhamos para baixo ou através da faixa. Isoladamente, uma única faixa de dados de imagem é bastante insignificante, mas se combinarmos as faixas juntas temos uma imagem. A imagem digital é, portanto, uma matriz bidimensional de dados com valores em cada elemento da matriz exibida como uma intensidade ou uma cor (Diniz, 2013). Essa característica permite que imagens digitais sejam empregadas em ensaios químicos, especialmente na identificação e/ou quantificação de compostos coloridos. Basicamente as imagens digitais são obtidas por dispositivos eletrônicos, analisadas em microcomputador por programas que computam todos os elementos gráficos das imagens (pixels), permitindo diferenciar padrões de cor (claro/escuro, tons de cinza e cores específicas do modelo de cores RGB) e obter relações numéricas entre esses padrões (Barros & Tôres, 2011).

As imagens digitais se diferenciam pela forma de armazenar informações, com base no número de pixels e no modelo de cores utilizado: Modelo Binário (Preto e Branco): Representa imagens com apenas dois níveis de cor, preto e branco; Tons de Cinza (Grayscale): Possui 256 níveis de cinza, permitindo maior fidelidade à imagem original; RGB: O modelo de nosso interesse, composto por três planos independentes para cada cor primária (vermelho, verde e azul). Esses modelos de cores são uma especificação de um sistema de coordenadas tridimensionais e um subespaço dentro desse sistema onde cada cor é representada por um único ponto. Os modelos de cores mais utilizados em processamento de imagens são o RGB, o YIQ (luminância, fase e quadratura) e o HSI (matiz, saturação, valor) (Gonzalez & Woods, 2000). As relações numéricas presentes nos modelos de cores das imagens digitais fornecem informações valiosas para o

desenvolvimento de metodologias em análise química qualitativa e quantitativa. Através da análise desses dados, é possível identificar e quantificar compostos presentes em amostras, abrindo um leque de possibilidades para pesquisas e aplicações práticas (Barros & Tôrres, 2011)

A aplicação de imagens digitais na análise química impulsiona o desenvolvimento de novas técnicas e metodologias, ampliando as possibilidades de pesquisa e análise em diversos campos. Essa tecnologia inovadora contribui para: Aumento da precisão e confiabilidade dos resultados analíticos; Redução do tempo e custo das análises; Possibilidade de análises *in situ* e não destrutivas; Desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis e específicos; Expansão do conhecimento sobre a composição e estrutura de materiais.

As perspectivas para o futuro da análise química com imagens digitais são extremamente promissoras. O desenvolvimento de novas técnicas e algoritmos, a integração com outras ferramentas analíticas e a miniaturização dos dispositivos de captura de imagens são apenas alguns dos avanços que podemos esperar. As imagens digitais se consolidam como uma ferramenta essencial na análise química, abrindo caminho para descobertas inovadoras e contribuindo para o progresso científico em diversas áreas.

O modelo RGB, que é de nosso interesse, é baseado em três planos de imagens independentes, uma para cada cor primária (vermelho, verde e azul). Nesse modelo, baseado em três cores primárias, é representado por um cubo tridimensional. As cores primárias estão nos vértices, o preto na origem e o branco no ponto oposto. A escala de cinza se encontra entre o preto e o branco, onde os valores de RGB são iguais. As cores são definidas por vetores que partem da origem (Barros & Tôrres, 2011). Por convenção usa-se valores normalizados de 0 a 1 para cada cor e as cores neste modelo são definidas por vetores que partem da origem (Barros & Tôrres, 2011). Por meio dessas relações numéricas encontradas nos modelos de cores que as imagens digitais podem fornecer informações úteis para o desenvolvimento de metodologias em análise química qualitativa e quantitativa.

3.4 Quimiometria

A quimiometria emerge como uma área interdisciplinar que integra conhecimentos químicos, estatísticos e matemáticos para tratamento de dados químicos, com foco na extração de informações relevantes, na resolução de problemas e no desenvolvimento de soluções em diversos setores. A quimiometria se consolida como uma ferramenta essencial para o avanço científico e tecnológico, impulsionando a pesquisa, a inovação e a sustentabilidade. Sua aplicação se intensifica em diversos setores, especialmente no controle de qualidade e na classificação de produtos e materiais. Dentre as subáreas da quimiometria pode-se destacar a planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. (De Souza & Poppi, 2012).

O planejamento de experimentos assume um papel crucial na busca por identificar as variáveis que mais influenciam um determinado processo, além de desvendar as interações entre elas. Através de uma metodologia sistemática, essa área permite aos pesquisadores otimizar a coleta de dados e extrair informações relevantes com maior eficiência. Já a calibração multivariada concentra-se no estabelecimento de um modelo que relaciona uma série de medidas (químicas ou espectrais) realizadas em amostras com uma propriedade específica, como a concentração. Essa técnica oferece uma ferramenta poderosa para a análise quantitativa de compostos, otimização de processos e controle de qualidade em diversos setores. (De Souza & Poppi, 2012). No âmbito do reconhecimento de padrões, o objetivo reside em desvendar agrupamentos de amostras (objetos) que apresentam similaridades entre si, a partir de um vasto conjunto de informações. As medidas químicas ou espectrais, por exemplo, servem como base para a identificação de tendências e padrões subjacentes nos dados, possibilitando a descoberta de novos conhecimentos e a tomada de decisões mais assertivas.

3.5. Análise de Componentes Principais

Uma das técnicas mais importantes dentro da quimiometria é a Análise de Componentes Principais (PCA), uma ferramenta poderosa para análise exploratória de dados. A PCA é um método não supervisionado que reduz a dimensionalidade de dados multivariados, buscando identificar as principais fontes de variação em um conjunto de dados espectroscópicos (De Souza & Poppi, 2012). A técnica transforma um conjunto de

variáveis originais, geralmente correlacionadas, em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais. Esses componentes são ordenados de acordo com a quantidade de variância que explicam nos dados originais, sendo o primeiro componente principal aquele que explica a maior parte da variância, o segundo componente principal explica a segunda maior parte da variância, e assim por diante. A PCA, portanto, apresenta-se como uma técnica de reconhecimento de padrões que pode ser utilizada como ferramenta de informação prévia para a construção de modelos de classificação em quimiometria. A técnica permite visualizar as relações entre as amostras e identificar grupos distintos, facilitando a análise e interpretação dos dados (Santana et al., 2020). A PCA também pode ser utilizada para identificar outliers, ou seja, amostras que se desviam significativamente do padrão geral dos dados.

