

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Cassiano Lino dos Santos Costa

**Caracterização de vidro para fins forenses utilizando fluorescência de raios X
por reflexão total e técnicas espectroscópicas vibracionais**

Belo Horizonte

2023

UFMG / ICEX / DQ. 1.537

T. 702

Cassiano Lino dos Santos Costa

**Caracterização de vidro para fins forenses utilizando fluorescência de raios X
por reflexão total e técnicas espectroscópicas vibracionais**

**Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Química.**

Orientadora: Prof^a Clésia Cristina Nascentes

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

C837c Costa, Cassiano Lino dos Santos.
2023 Caracterização de vidro para fins forenses utilizando fluorescência de raios X por
T reflexão total e técnicas espectroscópicas vibracionais [manuscrito] / Cassiano Lino dos Santos Costa. 2023.
133 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 109-128.

Anexos: f. 129-133.

1. Química analítica – Teses. 2. Química legal – Teses. 3. Smartphones – Falsificação – Teses. 4. Vidro – Teses. 5. Fluorescência de raio X – Teses. 6. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de – Teses. 7. Raman, Espectroscopia de – Teses. 8. Planejamento experimental – Teses. 9. Análise de componentes principais – Teses. 10. Análise discriminante – Teses. 11. Mínimos quadrados – Teses. 12. Preparação de amostra (Química) – Teses. 13. Espectros vibracionais – Teses. I. Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Caracterização de Vidro para fins Forenses Utilizando Fluorescência de Raios X por Reflexão Total e Técnicas Espectroscópicas Vibracionais"

Cassiano Lino dos Santos Costa

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora
UFMG

Prof. Edenir Rodrigues Pereira Filho
UFSCar

Profa. Elisângela Jaqueline Magalhães
UFLA

Profa. Letícia Malta Costa
UFMG

Prof. Marcelo Martins de Sena
UFMG

Belo Horizonte, 25 de abril de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Edenir Rodrigues Pereira Filho, Usuário Externo**, em 25/04/2023, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clesia Cristina Nascentes, Professora do Magistério Superior**, em 25/04/2023, às 20:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Martins de Sena, Professor do Magistério Superior**, em 25/04/2023, às 23:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leticia Malta Costa, Professora do Magistério Superior**, em 26/04/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elisângela Jaqueline Magalhães, Usuária Externa**, em 08/05/2023, às 15:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2244045** e o código CRC **BB9237E0**.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/UFMG), pela oportunidade de realização deste trabalho. Aos funcionários pelas orientações, ajuda e lembretes.

À minha esposa Flaviane dos Santos Silva Ferreira, pelo companheirismo, compreensão e paciência; e à minha filha Alany Lino da Silva Ferreira Costa, que sempre foi minha fonte de inspiração.

À professora Dra. Clésia Cristina Nascentes, pela amizade, orientação e apoio para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN): Francisco Javier Rios e Lucas Eustáquio Dias Amorim pelo MRC NIST 612 cedido e José Giovanni Mascarenhas Brina pela realização das análises granulométricas.

Aos colegas do Laboratório de Espectrometria Atômica e Química Analítica Ambiental (LEAQUAA), pela colaboração, momentos de trabalho e descontração. Em especial, à Cláudia T. Prais, por sua dedicada contribuição na moagem de amostras. À Fernanda C. Pinheiro e ao Igor F. P. C. Noronha, pelo auxílio na realização das análises por ICP-MS. Ao Adão E. B. Júnior e à Ana G. C. Miguita, pelas instruções para operação do ATR-FTIR.

Ao Gustavo Ferraz de Oliveira, Perito Criminal Federal, por gentilmente ceder temporariamente o espectrômetro Raman para a realização das análises vibracionais.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG (RED00042-16) pelo financiamento da pesquisa.

A todos os amigos, parentes, colegas e até desconhecidos que doaram ou disponibilizaram amostras. Em especial ao Jocelmo Rodrigues Idelfonso (Peixe Car), que além de angariar para-brisa, realizou seu corte e descarte. Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

“Grandioso é o homem, um investigador de soluções, que desenvolve, analisa e expõe numerosas amostras de seu conhecimento, tornando-as resultados notáveis em seu cotidiano, e assim segue desvendando valiosos enigmas que serão o bem maior no futuro da humanidade.”

(Sheila Caetano Pinheiro)

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos e/ou avaliados métodos analíticos simples, rápidos e utilizando um mínimo preparo de amostra para a caracterização de vidro para fins forenses, empregando a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), a espectroscopia de refletância total atenuada no infravermelho médio com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e a espectroscopia Raman em associação com técnicas de planejamento de experimentos, de análise de componentes principais (PCA) e/ou de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). O método por TXRF foi desenvolvido para determinação de 16 elementos, utilizando suspensão como preparo de amostra. O limite de detecção (LD) foi entre 4 e 10 mg kg⁻¹ para K, Ca e Ba, enquanto para Na, Mg e Al, os valores foram 2418, 752 e 313 mg kg⁻¹, respectivamente. Para os demais elementos, o LD foi menor que 2,5 mg kg⁻¹. O desvio padrão relativo variou de 3,1 a 12,0 %, em condições de repetibilidade. A veracidade variou entre 65 e 116 % para Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr e Pb, enquanto para Ti e Ba, esse valor foi igual a 51,0 e 21,7%, respectivamente. O método foi aplicado em 37 amostras (telas e películas de *smartphones* e para-brisa automotivo). A PCA discriminou as telas de *smartphones* originais das amostras falsificadas. Além disso, os para-brisas foram distinguíveis das demais amostras. Utilizando a espectroscopia ATR-FTIR juntamente com PLS-DA foi possível discriminar de forma simples, rápida, barata e não destrutiva, as telas de *smartphones* originais das falsificadas, com 100% de sensibilidade, especificidade e acurácia. Por fim, avaliou-se de forma preliminar o desempenho da espectroscopia Raman para análise de vidro, demonstrando a potencialidade dos instrumentos portáteis para essa análise. Pela PCA foi possível identificar agrupamentos naturais entre as amostras, detectar *outliers* e obter uma discriminação das amostras automotivas e de *smartphones*. A espectroscopia Raman teve um desempenho melhor que a espectroscopia ATR-FTIR para distinguir entre vidros automotivos e de *smartphones*. Por outro lado, o desempenho foi inferior para a distinção entre telas de *smartphones* genuínas e falsificadas. Contudo, os métodos desenvolvidos são atrativos, com potencial para análises forense.

Palavras-Chave: Falsificação de *smartphone*. Quimiometria. TXRF. ATR-FTIR. Raman.

ABSTRACT

In this work, simple and fast analytical methods were developed and/or evaluated, using minimal sample preparation for the characterization of glass for forensic purposes, using total reflection X-ray fluorescence (TXRF), attenuated total reflectance spectroscopy in the infrared average with Fourier transform (ATR-FTIR) and Raman spectroscopy in association with design of experiments, principal component analysis (PCA) and/or partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The TXRF method was developed for the determination of 16 elements, using suspension as sample preparation. The Limit of Detection (LD) was between 4 and 10 mg kg⁻¹ for K, Ca, and Ba, while for Na, Mg and Al, the values were 2418, 752 and 313 mg kg⁻¹, respectively. For the other elements, the LD was less than 2.5 mg kg⁻¹. The relative standard deviation ranged from 3.1 to 12.0% under repeatability conditions. The trueness varied between 65 and 116% for Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr and Pb, while for Ti and Ba, this value was equal to 51.0 and 21.7%, respectively. The method was applied to 37 samples (smartphone screens, screen protector and automotive windshield). The PCA discriminated the original smartphone screens from the counterfeit samples. Furthermore, the windshields were distinguishable from the other samples. By conjoint ATR-FTIR spectroscopy and PLS-DA, it was possible to discriminate in a simple, fast, low-cost, and non-destructive way, the original smartphone screens from the counterfeit ones, with 100% sensitivity, specificity, and accuracy. Finally, a preliminary assessment was made of the performance of Raman spectroscopy for glass analysis, demonstrating the potential of portable instruments for this analysis. Using PCA, it was possible to identify natural clusters between the samples, detect outliers and obtain a breakdown of automotive and smartphone samples. Raman spectroscopy performed better than ATR-FTIR spectroscopy to distinguish between automotive and smartphone glasses. On the other hand, the distinction between genuine and counterfeit smartphone screens was less clear. However, the developed methods are attractive, with potential for forensic analysis.

Keywords: Smartphone counterfeiting. Chemometrics. TXRF. ATR-FTIR. Raman.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura orgânica e processual do sistema de justiça criminal brasileiro.....	19
Figura 2 - Distribuição espacial dos átomos no quartzo (a) e no vidro (b). As esferas azuis são os átomos de oxigênio e as vermelhas de silício ou boro.	21
Figura 3 - Estrutura de vidro no nível atômico mostrando o rompimento das ligações de Si-O-Si (a) e a substituição do Silício por átomos de Titânio na estrutura tetraédrica (b).	22
Figura 4 - <i>Layout</i> básico da linha de produção de vidro <i>float</i>	23
Figura 5 - Esquema do sistema de produção de vidro pelo processo de fusão por transbordamento. Em (a) uma visão geral e em (b) um corte transversal.	23
Figura 6 - Esquemas de fortalecimento químico do vidro por troca iônica.	24
Figura 7 - Notícias de crimes envolvendo armas de fogo e vestígios de vidro.	26
Figura 8 - Exemplo de resultado da interação entre projétil de arma de fogo e a superfície de vidro. Em (a) a identificação da ordem, em (b) o sentido, em (c) e (d) a direção dos disparos.	27
Figura 9 - Ilustração da presença e transferência de fragmentos de vidro como vestígio de crime. Em (a) e (b) no corpo da vítima ou do suspeito; em (c), (d) e (f) nos pertences de vítimas ou de suspeitos.....	28
Figura 10 - Arranjo instrumental da EDXRF e TXRF, mostrando a diferença no ângulo de incidência do feixe primário entre ambos os arranjos.	34
Figura 11 - Representação esquemática do funcionamento da refletância total atenuada (ATR) na espectroscopia no infravermelho.	38
Figura 12 - Representação esquemática de espectrômetro Raman portátil analisando uma tela de um <i>smartphone</i>	39
Figura 13 - Representação esquemática da decomposição de uma matriz na PCA.	41
Figura 14 - Aparato instrumental utilizado na obtenção dos espectros de TXRF	47
Figura 15 - Aparato instrumental de ICP-MS utilizado na comparação com método proposto	48
Figura 16 - Telas de <i>smartphones</i> da Samsung (S1-S5), Motorola (M1-M5), Apple (A1-A5), LG (L1-L5) e películas (P1-P5) utilizadas na aplicação do método.	50
Figura 17 - Resíduos deixados pelo ajuste de um modelo quadrático aos valores do diâmetro médio das partículas (a) e quantidade de amostra não moída (b) dados na Tabela 7.....	59
Figura 18 - Comparação das previsões do modelo quadrático aos valores observados do diâmetro médio das partículas (a) e quantidade de amostra não moída (b) dados na Tabela 7.	59

Figura 19 - Gráfico dos perfis dos valores previstos e da desejabilidade para a otimização do processo de moagem da amostra.	61
Figura 20 - Histograma da distribuição granulométrica de 1,0 g da amostra de vidro temperado automotivo após moagem por 6,0 min aplicando uma frequência de agitação de 23,0 Hz... ..	62
Figura 21 - Gráfico de Pareto obtido no planejamento fatorial fracionário $2IV(4 - 1)$, definido por I = 1234, para otimização do preparo da suspensão e dos parâmetros instrumentais em termos da desejabilidade global (combinação do LD de V, Cr, Mn, Zn, Ni e Cu).....	63
Figura 22 - Desempenho das soluções estabilizantes em condição de repetibilidade (n=3) para avaliar a homogeneidade da suspensão.	64
Figura 23 - Fluxograma do método proposto para a caracterização inorgânica de vidro por TXRF para fins forenses.	65
Figura 24 - LD e LQ para os elementos Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Pb.	67
Figura 25 - Espectro típico de amostra de vidro obtido utilizando o método proposto por TXRF.	71
Figura 26 - Resíduos Q versus T^2 de Hotelling do modelo PCA gerado com a concentração dos componentes inorgânicos das amostras analisadas por TXRF.	75
Figura 27 - Gráfico biplot (PC1 vs. PC2) das amostras de vidro analisadas por TXRF, obtido após processar a PCA.....	76
Figura 28 - Escores (a) e pesos (b) de PC3 obtidos com os dados de TXRF das amostras de vidro.....	77
Figura 29 - Notícia sobre apreensão de produtos falsificados em Campinas	80
Figura 30 - Notícia sobre apreensão de <i>smartphones</i> falsificados em Florianópolis	81
Figura 31 - Notícia internacional sobre desmonte de esquema de falsificação de iPhone na China	81
Figura 32 - Esquema da organização dos dados para a construção do modelo de classificação usando PLS-DA	84
Figura 33 - Aparato instrumental utilizado na análise de telas de <i>smartphones</i> por ATR-FTIR.	86
Figura 34 - Espectros FTIR para as 86 telas de <i>smartphones</i> considerando toda faixa a faixa espectral (4000 a 600 cm^{-1}). Em preto, os espectros das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.	88
Figura 35 - Espectros FTIR cortados para as 86 telas de <i>smartphones</i> considerando a faixa de 1500 a 600 cm^{-1} , que foi utilizada para construção dos modelos multivariados. Em preto, os espectros das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.....	89

Figura 36 - Resíduos Q versus T^2 de Hotelling para detecção de espectros <i>outliers</i> .	90
Figura 37 - Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de <i>smartphones</i> .	91
Figura 38 - Pesos (<i>Loadings</i>) de PC1 (a) e PC2 (b) calculados a partir dos dados ATR-FTIR das amostras de vidro.	92
Figura 39 - Valores previstos pelo modelo PLS-DA obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de <i>smartphones</i> .	94
Figura 40 - Coeficientes de regressão (a) e VIP escores (b) do modelo PLS-DA.	96
Figura 41 - Aparato instrumental utilizado na obtenção dos espectros Raman.	100
Figura 42 - Espectros das 78 amostras (a) de vidro analisadas por espectroscopia Raman, com destaque para as amostras S3, S11 e A4 em (b).	102
Figura 43 - Resíduos Q versus T^2 de Hotelling do modelo PCA gerado com dados dos espectros Raman das amostras de vidro analisadas.	103
Figura 44 - Gráfico PC1 vs. PC2 das amostras de vidro analisadas por Raman, obtido após processar a PCA.	103
Figura 45 - Pesos sobre PC2 (a) e PC1 (b) do modelo PCA gerado com os espectros Raman das amostras de vidros.	104
Figura 46 - Escores e Pesos sobre PC3 (a) e (b), P4 (c) e (d), PC5 (e) e (f) do modelo PCA gerado com os espectros Raman das amostras de vidros.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnicas analíticas e preparos de amostra propostos na literatura para determinação de metais em vidro.....	32
Tabela 2 - Composição do vidro questionado e de referência no caso Fidelis [135]......	45
Tabela 3 - Condições analíticas operacionais do ICP-MS.....	48
Tabela 4 - Identificação das amostras utilizadas para aplicação do método.....	51
Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados no CCD para otimização da moagem da amostra.	52
Tabela 6 - Planejamento Fatorial Fracionário $2IV(4 - 1)$, definido por I = 1234, para otimização do preparo da suspensão e dos parâmetros instrumentais em termos do LD.....	53
Tabela 7 - Resultados da aplicação do CCD para otimização da moagem da amostra.	57
Tabela 8 - ANOVA para o ajuste do modelo quadrático descrito pela Eq. 3 para o diâmetro médio das partículas.....	58
Tabela 9 - ANOVA para o ajuste do modelo quadrático descrito pela Eq. 4 para a quantidade de amostra não moída.....	58
Tabela 10 - Desempenho comparativo do método proposto (TXRF) em relação ao procedimento de medição de referência da ASTM (ICP-MS).....	70
Tabela 11 - Resultado (mg kg^{-1}) para a determinação de componentes inorgânicos nas amostras analisadas por TXRF ($n = 3$).....	73
Tabela 12 - Figuras de mérito do modelo PLS-DA construído para classificação de telas de <i>smartphones</i>	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância (<i>Analysis of variance</i>)
ASTEE	Sociedade Americana de Examinadores de Vestígios (<i>American Society of Trace Evidence Examiners</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATR-FTIR	Refletância total atenuada no infravermelho médio com transformada de Fourier (<i>Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>)
CBN	Central Brasileira de Notícias
CCD	Planejamento Composto Central (<i>Central Composite Designs</i>)
CDC	Código de Proteção e Defesa do Consumidor
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
cps	Contagem por segundo (<i>Counts per second</i>)
CVCE	Erro de classificação de validação cruzada (<i>Cross-Validation Classification Error</i>)
DoE	Planejamento de experimentos (<i>Design of Experiments</i>)
DPR	Desvio padrão relativo
EDXRF	Fluorescência de raios X de energia dispersiva (<i>Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
ENFSI	Rede Europeia de Institutos de Ciência Forense (<i>European Network of Forensic Science Institutes</i>)
ERM	Material de Referência Europeu (<i>European Reference Material</i>)
FBI	Departamento Federal de Investigação (<i>Federal Bureau of Investigation</i>)
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IMEI	Identificação Internacional de Equipamento Móvel (<i>International Mobile Equipment Identity</i>)

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
LA-ICP-MS	Ablação a laser associada à espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (<i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LA-ICP OES	Ablação a laser associada à espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (<i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LIBS	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (<i>Laser Induced-Breakdown Spectroscopy</i>)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
μ -XRF	Micro fluorescência de raios X (Micro X-Ray Fluorescence spectrometry)
MRC	Material de Referência Certificado
NAA	Análise por ativação neutrônica (<i>Neutron Activation Analysis</i>)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)
PC	Componente Principal (<i>Principal Component</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Component Analysis</i>)
PIGE	Emissão de raios γ induzida por partículas (<i>Proton Induced Gamma-ray Emission</i>)
PIXE	Emissão de raios X induzida por partículas (<i>Particle-induced X-ray emission</i>)
PLS-DA	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (<i>Partial Least Squares Discriminant Analysis</i>)
PRM	Métodos de Reconhecimento de Padrão (<i>Pattern Recognition Methods</i>)
PVA	Álcool Polivinílico (Polyvinyl Alcohol)
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta (<i>Response Surface Methodology</i>)
SARM	Material de referência sul-africano (<i>South African Reference Material</i>)
SDD	Detector de Desvio de Silício (<i>Silicon Drift Detector</i>)
SEM-EDX	Microscopia de varredura eletrônica com espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

SNV	Varição normal padrão (<i>Standard Normal Variate</i>)
SVD	Decomposição por valores singulares (<i>Singular Value Decomposition</i>)
STF	Supremo Tribunal Federal
SWGEMAT	Grupo de Trabalho Científico sobre Análise de Materiais (<i>Scientific Working Group for Materials Analysis</i>)
TXRF	Fluorescência de raios X por reflexão total (<i>Total-reflection X-Ray Fluorescence</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UNSW	Universidade de Nova Gales do Sul (<i>University of New South Wales</i>)
USA	Estados Unidos da América (<i>United States of America</i>)
VIP	Importância da Variável na Projeção (<i>Variable Importance in Projection</i>)

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.....	18
1.1 A Química Forense e o Sistema de Justiça Criminal	18
1.2 A estrutura química e fabricação do vidro.....	21
1.3 O vidro como vestígio de crime.....	25
1.4 A análise elementar de vidros	29
1.5 Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)	34
1.6 Técnicas espectroscópicas vibracionais na análise de vidros	36
1.7 Quimiometria aplicada à química forense	40
1.8 Propósito do trabalho.....	43
Capítulo 2 – DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM VIDRO UTILIZANDO TXRF.....	44
2.1 Introdução.....	44
2.2 Objetivos	46
2.3 Desenvolvimento Experimental.....	47
2.3.1 Equipamentos e instrumentos.....	47
2.3.2 Reagentes e soluções	49
2.3.3 Materiais.....	49
2.3.4 Amostras e Material de Referência	50
2.3.5 Otimização do método.....	51
2.3.5.1 Moagem da amostra.....	51
2.3.5.2 Preparo da Suspensão e parâmetros instrumentais	53
2.3.6 Validação analítica	53
2.3.6.1 LD e limite de quantificação (LQ).....	54
2.3.6.2 Precisão e veracidade	54
2.3.7 Aplicação analítica do método proposto.....	55
2.4 Resultados e discussão.....	56
2.4.1 Otimização da moagem da amostra.....	56
2.4.2 Otimização do preparo da suspensão e parâmetros instrumentais	62
2.4.3 Método otimizado	64
2.4.4 Validação do método	66
2.4.4.1 Determinação do LD e LQ	66
2.4.4.2 Verificação da precisão e veracidade	67
2.4.5 Aplicação analítica do método proposto.....	71

2.5	Conclusões parciais	77
Capítulo 3 – ANÁLISE DISCRIMINANTE DE VIDRO DE <i>SMARTPHONES</i> APLICANDO A ESPECTROSCOPIA ATR-FTIR e PLS-DA.....		
3.1	Introdução.....	79
3.2	Objetivo	85
3.3	Desenvolvimento Experimental.....	85
3.3.1	Amostras.....	85
3.3.2	Materiais e reagentes	86
3.3.3	Instrumentação	86
3.3.4	Métodos Quimiométricos.....	87
3.4	Resultados e discussão.....	88
3.4.1	A análise exploratória - Modelo PCA	89
3.4.2	A classificação supervisionada - Modelo PLS-DA	93
3.5	Conclusões parciais	96
Capítulo 4 – ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE VIDROS BASEADA EM ESPECTROSCOPIA RAMAN.....		
4.1	Introdução.....	98
4.2	Objetivo	100
4.3	Desenvolvimento Experimental.....	100
4.3.1	Instrumentação e condições de análise.....	100
4.3.2	Materiais e reagentes	101
4.3.3	Amostras.....	101
4.3.4	A análise exploratória - Modelo PCA	101
4.4	Resultados e discussão.....	101
4.5	Conclusões parciais	106
Capítulo 5 – CONCLUSÃO		
Capítulo 6 – ETAPAS FUTURAS.....		
REFERÊNCIAS		
APENDICE A – Poster apresentado no 15 th Rio Symposium on Atomic Spectrometry.		
APÊNDICE B – Artigo científico publicado na revista Talanta.....		
APÊNDICE C – Poster apresentado no XXVI Congresso Nacional de Criminalística.		
APÊNDICE D – Poster apresentado no III Workshop Mineiro de Ciências Forenses.....		
APÊNDICE E – Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados da espectroscopia ATR-FTIR de telas de <i>smartphones</i> e vidros automotivos.		