A Química Forense, área que se dedica à aplicação de conhecimentos químicos na resolução de crimes, busca constantemente por ferramentas e métodos inovadores para a análise de evidências. A Análise de Componentes Principais (PCA), uma técnica que se destaca pela capacidade de reduzir a dimensionalidade de dados complexos, apresenta-se como um recurso promissor para a investigação criminal. A PCA pode ser utilizada como um passo preliminar para a PLS-DA, auxiliando na seleção de variáveis e na visualização de padrões nos dados, o que pode otimizar a classificação das amostras (De Souza; Poppi, 2012).

3.6 Espectroscopia de Fluorescência Atômica

A Espectroscopia de Fluorescência Atômica (SPA), também conhecida como Espectrometria de Fluorescência Atômica (EFA), é uma técnica analítica de alta sensibilidade que se utiliza da emissão de fluorescência por átomos excitados para determinar a concentração de elementos químicos em uma amostra. A SPA se baseia na excitação de átomos de um analito em fase gasosa por meio de radiação ultravioleta ou visível, seguida da emissão de fótons de fluorescência, é amplamente reconhecida por sua alta sensibilidade na determinação de elementos traço, ou seja, elementos presentes em concentrações extremamente baixas. Essa característica torna a SPA uma ferramenta essencial para a análise de diferentes tipos de evidências, como amostras biológicas, materiais utilizados em crimes e vestígios de elementos inorgânicos. A investigação de crimes envolvendo armas de fogo, por exemplo, se beneficia da aplicação da SPA na

análise de resíduos de disparo (GR). A técnica permite a quantificação precisa de elementos como chumbo, bário e antimônio, presentes em resíduos de disparo, em amostras coletadas em vestes, mãos e outras superfícies (Mucha, 2017). A detecção e a quantificação desses elementos traços contribuem significativamente para a identificação de armas utilizadas em crimes, estabelecendo um elo crucial entre a cena do crime e o suspeito.

Em casos de intoxicação, a SPA é uma ferramenta valiosa para a identificação de elementos tóxicos em amostras biológicas, como sangue, urina e cabelo (Reis et al., 2004). A técnica permite a quantificação precisa de elementos como arsênico, mercúrio e chumbo, fornecendo informações importantes para a investigação de crimes relacionados à intoxicação.

A utilização da SPA em diversos tipos de análises, como a análise de resíduos de disparo, a identificação de elementos tóxicos em amostras biológicas e a análise de materiais utilizados em crimes, demonstra a importância dessa técnica na investigação criminal.

3.7 Ferramentas Quimiométricas para o Reconhecimento de padrões

O reconhecimento de padrões, também conhecido como análise de padrões, é uma das áreas de destaque dentro da quimiometria. Essa técnica se concentra na identificação de padrões e regularidades em dados complexos, sendo amplamente aplicada em diversas áreas, como química, biologia, medicina e engenharia (De Souza & Poppi, 2012). No contexto da química analítica, o reconhecimento de padrões se destaca no desenvolvimento de métodos analíticos para controle de qualidade, autenticação de materiais e classificação de amostras (Vilar, 2018; Santana et al., 2020). As técnicas de reconhecimento de padrões podem ser classificadas em dois grupos principais: métodos supervisionados e não supervisionados. Nos métodos supervisionados, um conjunto de dados de treinamento com informações sobre a classe de cada amostra é utilizado para construir um modelo que pode ser usado para classificar novas amostras. Já nos métodos não supervisionados, o objetivo é encontrar padrões nos dados sem informações prévias sobre as classes das amostras.

A aplicação de técnicas de reconhecimento de padrões em química analítica pode ser utilizada para a análise de dados espectroscópicos, como os obtidos por espectroscopia

no infravermelho (IV) e espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIR) (Oliveira, 2018). Esses dados, ricos em informações sobre as propriedades químicas e físicas das amostras, são tratados por métodos quimiométricos, como a análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), para extrair padrões relevantes e/ou realizar a classificação ou predição de variáveis de interesse (Soares et al., 2017; Vilar et al., 2015).

A PCA é uma técnica exploratória que reduz a dimensionalidade dos dados, buscando identificar as principais fontes de variação em um conjunto de dados espectroscópicos (De Souza & Poppi, 2012). Essa técnica permite visualizar as relações entre as amostras e identificar grupos distintos, facilitando a análise e interpretação dos dados (Santana et al., 2020). A aplicação de técnicas de reconhecimento de padrões em conjunto com a espectroscopia permite o desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, eficientes e precisos para a análise de diferentes tipos de amostras (Vilar, 2018).

3.8 Calibração Multivariada

A calibração multivariada é amplamente utilizada para o controle de qualidade de produtos farmacêuticos, alimentícios, químicos e outros materiais. A técnica também é aplicada na análise de composição de alimentos, como a determinação de proteínas, gorduras, açúcares e vitaminas, na monitorização de poluentes em água, solo e ar, como metais pesados, pesticidas e compostos orgânicos, e na análise de materiais, como a determinação da composição de polímeros, cerâmicas e metais. A calibração multivariada representa uma abordagem avançada para a análise quantitativa em química analítica. A capacidade de analisar simultaneamente múltiplos componentes, minimizar interferências e lidar com dados complexos torna essa técnica uma ferramenta essencial para o desenvolvimento de métodos analíticos precisos, eficientes e robustos.

A quimiometria permite a análise de grandes conjuntos de dados, a identificação de padrões e tendências, a otimização de processos e a construção de modelos preditivos, abrindo um leque de possibilidades para pesquisas e aplicações práticas (Vilar, 2018). Dentro do vasto campo da quimiometria, a calibração multivariada se destaca como uma técnica avançada para análise quantitativa em química analítica. A calibração multivariada, como descrito por De Souza e Poppi (2012), é uma técnica que utiliza métodos estatísticos

para construir modelos que relacionam as respostas espectroscópicas de uma amostra com as concentrações de seus analitos. Essa técnica se destaca por analisar simultaneamente múltiplos componentes, o que permite a quantificação de múltiplos analitos em uma única análise. A utilização de múltiplos espectros e a aplicação de métodos estatísticos robustos contribuem para a redução de erros e a obtenção de resultados mais precisos, além de minimizar a interferência de outros componentes da matriz, o que é particularmente útil em amostras complexas. A técnica também é adequada para análise de dados com alta dimensionalidade, como os obtidos por espectroscopia, cromatografia e outras técnicas analíticas.

Nesse contexto, a técnica de Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares) é fundamentalmente um método de regressão robusto, frequentemente empregado no contexto da calibração multivariada com o objetivo de quantificação, onde se correlacionam dados multivariados (como espectros) com propriedades quantitativas (por exemplo, concentrações). Além dessa aplicação, a PLS pode ser adaptada para o reconhecimento de padrões e classificação, sendo então denominada PLS-DA (Partial Least Squares Discriminant Analysis). Neste caso, a variável dependente Y não é uma medida quantitativa contínua, mas sim um vetor de atributos que representa as classes das amostras. Comumente, para problemas de discriminação, utiliza-se uma codificação onde o valor '1' é atribuído à classe alvo e '0' (ou, em algumas implementações, -1) para a(s) classe(s) não-alvo. Assim, a PLS-DA se torna uma técnica de modelagem preditiva que relaciona os espectros com essas variáveis de classe de interesse (Soares et al., 2017), sendo particularmente útil para a análise de dados espectroscópicos, pois permite a construção de modelos que discriminam amostras com base em suas características espectrais (Santana et al., 2020).

3.8.1 Análise Discriminante Linear

Dentro do vasto campo da quimiometria, a Análise Discriminante Linear (LDA) se destaca como uma técnica poderosa para classificação de amostras. A LDA é um método supervisionado que busca encontrar um hiperplano que melhor separa as classes de amostras, sendo uma técnica simples e eficiente, mas exige que as classes sejam linearmente separáveis. A Análise Discriminante Linear é frequentemente utilizada para classificar amostras em diferentes grupos, como na classificação de amostras de acordo

com sua origem. Nesse caso, ela pode ser utilizada para identificar a origem geográfica de alimentos, materiais ou produtos, discriminando amostras de diferentes regiões ou países. Para a classificação de amostras de acordo com sua qualidade, essa técnica também é aplicável, como na classificação de vinhos em diferentes categorias de qualidade ou na classificação de medicamentos em diferentes lotes de produção. Quanto à classificação de amostras de acordo com sua composição, o método pode ser usado para classificar amostras de acordo com sua composição química, como a classificação de amostras de solo em diferentes tipos de solo ou a classificação de amostras de água em diferentes níveis de contaminação.

A química forense é fundamental para determinar a causa de incêndios (Silva, 2018). A LDA pode ser aplicada para analisar dados de espectroscopia de infravermelho, identificando padrões espectrais distintos relacionados à composição de diferentes materiais combustíveis, contribuindo para a identificação da origem do incêndio. Em seu contexto para investigação de crimes envolvendo armas de fogo a LDA, por sua vez, pode ser utilizada para encontrar combinações lineares de variáveis que maximizem a separação entre grupos de munições, auxiliando na classificação de novas amostras.

3.8.2 PLS-DA

A PLS-DA, como técnica multivariada, explora as relações complexas entre variáveis independentes, como dados espectroscópicos, e variáveis dependentes, como grupos de amostras, para construir modelos preditivos. Essa metodologia não apenas identifica as variáveis mais relevantes para a discriminação entre grupos, mas também pode ser combinada com estratégias de seleção de variáveis para otimizar a performance do modelo, reduzir o ruído e melhorar a interpretabilidade, focando naquelas que efetivamente contribuem para a distinção das classes, mesmo em conjuntos de dados complexos e de alta dimensionalidade. As aplicações da PLS-DA na Química Forense são vastas, abrangendo desde a análise de resíduos de disparo de arma de fogo (GR) até a autenticação de documentos.

A análise de GR é crucial para a investigação de crimes envolvendo armas de fogo, e a PLS-DA pode ser aplicada para identificar e classificar diferentes tipos de munições com base em seus espectros, como na técnica de espectroscopia de raios X de fluorescência. (Mucha, 2017, p. 696)

Em estudos como o de Reis et al. (2004), a PLS-DA poderia ser utilizada para otimizar a detecção de resíduos de disparo em mãos de suspeitos, por meio da análise de espectros obtidos com reagentes como o rodizonato de sódio.

A PLS-DA se destaca por sua alta sensibilidade e precisão na análise de dados multivariados, permitindo a construção de modelos preditivos e a interpretação dos resultados de forma mais eficiente. No entanto, a qualidade dos dados é crucial para a precisão do modelo, a escolha adequada dos parâmetros é fundamental para evitar o overfitting e garantir a generalização dos resultados, e a interpretação dos resultados exige conhecimento especializado. Apesar dos desafios, a PLS-DA demonstra grande potencial para revolucionar a Química Forense. A aplicação dessa técnica em diversas áreas, como a análise de resíduos de disparo, a investigação de incêndios e a autenticação de documentos, demonstra sua capacidade de identificar padrões complexos e fornecer informações relevantes para a investigação criminal.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste estudo, amostras de esparadrapos foram coletadas das mãos de atiradores voluntários de um clube de tiro da cidade de Campina Grande - Paraíba, e amostras de esparadrapos das mãos de um mecânico de oficina para conserto de radiador de automóveis da mesma cidade. Os disparos com AF foram realizados por armas do tipo: pistola MD2, pistola MD2.388 e pistola .40, todas pertencentes ao clube de tiro e escolhidas aleatoriamente pelos atiradores.