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1 A Química Forense e o Sistema de Justiça Criminal

Nos primórdios da investigação criminal, cabia à medicina legal os exames periciais em pessoas (vivas ou mortas), em outros vestígios extrínsecos ao corpo humano e exames dos instrumentos do crime. Com o decorrer do tempo percebeu-se que a investigação criminal demanda muito mais do que aquilo que a ciência médica poderia oferecer. Nesse contexto, surgiu a Criminalística, tendo por objetivo o reconhecimento e interpretação dos indícios materiais extrínsecos relativos ao crime ou à identificação do criminoso. Os exames dos vestígios intrínsecos (na pessoa) permaneceram na alçada da medicina legal. Sendo assim, cabe aos institutos de criminalística a análise dos vestígios materiais, das interligações, bem como dos fatos geradores, da origem e interpretação desses vestígios, além dos meios e modos como foram cometidos os delitos. Desse modo, a Criminalística é naturalmente integrada pelos diferentes ramos do conhecimento técnico-científico, no que houver de útil à elucidação e à prova das infrações penais e, ainda, à identificação dos respectivos autores. Dentre esses diversos ramos do conhecimento, destaca-se aqueles relacionados à área de química [1].

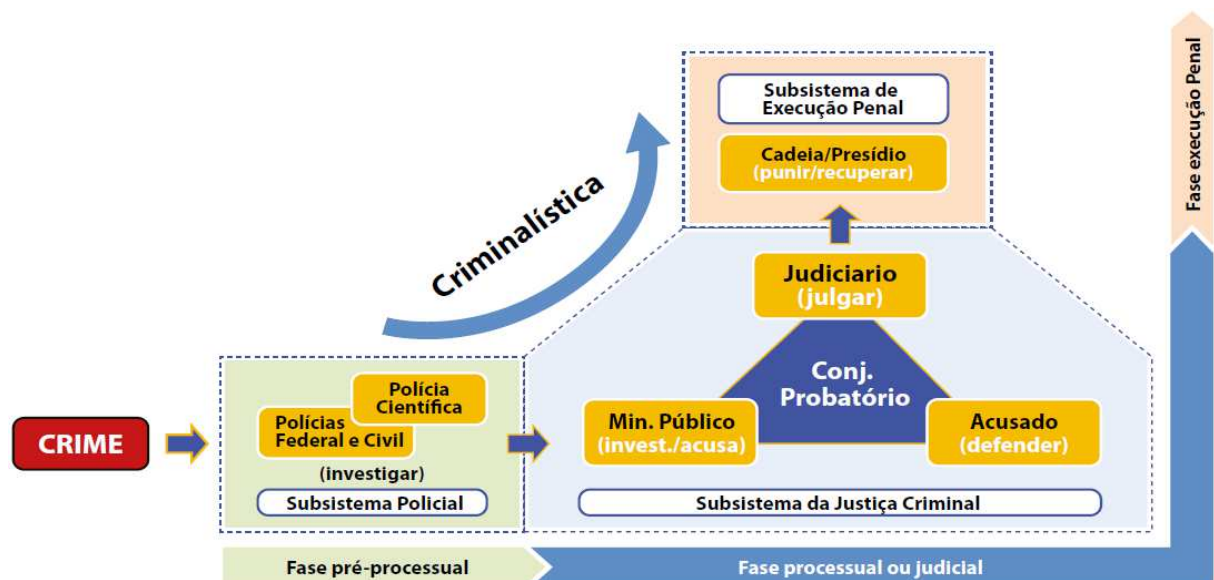
Embora, a atuação das forças policiais no combate ao crime no Brasil ocorra pelo policiamento ostensivo, realizado pelas forças policiais militares de cada Estado e pela investigação policial, realizada pelas polícias civis, o enfrentamento ao delito ocorre também pela pesquisa de vestígios encontrados em cenas de crime, realizada principalmente em laboratórios pela polícia científica - Institutos de Criminalística - que inclusive podem estar subordinados à própria Polícia Civil. No contexto de análise pericial, a química aplicada à solução de problemas que surgem em conexão com a administração da justiça é definida como Química Forense. Isto é, a química exercida a serviço da lei, aplicada na análise de vestígios, às questões de interesse legal ou judicial [2,3].

O vestígio, por sua vez, é um objeto ou material que foi constatado e/ou recolhido em local de crime para sua posterior análise. Após as devidas análises e pesquisas, e constatando-se sua relação com o crime investigado, de forma técnica e científica,

o vestígio passa a ser apontado como indício, que prova ou leva às presunções da natureza do fato investigado e de suas causalidades [4].

Dessa forma, o sucesso de todo o processo de análise forense depende da combinação de informações e vestígios coletados para a análise. A partir desses elementos, o laboratório forense refina seus resultados e fornece respostas para as diferentes partes do processo forense, tanto na fase inquisitiva como judicial. Assim, a investigação forense de rotina geralmente começa no local do fato delituoso e termina na sala do tribunal [5].

O sistema de justiça criminal brasileiro é composto por diversas instituições públicas que são responsáveis pelo controle sobre a violência e a criminalidade. A Figura 1 ilustra como esse sistema está orgânica e processualmente estruturado para executar a persecução penal. Após a ocorrência de um crime, o fluxo da persecução penal é realizado por três subsistemas distintos, mas interrelacionados, cada um sendo responsável pela execução de uma fase específica. A química forense encontra-se diretamente relacionada ao primeiro subsistema, que executa a fase pré-processual, chamada fase inquisitiva, na qual as polícias realizam os procedimentos investigatórios necessários à identificação do crime e da autoria, concatenando todas as informações pertinentes a um instrumento administrativo, formal e escrito, denominado inquérito policial [6].



Fonte: [6].

Figura 1 - Estrutura orgânica e processual do sistema de justiça criminal brasileiro.

De acordo com os dados do Sistema de Indicadores de Percepção Social e do Anuário Brasileiro de Segurança Pública, a efetividade do sistema de justiça criminal

no Brasil apresenta índices insatisfatórios. Essa baixa efetividade pode ser decorrente da dificuldade de se reconstruírem a história do fato ilícito passado, narrado na ação penal, aumentando o drama do julgador, no momento de tomada de decisão, e o próprio risco dessa decisão acentuar o efeito da incivilidade do processo penal [6].

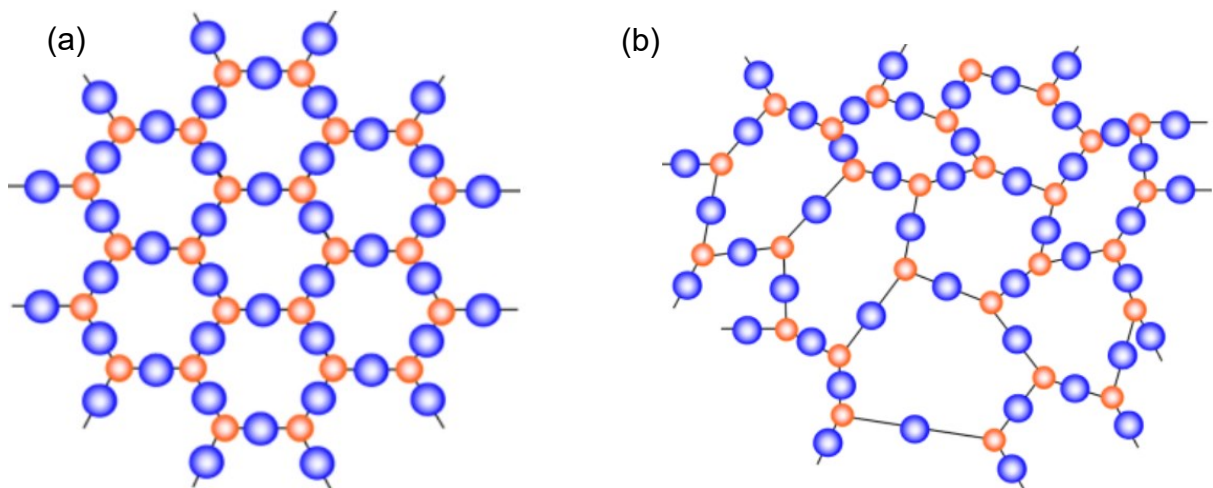
Sabe-se que é impossível encontrar a verdade absoluta ou real de um fato delituoso. O que se pode alcançar, por mais provas que tenham sido produzidas, é um juízo intenso de verossimilhança, uma elevada probabilidade sobre como os fatos se passaram. De toda forma, a reconstrução do fato se justifica pelo Princípio de Locard, que diz que todo contato deixa vestígio, e pelo Princípio da Individualidade, que afirma que dois objetos podem parecer indistinguíveis, mas não absolutamente idênticos. A junção desses dois princípios básicos torna possível a identificação e a prova científica [7].

A tentativa de reconstrução do fato, em muitos casos, exige procedimentos complexos para extrair informações confiáveis de vestígios coletadas na cena do crime, devido à audácia dos criminosos e à alta complexidade de alguns casos forenses, praticados mediante uso de técnicas delituosas mais avançadas. Além disso, dado o volume e a diversidade de crimes, a investigação tem exigido conhecimentos técnico-científicos para analisar os vestígios relacionados ao fato criminoso, demandando, conseqüentemente, o uso instrumental de técnicas e métodos científicos dos mais diversos, a fim de garantir que uma investigação eficaz ocorra [6,8,9].

Adequando-se a essa perspectiva do uso da química forense na solução dos crimes, o ordenamento jurídico brasileiro tem conferido cada vez mais relevância ao exame pericial desde a edição original do Código de Processo Penal Brasileiro [10], estabelecendo como indispensável o exame pericial dos vestígios relacionados ao crime investigado. Dentre os materiais que podem ser encontrados como vestígios, o vidro se destaca; estando ele dentre os cinco tipos de materiais (Fibras têxteis, tinta, vidro, cabelo humano e fita adesiva) relacionados, por exemplo, pela Sociedade Americana de Examinadores de Vestígios (ASTEE) [6,11,12]. Além disso, o vidro aparece na lista de materiais tipicamente analisados pelo Departamento Federal de Investigação (FBI) dos Estados Unidos [13] e pela Rede Europeia de Institutos de Ciência Forense (ENFSI) [14]. No Brasil, esse tipo de vestígio ainda tem recebido pouca atenção dos Institutos de Criminalística.

1.2 A estrutura química e fabricação do vidro.

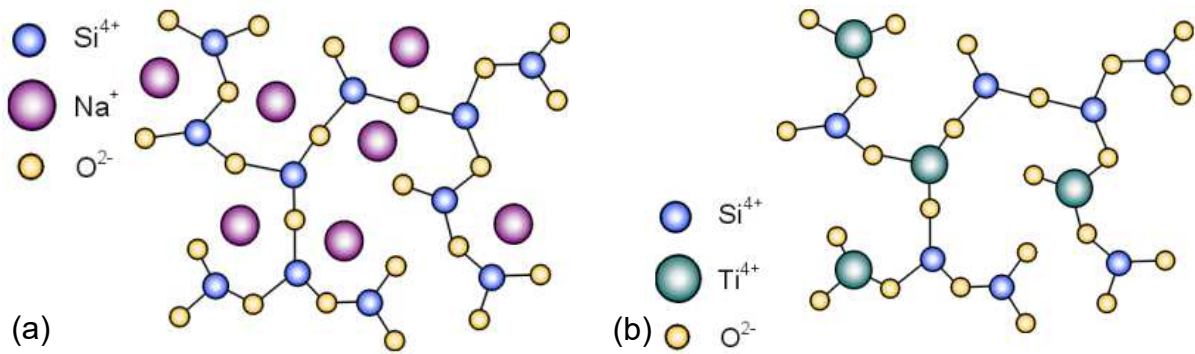
Definido como um material sólido inorgânico, o vidro pode ser transparente, translúcido e/ou colorido, além de duro, quebradiço e impermeável. O vidro é transformado em objetos práticos e decorativos desde os tempos antigos, e atualmente é muito importante em diversas aplicações, como na construção civil, utilidades domésticas, indústria automobilística e de telecomunicações. O vidro é um material cerâmico de estrutura amorfa, como mostrado esquematicamente na Figura 2, formado geralmente por silicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A distribuição espacial dos átomos nesse material lhe confere propriedades diferentes em relação aos sólidos cristalinos [15,16].



Fonte: [15].

Figura 2 - Distribuição espacial dos átomos no quartzo (a) e no vidro (b). As esferas azuis são os átomos de oxigênio e as vermelhas de silício ou boro.

Os vidros são constituídos por óxidos formadores de rede, como SiO_2 e/ou B_2O_3 , e óxidos alcalinos e/ou alcalino-terrosos, como Na_2O e/ou CaO , que modificam a estrutura amorfa quebrando algumas ligações de Si-O-Si (Figura 3a). Assim, átomos de oxigênio tornam-se o contra-íon dos cátions Na^+ e Ca^{2+} . Outros óxidos, como TiO_2 , ZnO , PbO e Al_2O_3 , conhecidos como intermediários, podem ser adicionados para substituir átomos de Si na estrutura tetraédrica (Figura 3b). A adição desses óxidos metálicos abaixa o ponto de fusão e a viscosidade do vidro, permitindo trabalhar com o vidro em temperaturas mais baixas [15,17].

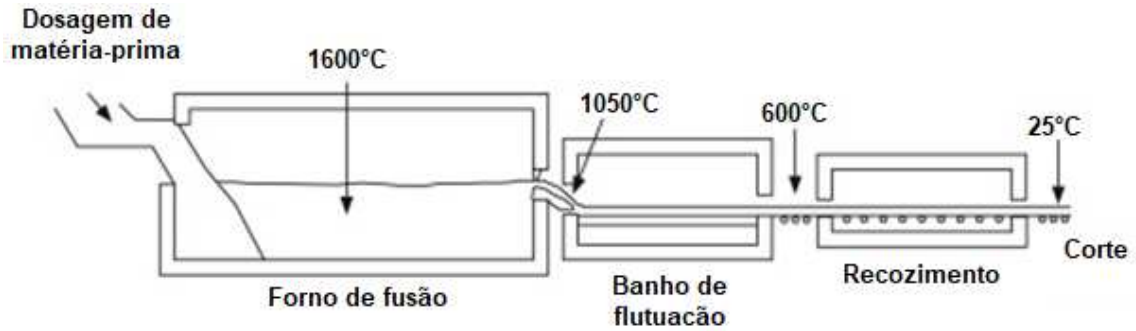


Fonte: [15].

Figura 3 - Estrutura de vidro no nível atômico mostrando o rompimento das ligações de Si-O-Si (a) e a substituição do Silício por átomos de Titânio na estrutura tetraédrica (b).

As propriedades dos vidros, as quais determinam sua aplicação, dependem diretamente de sua composição. Assim, é muito comum serem descritas na literatura as três mais importantes composições básicas de vidros à base de sílica: soda-cal ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$), borossilicato ($\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) e aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), as quais permitem que estes apresentem as mais diferentes propriedades: ópticas, condutoras ou isolantes, resistência mecânica e térmica, absorção de radiações de alta energia e ionizantes e resistência ao ataque químico, dentre outras. O vidro soda-cal é responsável pela maior parte do vidro fabricado em todo o mundo, produzindo janelas (vidro plano) para edifícios, automóveis e contêineres de todos os tipos. Os borossilicatos são destinados às painéis, objetos de vidro de laboratório ou faróis automotivos. Já os aluminossilicatos são utilizados em dispositivos eletrônicos portáteis e tampas de fogões [18–20].

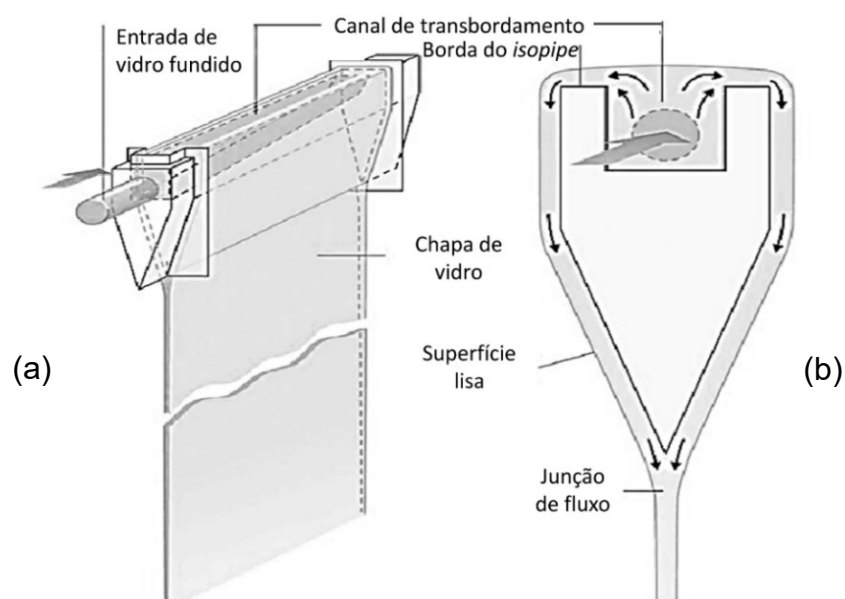
O processo industrial padrão de fabricação de vidro plano, conhecido como processo *Float*, foi inventado na década de 1950 em resposta a uma necessidade premente de um método econômico para produzir vidro para aplicações automotivas e arquitetônicas. Como representado na Figura 4, no processo *Float* a matéria-prima é misturada e submetida à fusão, formando o vidro derretido. A etapa posterior envolve a flutuação de uma fita de vidro em um banho de estanho fundido, o que cria uma superfície naturalmente lisa e com a espessura desejada. Posteriormente, o vidro é recozido, resfriado e recortado. Esse processo é usado para produzir praticamente todos os vidros de janela, bem como espelhos e outros itens originados de vidro plano [21].



Fonte: Adaptado de [21]

Figura 4 - *Layout* básico da linha de produção de vidro *float*.

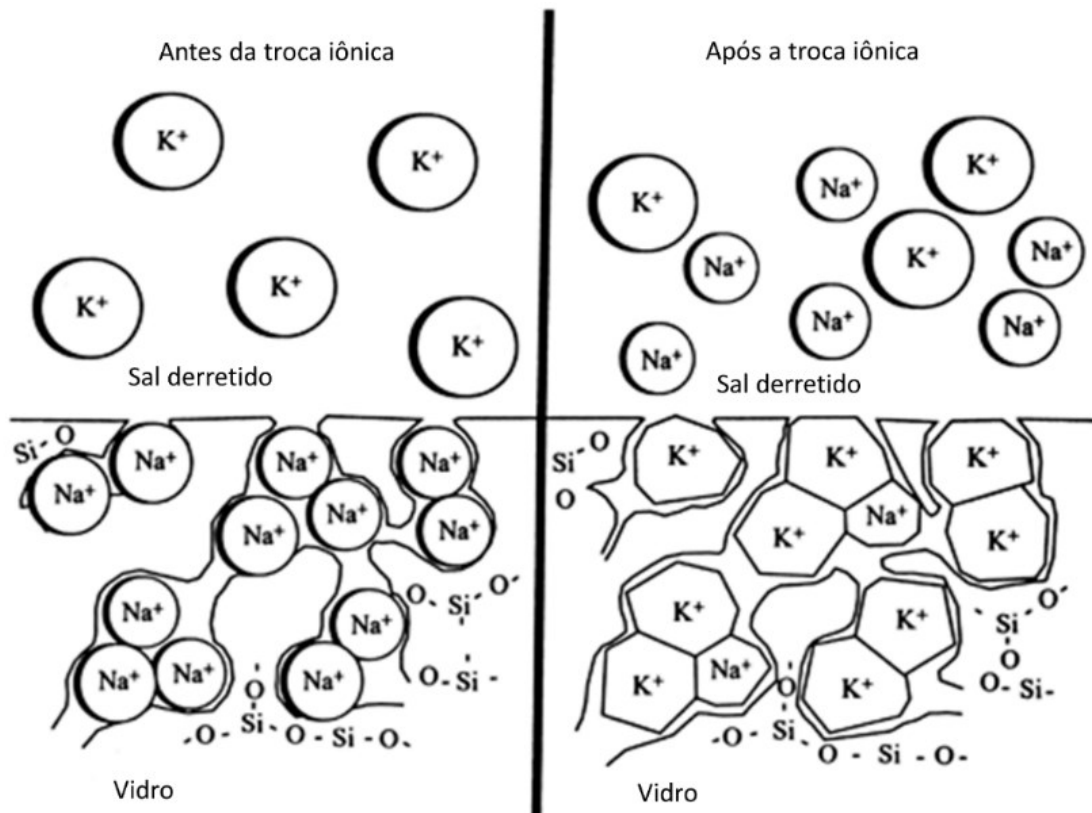
Um outro importante processo de produção, conhecido como fusão por transbordamento, é aplicado na fabricação de vidro mais fino e foi patenteado pela Corning em 1964. Esse processo também começa pela mistura e fusão das matérias-primas, produzindo o vidro fundido. Posteriormente, o vidro fundido é então despejado em um recipiente com fundo em forma de “V”, conhecido como *isopipe*, até transbordar sua capacidade simultaneamente por ambas as bordas. O vidro fundido flui sobre as superfícies externas do *isopipe* e quando atinge seu fundo os dois fluxos se unem, como ilustrado na Figura 5. O material fundido resultante flui verticalmente por gravidade. O vidro então esfria à medida que flui sem entrar em contato com nenhuma superfície. Por fim, a chapa de vidro já endurecida é cortada e armazenada [22].



Fonte: Adaptado de [22]

Figura 5 - Esquema do sistema de produção de vidro pelo processo de fusão por transbordamento. Em (a) uma visão geral e em (b) um corte transversal.