Após coleta, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Síntese e Análise de Materiais Avançados - LabSAMA, do Complexo de Laboratórios de Química, do CCT-Campus I - UEPB, onde foram armazenadas até o momento da análise.

4.1 Coleta de amostras de disparo de AF e de oficina mecânica

Os disparos com AF foram efetuados em dois perfis de ambiente: i) no estande fechado do clube de tiro, e ii) em ambiente aberto durante a competição realizada pelo clube de tiro, ambos sem quantidades fixas de tiros e com intervalos de disparos variando entre os atiradores. Foram coletadas 28 amostras de esparadrapos das mãos de atiradores. A amostragem seguiu o mesmo procedimento realizado pelo IPC-PB para o exame de balística (Martinis & Oliveira, 2015), onde pedaços de esparadrapos impermeáveis foram colocados cobrindo dedos, dorso e palma da mão, das mãos direita e esquerda de cada atirador, sendo realizada sempre antes da higienização das mãos dos atiradores. A retirada do esparadrapo decorreu em um intervalo de espera de 5 min, após a retirada, os esparadrapos foram fixados em folhas de papel de filtro com identificação quanto ao tipo de arma utilizada, quantidades de disparos, perfil do ambiente de disparo (aberto ou fechado) e identificação de qual mão apertou o gatilho da AF.

As amostras de esparadrapos provenientes das mãos do mecânico, foram adquiridas após manuseio de aproximadamente 10 radiadores de automóveis, antes da higienização com água e sabão e seguindo o mesmo procedimento de amostragem realizado nas mãos dos atiradores, totalizando em 28 amostras de esparadrapo de mecânico coletadas.

Figura 4: Enluvamento com esparadrapo para coleta de resíduos de Pb (Atirador e Mecânico).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

4.2 Tratamento das amostras e teste colorimétrico com uso de smartphone

Em laboratório, as amostras de esparadrapos de atiradores e mecânico acondicionados nos papéis de filtro, foram embebidas em solução de tartarato de sódio 0,05M com pH 2,7. O esparadrapo é um tipo de fita adesiva usada para curativos. A aderência do esparadrapo pode ser afetada pelo pH da superfície na qual está colado. Ao borrifar a solução tampão no papel de filtro, pode-se alterar o pH na superfície do esparadrapo, o que pode facilitar a sua remoção, com o meio tamponado, ocorrendo a separação das amostras do papel em que foram armazenadas.

Após sua retirada, foi aplicada nas amostras com auxílio de um borrifador, uma solução de rodizonato de sódio 0,1M (coloração amarelada) para realização do teste colorimétrico, quando há a presença de Pb, a molécula de rodizonato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_2$) libera o íon sódio e se liga com o chumbo (Pb^{2+}) proveniente do GSR, formando o rodizonato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_2)_2$) e ficando visivelmente rósea ou rosa.

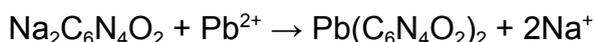
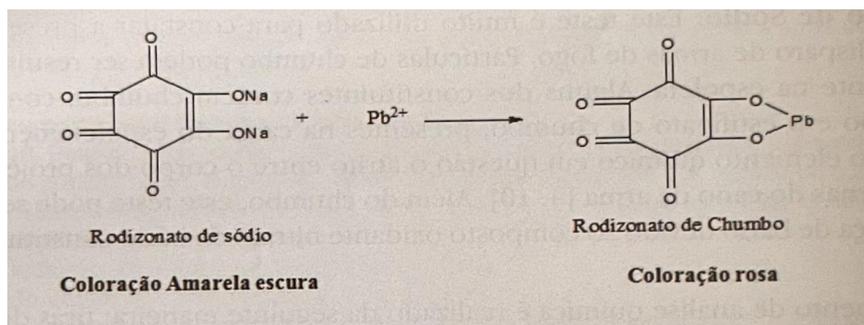


Figura 5: Reação química para a identificação de íons de chumbo.



Fonte: MORITA, Manual de soluções, reagentes e solventes. Padronização Preparação Purificação, v. 2, p. 304-316, 1972.

Figura 6: Teste de residuograma de Pb



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Para confirmação da presença de Pb foi utilizada uma solução de ácido clorídrico 0,5M, observando-se a mudança na coloração, de rosa para branco, comprovando portanto a presença de chumbo, através da formação de $PbCl_2$. Isso ocorre devido aos íons de hidrogênio (H^+) da solução de ácido clorídrico proporem (adicionam um próton) as moléculas de rodizonato ($C_6N_4O_2^-$), quebrando a estrutura responsável pela cor rosa. Essa protonação leva à descoloração do rodizonato de chumbo, tornando a solução branca.

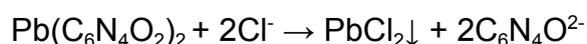
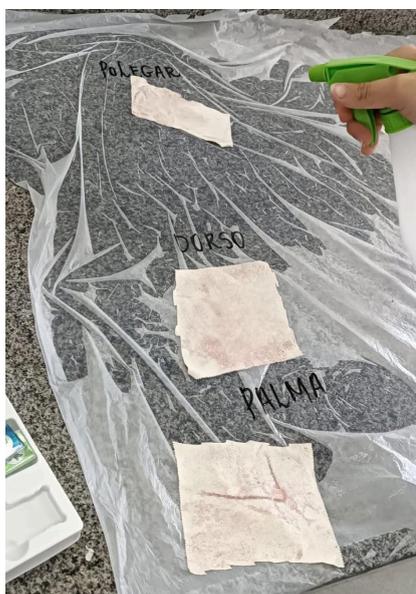


Figura 7: Aplicação de solução de HCl na amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Figura 8: Confirmação de presença de Pb na amostra, transformando o rodizonato de Pb(rosa) em $PbCl_2$ (branco).