Métodos adicionais têm sido desenvolvidos para tornar o vidro mais resistente. Um desses métodos, conhecido como método de resistência química ou reforço por troca iônica, consiste em colocar o vidro em um recipiente contendo um sal fundido (geralmente KNO_3) durante várias horas. Nesse procedimento, cujo princípio está esquematizado na Figura 6, os íons de K^+ (raio iônico de $1,52\text{\AA}$) trocam de lugar com o Na^+ (raio iônico de $1,16\text{\AA}$) na superfície do vidro, introduzindo uma compressão superficial. A melhora final da resistência depende da concentração dos íons presentes no banho de sal e de sua natureza, bem como da temperatura do banho e do tempo de imersão [23].



Fonte: Adaptado de [24]

Figura 6 - Esquemas de fortalecimento químico do vidro por troca iônica.

O fortalecimento químico por troca iônica tem sido aplicado, por exemplo, em vidros do tipo aluminossilicato, fabricados pelo processo de fusão. Esse tipo de vidro apresenta uma excepcional resistência, com módulo de Young comparativamente alto, dureza, tenacidade à fratura, durabilidade química, menor coeficiente de expansão térmica e reduzida condutividade elétrica. Com o processo de fortalecimento, essas propriedades são reforçadas, atendendo às necessidades das

aplicações desse vidro em dispositivos eletrônicos como telas dos *smartphones*. [22,23].

Como as matérias-primas utilizadas na fabricação de vidro não são puras, podem ser necessários outros processos para melhorar sua qualidade. A contaminação por ferro ou cromo nos depósitos de areia, por exemplo, pode levar a uma coloração indesejável. Dessa forma, pode ser adicionado CeO_2 , Sb_2O_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 ou BaSO_4 para descolorar o vidro. Além disso, dependendo do uso final do produto e do processo de fabricação, componentes especiais são usados intencionalmente. Por exemplo, os vidros coloridos são, usualmente, produzidos pela adição de compostos de metais de transição 3d ou de terras raras 4f [19]. Além disso, cacos de diferentes utensílios de vidro podem ser reaproveitados na fabricação de um novo lote para diminuir a temperatura de fusão e para reciclagem do vidro quebrado, reduzindo o custo do processo de fabricação. Essa prática acrescenta alguma heterogeneidade entre lotes originários da mesma fábrica. Isso é favorável do ponto de vista forense, porque o perfil elementar diferirá entre fontes diferentes ou lotes diferentes [19,25].

Portanto, o vidro poderá conter quantidades diferentes dos mesmos elementos dependendo do seu uso e processo de fabricação. Sendo assim, as impurezas dos principais produtos bem como os componentes majoritários podem ser utilizados pelos cientistas forenses para a discriminação de vidros caracterizados como vestígios de crime [19].

1.3 O vidro como vestígio de crime

Comumente, o vidro é encontrado como vestígio de crimes envolvendo armas de fogo como, por exemplo, nos assassinatos do músico Evaldo dos Santos Rosa [26], da vereadora Marielle Franco e de seu motorista Anderson Gomes [27], casos que ganharam grande repercussão na mídia, como mostrado na Figura 7.

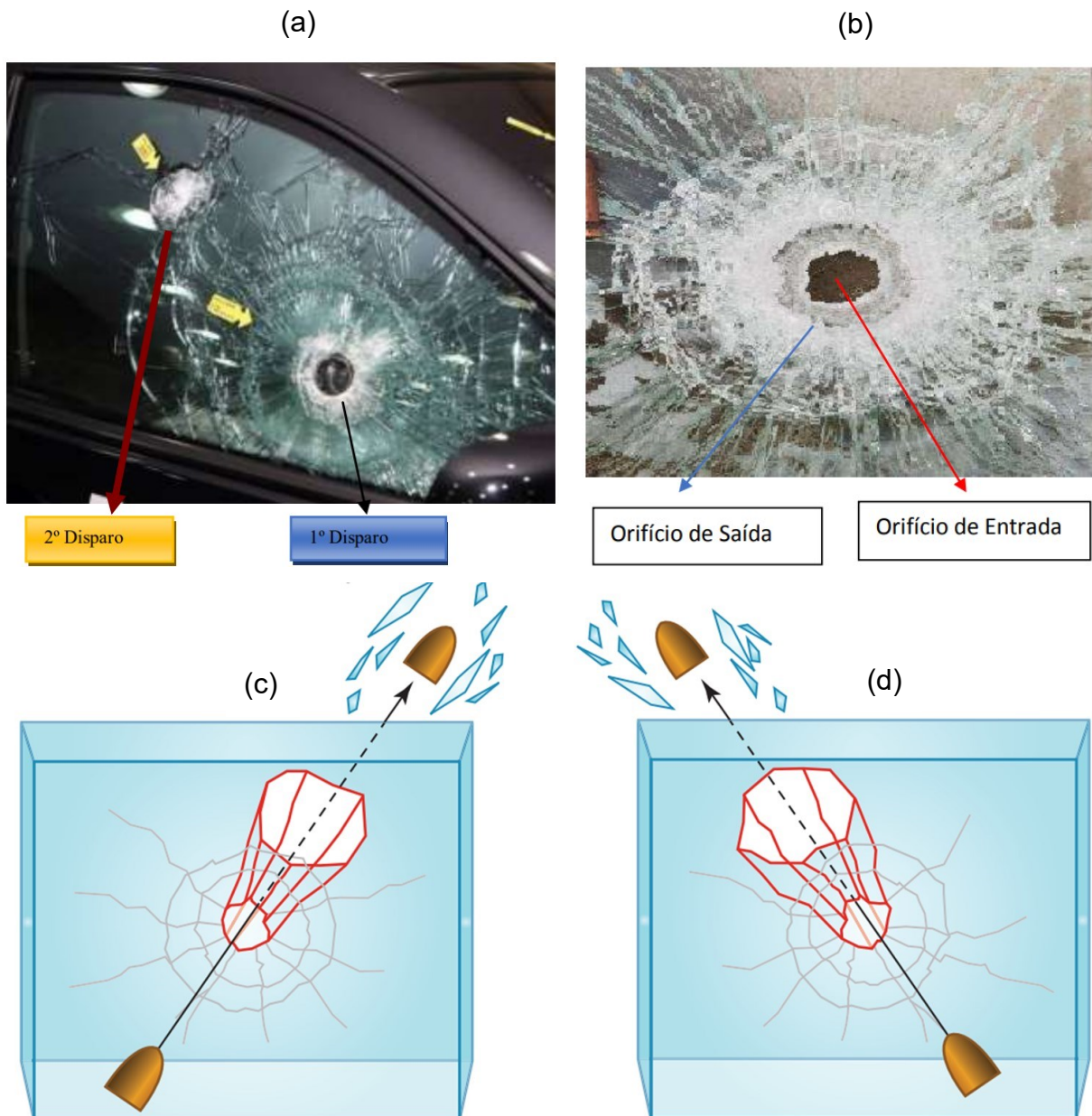


Fonte: [26,27]

Figura 7 - Notícias de crimes envolvendo armas de fogo e vestígios de vidro.

A Figura 8 exemplifica resultados da interação entre projétil de arma de fogo e a superfície de vidro. Nesse contexto, as características deixadas por essa interação são de grande interesse às análises periciais, uma vez que podem contribuir para o esclarecimento da dinâmica do fato em investigação, como para identificar a ordem, o sentido e a direção dos disparos. Um projétil, no início de sua trajetória, com alta velocidade, tende a produzir em uma chapa de vidro uma perfuração com linhas de fraturas radiais e concêntricas. Mas, caso a velocidade seja baixa, devido à maior distância do local do disparo, o contato entre o projétil e o vidro tende a produzir estilhaços, que podem ser inclusive coletados para posterior análise química [28].

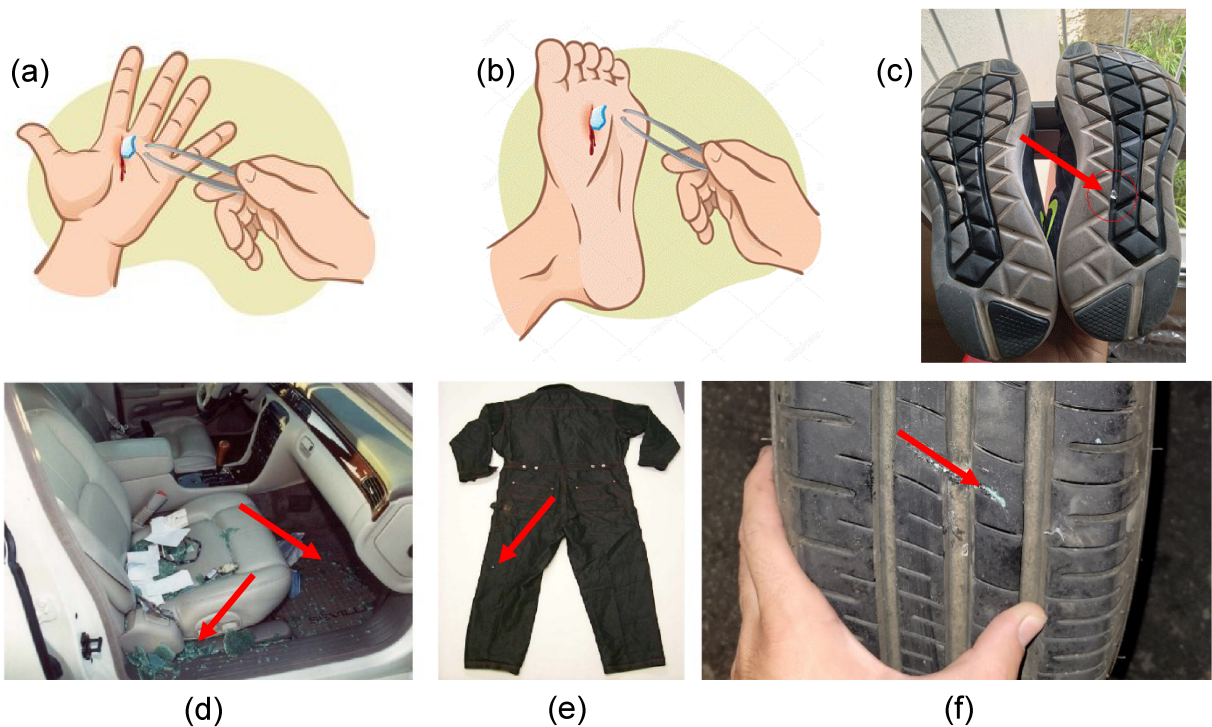
A transferência e persistência de vestígios de crime podem fornecer informações relevantes para a reconstrução de um fato criminoso e, em alguns casos, corroborando com relatos de testemunhas oculares e/ou recuperação de provas adicionais. Para isso, o perito usa várias ferramentas analíticas para caracterização dos vestígios e, como consequência, pode identificar diferenças ou semelhanças excludentes. Porém, essa comparação pode ter vários graus de significância dependendo das características e prevalência do vestígio. Conseqüentemente, esforços têm sido despendidos para criar diretrizes padrão para interpretação de evidências forenses, inclusive para caracterização de vestígios de vidro encontrados em cenas de crime [31].



Fonte: [29,30]

Figura 8 - Exemplo de resultado da interação entre projétil de arma de fogo e a superfície de vidro. Em (a) a identificação da ordem, em (b) o sentido, em (c) e (d) a direção dos disparos.

Quando um vidro se quebra, os estilhaços podem ser facilmente transferidos para uma pessoa ou para objetos nas proximidades do material quebrado, como ilustrado na Figura 9. Se essa fragmentação estiver relacionada a uma atividade criminosa, os vestígios de vidro podem fornecer informações sobre como e quando os eventos ocorreram e associar uma pessoa ou um objeto ao fato ocorrido. Até mesmo a forma como fragmentos de vidro estão distribuídos em uma cena de crime pode ajudar a explicar a localização relativa de suspeitos ou vítimas [25,31].



Fonte: Adaptado de [32]

Figura 9 - Ilustração da presença e transferência de fragmentos de vidro como vestígio de crime. Em (a) e (b) no corpo da vítima ou do suspeito; em (c), (d) e (f) nos pertences de vítimas ou de suspeitos.

Nesse sentido, diversos estudos vêm sendo conduzidos, por exemplo, para avaliar a prevalência de vestígios de vidro em cabelo e chapéu [33], e para investigar a indireta transferência e subsequente persistência de fragmentos em jaquetas [34]. Em outros estudos, experimentos foram realizados para levantar informações sobre a presença de vestígios de vidro em calçados [35], para avaliar a migração de fragmentos de vidro dos bolsos para a superfície da roupa [36] e para determinar se e quantos fragmentos de vidro são transferidos para as roupas superiores após a quebra de garrafas e copos [37]. Em um outro trabalho, a transferência de fragmentos de vidro de janela lateral de automóveis foi avaliada em um caso simulado de sequestro [38]. Além disso, fragmentos de tela de dispositivos eletrônicos pessoais, como *smartphones*, notebooks e tablets, podem ser transferidos para roupas e pertences de indivíduos como vestígios [18]. Sendo assim, o vidro pode aparecer como vestígio em diferentes casos como de atropelamentos [30], agressão [39], sabotagem [40], falsificação [41], roubo [32], terrorismo ou vandalismo [42], até

mesmo em casos não criminosos de lesão, ingestão acidental [43] ou voluntária [44] envolvendo lascas/cacos, dentre outras situações.

O vidro apresenta grande importância como vestígio devido à sua natureza frágil e amplo uso na sociedade, podendo ser comumente encontrado em diferentes cenas de crime, ser facilmente transferido da fonte para a cena, vítimas e outros objetos nas proximidades; além de ser facilmente recuperado da cena ou objeto. O vidro também pode persistir após sua transferência, mantendo sua composição química ao longo do tempo, apresentando fragmentos recuperados de tamanho típico que são normalmente suficientes para análise por uma variedade de técnicas. As propriedades físicas e a composição elementar dos fragmentos de vidro são relativamente homogêneas e, apesar da padronização dos processos de fabricação, variações detectáveis nas propriedades físicas/ópticas e na composição química permitem a discriminação de amostras; e quando técnicas mais sensíveis são usadas, excelente discriminação de fonte pode ser alcançada com base nas características ópticas e composição elementar [2].

A análise de fragmentos de vidro, realizada por meio da determinação de propriedades físicas, ópticas e químicas, é focada principalmente na avaliação de vestígios, que envolvem dois conjuntos de fragmentos (da cena do crime e de um suspeito) sob duas proposições concorrentes: da acusação e da defesa. Nesse contexto, deseja-se determinar se os dois fragmentos avaliados possuem a mesma origem. Além disso, essa análise pode ser usada para ajudar a determinar o tipo, uso e/ou autenticidade, fornecendo assim informações adicionais sobre a origem do vidro [45]. Assim, a determinação da concentração elementar ganha destaque por fornecer alto valor discriminante na comparação forense de fragmentos de vidro, tendo em vista que é improvável que dois vestígios de vidro que se originam de fontes diferentes tenham a mesma concentração elementar [31,46].

1.4 A análise elementar de vidros

A composição química do vidro é um fator importante que determina suas propriedades e aplicação. Sendo assim, a análise química de vidro é de interesse de diferentes campos de aplicação, como nas áreas farmacêuticas, de semicondutores, arqueológica e forense, nas investigações periciais [47]. Os exames periciais

geralmente exigem uma série de análises detalhadas para caracterizar os vestígios e avaliar a significância de suas propriedades, dentro do contexto forense [31].

A principal análise química de vidro na área forense é a determinação de sua composição elementar. A Tabela 1 apresenta uma revisão das principais técnicas analíticas e preparos de amostra descritos na literatura para quantificação de metais em vidro. A análise elementar de fragmentos de vidro pode ser realizada por meio de diferentes técnicas instrumentais como a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), ablação a laser associada com a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (LA-ICP-MS), ablação a laser associada com a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (LA-ICP OES), espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), análise por ativação neutrônica (NAA), emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), emissão de raios X induzida por partículas combinada com emissão de raios γ induzida por partículas (PIXE-PIGE), microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (SEM-EDX) e fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF), como mostrado na Tabela 1.

Considerando o contexto da análise química, o preparo de amostra ainda é frequentemente apontado como o calcanhar de Aquiles pelo inconveniente da geração de grandes quantidades de resíduos, aliada aos riscos de perdas de analitos e de contaminação da amostra, além dessa etapa ser a mais demorada nos procedimentos analíticos, o que contrasta com o desenvolvimento de técnicas instrumentais modernas que melhoraram significativamente a detectabilidade e o tempo de análise [48].

Outros desafios estão relacionados ao alto custo e complexidade da operação dos instrumentos, requisitando um operador altamente treinado, e/ou métodos que apresentam precisão e limites de detecção altos [49,50]. De fato, a complexa e longa etapa de preparação de amostras sólidas para análise, envolvendo a dissolução ácida e o custo da instrumentação, são barreiras à adoção de algumas técnicas por muitos institutos de criminalística brasileiros [34].

Quando se analisam pequenos fragmentos de vidro com superfície irregular e espessura não adequada ($< 1,5$ mm), aliada à falta de padrão apropriado (com as mesmas irregularidades), a μ -XRF tem sua precisão e exatidão prejudicadas mesmo

que para essa técnica não seja necessário o preparo da amostra. ICP-MS e ICP OES requerem longo tempo de preparo de amostra (digestão ácida) e diluições adicionais são necessárias para adequar a concentração de elementos majoritários. Embora LA-ICP-MS apresente um tempo de análise curto por não requerer preparo de amostra, a técnica apresenta complexidade de operação, alto custo instrumental e, como para LA-ICP OES e LIBS, exige estratégias de amostragem apropriadas que levem em conta a heterogeneidade natural dos materiais em escala microscópica. SEM-EDX tem uso limitado na análise de vidro devido ao limite de detecção (LD) não ser adequado para elementos presentes em níveis traço [49–53].

Tabela 1 - Técnicas analíticas e preparos de amostra propostos na literatura para determinação de metais em vidro

Analitos	Amostra	Preparo de amostra	Técnica analítica	Referência
Isótopos de Pb	Vidro de diferentes fontes	Após moagem, 5-100 mg da amostra foi dissolvida em 5-7 mL de HF, HCl e HNO ₃ (2:1:1) por 2h	ICP-MS	[54]
Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Ba, La, Ce, Nd, Hf, e Pb	Para-brisas de veículos	Lavagem com solventes e/ou pré-ablação	LA-ICP-MS	[55]
Isótopos de Pb	Vidro de diferentes fontes	Os vidros foram embebidos e lavados em ácido nítrico a 2%, enxaguados em água e polidos com diamantes	LA-ICP-MS	[56]
Li, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Hf e Pb	Vidro automotivo	As amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas ao ar antes da análise	LA-ICP-MS	[57]
Al, Ba, Ca, Fe, Li, Mg, Sr, Ti e Zr	Vidro automotivo	Lavagem com solventes e/ou pré-ablação	LA-ICP OES	[58]
Al, Ti, Ba, Fe, K, Mg, Na, Ca e Sr	Vidro arquitetônico de janela	Enxague em água, lavagem em metanol e secagem durante a noite	LIBS	[59]
Zn, Ti, Sr, Si, Mn, Mg, K, Fe, Ca, Ba, B e Al	Diferentes categorias de vidro	As peças foram lavadas com água deionizada, seguida de isopropanol, secas ao ar e armazenadas em placas de petri antes da análise	LIBS	[60]
Si, O, Ba, K, Na, Pb, Ti, Zn, Ca, Sr e Zr	Vidros ópticos	Preparo de amostra não descrito	LIBS	[61]

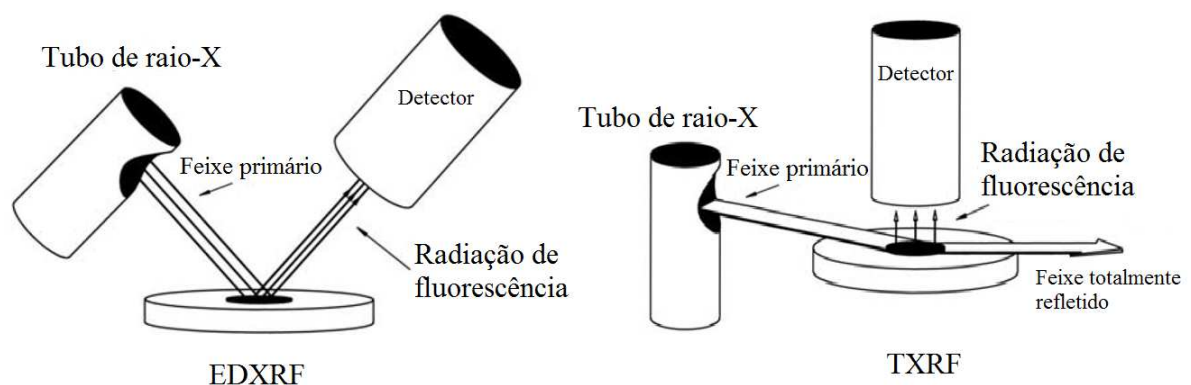
Tabela 1 - Técnicas analíticas e preparos de amostra propostos na literatura para determinação de metais em vidro (Continuação).

Analitos	Amostra	Preparo de amostra	Técnica analítica	Referência
46 elementos	Fragmentos de vidro coloridos	Os fragmentos foram lavados com água destilada e secados durante a noite	NAA	[62]
Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Zr	Vidro automotivo	As amostras foram cuidadosamente limpas com metanol e depois imersas em solução de HNO ₃ , enxaguadas com água deionizada e secas ao ar	PIXE	[63]
K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Ti, Sb e Al	Miçangas de vidro	Preparo de amostra não descrito	PIXE-PIGE	[64]
Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Sn, Sb e Pb	Vidro arqueológico	Preparo de amostra não descrito	PIXE-PIGE	[65]
Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Ti	Vidro arqueológico	Lavagem com álcool	PIXE-PIGE	[66]
Fe, Ca, K, Si, Al, Mg, Na e O	Lâmpadas, faróis, recipientes, janelas de carros e edifícios.	Preparo de amostra não descrito	SEM-EDX	[45]
Na, Al, Mg, Si, K, Ca e Fe	Materiais de referência certificados	Os fragmentos foram polidos e revestidos com carbono	SEM-EDX	[67]
K, Ca, Sr, Zr, Fe, Ti, Cu e Ni	Tela de telefones móveis	Preparo de amostra não descrito	EDXRF	[18]

1.5 Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

Por requerer mínimo preparo de amostra e baixo custo, a TXRF é uma alternativa atraente às principais técnicas analíticas e preparos de amostra descritas na literatura para quantificação de metais em vidro, e tem sido aplicada a diferentes tipos de amostras. Na fluorescência de raios X, ocorre a excitação dos átomos por irradiação da amostra com um feixe primário de raios X produzido por um tubo de raios X. Assim, os elementos presentes na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e, conseqüentemente, emitem suas próprias radiações características de fluorescência de raios X [68].

A TXRF, embora seja uma variante da EDXRF, apresenta uma diferença significativa: o feixe primário atinge a amostra em um ângulo menor que de $0,1^\circ$, enquanto na EDXRF esse ângulo é de cerca de 45° . Devido ao fato de o ângulo de incidência ser bastante raso, o feixe primário é totalmente refletido na superfície do suporte de amostra, como ilustrado na Figura 10. Assim, a radiação de fluorescência emitida pelos átomos é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra. Conseqüentemente, a absorção da radiação pelo ar é muito pequena e a detecção mais eficiente. Apesar das semelhanças na instrumentação, o uso de TXRF difere bastante do clássico EDXRF, principalmente em relação ao preparo de amostra e desempenho analítico, tendo muito em comum com a espectrometria de absorção atômica (AAS) ou o ICP para determinação de elementos em nível traço. De fato, TXRF é capaz de competir, muitas vezes de forma favorável, com essas técnicas bem estabelecidas [69].



Fonte: Adaptado de [69]

Figura 10 - Arranjo instrumental da EDXRF e TXRF, mostrando a diferença no ângulo de incidência do feixe primário entre ambos os arranjos.

O arranjo da TXRF faz com que os raios X penetrem apenas na superfície superior do suporte da amostra. Isso reduz o espalhamento da radiação e melhora a relação sinal/ruído, conseqüentemente, o efeito de matriz é desprezível e baixos limites de detecção ($\mu\text{g kg}^{-1}$) são obtidos, desde que a amostra esteja na forma de um filme fino [70].

Outras características da TXRF, como o uso de quantidade muito pequena de amostra, quantificação simples e econômica, análise rápida e simultânea de uma gama de elementos, incluindo metais e não metais, torna essa técnica vantajosa para a análise forense do vidro. No entanto, a TXRF exhibe algumas interferências relacionadas à baixa resolução espectral e à sobreposição de picos, que podem resultar em valores de concentração superestimados ou subestimados [65,71]. Além disso, a intensidade característica da radiação é influenciada por diferentes fatores, incluindo tipo de refletor, morfologia e quantidade da amostra [72]. Entretanto, o efeito dessas variações na intensidade da radiação pode ser corrigido pelo uso do padrão interno, normalmente utilizado nos métodos quantitativos.

A técnica TXRF tem sido utilizada com sucesso para análise de resíduos de disparo de armas de fogo [73], para caracterização de tintas usadas para impressão [74], para avaliar a autenticidade e rastreabilidade de bebidas [75], dentre outras aplicações. Em relação à análise de vidro, poucos trabalhos empregando a técnica são descritos na literatura, embora a TXRF possibilite a realização de análise quantitativa direta de sólidos sem processos de digestão, permitindo uma preparação simples da amostra [76], poucos estudos foram realizados. No trabalho de Nishiwaki e colaboradores [77], os fragmentos triturados de vidro foram colocados em tubos de polipropileno e decompostos com a mistura HF/HNO₃ em banho ultrassônico por 2 h. A discriminação das amostras foi realizada por meio da comparação das razões de intensidade de cinco elementos (Ti, Mn, Zn, Rb e Pb) em relação ao elemento Sr. No estudo de Fernández-Ruiz e colaboradores [78], que não teve enfoque forense, alcançou-se a determinação quantitativa do elemento Zr em amostras de microesferas de quartzo funcionalizadas com compostos organometálicos utilizando a suspensão como procedimento de preparo de amostra.

Por fim, vale destacar que a TXRF tem a capacidade de análise quantitativa multielementar simultânea, assim como muitas outras técnicas analíticas aplicadas em análise de vidro; porém, de forma mais simples, rápida e com baixo custo [79].

Além da aplicabilidade da TXRF, neste trabalho também se investigou a aplicação de técnicas espectroscópicas vibracionais (não destrutivas) para a caracterização qualitativa de vidros.

1.6 Técnicas espectroscópicas vibracionais na análise de vidros

Historicamente, a espectroscopia vibracional começou e se desenvolveu a partir da descoberta da radiação infravermelho (IR) por Frederic William Herschel em 1800 e floresceu com o efeito Raman, descrito por Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivas Krishnan em 1928. O nome da espectroscopia “Raman” foi herdado do cientista Chandrasekhara, que ganhou o Prêmio Nobel de Física de 1930 por seu trabalho sobre a dispersão da luz e pela descoberta do efeito que leva seu nome, embora o efeito Raman já fosse previsto teoricamente desde 1923, por Adolf Smekal [80–83]. Esses estudos culminaram no desenvolvimento das duas diferentes técnicas espectroscópicas vibracionais utilizadas neste trabalho e que estão brevemente apresentadas nos subitens a seguir.

1.6.1 Espectroscopia por refletância total atenuada no infravermelho médio com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Por ser fácil de usar, relativamente de baixo custo, não destrutiva e sem ou quase nenhum preparo de amostra; oferecendo análises rápidas e com possibilidade de aplicação *in situ* por meio de instrumento portátil, a espectroscopia ATR-FTIR é uma técnica atraente para análise química de vidro.

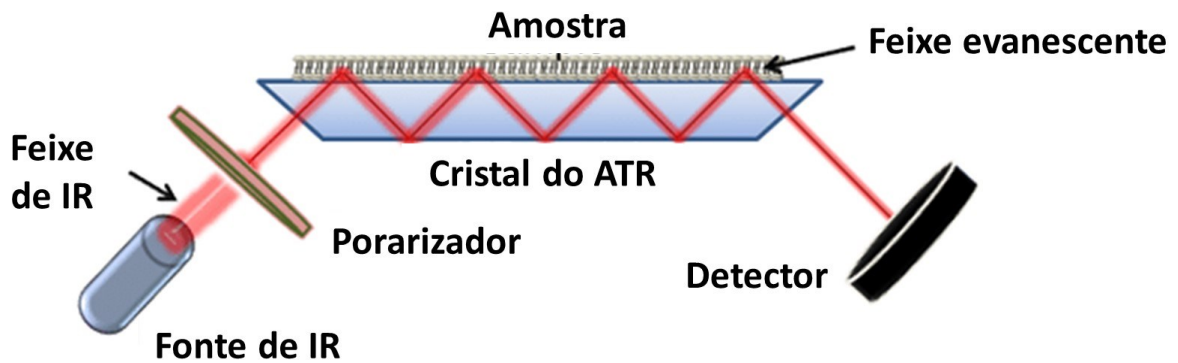
Encontramos na literatura diversos trabalhos que descrevem a aplicação da espectroscopia ATR-FTIR em estudos na área forense, como para análise de resíduos de cosméticos [84,85], tintas [86] e insulfilme automotivos [87], lubrificantes de preservativos [88], fluidos corporais [89], cinza de cigarro [90], unhas [91], drogas ilícitas [92], fitas adesivas [93], além de análises de adulteração de matrizes alimentares [94]. A aplicação da espectroscopia ATR-FTIR em amostras de vidro tem se limitado à determinação intersticial de água [95,96], à compreensão das relações de composição, estrutura e comportamento da dissolução do vidro em meio ácido [97], para investigação do mecanismo de formação de polímeros inorgânicos derivados de

vidros [98], da mudanças estruturais induzidas por radiação gama [99], dentre outros exemplos [100–102]. O que indica que a espectroscopia ATR-FTIR tem sido pouco explorada na análise de vidro para fins forense.

Em princípio, os compostos orgânicos ou inorgânicos que são formados por ligações covalentes podem absorver radiação eletromagnética na região do IR. A região vibracional, que inclui radiação com comprimento de ondas entre 2,5 μm e 25 μm , é de maior interesse para análise química. Sabe-se que uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas, aquelas que correspondem normalmente às frequências vibracionais de estiramento e deformação angular das ligações presentes na sua estrutura. Essa energia absorvida aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Contudo, somente as ligações químicas que apresentam variações no momento de dipolo são capazes de absorver radiação no IR. Sendo que, tanto a força de ligação quanto a massa dos átomos ligados afetam a frequência de absorção no infravermelho. No entanto, mudanças na frequência natural de vibração podem ocorrer devido a diferenças no ambiente químico. Sendo assim, um espectro IR pode fornecer informações estruturais (impressão digital) de moléculas ou de um material e pode fornecer evidências da presença de vários grupos funcionais [103,104].

O instrumento que obtém o espectro de absorção no IR de um material é chamado de espectrômetro de absorção molecular no IR. Os instrumentos mais modernos produzem um padrão chamado interferograma, que é um sinal complexo, mas que após processamento matemático, conhecido como transformada de Fourier (FT), separa as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, produzindo um gráfico de intensidade *versus* frequência (um espectro no domínio da frequência) [103].

A espectroscopia ATR-FTIR tornou-se a técnica padrão para a medição de espectros na região do IR. Como mostrado na Figura 11, utilizando o aparato de refletância total atenuada, a luz infravermelha passa por um cristal de um determinado material (diamante, ZnSe ou germânio) e interage com a amostra, que é pressionada sobre esse cristal. Ocorre que a interação do feixe evanescente com amostra atenua o sinal que chega ao detector, o que nos dá um espectro característico, de forma a possibilitar a identificação de diferentes tipos de ligação [105].



Fonte: Adaptado de [106]

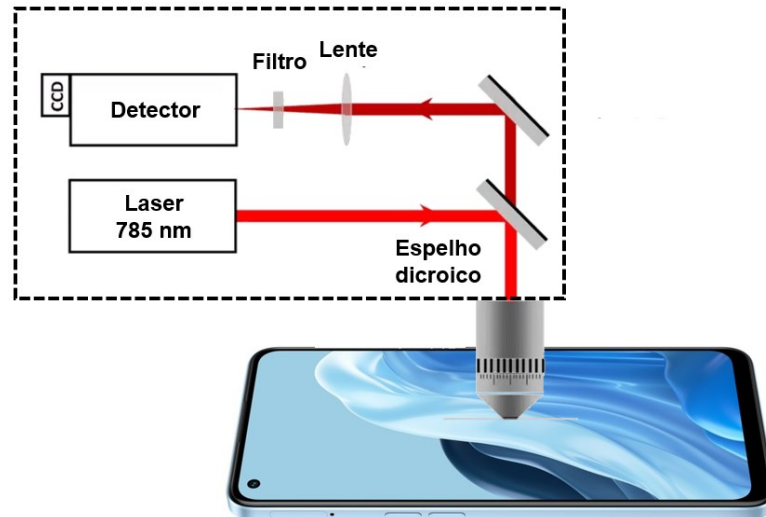
Figura 11 - Representação esquemática do funcionamento da refletância total atenuada (ATR) na espectroscopia no infravermelho.

1.6.2 Espectroscopia Raman

Diferentemente da espectroscopia ATR-FTIR, a espectroscopia Raman é baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética monocromática proveniente de um laser, que ao incidir na amostra, interage com as moléculas causando polarização (deformação da nuvem eletrônica). Como consequência, há uma diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado, fenômeno chamado de espalhamento inelástico, mais popularmente conhecido como efeito Raman [107].

Sendo assim, para que um material exiba o efeito Raman, é necessário que suas moléculas sofram mudanças no grau de polarização ou polarizabilidade, em relação às coordenadas vibracionais do sistema [108]. Assim, as frequências espalhadas são características das vibrações moleculares e da estrutura química do material. Além disso, a intensidade relativa dos picos ou bandas está relacionada com a natureza do material e o tipo e concentração dos átomos submetidos à vibração (especificamente para a polarizabilidade). Ou seja, o espectro Raman pode então ser visto como uma assinatura espectral do material [109].

O primeiro espectrômetro Raman comercial surgiu por volta de 1953. Posteriormente, avanços em lasers e detectores e a descoberta de novos fenômenos ampliaram o uso desta técnica em diversos campos de pesquisa, inclusive pelo desenvolvimento de modernos instrumentos portáteis que possibilitaram aplicação *in situ*, como exemplificado na Figura 12 [107].



Fonte: Adaptado de [110]

Figura 12 - Representação esquemática de espectrômetro Raman portátil analisando uma tela de um smartphone.

A espectroscopia Raman oferece as vantagens de ser rápida, não destrutiva e precisa, fornecendo uma detalhada impressão digital da amostra [111]. Por outro lado, algumas limitações desta técnica incluem a fluorescência de impurezas ou da própria amostra, que pode aparecer como sinais largos ou curvos e intensos, que podem mascarar os picos Raman, naturalmente mais fracos [109].

Esta técnica espectroscópica e suas variações são amplamente utilizadas por laboratórios forenses para análise de biofluidos (sangue, esperma, saliva e secreções vaginais) [112,113], para estimativa do intervalo pós-morte do esqueleto humano [114], na análise confirmatória de corantes artificiais presentes no cabelo [115], na identificação de drogas ilícitas [116,117], na estimativa da idade de manchas de sangue [118], na análise de resíduos de arma de fogo [119], em fibras têxteis [120], na determinação de autenticidade de produtos alimentícios [121], dentre outros exemplos. Contudo, poucos exemplos são encontrados aplicados à análise forense de vidro [122].

A espectroscopia Raman, bem como as espectroscopias TXRF e ATR-FTIR, leva à produção de uma grande quantidade de dados, complexos e multivariados, que em muitos casos são difíceis de interpretar. Sendo assim, métodos matemáticos e estatísticos tornam-se importantes para sua avaliação.

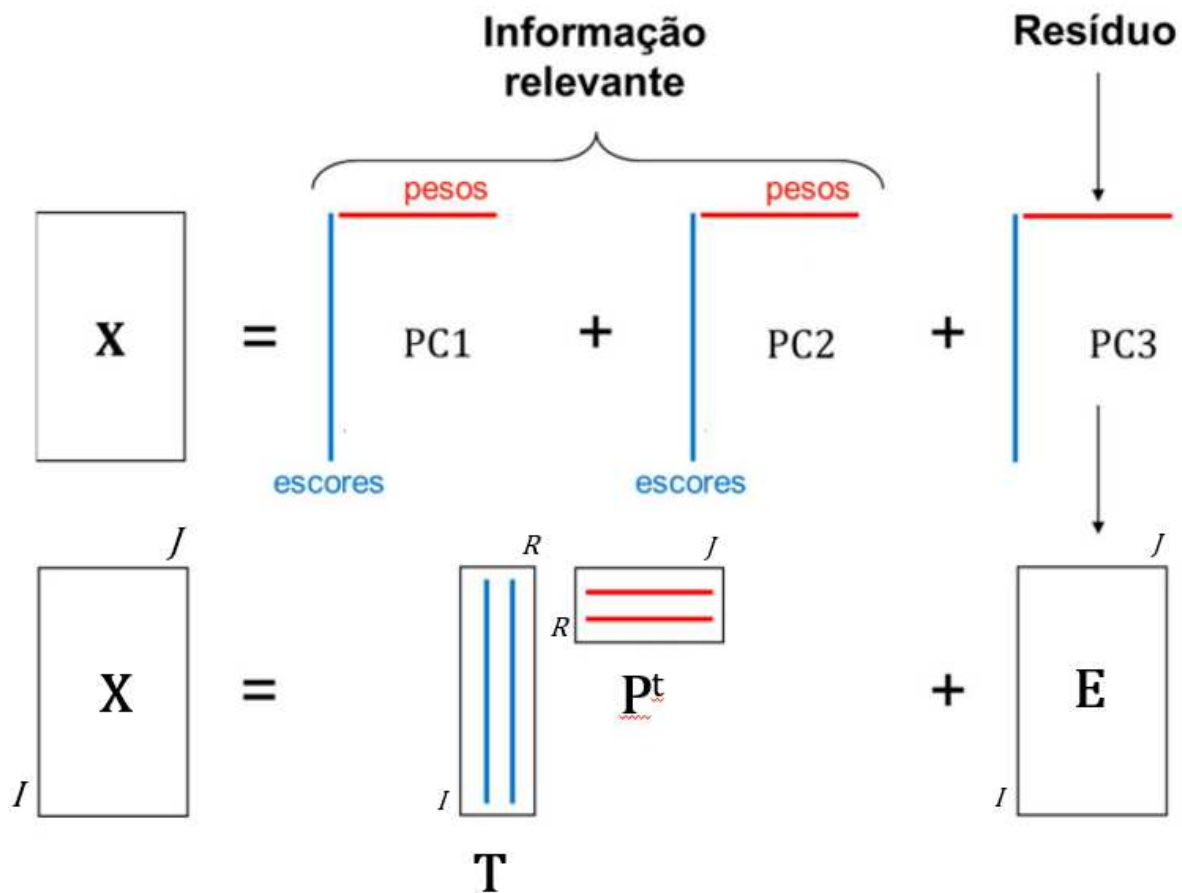
1.7 Quimiometria aplicada à química forense

A quimiometria pode ser definida como a disciplina que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de métodos analíticos e para a obtenção do máximo de informação a partir da análise de dados químicos multivariados [123]. Essa disciplina surgiu nas últimas décadas como uma abordagem de análise de dados muito bem-sucedida no campo da Química. A quimiometria foi difundida por muitas aplicações, especialmente em ciências analíticas, revolucionando as etapas do processo analítico e contribuindo ao mesmo tempo para a solução de problemas analíticos mais difíceis, relacionados em muitas circunstâncias a novos desafios e necessidades sociais [124].

No percurso de desenvolvimento de método, a otimização é uma etapa crítica, uma vez que é executada com o objetivo de descobrir as variáveis (fatores) mais relevantes e/ou ajustá-las para produzir a melhor resposta possível. Nesse contexto, o Planejamento de experimentos (DOE) fornece um poderoso conjunto de metodologias quimiométricas que dependem menos tempo, esforços e recursos do que os procedimentos univariados, que ainda são surpreendentemente usados no desenvolvimento de métodos. Assim, o DOE facilita a manipulação de grandes quantidades de informação, além de minimizar o número de experimentos [125].

Outras ferramentas quimiométricas podem ser introduzidas como métodos lineares de projeção de dados, que compactam dados brutos, descobrindo correlações ocultas e separando informações úteis de ruído. Os métodos de projeção fornecem uma abordagem visual e muito intuitiva para análise de dados. A análise de componentes principais (PCA) é um deles e representa a pedra angular da maioria das ferramentas utilizadas na análise quimiométrica. A PCA transforma um conjunto de dados com variáveis correlacionadas em um conjunto de componentes principais (PC's) não correlacionadas, obtidas como combinação linear das variáveis iniciais. Normalmente, a matriz de dados é organizada de modo que cada linha I corresponda a uma amostra e cada coluna J corresponda a uma variável. A PCA é desenvolvida de maneira que a estrutura da matriz de dados $X (I \times J)$ pré-tratada pode ser entendida melhor do que apenas olhando os dados brutos, pois permite a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões. [124,126,127].

De acordo com os fundamentos matemáticos básicos da PCA, na matriz de dados X cada amostra é representada por um vetor-linha, enquanto cada variável é representada por um vetor coluna. Posteriormente, por meio de algoritmos matemáticos, a matriz de dados é decomposta em uma matriz de escores T ($I \times R$), matriz de pesos P ($J \times R$) e uma matriz de resíduos E ($I \times J$), de tal forma que $X = TP^t + E$, como mostrado esquematicamente na Figura 13.



Fonte: Adaptado de [127]

Figura 13 - Representação esquemática da decomposição de uma matriz na PCA.

No caso, os escores representam as coordenadas das amostras na projeção das componentes principais e expressam as relações entre amostras. Já os pesos (*loadings*) indicam as relações entre variáveis, os coeficientes da combinação linear das variáveis originais, ou seja, a contribuição de cada variável original para uma determinada PC. Por fim, o R representa o número de PC usadas para descrever X [127–129].

A literatura forense mostra uma clara tendência em direção ao aumento do uso da quimiometria. Isso porque existe uma necessidade dominante e crescente de processamento e interpretação confiáveis e estruturados de dados analíticos. Nesse contexto, a quimiometria pode fornecer informações adicionais em casos complexos de crimes e aumentar a produtividade, melhorando os processos de manipulação e interpretação de dados em várias aplicações [5].

Nota-se que muitas das situações forenses são de natureza multivariada e é improvável que abordagens univariadas resultem em soluções ideais. Ao mesmo tempo, os instrumentos utilizados na química forense evoluíram em complexidade, a capacidade computacional avançou da mesma forma, de modo que foi possível desenvolver e empregar métodos cada vez mais complexos e computacionalmente intensivos. Assim, ao longo dos anos, a quimiometria passou a ter um papel significativo na química analítica e, conseqüentemente, na química forense [130].

Sendo assim, torna-se aconselhável que os laboratórios de ciências forenses estejam equipados com técnicas e metodologias avançadas para enfrentar os diversos desafios da área. Entretanto, em muitos casos, apenas métodos analíticos confiáveis não são suficientes para chegar a uma conclusão, porque os dados obtidos são muito vastos e complexos. Sendo assim, convém que pesquisadores (Peritos) adotem métodos quimiométricos para obter resultados desejáveis e mais significativos [131].

Por fim, vale salientar que o principal objetivo da análise de fragmentos de vidro como evidência forense é caracterizar, identificar, discriminar e/ou classificar amostras. Para alcançar esses propósitos, vários métodos analíticos têm sido utilizados, incluindo aqueles aplicando as espectroscopias TXRF, ATR-FTIR e Raman, que geram uma grande quantidade de dados que pode apresentar dificuldades na interpretação objetiva. Entretanto, esse problema pode ser potencialmente superado pelo uso de métodos estatísticos multivariados (quimiométricos), que permitem a exibição gráfica dos agrupamentos de dados, facilitando a compreensão pelo júri [131,132].

1.8 Propósito do trabalho

Para cada uma das técnicas utilizadas no desenvolvimento experimental deste trabalho, o propósito sempre foi direcionado para o desenvolvimento e/ou avaliação de diferentes métodos analíticos simples, rápidos e que utilizem mínimo preparo de amostra, para a caracterização de vidro para fins forenses, como uma proposta de auxílio à inspeção forense. Para tal, as espectroscopias por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), por refletância total atenuada no infravermelho médio com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e Raman foram empregadas em associação com técnicas quimiométricas de planejamento de experimentos e de classificação não supervisionadas (análise de componentes principais, PCA) e supervisionadas (análise discriminante por mínimos quadrados parciais, PLS-DA).