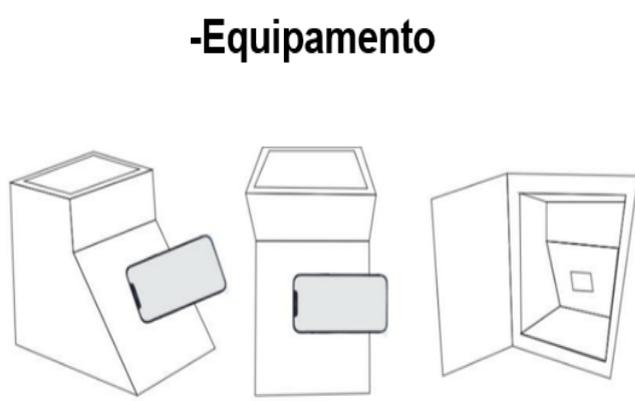


Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

4.3 Registro das imagens digitais

O registro das imagens digitais foi realizado com o intuito de capturar as características visuais das amostras, tanto antes quanto depois da aplicação dos reagentes. Para garantir a padronização e qualidade das imagens, um procedimento específico foi adotado (VILAR, 2018), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Caixa construída para a aquisição das amostras



Fonte: Vilar, 2018

As amostras foram posicionadas em uma caixa fechada, especialmente construída para a aquisição das imagens. A caixa possuía iluminação interna uniforme, fornecida por uma luminária de luz de LED branca, visando eliminar a influência da luz ambiente e garantir uma iluminação constante para todas as amostras. Para adquirir as imagens, foi utilizada a câmera de um smartphone modelo Xiaomi Redmi Note 11 Pro, posicionado a uma distância fixa das amostras. Essa padronização da distância e da iluminação busca minimizar a variabilidade entre as imagens e garantir a reprodutibilidade do processo.

Foram registradas 28 imagens para cada grupo de amostras antes e depois da aplicação dos reagentes (tartarato de sódio e rodizonato de sódio), totalizando 56 imagens por grupo, que foram armazenadas para a posterior análise.

4.4 Tratamento quimiométrico das imagens digitais

As imagens digitais foram submetidas a um tratamento quimiométrico utilizando o software MATLAB. Esse tratamento consistiu na extração de informações relevantes das imagens, como os histogramas de cores, e na construção de modelos de classificação para discriminar as amostras.

Inicialmente, os histogramas de cores foram extraídos das imagens (Figura 10), gerando matrizes de dados que representam a distribuição das cores em cada imagem. A partir dessas matrizes, foram construídos modelos de classificação com o objetivo de identificar diferenças significativas entre os grupos de amostras, com e sem o uso de reagentes. Os modelos utilizados foram: Análise Discriminante Linear (LDA) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA).

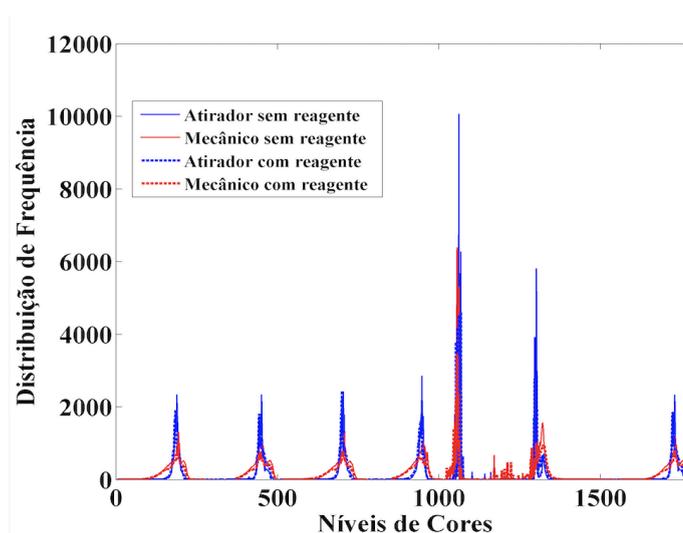
Antes da construção dos modelos de classificação, uma Análise de Componentes Principais (PCA) (Figura 11 e 12) foi realizada separadamente para cada grupo de amostras (atiradores e mecânicos), com e sem o uso de reagentes. A PCA permitiu a identificação dos principais componentes que representam a variabilidade nos dados, auxiliando na seleção de variáveis relevantes para a construção dos modelos de classificação. Para a construção dos modelos de classificação, cada grupo de amostras foi dividido em subconjuntos: treinamento (18 amostras) e teste (10 amostras). Os modelos LDA/SPA foram construídos utilizando 7 variáveis do histograma de cores (Red e Matiz) para as amostras sem reagentes e 4 variáveis (Escala de Cinza e Matiz) para as amostras com reagentes. Já o modelo PLS-DA foi construído com o histograma de cores completo, utilizando 5 PC's para o modelo de amostras sem reagentes e 2 PC's para o modelo de amostras com reagentes.

Essa metodologia permitiu a análise e a classificação das amostras com base em seus padrões de cores, identificando diferenças significativas entre os grupos e possibilitando a discriminação de amostras com e sem o uso de reagentes

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

No histograma médio de cores, contendo 7 canais de cores na sequência: tons de cinza, vermelho, verde, azul, matiz, saturação e valor, observa-se uma sobreposição para cada grupo de amostra de atirador e mecânico com e sem reagente. A sobreposição significativa entre os grupos de atiradores e mecânicos, tanto com quanto sem reagente, indica que a simples análise de cores não é suficiente para diferenciá-los com precisão. Isso pode ser devido à variabilidade natural dentro de cada grupo, à similaridade em alguns aspectos das atividades de atiradores e mecânicos, ou à presença de outros fatores que influenciam a cor das amostras.

Figura 10: Histograma médio de cores para amostras de atiradores e mecânicos com reagente e sem reagentes.



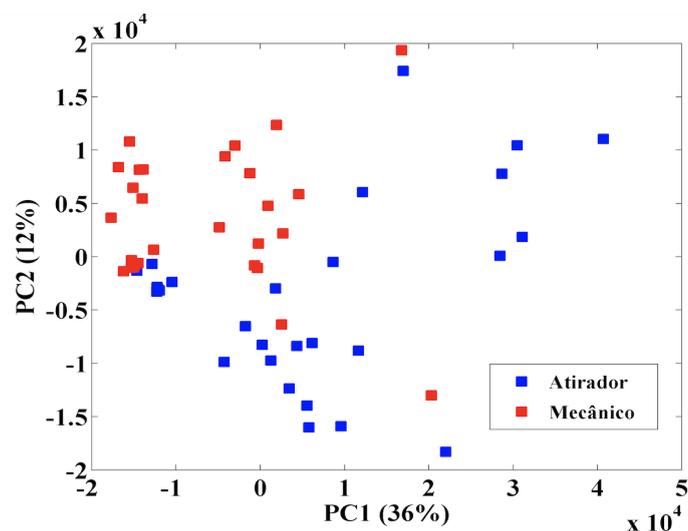
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

No gráfico de escores das PCA's percebe-se uma tendência de separação entre grupos, mais evidente na Figura 12, contudo uma sobreposição das amostras ainda é evidente. Com isso, os modelos de reconhecimento de padrões supervisionados são requeridos para este tipo de análise.

A fim de superar as limitações da análise exploratória, foram construídos modelos de classificação multivariada, utilizando os métodos LDA/SPA e PLS-DA. O modelo LDA/SPA foi construído com base em um número menor de variáveis do histograma de cores, selecionadas pelo algoritmo de projeções sucessivas (SPA), enquanto o modelo PLS-DA

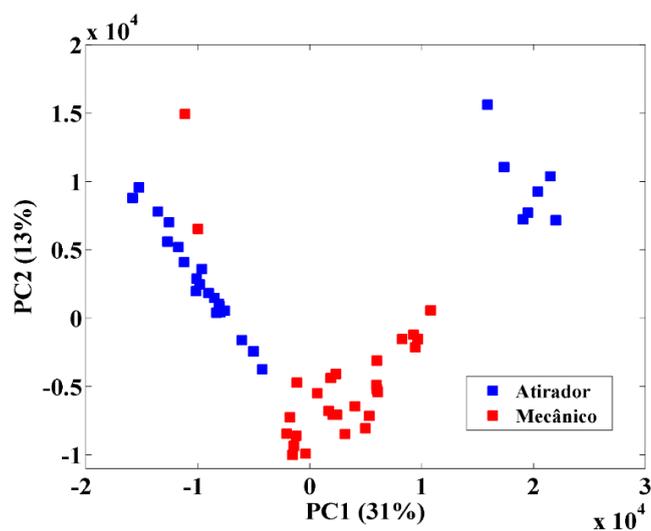
utilizou o histograma completo. Os resultados da classificação para o conjunto de testes, apresentados na Tabela 1, revelaram que ambos os modelos apresentaram resultados satisfatórios para a classificação das amostras.

Figura 11: Gráfico dos escores obtidos pela PCA com histogramas completos (Atirador e Mecânico sem reagente).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Figura 12: Gráfico dos escores obtidos pela PCA com histogramas completos (Atirador e Mecânico com reagente).

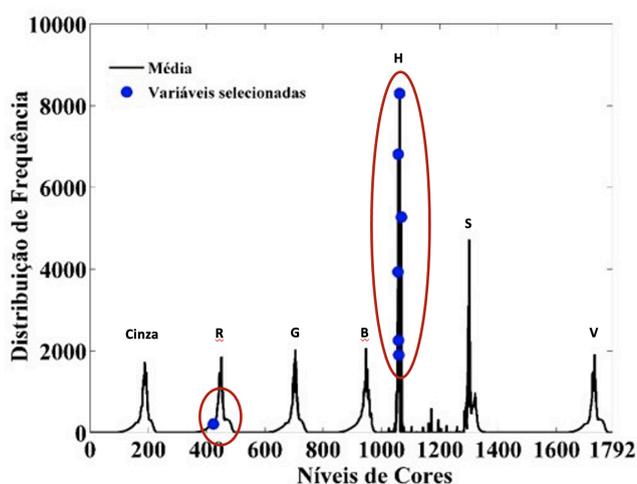


Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

As Figuras 13 e 14 representam os histogramas de cores com as variáveis selecionadas pelos modelos LDA/SPA, ilustrando a identificação dos canais de cores mais relevantes para a classificação. Para as amostras sem reagentes (Figura 13), as variáveis 'Red' (Vermelho) e 'Matiz' foram as mais discriminantes, refletindo diferenças intrínsecas nos resíduos ou no substrato.

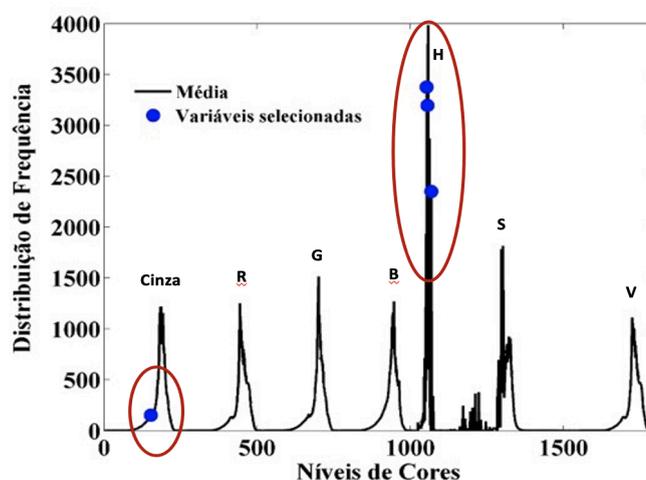
Já para as amostras com reagentes (Figura 14), a 'Escala de Cinza' e a 'Matiz' demonstraram maior influência. Essa alteração nas variáveis chave evidencia o impacto da reação colorimétrica, que ao formar o complexo de chumbo (visualmente distinto), modifica tanto a intensidade luminosa (Escala de Cinza) quanto a própria cor fundamental (Matiz) das amostras positivas. A tendência de separação dos 'pontos azuis' (supostamente amostras com reação positiva) é, portanto, impulsionada pela capacidade do modelo em identificar a nova assinatura cromática nessas amostras, onde a Escala de Cinza e o Matiz se deslocam para valores característicos da reação, distinguindo-as daquelas com pouca ou nenhuma reação. Essas informações indicam que o uso de reagentes direciona a distribuição de cores nas amostras, tornando outros canais mais relevantes para uma classificação eficaz.