Capítulo 2 – DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM VIDRO UTILIZANDO TXRF

2.1 Introdução

O índice de refração do vidro é rotineiramente medido e comparado em casos forenses [133]. Entretanto, melhorias no processo de fabricação diminuíram a faixa de variação dos valores de índice de refração, reduzindo sua utilidade como ferramenta de discriminação de fragmentos. Além disso, a utilização de uma única variável discriminante aumenta as chances de resultados errôneos. Como consequência, tornou-se necessário o uso de informações adicionais, como a composição elementar, para aumentar o poder discriminante de comparações entre fragmentos de vidro [57,132].

Um recente exemplo da aplicação da análise elementar em um caso forense foi a investigação do suposto atentado envolvendo o deputado federal Loester Trutis. Com base na determinação da concentração elementar de um pequeno fragmento de vidro e em outros indícios, o plenário do Supremo Tribunal Federal (STF) recebeu, por unanimidade, denúncia contra o parlamentar e seu assessor, Ciro Nogueira Fidelis, pela suposta prática de comunicação falsa de crime, porte ilegal e disparo de arma de fogo. De acordo com a denúncia, Loester e Ciro simularam um atentado e comunicaram à Polícia Federal a ocorrência de crime que sabiam não ter ocorrido. A perícia nas perfurações no veículo refutou as declarações do deputado e de seu assessor. Em seus depoimentos, ambos ocultaram que haviam entrado em duas estradas vicinais no percurso, onde foram encontradas oito cápsulas deflagradas de munição e um fragmento de vidro. Nos termos do laudo pericial, justamente em uma dessas estradas vicinais (suposto local onde foi forjado o atentado), foi encontrado um pequeno fragmento de vidro (dimensões aproximadas de 6x5 mm) que foi analisado por SEM-EDX. As concentrações elementares desse fragmento (Vidro questionado) foram confrontadas com aquelas obtidas de um amostra proveniente do vidro do carro onde estava Fideles (Vidro de referência), cujo resultados estão na Tabela 2. De acordo com as conclusões do perito, dentro da margem de erro inerente à técnica utilizada, a composição elementar dos dois materiais analisados foi a mesma [134,135].

Tabela 2 - Composição do vidro questionado e de referência no caso Fidelis [135].

Elemento	Concentração em massa (%)	
	Vidro questionado	Vidro de referência
Oxigênio	43,74	49,15
Silício	30,18	28,15
Sódio	9,63	9,62
Estrôncio	7,91	7,54
Cálcio	3,75	3,02
Magnésio	2,38	2,53

Vários pesquisadores em laboratórios governamentais de pesquisa, laboratórios forenses operacionais e de pesquisa acadêmica, principalmente na Europa e na América do Norte, contribuíram com desenvolvimentos e recomendações sobre ferramentas de análise/comparação de vidro, bem como ferramentas de interpretação. Mais recentemente, alguns esforços coordenados para padronizar os procedimentos analíticos resultaram na publicação, pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), de quatro métodos padrão para análise de vidros utilizando a micro fluorescência de raios-x (μ -XRF) [50], LA-ICP-MS [49], EDXRF [52] e ICP-MS [53], que ajudaram os cientistas forenses a melhorar a qualidade dos resultados e as conclusões derivadas de exames e comparações. Entretanto, muito dos inconvenientes permanecem, principalmente os relacionados à complexa e demorada etapa de preparação de amostra e o custo da instrumentação [136].

Assim, para superar essas limitações, faz-se necessário uma ferramenta analítica multielementar mais acessível e que melhore a eficiência das análises rotineiras de vidro, as quais podem apresentar suma importância para as investigações criminais. Nesse cenário, a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), uma variante da EDXRF, aparece como uma técnica analítica promissora para análises químicas no campo forense.

2.2 Objetivos

Desenvolver um método analítico multielementar simples e rápido para a determinação de elementos inorgânicos em fragmentos de vidro para fins forenses, empregando a suspensão como preparo de amostra e a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para a quantificação.

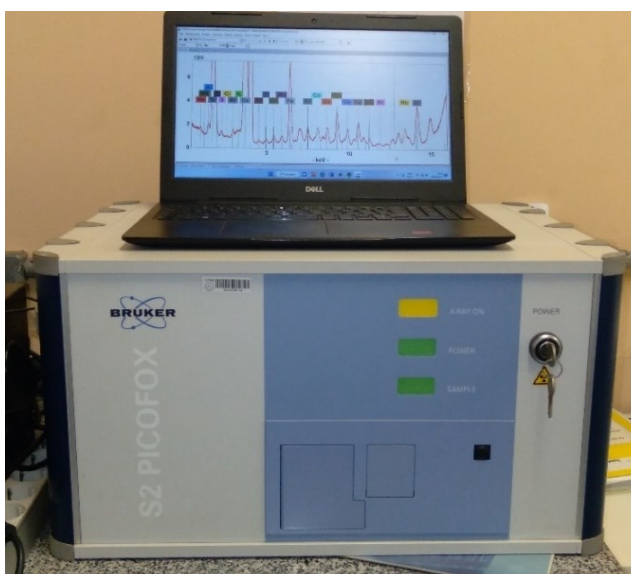
Os objetivos específicos são:

- Otimizar, por meio de planejamento experimental multivariado, o processo de cominuição da amostra, estudando as variáveis: frequência de agitação, tempo de moagem e quantidade de amostra;
- Otimizar, por meio de planejamento experimental multivariado, o procedimento de preparo da suspensão em conjunto com as condições instrumentais, estudando as variáveis: massa de amostra, tempo de aquisição de dados, natureza da solução estabilizante e padrão interno;
- Validar o método desenvolvido de acordo com as orientações do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO, a fim de demonstrar sua adequação ao uso pretendido;
- Aplicar o método desenvolvido, combinado com tratamento quimiométrico (PCA) dos dados, para análise de amostras de vidro de diferentes tipos e origens, a fim de avaliar a capacidade de discriminação.

2.3 Desenvolvimento Experimental

2.3.1 Equipamentos e instrumentos

O instrumento de medição utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha), mostrado na Figura 14.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 14 - Aparato instrumental utilizado na obtenção dos espectros de TXRF

Esse instrumento possui como fonte de excitação um tubo de molibdênio (Mo) - $K\alpha$ 17,5 keV (600 μ A, 50 kV, 50 W), além de um monocromador multicamada e um detector derivado de silício (SDD) com área ativa de 10 mm². A monocromatização da radiação do tubo é feita por meio da reflexão de Bragg em multicamadas alternadas de elementos leves e pesados ou seus compostos. A avaliação espectral e quantificação de elementos realizados com o *software* Spectra PICOFOX, versão 7.5.3.0, utilizando a deconvolução Bayes (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha).

Para comparação do método proposto por TXRF, análises foram realizadas em um ICP-MS Agilent 7700 (Agilent Technologies, Japão), mostrado na Figura 15, que é equipado com nebulizador Micro-Mist, câmara de nebulização *Scott type-double* e célula de colisão com gás não reativo, Hélio (He). As condições instrumentais são apresentadas na Tabela 3.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 15 - Aparato instrumental de ICP-MS utilizado na comparação com método proposto

Tabela 3 - Condições analíticas operacionais do ICP-MS

Parâmetros instrumentais	Isótopos		
	modo [<i>no gas</i>]		modo [He]
Potência da radiofrequência (W): 1550	²³ Na	⁴⁷ Ti	⁵¹ V
Fluxo de argônio (L min ⁻¹): 1,09 [<i>no gas</i>] ou 1,20 [He]	²⁴ Mg	⁵² Cr	⁵⁵ Mn
RF célula de colisão (Volt): 190 [<i>no gas</i>] ou 200 [He]	²⁷ Al	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb
Fluxo de He: 4,7 mL min ⁻¹	³⁹ K	⁶³ Cu	⁸⁸ Sr
Vazão do gás do plasma: 15 L min ⁻¹	⁴³ Ca	⁶⁶ Zn	¹³⁸ Ba
Tempo de integração: 3 s			²⁰⁷ Pb

Os equipamentos utilizados foram o moinho de bolas CryoMill (Retsch GmbH, Alemanha) com vaso de moagem de 25 mL e esferas de Ø 12 mm de aço temperado, o analisador de tamanho de partículas (granulômetro) CILAS modelo 1190 (CILAS, França), estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal TE-394/I), balança analítica (Shimadzu AUW220D), agitador de tubos tipo vortex modelo MA-162 (Marconi, São Paulo, Brasil), sistema de destilação de ácidos Milestone (Soriso, Itália) e micropipetas monocal de volume variável (LM10 0,5-10 µL – LabMate Soft, 10-100 µL – Labtex, Transferpette S 100-1000 µL – Brand e LM10000 1-10 mL – LabMate Soft). Com exceção do granulômetro, que pertence ao Laboratório de Combustível

Nuclear do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), todos equipamentos e instrumentos estão localizados no Laboratório de Espectrometria Atômica e Química Analítica Ambiental (LEAQUAA), que é o laboratório nº 157 do Departamento de Química da UFMG.

2.3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Ácido clorídrico a 37% (v/v), ácido nítrico a 65% (v/v) e ácido fluorídrico a 40% (v/v) adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Como padrão interno foram utilizadas soluções padrão de Rh, Se e Ga com concentração de 1000 mg L⁻¹ (Fluka Analytical, Buchs, Suíça). As soluções de referência 10 mg L⁻¹ de Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Ba e Pb (Elemental Scientific, Omaha, USA), 1000 mg L⁻¹ de Na (Merck, Darmstadt, Alemanha) e 1000 mg L⁻¹ de Ti (Fluka Analytical, Buchs, Suíça) foram utilizadas para o preparo da curva de calibração no ICP-MS. Como agente estabilizante da suspensão, utilizou-se (1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil-polietilenoglicol (Triton X 114™, Sigma-Aldrich, USA) e álcool polivinílico (PVA, Mowiol 56-98 type, 89,000 < M_w < 98,000). As soluções foram preparadas com água deionizada ultrapura obtida em um sistema de purificação de água Milli-Q, modelo Direct-Q 3, Water Purification System (Millipore, USA) com resistividade 18,2 MΩ cm.

2.3.3 Materiais

Os objetos utilizados (espátulas plásticas, tubos cônicos e ponteiras) foram descontaminados antes do uso, por meio da lavagem com detergente neutro (Extran MA 02 - Merck), contato com solução de ácido nítrico 10% (v/v) por no mínimo 24 horas, enxague com água purificada e secagem à temperatura ambiente em bancada limpa e protegida de poeiras.

Foram utilizados tubos de centrifugação de polipropileno (tubo falcon) de 15 mL, tubos eppendorf com capacidade de 2 mL, discos de quartzo de 30 mm de diâmetro e uma espessura de 3,0 ± 0,1 mm como porta-amostra. Para limpeza e hidrofobização desses discos foram utilizados detergente não iônico (Sigma-Aldrich, USA), acetona P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), solução de HNO₃ 30% v/v preparada a partir de

ácido nítrico 65% m/v (VETEC, Brasil) e solução de silicone em isopropanol (Serva™, Heidelberg, Alemanha).

2.3.4 Amostras e Material de Referência

Para o desenvolvimento experimental, uma amostra transparente de vidro temperado automotivo (lateral), identificado como C0, foi utilizada para otimizar o método. Já para a validação do método foi utilizado o material de referência certificado (MRC) 612 (Elementos traços em vidro), produzido pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), no qual estão presentes 61 elementos na faixa de 10 a 80 mg kg⁻¹ [137].

Para aplicação do método proposto foram utilizadas 26 amostras de vidro de tela de *smartphones*, sendo essas oriundas de doações particulares ou coletadas em lojas de manutenção/reparo de celulares localizadas na região metropolitana de Belo Horizonte [138]. Além dessas, foram incluídas 5 películas protetoras de tela de *smartphone*, conforme identificação ilustrada na Figura 16.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 16 - Telas de *smartphones* da Samsung (S1-S5), Motorola (M1-M5), Apple (A1-A5), LG (L1-L5) e películas (P1-P5) utilizadas na aplicação do método.

Outras cinco amostras de para-brisa automotivo (vidro laminado) foram utilizadas, as quais foram coletadas em oficinas de lanternagem e pintura localizadas na região metropolitana de Belo Horizonte [138]. Todos os 37 fragmentos foram limpos com acetona, armazenados em tubos eppendorf à temperatura ambiente e identificados conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação das amostras utilizadas para aplicação do método

Marca/Tipo	Nº de amostras	Código
Temperado automotivo (lateral)	1	C0
Laminado automotivo (para-brisa)	5	C1, C2, C3, C4 e C5
<i>Smartphone</i> Apple	5	A1, A2, A3, A4 e A5
<i>Smartphone</i> LG	7	L1, L2, L3, L4 e L5 L6 L7
<i>Smartphone</i> Motorola	7	M1, M2, M3, M4 e M5 M6 M7
<i>Smartphone</i> Samsung	7	S1, S2, S3, S4 e S5 S6 S7
Película protetora	5	P1, P2, P3, P4 e P5

2.3.5 Otimização do método

Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente, sendo os procedimentos estatísticos e de tratamento de dados realizados por meio do *software* Statistica versão 10 (StatSoftInc, Tulsa, USA) e do Microsoft Excel Office 365 (Microsoft, USA). O desenvolvimento e otimização do método passaram pelas etapas de investigações experimentais descritas abaixo utilizando uma amostra de vidro temperado automotivo (C0).

2.3.5.1 Moagem da amostra

Avaliou-se quantitativamente a influência dos fatores: frequência de agitação, tempo de moagem e quantidade de amostra, sobre a granulometria da amostra (y_1) e

a quantidade não moída (y_2) por meio do Planejamento Composto Central (CCD). Os níveis estudados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis e níveis estudados no CCD para otimização da moagem da amostra.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	1,68
x_1 : Frequência de vibração (Hz)	3,9	8,0	14,0	20,0	24,1
x_2 : Tempo de moagem (min)	1,1	2,5	4,5	6,5	7,9
x_3 : Massa da amostra (g)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7

O ponto central foi repetido quatro vezes para estimar o erro experimental. Sendo assim, um total de 18 experimentos foi realizado. A partir dos resultados obtidos, empregou-se a modelagem por mínimos quadrados para a construção do modelo. Determinaram-se os modelos matemáticos que descreveram as respostas (y_1 e y_2) em função das variáveis selecionadas (x_1 , x_2 e x_3). A resposta experimental como função das variáveis foi dada pela Eq. 1:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde k é o número de variáveis (fatores), b_0 é a resposta média e b_i , b_{ij} e b_{ii} são os coeficientes de regressão dos termos lineares, de interação e quadráticos, respectivamente.

Posteriormente, realizou-se a verificação da qualidade de ajuste desse modelo, a fim de avaliar se ele é realmente adequado ao sistema que se quer descrever, sendo avaliado quantitativamente pelo método de Análise de Variância (ANOVA).

Finalmente, considerando a otimização com duas respostas, para as quais se construíram modelos baseados nos mesmo conjunto de variáveis, utilizou-se a metodologia de otimização simultânea proposta por Derringer e Suich [139], a fim de estabelecer os níveis dos fatores que produzirão o conjunto de resposta mais satisfatório.

2.3.5.2 Preparo da Suspensão e parâmetros instrumentais

As condições instrumentais e para o preparo da suspensão foram estabelecidas por meio do Planejamento Fatorial Fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$, definido por $I = 1234$, considerando como resposta o LD para os elementos em menor concentração na amostra utilizada (V, Cr, Mn, Zn, Ni e Cu). O LD foi calculado conforme item 2.3.6.1. As variáveis e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Planejamento Fatorial Fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$, definido por $I = 1234$, para otimização do preparo da suspensão e dos parâmetros instrumentais em termos do LD.

Variáveis	Níveis	
	-1	1
V1: Massa de amostra (mg)	5	10
V2: Tempo de aquisição (s)	300	600
V3: Padrão Interno (50 mg/kg)	Se	Ga
V4: Solução estabilizante ($v v^{-1}$)	PVA 0,5%	Triton 1,0%

Considerando a otimização com várias respostas, novamente utilizou-se a metodologia de otimização simultânea proposta por Derringer e Suich [139], na qual foi definida uma função de desejabilidade linear para cada elemento. Posteriormente, essas funções foram combinadas em uma desejabilidade global, dada pela média geométrica das 6 desejabilidades individuais, a qual foi objeto de maximização.

Finalmente, para identificar o efeito da solução estabilizante na estabilidade da suspensão e, conseqüentemente, na precisão das medidas, três réplicas foram realizadas, em condições de repetibilidade, para avaliar o desempenho de cada solução estabilizante. As demais variáveis foram mantidas nos níveis superiores, seguindo a tendência observada no planejamento fatorial fracionário anterior.

2.3.6 Validação analítica

Após o desenvolvimento do método, ele foi validado de acordo com a orientação sobre validação de métodos analíticos disponível no documento orientativo da

qualidade da Coordenação Geral de Acreditação (DOQ-CGCRE-008) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO [140]. Neste trabalho foram avaliados os parâmetros de desempenho correspondentes ao LD, LQ, precisão e veracidade, que são as figuras de mérito comumente aplicadas à TXRF [141].

2.3.6.1 LD e limite de quantificação (LQ)

O valor de LD baseia-se em uma inspeção estatística da área do pico e do subjacente espectro de fundo (*background*). Assim, assume-se que um elemento é considerado detectado se a área do pico for três vezes maior que o *background*. Este procedimento também é conhecido como Critério 3-sigma. Dessa forma, o LD (mg kg⁻¹) foi calculado conforme Eq. 2 [142]:

$$LD = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

C_i é a concentração do elemento i

N_i é a área do pico de fluorescência do elemento i

N_{BG} é área do *background* subjacente

O valor de LQ foi calculado como sendo 3,3 vezes os valores de LD [140].

2.3.6.2 Precisão e veracidade

Para avaliar a veracidade e a precisão (repetibilidade) do método otimizado foram realizadas análises (6 réplicas) do MRC NIST 612. Além disso, os resultados do método proposto foram comparados com o método de referência normalizado pela ASTM, que utiliza dissolução ácida e quantificação por ICP-MS: Cerca de 2,5 mg da amostra foram pesadas, em triplicata, diretamente dentro do tubo falcon e digeridos por 1,0 mL de uma solução de HF, HCl e HNO₃ (2:1:1), com ajuda de um banho ultrassônico. Após 1h de digestão, o tubo foi deixado em um forno até a secura. Posteriormente, o conteúdo restante foi retomado com 500 µL de HNO₃ 50% (8 mol

L⁻¹) e agitado por um dispositivo de vortex. Por fim, adicionou-se 50 µL de Rh 10 mg L⁻¹ (Padrão Interno) e 4450 µL de água purificada [53].

Quatro amostras distintas foram analisadas em triplicata por ambos os métodos. As amostras foram de vidro temperado automotivo (C0), película protetora de *smartphones* (P3), tela touchscreen de *smartphones* (S3), além do próprio MRC. O teste t pareado foi aplicado para verificar se os resultados obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes.

2.3.7 Aplicação analítica do método proposto

O método desenvolvido, relatado no item 2.4.3, foi utilizado para analisar as 37 amostras descritas no item 2.3.4. Esse conjunto de amostras é composto por fragmentos de vidro transparentes e indistinguíveis visualmente. Sob condições de repetibilidade e em triplicata, a concentração (mg kg⁻¹) de 16 constituintes inorgânicos (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb) foi determinada simultaneamente. Posteriormente, por meio da PCA, buscou-se realizar uma análise exploratória dos dados. Para isso, as informações foram organizadas em um arranjo ordenado de linhas e colunas, constituindo uma matriz $X = (37 \times 16)$, em que cada linha corresponde a uma amostra i e cada coluna se refere a uma variável, ou seja, à concentração média dos constituintes inorgânicos. O tratamento de dados para a análise exploratória foi realizado utilizando o *software* Matlab versão 7.11 (R2010b) (The Mathworks Inc., Natick, USA) com auxílio do Microsoft Excel Office 365 (Microsoft, USA) e PLS_Toolbox versão 5.2.2 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, USA).

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Otimização da moagem da amostra

A cominuição e a homogeneização da amostra são etapas importantes e necessárias a fim de assegurar a representatividade da fração analisada. Além disso, o tamanho das partículas da amostra desempenha um papel importante na qualidade analítica das medições por TXRF utilizando suspensão [76,143]. Assim, para a análise quantitativa de sólidos o tamanho das partículas deve ser inferior a 70 μm e para melhor precisão é recomendado um valor menor que 20 μm [144]. Dessa forma, buscou-se atingir essa granulometria estabelecendo a condição ótima para o processo de moagem da amostra por meio da metodologia de superfície de resposta (RSM), que é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais.

Experimentos fatoriais nos quais cada fator é estudado em apenas dois níveis nos dão uma visão limitada da função que descreve a influência dos fatores sobre a resposta. Sendo assim, optou-se por conhecer melhor a superfície de resposta, realizando experimentos em um maior número de níveis; levando em consideração toda faixa de ajuste da frequência de vibração (3 a 25 Hz) do equipamento de moagem. Para estabelecer uma rápida cominuição da amostra, o tempo de moagem também foi estudado; além da quantidade de amostra, uma vez que essa variável pode apresentar-se com níveis bem pequenos em casos forenses.

Por meio do CCD, avaliou-se quantitativamente a influência dos fatores frequência de agitação, tempo de moagem e quantidade de amostra sobre a granulometria da amostra. Em algumas situações a amostra não foi completamente moída. Dessa forma, a quantidade de amostra não moída tornou-se uma resposta.

A granulometria da amostra (y_1) foi obtida em um analisador de tamanho de partículas por difração de laser (Granulômetro), utilizando o modo líquido de dispersão em água sob ultrassom sem agentes dispersantes. Já a quantidade de amostra não moída (y_2) foi obtida pelo método gravimétrico em balança analítica após peneiramento do material usando uma simples peneira de plástico, comumente utilizada em cozinha. Os níveis estudados e resultados experimentalmente observados em cada combinação de níveis são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da aplicação do CCD para otimização da moagem da amostra.

Ensaio	Valores reais			Valores codificados			y ₁ (μm)	y ₂ (%)
	V ₁	V ₂	V ₃	x ₁	x ₂	x ₃		
1	8,0	2,5	1,0	-1	-1	-1	102,1	79,86
2	20	2,5	1,0	+1	-1	-1	25,33	0,000
3	8,0	6,5	1,0	-1	+1	-1	73,58	75,74
4	20	6,5	1,0	+1	+1	-1	18,10	0,000
5	8,0	2,5	3,0	-1	-1	+1	146,4	94,69
6	20	2,5	3,0	+1	-1	+1	104,4	28,24
7	8,0	6,5	3,0	-1	+1	+1	123,1	87,63
8	20	6,5	3,0	+1	+1	+1	37,31	20,86
9	3,9	4,5	2,0	-1,68	0	0	150,0*	100,0
10	24	4,5	2,0	1,68	0	0	27,51	0,000
11	14	1,1	2,0	0	-1,68	0	133,5	61,11
12	14	7,9	2,0	0	1,68	0	32,42	17,96
13	14	4,5	0,3	0	0	-1,68	17,18	0,000
14	14	4,5	3,7	0	0	1,68	102,3	42,04
15	14	4,5	2,0	0	0	0	53,60	27,63
16	14	4,5	2,0	0	0	0	59,64	23,48
17	14	4,5	2,0	0	0	0	70,07	12,33
18	14	4,5	2,0	0	0	0	68,67	18,88

y₁ = Diâmetro médio das partículas (μm) e y₂ = Quantidade de amostra não moída (%)

*Valor estimado considerando o resultado obtido no ensaio 5

Nota-se que o ensaio 9, que é um ponto axial (ou estrela) no CCD, corresponde a uma condição extrema dentro da região investigada; nessa condição, a amostra não sofreu a mínima fragmentação, por este motivo o valor da granulometria foi estimado considerando o resultado obtido no ensaio 5, que apresentou comportamento próximo ao ensaio 9. Na região investigada, a superfície de reposta, cujo valor dos parâmetros do modelo quadrático foi estimado pelo método dos mínimos quadrados, é descrita satisfatoriamente pelas Eq. 3 e Eq. 4 para diâmetro médio das partículas e quantidade de amostra não moída, respectivamente por:

$$\hat{y}_1 = 62,96 - 34,14x_1 - 21,69x_2 + 24,57x_3 + 9,29x_1x_1 + 7,24x_2x_2 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\hat{y}_2 = 20,05 - 33,48x_1 - 6,67x_2 + 10,73x_3 + 12,71x_1x_1 + 9,01x_2x_2 \quad \text{Eq. 4}$$

É importante destacar que as equações Eq. 3 e Eq. 4 levam em consideração apenas os coeficientes estatisticamente significativos para o modelo. Após a análise de regressão, os modelos empíricos construídos foram avaliados numericamente por meio da ANOVA, cujos resultados estão na Tabela 8 e Tabela 9 para diâmetro médio das partículas e quantidade de amostra não moída, respectivamente.

Para ambas as respostas, no nível de 95% de confiança, a ANOVA indicou que a regressão é estatisticamente significativa ($F_{cal} > F_{tab}$). Nota-se que o valor de F_{cal} é cerca de treze vezes maior que o valor do F_{tab} , acima do valor indicado (dez vezes) para considerar a regressão útil para previsão [145–147]. Em relação à falta de ajuste, a ANOVA demonstrou que os modelos estão bem ajustados às observações ($F_{cal} < F_{tab}$). Além disso, os modelos explicam grande parte da variação em torno da média (94,40 e 94,26%).

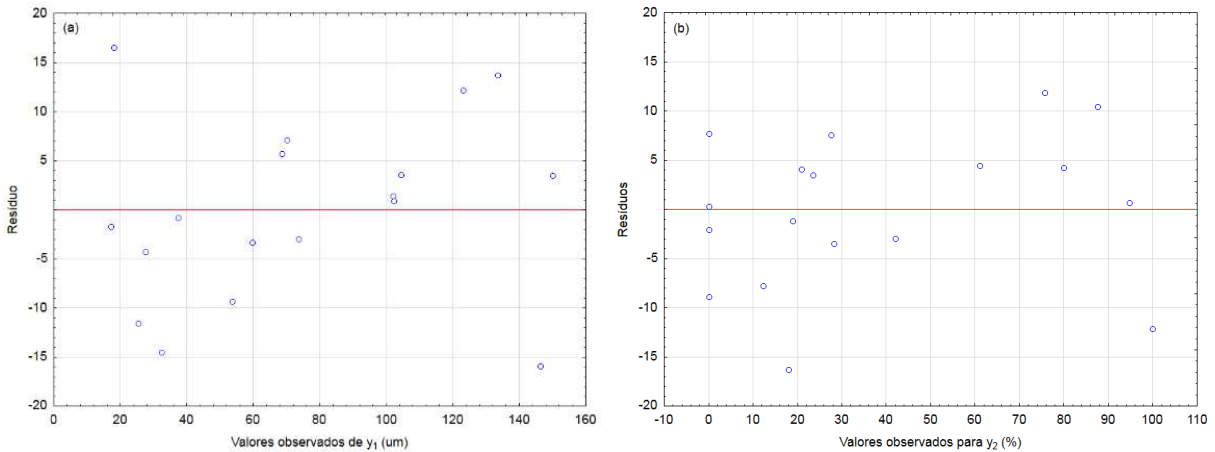
Tabela 8 - ANOVA para o ajuste do modelo quadrático descrito pela Eq. 3 para o diâmetro médio das partículas

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	5	32168,53	6433,71	40,47	3,11
Residual	12	1907,89	158,99		
Falta de ajuste	9	1726,11	191,79	3,17	8,81
Erro puro	3	181,78	60,59		
Total	17	34076,42			
% de variação explicada (R^2):			94,40		
% máxima de variação explicável:			99,47		

Tabela 9 - ANOVA para o ajuste do modelo quadrático descrito pela Eq. 4 para a quantidade de amostra não moída

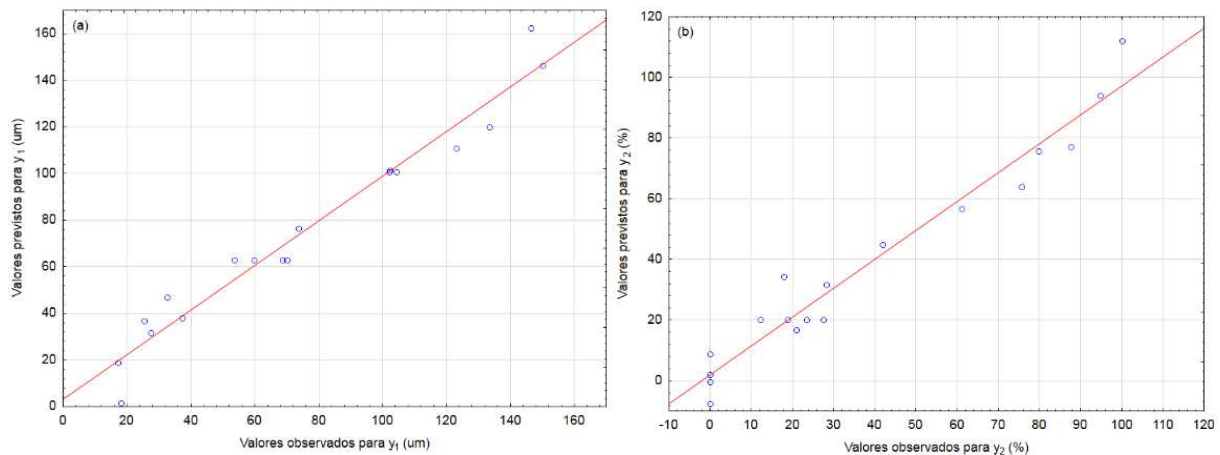
Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	5	20314,00	4062,80	39,43	3,11
Residual	12	1236,35	103,03		
Falta de ajuste	9	1107,36	123,04	2,86	8,81
Erro puro	3	128,99	43,00		
Total	17	21550,35			
% de variação explicada (R^2):			94,26		
% máxima de variação explicável:			99,40		

A adequação dos modelos fica ainda mais evidente nos gráficos dos resíduos, que flutuam aleatoriamente em torno do valor zero (Figura 17); também ao se comparar os valores observados com os previstos pelas equações (Figura 18), que mostram uma boa concordância.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 17 - Resíduos deixados pelo ajuste de um modelo quadrático aos valores do diâmetro médio das partículas (a) e quantidade de amostra não moída (b) dados na Tabela 7.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 18 - Comparação das previsões do modelo quadrático aos valores observados do diâmetro médio das partículas (a) e quantidade de amostra não moída (b) dados na Tabela 7.

Portanto, na região investigada, as superfícies de respostas são descritas satisfatoriamente pelas Eq. 3 e Eq. 4. Isso comprova que quase toda a variação observada nos valores das respostas pode ser explicada pelas mudanças feitas nas variáveis. Assim, a utilidade dessas equações é a de prever separadamente que

condições experimentais resultarão em valor de interesse para as respostas diâmetro médio das partículas e quantidade de amostra não moída.

Com o objetivo de minimizar simultaneamente ambas as respostas, utilizou-se a função desejabilidade. Cada resposta obtida experimentalmente foi transformada em um valor adimensional de desejabilidade individual (d_i), calculado de acordo com a Eq. 5:

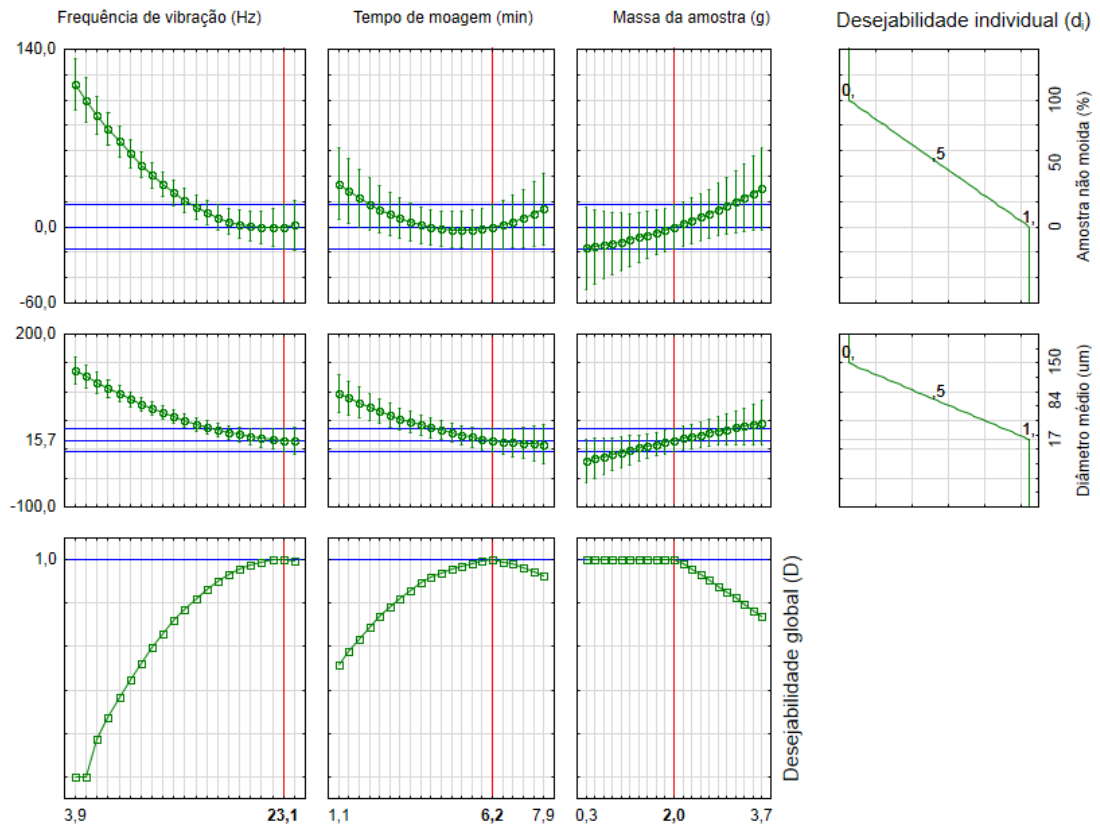
$$d_i = \left(\frac{y_{max} - y_i}{y_{max} - y_{min}} \right)^{S=1}, \quad y_{min} \leq y_i \leq y_{max} \quad \text{Eq. 5}$$

onde y_i é a resposta obtida experimentalmente, y_{min} é a menor resposta obtida experimentalmente, y_{max} é a maior resposta obtida experimentalmente e S é o peso (quando igual a 1, a função de desejabilidade é linear). Esta resposta transformada d_i apresenta valores entre 0 e 1, onde $d_i = 0$ representa uma resposta indesejável e $d_i = 1$ representa uma resposta desejável.

Uma vez calculado a desejabilidade individual para cada combinação de níveis e para ambas as respostas, diâmetro médio das partículas e quantidade de amostra não moída, os valores de d_i foram combinados em uma desejabilidade global (D), dada pela média geométrica das m desejabilidades individuais, conforme Eq. 6:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 d_m} \quad \text{Eq. 6}$$

Com este artifício, a otimização simultânea das respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global. A Figura 19 mostra as respostas do algoritmo de otimização. As curvas mostram como as respostas variam com cada variável, mantidos fixos os níveis das outras variáveis nos valores especificados.



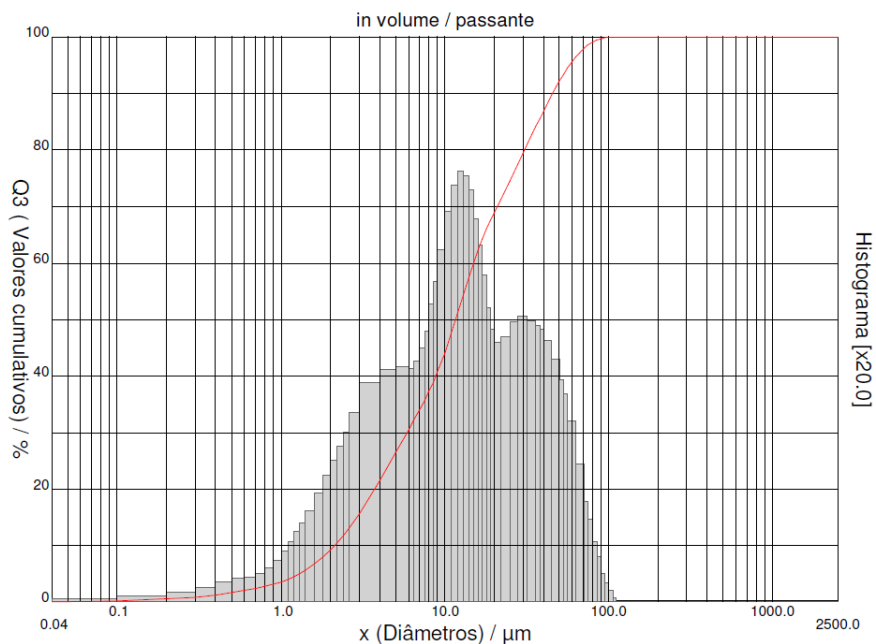
Fonte: produção do próprio autor.

Figura 19 - Gráfico dos perfis dos valores previstos e da desejabilidade para a otimização do processo de moagem da amostra.

Assim, esses gráficos fornecem de forma instrutiva uma ideia da margem de manobra que existe em torno das condições ótimas. Os dois gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das duas respostas, definidos de acordo com a Eq. 5. A Figura 19 ainda mostra que o fator crucial para a determinação do ponto ótimo é frequência de vibração, que apresenta as inclinações mais pronunciadas. O gráfico da desejabilidade global em função da massa da amostra mostra que esta variável pode variar numa faixa razoável (0,3 a 2,0 g) sem prejudicar o valor de D . As linhas verticais em vermelho sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que neste caso chegou a 1,00, como mostra a última linha de gráficos, e é obtida com frequência de agitação = 23,1 Hz, tempo de moagem = 6,2 min e quantidade de amostra < 2,0 g. Nessas condições, prevê-se obter um diâmetro médio das partículas igual a 15,7 μm e uma quantidade de amostra não moída de 0,0%, como mostram os valores assinalados nos respectivos eixos.

Após essas conclusões, experimentos confirmatórios foram realizados, em triplicatas independentes, aplicando a frequência de agitação de 23,0 Hz, durante o

tempo de 6,0 min utilizando 1,0 g de amostra de vidro temperado automotivo. Nessas condições, o perfil obtido de distribuição granulométrica da amostra, ou seja, a curva de frequência acumulada do tamanho de partículas, mostrado na Figura 20, demonstra que o procedimento de moagem otimizado resulta em um diâmetro médio de $(22,6 \pm 1,9) \mu\text{m}$, sendo que cerca de 92,2% da massa da amostra apresentou diâmetro de partículas menor que $70 \mu\text{m}$. Assim, a distribuição granulométrica obtida é adequada para a finalidade do trabalho.



Fonte: produção do próprio autor.

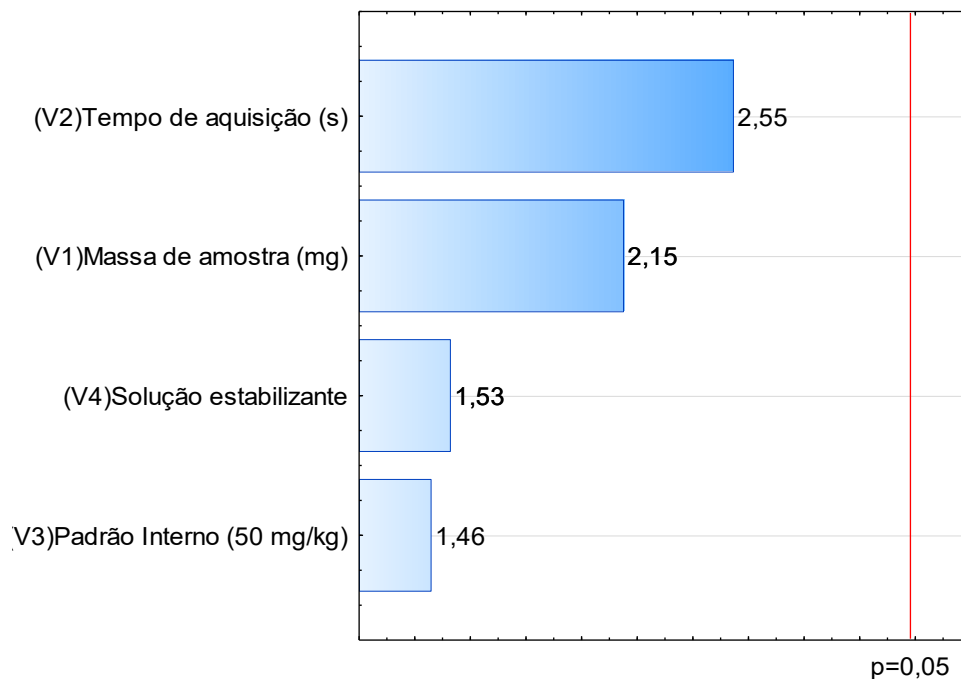
Figura 20 - Histograma da distribuição granulométrica de 1,0 g da amostra de vidro temperado automotivo após moagem por 6,0 min aplicando uma frequência de agitação de 23,0 Hz.

2.4.2 Otimização do preparo da suspensão e parâmetros instrumentais

Com o objetivo de melhorar a quantificação de elementos traços, um Planejamento Fatorial Fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$, definido por $I = 1234$, foi executado a fim de estabelecer as melhores condições instrumentais e de preparo da suspensão para obtenção do menor LD. Essa meia fração é econômica e foi útil para estudar simultaneamente 4 fatores, cada um com dois níveis. Além disso, esse tipo de planejamento tem características importante: nenhum efeito principal é confundido ou superposto com outros efeitos principais; seus contrastes não misturam os efeitos principais com interações de dois fatores, e sim com interações de três fatores, que

em princípio devem ser menos significativas. Sendo assim, os contrastes fornecem ótimas aproximações dos efeitos principais calculados no fatorial completo [148,149].

O Gráfico de Pareto, Figura 21, apresenta os contrastes considerados para o planejamento $2_{IV}^{(4-1)}$. Neste caso, para a determinação da significância estatística dos contrastes ($p = 0,05$), a estimativa do erro experimental foi obtida pela combinação dos contrastes negligenciados [125,150]. Dessa forma, uma linha vertical vermelha foi desenhada para mostrar os fatores que foram significativos. Essa linha corresponde ao valor crítico da distribuição t de Student, que é determinada considerando o número de grau de liberdade envolvido no cálculo do desvio padrão dos efeitos e o nível de confiança estabelecido no trabalho experimental [151].



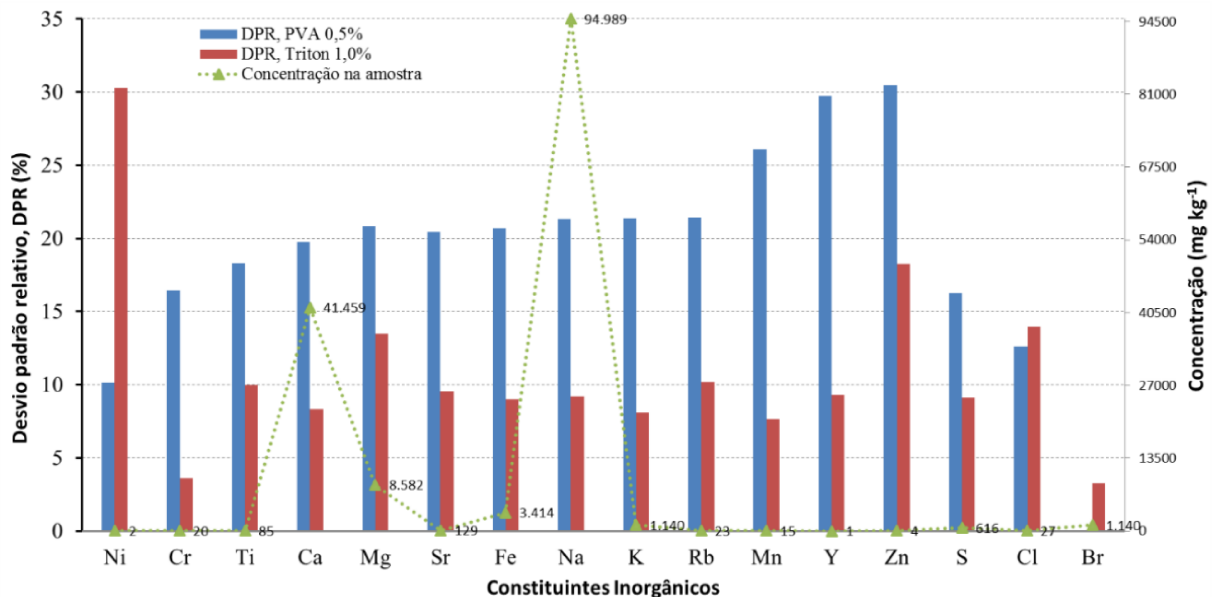
Fonte: produção do próprio autor.