Figura 13: Histograma Médio de Cores com variáveis selecionadas para construção do modelo LDA/SPA para imagens das amostras sem uso de reagente



Fonte: Elaborada pelo autor, 20LI.7

Figura 14: Histograma Médio de Cores com variáveis selecionadas para construção do modelo LDA/SPA para imagens das amostras com uso de reagente



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Na **Tabela 1** observa-se o desempenho dos modelos de classificação.

Tabela 1 – Resultados da classificação para o conjunto de testes obtidos com modelos LDA/SPA e PLS-DA para as imagens digitais.

SEM REAGENTE						COM REAGENTE					
		LDA/SPA (95%)		PLS-DA (90%)				LDA/SPA (95%)		PLS-DA (85%)	
		Classe Predita		Classe Predita				Classe Predita		Classe Predita	
Classe Original	N	At	Mec	At	Mec	Classe Original	N	At	Mec	At	Mec
At	10	9	1	10	-	At	10	10	-	10	-
Mec	10	-	10	2	8	Mec	10	1	9	3	7

At (Atirador); Mec (Mecânico)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Para as amostras analisadas sem o uso de reagentes, o modelo LDA/SPA apresentou maior precisão, com uma taxa de classificação de 95%, enquanto o PLS-DA atingiu 90%. Para as amostras tratadas com reagentes, o LDA/SPA continuou a apresentar melhor desempenho, com uma taxa de classificação de 95%, enquanto o PLS-DA obteve 85%. É

importante destacar que a sensibilidade e a especificidade dos modelos variaram entre os grupos de amostras. Para as amostras sem reagentes, o LDA/SPA apresentou sensibilidade para amostras de mecânico e especificidade para amostras de atirador. Em contrapartida, para as amostras com reagentes, o LDA/SPA apresentou sensibilidade para amostras de atirador e especificidade para amostras de mecânico.

Resultados semelhantes aos obtidos por Gonçalves (2015) foram encontrados neste trabalho, onde o modelo LDA/SPA também superou o PLS-DA em termos de classificação. Gonçalves (2015), em seu estudo sobre a classificação de plumas de algodão colorido e o tipo de cultivar da semente de algodão, utilizou imagens digitais e a quimiometria, demonstrando a eficácia do modelo LDA/SPA para lidar com a variabilidade dentro dos grupos de amostras e gerar resultados de classificação mais precisos.

Comparando os resultados obtidos com outros trabalhos semelhantes, podemos observar que a técnica de imagens digitais e ferramentas quimiométricas se mostra promissora para a análise de resíduos de disparo. O estudo de Tarifa (2015) sobre a detecção rápida e caracterização química de resíduos de disparo por CMV-GC-MS e LIBS, por exemplo, também utiliza a análise multivariada, mas com técnicas mais complexas que exigem equipamentos sofisticados e especializados, o que limita sua aplicação em cenários de investigação forense com recursos limitados. O mesmo se aplica ao estudo de Fernandes et al. (2021) que utilizou espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para identificar GSR.

O método proposto neste estudo, utilizando imagens digitais e ferramentas quimiométricas, apresenta uma alternativa mais simples e de baixo custo para a identificação de resíduos de disparo, com a vantagem de ser realizado em tempo real e de forma menos invasiva.

O método proposto neste estudo, utilizando imagens digitais e ferramentas quimiométricas, apresenta uma alternativa mais simples e de baixo custo para a identificação de resíduos de disparo, com a vantagem de ser realizado em tempo real e de forma menos invasiva.

A técnica tradicional de análise de GSR com rodizonato de sódio, apesar de ser amplamente utilizada, apresenta algumas limitações, como a baixa sensibilidade para concentrações baixas de Pb e a dificuldade em diferenciar resíduos de disparo de outros resíduos de Pb. O método proposto, com o auxílio do software MATLAB, apresentou uma taxa de classificação satisfatória tanto para as amostras sem o uso de reagentes

(LDA/SPA 95% e PLS-DA 90%) como para as amostras tratadas com reagentes (LDA/SPA 95% e PLS-DA 85%), demonstrando ser capaz de identificar diferentes padrões de Pb, inclusive na presença de outras substâncias que podem interferir na análise, como em um mecânico que lida com radiadores de carros.

6 CONCLUSÕES

Esta investigação demonstrou com sucesso a aplicação combinada de imagens digitais e ferramentas quimiométricas para detectar e classificar padrões de resíduos de disparo de armas de fogo. Um achado central foi a viabilidade da técnica para a classificação multivariada de amostras de chumbo provenientes de disparo e aquelas encontradas nas mãos de mecânicos, mesmo sem a necessidade dos reagentes convencionais. Este resultado representa um avanço significativo para análises de residuograma de chumbo mais eficientes e acessíveis, contribuindo para o aprimoramento de métodos forenses.

Os objetivos específicos foram alcançados, com o desenvolvimento e avaliação do potencial das imagens digitais para visualizar padrões de resíduo de disparo e, fundamentalmente, para identificar e classificar diferentes padrões de chumbo nas mãos de suspeitos. A capacidade de discriminar resíduos de diversas fontes, mesmo sem reagentes, é crucial para a investigação criminal, especialmente ao distinguir a presença de chumbo decorrente de atividades profissionais.

Adicionalmente, a metodologia utilizada alinha-se com os princípios da Química Verde, priorizando recursos de baixo custo e permitindo aplicação imediata no local do disparo, o que minimiza a necessidade de transporte de amostras e torna a abordagem mais acessível e prática. A capacidade de analisar a presença de chumbo sem o uso de reagentes químicos representa um avanço notável, abrindo caminho para uma análise forense mais segura e menos invasiva, em contraste com métodos tradicionais que frequentemente exigem infraestrutura e equipamentos dispendiosos, limitando sua aplicabilidade imediata.