Figura 21 - Gráfico de Pareto obtido no planejamento fatorial fracionário $2_{IV}^{(4-1)}$, definido por $I = 1234$, para otimização do preparo da suspensão e dos parâmetros instrumentais em termos da desejabilidade global (combinação do LD de V, Cr, Mn, Zn, Ni e Cu).

Como mostrado na Figura 21, todos os contrastes estão sistematicamente com o sinal positivo. Entretanto, nenhum valor é claramente significativo para aumentar substancialmente a desejabilidade (melhorar o LD). Sendo assim, não é recomendado realizar os ensaios restantes para se tentar ajustar uma superfície de resposta. Como o objetivo deste experimento era diminuir o LD, o melhor resultado do fatorial

fracionário tem todas as variáveis nos níveis superiores. Contudo, como o padrão interno e a solução estabilizante são os contrastes menos importante, o menor nível ainda poderia ser utilizado sem prejudicar o LD.

Nesse contexto, para avaliar a homogeneidade da suspensão e determinar o melhor agente estabilizante, estimou-se a precisão obtida utilizando as diferentes soluções estabilizantes em condição de repetibilidade, mantendo todas as outras variáveis nos níveis superiores. Os resultados (Figura 22) indicaram que o Triton-X 1,0% apresenta melhor desempenho para todos os analitos (desvio padrão relativo, DPR \approx 12%), exceto para o Ni. Sendo esse comportamento não dependente do nível de concentração. Além disso, nota-se que o Br não foi detectado utilizando PVA 0,5%.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 22 - Desempenho das soluções estabilizantes em condição de repetibilidade (n=3) para avaliar a homogeneidade da suspensão.

2.4.3 Método otimizado

A condição analítica otimizada do método consiste na moagem do fragmento de vidro (<1,0 g) por meio de um moinho de bolas continuamente por 6 min, utilizando uma frequência de impacto de 23 Hz. Depois disso, uma porção de cerca de 10 mg da amostra pulverizada é pesada em tubos eppendorf com capacidade de 2 mL. Em seguida, adiciona-se aos tubos 990 μ L de solução aquosa de Triton X - 114 a 1,0% v v⁻¹ e 10 μ L de solução de Ga 50 mg L⁻¹ (padrão interno). Essa mistura é submetida à

agitação em dispositivo de vortex por 30 s e, rapidamente, uma alíquota de 10 µL da suspensão é depositada sobre o disco de quartzo siliconizado, formando uma gota. Essa gota é seca por 5 min sob uma lâmpada de IR e, em seguida, o resíduo remanescente é submetido à medição por TXRF durante 600 s.

A determinação da concentração de cada elemento na suspensão é realizada pela Eq. 7:

$$C_i = \frac{C_{PI} \cdot I_i}{I_{PI} \cdot S_i} \quad \text{Eq. 7}$$

onde C_i é a concentração (mg L^{-1}) do elemento i ; C_{PI} representa a concentração do padrão interno ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$, na suspensão); I_i é a intensidade (cps) da radiação fluorescente do elemento i ; I_{PI} é a intensidade (cps) da radiação fluorescente do padrão interno e S_i é a sensibilidade relativa do elemento i [142]. A linha característica utilizada para todos analitos foi a $K\alpha$, exceto para Ba e Pb, para os quais a $L\alpha$ foi necessária. Por fim, cálculos apropriados foram realizados para obtenção da concentração mg kg^{-1} . As condições analíticas do método otimizado estão ilustradas na Figura 23.



Fonte: Adaptado de [71]

Figura 23 - Fluxograma do método proposto para a caracterização inorgânica de vidro por TXRF para fins forenses.

Vale destacar que as condições de secagem da gota também são essenciais para a formação de um filme fino. No entanto, o fato de trabalhar com amostra inorgânica, utilizando uma solução estabilizante (solução aquosa de Triton X - 114 a 1,0% v v⁻¹) e sem a presença de ácidos, favoreceu a formação de um filme fino bem aderido ao porta amostra, não requerendo uma otimização da etapa de secagem [71].

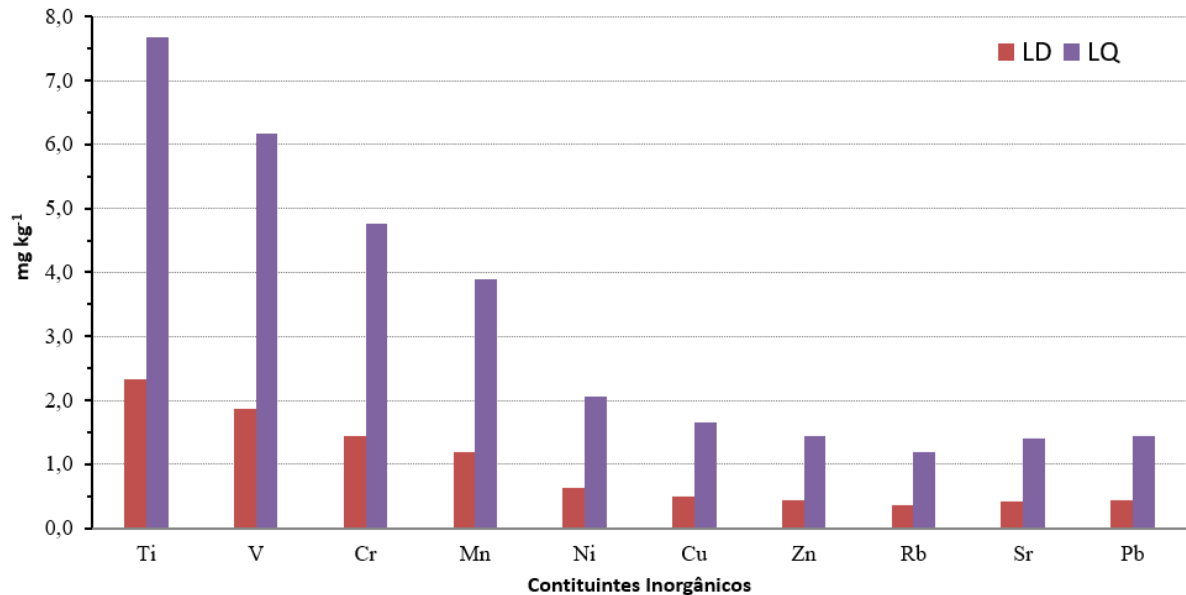
2.4.4 Validação do método

A validação forneceu evidências de que o método proposto satisfaz os requisitos especificados pelo INMETRO e que, portanto, é adequado para o uso pretendido em comparações forenses [140,152]. A validação foi abrangente de forma necessária para atender às necessidades da aplicação, sendo utilizado uma combinação da avaliação da veracidade e precisão, utilizando material de referência, além de uma comparação com resultados obtidos por método de referência [153].

2.4.4.1 Determinação do LD e LQ

O LD é o menor valor medido para o qual a probabilidade de declarar falsamente a ausência de um constituinte em uma amostra ou a probabilidade de declarar falsamente a sua presença é de 5% [152]. O LQ é definido como a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis [140]. A Figura 24 mostra os dez menores LD e LQ encontrados, nota-se que correspondem aos elementos que tipicamente encontram-se em menor concentração em amostras de vidro. Para os outros elementos, o LD apresentou-se entre 4 e 10 mg kg⁻¹ para K, Ca e Ba, enquanto para os elementos leves os valores (mg kg⁻¹) foram bem mais altos: Na (2418), Mg (752) e Al (313). Conseqüentemente, valores de LQ entre 13 e 33 mg kg⁻¹ foram encontrados para K, Ca e Ba, enquanto para os elementos mais leves os valores (g kg⁻¹) foram: Na (8,0), Mg (2,5) e Al (1,0). Nota-se que os elementos mais pesados têm menores LD e LQ do que os elementos leves, em função de sua maior sensibilidade relativa. Entretanto, esses elementos leves estão em altas concentrações nas amostras de vidro e por isso, esses limites mais altos não limitam a aplicação do método. Esses valores são comparáveis aos de outras técnicas analíticas tipicamente utilizadas na análise de vidro, principalmente

para os elementos traço [154]. Logo, os valores de LD e LQ encontrados são satisfatórios para o propósito deste trabalho.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 24 -LD e LQ para os elementos Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Pb.

2.4.4.2 Verificação da precisão e veracidade

A utilização de MRC é altamente recomendada para uma avaliação do grau de concordância entre a média de uma série de valores medidos e um valor de referência, ou seja, a veracidade do método. O MRC é suficientemente homogêneo e estável, sendo preparado para ser adequado em uma medição. Além disso, ele vem acompanhado de uma documentação emitida por uma entidade reconhecida (o certificado), a qual fornece o valor da concentração dos analitos presentes nesse material, bem como as incertezas e as rastreabilidades associadas, obtidos utilizando procedimentos válidos [152].

Nessa avaliação, seis replicatas do MRC NIST 612 foram analisadas em condições de repetibilidade, seguindo o método descrito em 2.4.3. De acordo com Tabela 10, as recuperações variaram entre 61 e 121 % para a maioria dos analitos avaliados (Pb, Sr, V, Mn, Rb, Zn, Cu, Ni e Cr), enquanto para Ba e Ti a recuperação apresentou-se igual a 42 e 57%, respectivamente. O elemento Ag não pôde ser determinado com exatidão (recuperação de 1534%), uma vez que sua linha ($L\alpha_1 = 2,98 \text{ keV}$) é

fortemente sobreposta pela linha de Ar ($K\alpha_1 = 2,96$ keV), que está presente no ar. Devido à contaminação do vaso e/ou esfera de moagem, que são feitos de aço temperado (liga ferro-carbono), valores de concentração superestimados foram obtidos para Fe (recuperações variaram de 684 a 861%). O valor de recuperação obtido para Cr também pode ter sido afetado pelo vaso e/ou esfera de moagem, porém em menor proporção devido ao baixo teor desse elemento no aço desses materiais de moagem. Além disso, como a resolução do instrumento é de 0,16 keV, a fonte de variação na recuperação pode ser associada a sobreposições espectrais entre elementos, notadamente Ba ($L\alpha_1 = 4,47$ keV) se sobrepõe ao Ti ($K\alpha_1 = 4,51$ keV), V ($K\alpha_1 = 4,95$ keV) se sobrepõe ao Ba ($L\beta_3 = 4,93$ keV), Pb ($L\alpha_1 = 10,55$ keV) se sobrepõe ao As ($K\alpha_1 = 10,54$ keV) e Cr ($K\beta_1 = 5,95$ keV) se sobrepõe ao Mn ($K\alpha_2 = 5,89$ keV). Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos analisando MRC, que geralmente apresenta uma diversidade de constituintes inorgânicos. Por exemplo, no trabalho de Borgese et al. [155]: 69,3% para Ti, 122,4% para Ba, 78,1% para Mn e 109,1% para Pb; Duarte et al. [156]: 68,6% para Mn e 113,3% para Pb; Maltsev et al. [157]: 157,0% para Ti e 81,0% para Ba; Jokubonis et al. [158]: 21,4% para Ti e 87,3% para Ba; e Hunt et al. [159]: 141,6% para Ti e 427,8% para Ba, pela respectiva análise de MRC NIST 2783, ERM-BB422, GSV-4 (GBW07605), MRC NIST 621 e SARM 69. Apesar disso, melhores resultados podem ser obtidos para a análise de casos reais, pois a sobreposição dos picos seria fraca devido à baixa concentração e diversidade dos elementos presentes nas amostras em comparação com o MRC.

Todavia, para comparação de fragmentos de vidro com fins forenses, os resultados obtidos utilizando o MRC NIST 612 são satisfatórios, mesmo porque normalmente o objetivo é confrontar fragmentos a fim de observar verossimilhança, o que pode indicar que os fragmentos têm a mesma origem. Além disso, independentemente do método de determinação, a discriminação fornecida pela concentração elementar depende principalmente do número de elementos e da precisão das medidas [160,161].

Em condições de repetibilidade, o desvio padrão relativo variou de 3,6 a 10,3 %, que está condizente com os valores encontrados na literatura [76,154,162]. Além disso, esses resultados também atendem satisfatoriamente ao critério sugerido pelo INMETRO para concentrações menores que 100 mg kg^{-1} ($\text{DPR} < 5,3\%$) [140], exceto

para Ti e Zn. Portanto, a precisão foi também considerada adequada para a finalidade pretendida.

Para complementar os estudos de veracidade e precisão, três diferentes amostras de vidro foram analisadas em triplicata pelo método proposto e paralelamente utilizando o método de referência E2330 normalizado pela ASTM [53], que utiliza dissolução com HF, HNO₃ e HCl, quantificação por ICP-MS aplicando curva de calibração com padrão interno, sendo mais demorado e complexo que o método proposto por TXRF. Os resultados comparativos estão organizados na Tabela 10, mostrando que o método proposto apresentou precisão equivalente e, em alguns casos, até mesmo melhor que o método da ASTM. Além disso, na última coluna, encontramos os valores de t calculado (t_{cal}) para o teste t pareado. Nota-se que todos os valores de t_{cal} são menores que o t tabelado ($t_{tab}=3,182$), exceto para o Na e Zn. Portanto, em geral, não foram observadas diferenças sistemáticas significativas ao nível de confiança de 95% entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

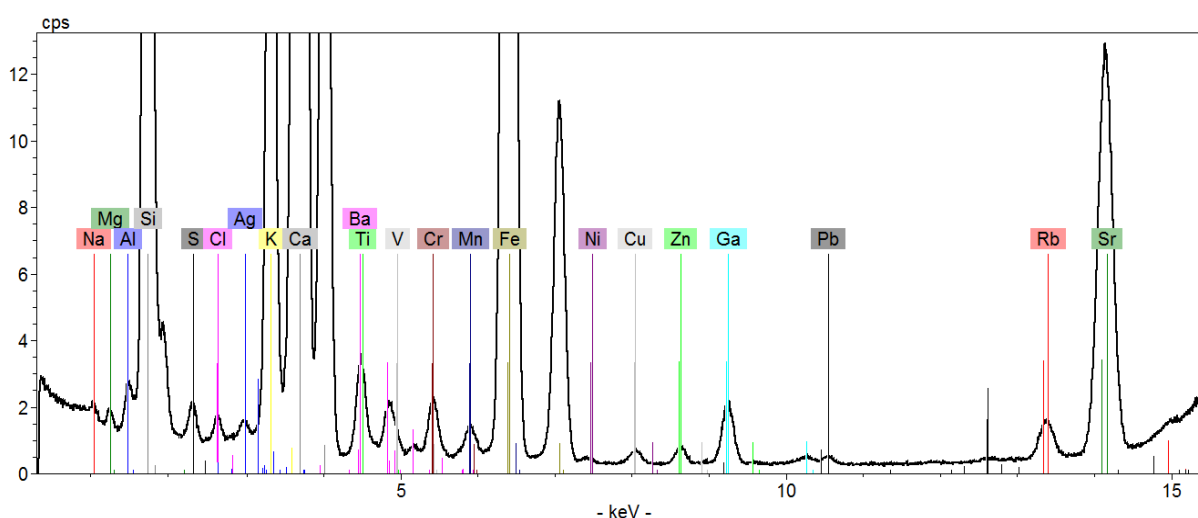
Tabela 10 - Desempenho comparativo do método proposto (TXRF) em relação ao procedimento de medição de referência da ASTM (ICP-MS)

Analito	MRC NIST 612						Automotivo Temperado (C0)				Película (P3)				Samsung (S3)				Teste t pareado $ t_{cal} $
	ICP-MS			TXRF			ICP-MS		TXRF		ICP-MS		TXRF		ICP-MS		TXRF		
	mg kg ⁻¹	DPR	%Rec	mg kg ⁻¹	DPR	% Rec	mg kg ⁻¹	DPR	mg kg ⁻¹	DPR	mg kg ⁻¹	DPR	mg kg ⁻¹	DPR	mg kg ⁻¹	DPR	mg kg ⁻¹	DPR	
Na ^a	95,1	5,60	-	149	5,70	-	94,3	4,50	219	3,60	88,5	0,400	223	7,00	79,3	1,50	155	9,40	5,0
Mg ^a	0,600	11,6	-	0,800	6,40	-	14,1	9,50	12,2	2,20	16,6	0,500	12,5	6,30	8,00	2,10	3,70	10,6	2,4
Al ^a	8,50	4,20	-	4,10	10,3	-	2,00	4,90	1,10	8,50	8,50	1,30	9,30	2,70	59,8	1,60	64,0	0,100	0,0
K ^a	0,500	16,4	-	0,100	7,70	-	1,70	5,10	1,50	3,80	8,20	2,00	8,80	1,70	9,20	0,500	8,30	3,70	0,4
Ca ^a	45,6	9,80	-	49,5	5,40	-	34,6	6,40	57,3	3,54	29,1	2,00	50,1	2,50	0,700	31,7	1,60	3,80	2,1
Ti	49,3	7,60	98,5	28,7	8,90	57,3	93,4	4,30	101,4	1,82	136	2,90	212	0,800	118	1,00	98,1	4,60	0,5
V	37,2	5,90	95,8	31,1	4,70	80,2	3,60	3,10	-	-	6,00	1,70	-	-	7,20	5,40	-	-	-
Cr	57,6	8,10	164	42,2	5,10	120	15,1	2,50	27,9	4,00	129	2,30	135	1,20	111	4,00	85,4	12,9	0,6
Mn	35,9	5,30	95,2	30,4	5,20	80,6	13,5	2,70	12,8	10,7	33,2	2,50	46,2	8,20	11,7	5,00	10,8	1,60	0,4
Ni	33,9	7,40	87,3	39,8	5,10	102	0,200	6,90	1,90	1,00	1,20	6,40	3,30	8,80	2,70	17,1	3,00	4,00	2,1
Cu	36,8	5,00	97,3	37,3	5,40	99,0	4,20	16,0	1,80	10,3	7,20	6,00	5,60	3,30	6,30	8,30	5,90	9,00	1,5
Zn	34,2	20,8	87,4	37,7	9,40	96,5	4,40	-	8,40	8,80	6,30	39,1	16,6	19,4	3,90	39,0	8,90	55,8	3,6
Rb	30,7	4,80	97,8	29,4	3,60	93,5	25,7	3,00	26,7	5,60	22,1	5,80	22,8	3,50	0,400	12,3	-	-	0,0
Sr	74,9	5,90	95,5	57,7	3,60	73,5	134	3,70	150	6,00	227	3,30	272	4,50	6,40	5,40	4,90	1,20	0,8
Ba	37,0	5,00	95,8	16,2	5,60	41,9	10,9	5,10	20,9	9,30	636	3,60	788	1,70	12,5	5,40	17,9	4,50	1,2
Pb	31,7	5,50	82,2	23,6	4,40	61,2	1,10	7,50	2,20	7,40	3,90	3,10	7,30	8,80	0,350	2,80	1,00	53,6	0,3

^a g kg⁻¹

2.4.5 Aplicação analítica do método proposto

O método desenvolvido foi utilizado na análise de 37 amostras de vidro, sendo 26 dessas oriundas de *smartphones* representando as quatro marcas mais vendidas no Brasil, que juntas somam quase 90% do mercado [163]. Além de 5 amostras de película protetora de tela de *smartphone*, outras 5 amostras são de para-brisa dos automóveis Cobalt 2013, Punto 2013, Gol 2011, Siena 2003 e Santana (modelo antigo). Nesse conjunto foi ainda incluída uma amostra de vidro automotivo temperado de janela lateral. A Figura 25 mostra um típico espectro de uma amostra de vidro obtido utilizando o método proposto, destacando os constituintes inorgânicos normalmente detectados nas amostras.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 25 - Espectro típico de amostra de vidro obtido utilizando o método proposto por TXRF.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para a concentração (mg kg^{-1}) dos 16 constituintes inorgânicos simultaneamente determinados nas amostras analisadas pelo método proposto. O DPR variou de 1,4 a 26,6%, sendo clara a tendência de valores mais altos associados às menores concentrações. Devido à limitação do método analítico, não foi possível medir, para algumas amostras, baixas concentrações dos elementos V e Ba.

Além dos elementos Fe e Ag, que apresentaram altos valores de recuperação, outros elementos detectados não foram considerados neste trabalho. No caso do Cl e S, valores de referência não estão disponíveis no MRC utilizado e muito menos

puderam ser obtidos por ICP-MS, assim para esses dois elementos não foi possível obter informações sobre a exatidão da medida. Por fim, valores de concentração para o elemento Si não foram considerados porque discos de quartzo foram utilizados como porta-amostra.

Percebe-se que a Tabela 11 é extensa e não explicita informações relevantes. Para extrair melhores informações, à procura de regularidades e/ou padrões, uma análise exploratória de dados foi realizada por meio de uma PCA, reduzindo a dimensionalidade do espaço original do conjunto dos dados, sem que as relações entre as amostras fossem afetadas. Essa redução permitiu a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística. Sendo assim, utilizando essa metodologia quimiométrica foi possível descobrir, visualizar e interpretar as diferenças existentes entre as variáveis e examinar as relações que existem entre as amostras [128,147]. Para resultados < LD, o próprio valor obtido para esse limite foi utilizado como valor de concentração, para não prejudicar a análise quimiométrica.

Vale ressaltar que um pré-tratamento adequado deve ser aplicado às variáveis (a cada uma das colunas da matriz de dados) antes da análise quimiométrica. No caso dos dados da Tabela 11, nota-se que as variáveis têm a mesma unidade de medida, no entanto, a faixa de variação dos dados é grande; então, faz-se necessário minimizar o efeito (a influência) das variáveis dominantes. Assim sendo, o autoescalamamento é recomendado. Dessa forma, todas as variáveis foram consideradas com igual peso.