A praticidade da técnica, utilizando equipamentos facilmente acessíveis como smartphones, amplia as possibilidades de aplicação em campo, simplificando a coleta e permitindo resultados preliminares em tempo real, o que é especialmente valioso em cenários de investigação criminal onde o tempo é crítico. O estudo demonstra que esta abordagem é uma alternativa promissora para a investigação forense, ampliando as possibilidades de pesquisa e análise.

Com o aprimoramento e validação futuros, esta técnica tem potencial para se tornar uma ferramenta valiosa e inovadora, especialmente em crimes envolvendo armas de fogo, respondendo à crescente preocupação em aprimorar os testes de identificação de resíduos de disparo. Portanto, os resultados obtidos demonstram a viabilidade da

ferramenta proposta, oferecendo uma alternativa promissora para a investigação forense e contribuindo para a elucidação de crimes.

REFERÊNCIAS

- BARROS, I. P.; Tôrres, A. R. **Quantificação de permanganato de potássio empregando imagens digitais**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentada à Faculdade Pernambucana de Saúde, Recife- PE, 2011.
- BARUCH, José Carlos; et al. **Balística forense: teoria e prática**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2021.
- BRUNI, Renata; et al. **A importância da química forense na investigação de crimes contra a vida**. Revista Brasileira de Criminalística, v. 54, n. 2, p. 237-250, 2012.
- CARRILHO, Juliana C. et al. **Smartphone-based colorimetric analysis for determination of copper in wine**. Talanta, v. 194, p. 142-148, 2019.
- CAVALCANTI, Márcio Tadeu. **Criminalística: teoria e prática**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2019.
- CERQUEIRA, D.; Ferreira, H.; Bueno, S.; Alves, P. P.; Lima, R. S.; Marques, D.; Silva, F. A. B.; Lunelli, I. C.; Rodrigues, R. I.; LINS, G. O. A.; Armstrong, K. C.; Lira, P.; Coelho, P.; Barros, B.; Sobral, I.; Pacheco, D.; Pimentel, A. **Atlas da Violência 2021**. Instituto de Pesquisa Econômica do Aplicada. São Paulo, 2021.
- CHEMELLO, Emiliano. **Ciência forense: balística**. Química Virtual, p. 1-10, 2007.
- CUNHA, Vanessa C. et al. **An application of Raman spectroscopy coupled with multivariate image analysis for the identification of pigments in historical paintings**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 49, n. 1, p. 127-134, 2018.
- DALBY, David L.; et al. **Forensic gunshot residue: analysis, interpretation and evidential value**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- DE SOUZA, A. M.; Poppi, R. J. **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I**. Química Nova, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.
- DINIZ, Paulo Roberto B. **Processamento digital de imagens: introdução e conceitos básicos**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- FARIAS, M. A. D. **O papel da perícia criminal na elucidação de crimes**. Revista Brasileira de Ciências Policiais, v. 33, n. 2, p. 123-134, 2010.
- FERNANDES, Amanda Pereira et al. **Estudo comparativo do método colorimétrico com rodizonato de sódio e uso de uma técnica desenvolvida com espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado na identificação de GSR**. Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia, v. 7, n. 01, p. 53-61, 2021.

GELADI, P.; Grahn, H. **Multivariate image analysis**. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.

GONZALEZ, Rafael C.; Woods, Richard E. **Digital image processing**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2002.

GONÇALVES, M. I. S. **Aplicações de imagens digitais e análise multivariada para classificação e determinação de parâmetros de qualidade em plumas de algodão**. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós de pós-graduação em Química da UFPB, João Pessoa-PB, 2015.

MARTINIS, B. S.; Oliveira, M. F. **Química Forense Experimental**. Ed. Cengage Learning, São Paulo, 2015.

MOTA, Fernando Soares da Silva. **Química forense: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

MUCHA, Joanna. **Gunshot residue analysis: a comprehensive review**. Journal of Forensic Science, v. 62, n. 3, p. 682-707, 2017.

OLIVEIRA, Vanessa da Silva. **Análise da autenticidade de cédulas de real utilizando espectroscopia NIR portátil e quimiometria**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

REIS, Cláudia Maria; et al. **O rodizonato de sódio como reagente para a detecção de resíduos de disparo de arma de fogo em mãos de indivíduos suspeitos**. Revista Brasileira de Criminalística, v. 48, n. 4, p. 283-290, 2004.

RESENDE, L. **Desde o início do governo, Bolsonaro mudou 31 vezes a política de armas no Brasil**. CNN, Política, 15 ev. 2021. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/politica/2021/02/15/desde-inicio-do-governo-bolsonaro-mudou-32-vezes-a-politica-de-armas-no-brasil>. Acesso em 20 jun.2022.

SANTANA, Felipe Bachion de et al. **Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: Um tutorial, PARTE V**. Química Nova, v. 43, p. 371-381, 2020.

SILVA, Maria Aparecida da. **A aplicação da química forense na investigação de crimes de incêndio. Dissertação (Mestrado em Química Forense)**. Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2018.

SOARES, Liz F. et al. **Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas**. Química nova, v. 40, n. 4, p. 418-426, 2017.

TARIFA, Anamary. **Fast detection and chemical characterization of gunshot residues by CMV-GC-MS and LIBS**. 2015. 170 f. Tese (Doutorado de Filosofia em Química) Florida International University. Miami, 2015. Disponível em:

<http://digitalcommons.fiu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3446&context=etd> Acesso em: 15 mar. 2019.

VELHO, J. A.; Geiser, G. C.; Espindula, A. **Ciências Forenses**. Uma introdução às principais áreas da criminalística moderna. 4^a ed. Editora Millennium, Campinas-SP, 2021.

VELHO, Rodolfo de Almeida; et al. **Química forense: fundamentos e práticas**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2021.

VILAR, W. T. S. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em HPLC-DAC, espectroscopia no infravermelho e quimiometria para o controle de qualidade de repelentes de insetos**. Tese de doutorado apresentada ao programa de pós graduação em Química da UFPB, João Pessoa-PB, 2018.

VILAR, Welma TS et al. **Classification of individual castor seeds using digital imaging and multivariate analysis**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, p. 102-109, 2015.

WASELFISZ, Julio Jacobo. **Mapa da violência 2012**. 2012.