O modelo PCA gerado a partir dos dados da Tabela 11 explicou 65,23% da variância total dos dados após a seleção de 3 PC's. As demais componentes não dispunham de informações relevantes para a discriminação das amostras de vidros abordadas nesse estudo e, portanto, foram desprezadas.

Tabela 11 - Resultado (mg kg⁻¹) para a determinação de componentes inorgânicos nas amostras analisadas por TXRF (*n* = 3)

Amostra	Na*	Mg*	Al*	K*	Ca*	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
A1	38,8	9,84	6,33	0,750	45,2	58,0	4,90	71,8	19,7	2,50	3,37	4,83	2,43	39,5	6,17	2,73
A2	34,4	6,53	48,1	22,8	5,07	40,1	2,16	255	23,6	4,42	9,84	6,38	2,36	3,26	52,6	2,19
A3	40,0	10,7	7,98	1,27	45,7	62,9	2,15	149	15,7	3,25	4,55	7,36	1,00	31,7	5,85	1,20
A4	27,6	2,84	54,5	3,40	1,54	48,3	1,86	166	15,0	2,96	6,52	5,01	0,365	2,29	5,05	0,632
A5	38,0	6,93	7,03	8,90	48,0	204	20,1	108	21,8	4,40	3,87	3,33	42,6	95,6	145	6,80
C0	43,8	10,8	3,47	1,55	56,7	76,1	2,57	25,2	18,0	2,48	2,01	7,78	31,1	173	7,16	2,31
C1	46,5	8,08	2,82	0,329	57,4	278	2,65	51,5	29,6	4,43	3,51	8,71	0,530	31,7	7,16	2,29
C2	44,3	9,47	4,41	1,83	52,8	135	2,56	96,8	38,7	3,62	4,42	45,9	4,65	151	6,90	2,56
C3	43,0	8,48	4,98	1,63	52,1	181	2,47	76,5	37,0	3,50	4,34	11,7	26,2	34,8	6,63	3,63
C4	42,7	9,37	4,13	1,60	51,6	67,0	2,55	99,5	25,6	2,88	3,77	7,28	16,9	155	6,95	3,37
C5	43,8	9,50	3,97	1,81	53,9	110	2,60	112	38,6	3,50	4,81	29,5	6,11	158	7,04	3,17
L1	34,9	6,74	60,5	17,0	3,93	12,4	2,19	308	30,3	3,94	12,1	4,17	3,41	11,5	82,7	3,51
L2	36,8	15,6	16,0	7,13	20,2	252	11,0	222	23,0	7,67	7,77	6,36	0,699	41,4	5,83	1,74
L3	39,3	9,70	18,4	3,88	42,8	139	9,64	106	30,5	3,20	6,01	7,30	8,52	169	202	5,55
L4	33,6	2,53	56,6	17,0	2,54	10,9	2,23	204	18,4	3,40	9,09	9,44	1,47	11,6	114	2,83
L5	32,6	2,99	50,3	6,02	0,588	50,7	2,06	188	17,1	2,56	7,11	4,58	0,399	3,32	22,4	2,03
L6	56,3	11,7	12,0	5,97	49,2	166	3,35	328	70,9	4,43	15,9	5,41	7,48	132	219	5,41
L7	48,6	7,34	6,09	3,30	36,2	64,9	3,12	77,8	19,5	2,21	3,52	5,93	7,24	214	165	0,704

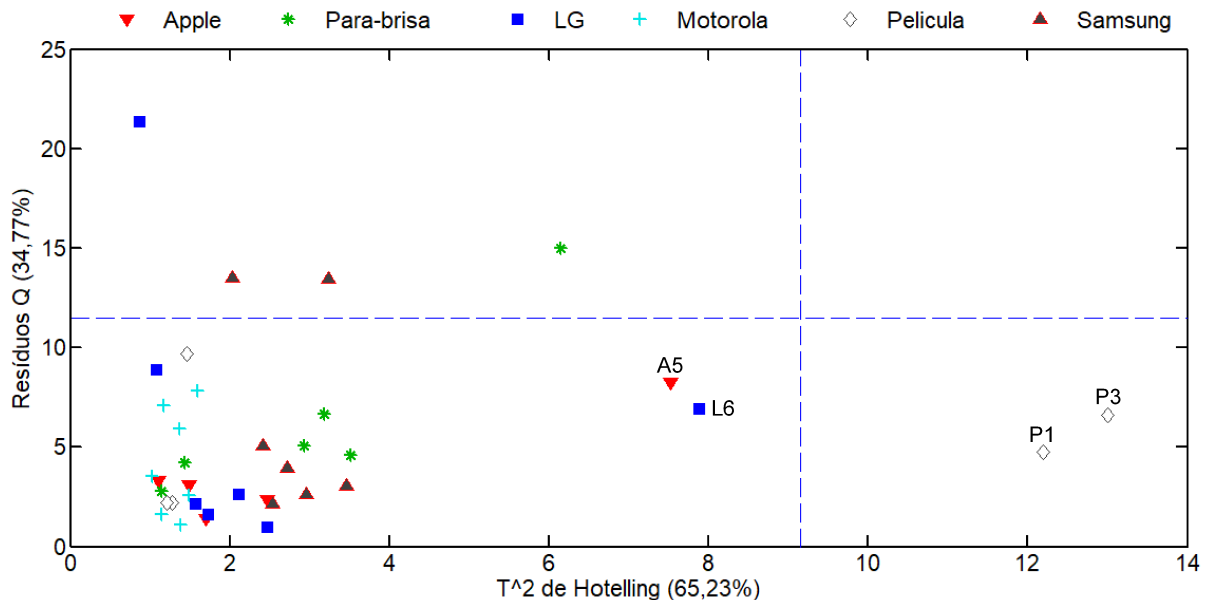
* g kg⁻¹

Tabela 11 - Resultado (mg kg⁻¹) para a determinação de componentes inorgânicos nas amostras analisadas por TXRF ($n = 3$) (continuação)

Amostra	Na*	Mg*	Al*	K*	Ca*	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
M1	40,2	9,42	19,4	3,68	42,3	217	3,02	102	22,6	2,33	5,04	11,7	21,6	69,6	5,22	3,21
M2	38,0	8,01	15,5	2,67	38,9	168	2,15	62,9	18,5	3,30	2,45	7,36	16,6	59,5	5,50	3,05
M3	37,9	8,19	15,5	2,61	37,7	164	2,07	58,9	19,7	2,54	2,67	7,82	15,2	55,1	5,71	2,64
M4	29,0	0,724	13,3	4,71	0,602	46,4	2,03	223	16,9	3,54	7,10	5,47	0,367	3,46	5,57	2,01
M5	31,0	2,80	47,6	4,81	0,598	65,5	2,08	276	24,6	4,02	9,79	9,48	0,402	3,85	26,1	3,38
M6	38,9	9,91	39,6	32,2	1,89	95,8	6,03	166	27,6	2,57	6,23	4,84	6,23	54,2	98,4	0,593
M7	56,1	9,36	19,4	4,28	39,4	148	2,76	189	41,9	2,76	8,46	4,82	14,8	60,3	119	3,64
P1	41,2	9,40	18,0	2,96	43,0	111	11,6	643	59,7	6,84	17,2	12,4	7,61	132	115	7,60
P2	37,7	8,14	16,0	4,22	41,0	139	11,4	142	28,0	2,53	5,59	6,13	7,83	149	134	5,53
P3	38,9	9,87	11,7	8,07	44,7	189	26,9	120	50,5	3,24	5,58	16,0	23,3	275	429	6,53
P4	35,6	9,49	16,8	6,57	35,8	135	3,12	52,4	25,0	2,15	2,45	5,33	3,18	31,0	5,27	2,15
P5	43,0	9,15	8,53	4,77	52,5	155	12,4	72,3	17,7	5,31	2,64	5,21	9,28	296	79,7	1,53
S1	32,7	13,7	49,3	37,6	0,548	88,5	2,23	222	22,7	5,04	10,8	5,64	8,12	4,16	5,94	3,22
S2	37,1	8,21	16,5	4,79	38,4	169	20,0	166	31,6	3,55	10,5	8,36	8,06	155	119	6,30
S3	29,2	2,42	59,9	7,03	1,39	87,9	1,66	89,9	11,2	2,56	5,016	8,45	0,347	4,82	4,55	0,399
S4	31,9	11,6	43,3	32,8	0,553	26,1	1,87	102	7,5	1,84	15,5	8,67	9,30	7,33	5,12	0,502
S5	35,2	3,57	65,2	6,40	2,69	26,1	2,20	334	26,9	4,95	10,2	3,33	0,632	3,76	28,1	2,36
S6	38,9	3,68	62,2	6,46	1,62	68,4	2,21	341	55,8	4,52	10,5	3,71	0,402	3,51	38,2	2,21
S7	39,7	3,53	59,1	4,92	0,566	61,7	2,37	298	57,1	3,45	9,07	2,37	0,394	0,493	32,9	2,07

* g kg⁻¹

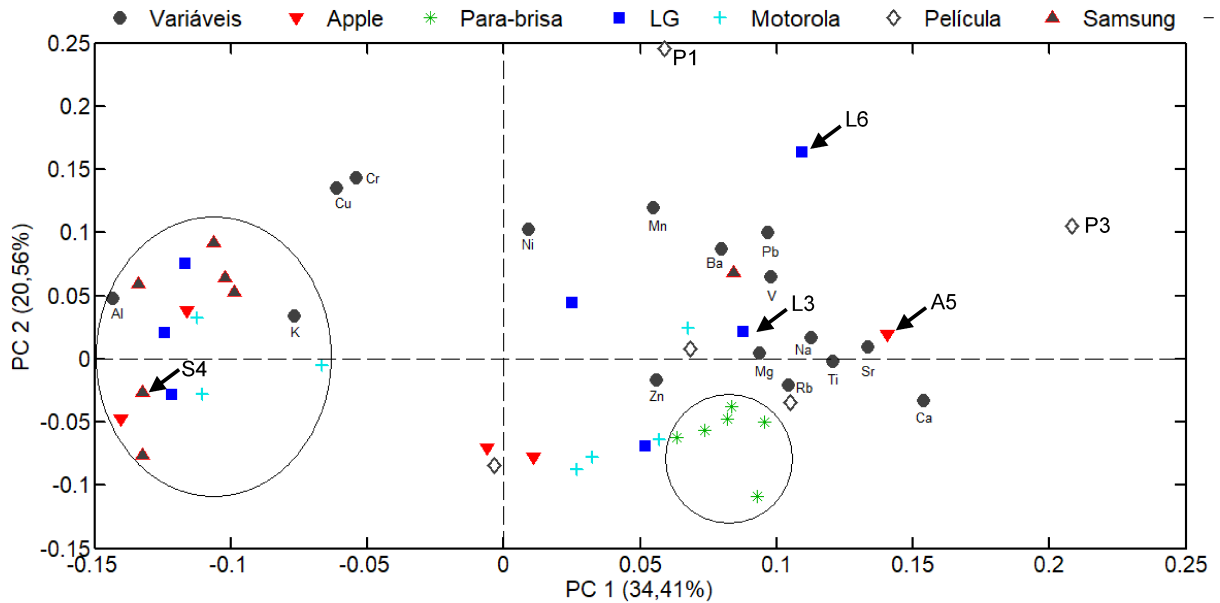
A presença de amostras anômalas foi verificada por meio da análise dos valores de T^2 de Hotelling e dos resíduos Q das amostras, plotados como mostrado na Figura 26. Nenhuma amostra apresentou simultaneamente altos resíduos e alta influência, o que confirma o ajuste do modelo considerando o limite de confiança a 95%.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 26 - Resíduos Q versus T^2 de Hotelling do modelo PCA gerado com a concentração dos componentes inorgânicos das amostras analisadas por TXRF.

A análise isolada dos escores e dos pesos das PC's possibilitou elucidar as principais razões responsáveis pela formação dos agrupamentos. O gráfico biplot para PC1 (34,41% da variância explicada) e PC2 (20,56%) pode ser visualizado na Figura 27, na qual se observa a formação de um agrupamento facilmente distinguível por possui escores mais negativos em PC1 (elipse à esquerda). Esse grupo é presumivelmente formado pelas amostras originalmente manufaturadas. Essa presunção é sustentada pelo fato dessa discriminação ocorrer devido, principalmente, à contribuição para a formação da PC1 das concentrações de Al e K; visto que o vidro originalmente fabricado é tipicamente alcalino-aluminossilicato, com baixas concentrações de Ca e altas concentrações de Al e K [18]. Além do mais, a amostra S4 (que está dentro da elipse à esquerda) é de um equipamento previamente conhecido por ser original, uma vez que foi obtido por doação particular (único dono) e adquirido no mercado legal.



Fonte: produção do próprio autor.

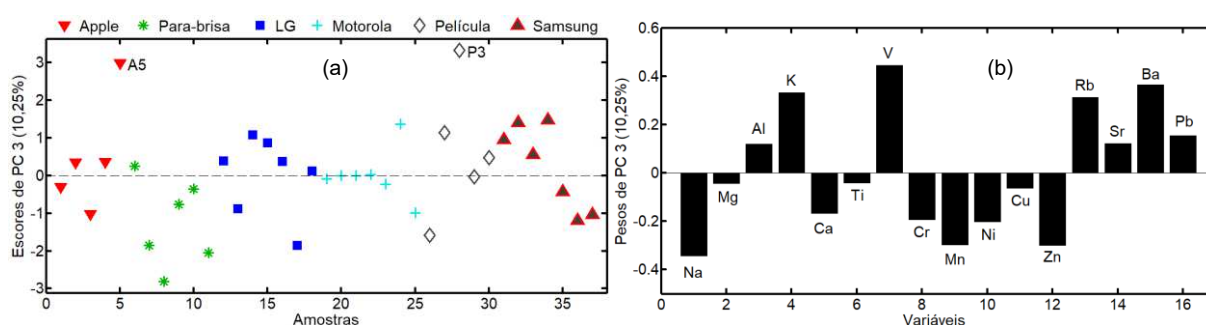
Figura 27 - Gráfico biplot (PC1 vs. PC2) das amostras de vidro analisadas por TXRF, obtido após processar a PCA.

Ademais, a posição da amostra L3 (localizada à direita na Figura 27, no agrupamento das amostras falsificada) é consistente com a declaração do técnico de manutenção/reparo de celulares da loja na qual essa amostra foi coletada. Com base na sua experiência profissional e nas características físicas de construção do display, o técnico afirmou que se tratava de uma tela de *smartphones* não original, reforçando assim a suposição de discriminação entre vidros de *smartphones* originais e não originais ou películas pelo modelo PCA construído.

Outro agrupamento observado engloba as amostras automotivas, que tipicamente são de soda-cal e apresentam altas concentrações de Na e Ca. Como observado na Figura 27 (elipse à direita), esse tipo de amostra se destaca das amostras de *smartphones* e pode ser, portanto, facilmente distinguível. Nota-se que esses resultados são semelhantes aos encontrados por Seyfang e colaboradores [18], que mostraram que a abundância de Ca e Al distingue o vidro de dispositivos eletrônicos pessoais, como *smartphones*, das amostras de vidro de soda-cal.

Vale a pena notar na Figura 27 a dispersão das películas protetoras. Esse comportamento está relacionado principalmente à concentração muito variada de metais tóxicos, o que pode ser justificado pela falta de uniformidade e controle na produção desse material.

A segunda e terceira componentes principais explicam o comportamento das amostras com maior valor T^2 de Hotelling. Como mostrado na Figura 27, a PC2 explica o comportamento das amostras L6 e P1, que se destacam principalmente pelos altos valores de concentração dos elementos Cr, Cu e Mn. Os escores e pesos para a PC3 estão ilustrados na Figura 28. Nota-se que a terceira componente principal explica o comportamento das amostras A5 e P3, as quais se destacam principalmente pelos altos valores de concentração dos elementos V, Ba e Rb. Este fato pode indicar uma falsificação mais grosseira, nos casos das telas de *smartphones*.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 28 - Escores (a) e pesos (b) de PC3 obtidos com os dados de TXRF das amostras de vidro.

2.5 Conclusões parciais

Neste capítulo, apresentou-se a otimização e validação de um método analítico alternativo para a quantificação dos teores de constituintes inorgânicos em fragmentos de vidro, empregando-se suspensão como estratégia de preparo de amostra e a fluorescência de raios X por reflexão total para a quantificação. O método é simples, rápido e de custo relativamente baixo, em relação àqueles tipicamente utilizados.

Pela validação e aplicação analítica do método proposto foi possível observar sua maior frequência analítica, empregando pouca quantidade de reagentes, simples quantificação e preparo de amostra. Além disso, a detecção de Na e Mg foi possível, embora a eficiência do detector utilizado na TXRF é baixa para elementos leves. Isso ocorreu devido à alta concentração desses elementos nas amostras.

A grande diferença nas faixas de concentração dos metais não afetou o procedimento, não necessitando de etapas adicionais de diluição ou concentração, como ocorre para ICP-MS. Vale ressaltar que o *software* do instrumento utilizado

realiza a deconvolução espectral, possibilitando em muitos casos uma quantificação adequada mesmo para elementos com linhas muito próximas. No entanto, em alguns casos, observou-se recuperações super ou subestimadas de elementos em menor concentração.

O método proposto mostrou-se atraente e útil para análise forense, além de quantificar 16 analitos com precisão, apresenta potencial para discriminar as amostras de acordo com sua origem, após tratamento dos dados por métodos quimiométricos. Contudo, ainda perdura o inconveniente de ser um método destrutivo.

Capítulo 3 – ANÁLISE DISCRIMINANTE DE VIDRO DE *SMARTPHONES* APLICANDO A ESPECTROSCOPIA ATR-FTIR e PLS-DA

3.1 Introdução

A fraude comercial e o mercado ilegal são problemas críticos que exploram as fraquezas do método atual de identificação de *smartphones*, sendo vendidos dispositivos que se parecem com os originais, mas que, na realidade, são de baixa qualidade. O crescente mercado de falsificação de *smartphones* não tem apenas um impacto financeiro, mas também levanta preocupações com a proteção e segurança do consumidor. Isso porque as telas falsificadas quebram-se facilmente e liberam fragmentos afiados e cortantes [164–167]. O Código de Proteção e Defesa do Consumidor (CDC), no seu artigo 18 (§6º, inciso II), chama a atenção para mercadorias falsificadas, destacando que são impróprias para o consumo e não possuem as garantias do CDC e nem do fabricante [168].

A indústria de *smartphones* falsificados desenvolveu-se rapidamente. Esses produtos se espalharam amplamente, desde a área rural da China até os países de baixa renda, mesmo sua exportação sendo ilegal [169]. A comum identidade de *smartphones* chamada Identificação Internacional de Equipamento Móvel (IMEI) tem sido utilizada no combate a dispositivos falsificados, na autenticação, investigação criminal e forense, rastreamento e controle de qualidade. Porém, essa identificação é vulnerável a vários ataques, pois criminosos e falsificadores podem manipulá-la para ocultar o dispositivo e impedir que ele seja rastreado ou para obter altos lucros com a venda de dispositivos falsificados [164].

Vale ressaltar que conforme artigo 175 do Código Penal brasileiro, enganar o adquirente vendendo-lhe, como verdadeira, mercadoria falsificada é crime de fraude no comércio. O artigo 184 do mesmo código, descreve que a aquisição, venda ou distribuição de produto falsificado é crime de violação de direito autoral [170]. Além disso, podem ser imputados os crimes contra a relação de consumo (Lei Nº 8.137 de 1990) [171] e contra registro de marca (Lei Nº 9.279 de 1996) [172]. Sendo assim, a fabricação, importação e venda de *smartphones* falsificados são proibidas. No entanto, esse mercado existe e continua crescendo, e tem um impacto negativo no mercado global de telefonia móvel e na segurança do usuário [173]. Além disso,

existem outros danos indiretos, tais como lesão ao fisco, perda de investimento estrangeiro, falência de empresas, dispensa de trabalhadores e/ou vagas de empregos que deixam de ser criadas. Enfim, a comercialização de aparelhos falsificados configura-se como uma ação típica de crime organizado que financia e/ou fomenta diversos outros crimes e que, portanto, não pode ser ignorada [174].

As apreensões de produtos supostamente falsificados são recorrentes nos noticiários nacionais e internacionais. De acordo com o noticiário mostrado na Figura 29, por exemplo, veiculado na *webpage* da Central Brasileira de Notícias (CBN), a Polícia Civil de Campinas apreendeu milhares de produtos falsificados entre roupas e acessórios para *smartphones* durante uma operação de combate a falsificações de marcas e patentes, após requerimento de representantes das marcas famosas que tinham produtos falsificados. O material apreendido foi analisado por peritos das empresas reclamantes e por equipes da Polícia Técnico Científica, responsável por emitir os laudos dos produtos recolhidos. De acordo com a reportagem, a Polícia Civil destacou, em nota, que "Havendo a comprovação da falsificação, os proprietários serão responsabilizados pelo crime contra marcas e patentes, que prevê como pena detenção de um a três meses" [175,176].



Fonte: [175].

Figura 29 - Notícia sobre apreensão de produtos falsificados em Campinas

Na notícia mostrada na Figura 30, publicada na *webpage* G1 – O portal de notícias da Globo, o delegado pontuou que a estética dos aparelhos falsificados é idêntica à do original. Ademais, de acordo com a reportagem, as pessoas detidas foram encaminhadas à delegacia para prestar esclarecimentos e vão responder a um termo circunstanciado por crime de falsificação [177].



Fonte: [177]

Figura 30 - Notícia sobre apreensão de *smartphones* falsificados em Florianópolis

Em relação ao cenário internacional, a notícia exemplificada na Figura 31, veiculada no portal de notícias da Record TV, destaca o fechamento de uma fábrica de iPhones falsos pela polícia de Pequim. O esquema funcionava sob o disfarce de uma loja de manutenção de aparelhos eletrônicos na periferia norte da capital chinesa [178].



Fonte: [178]

Figura 31 - Notícia internacional sobre desmonte de esquema de falsificação de iPhone na China

Na *webpage* do Departamento de Justiça dos Estados Unidos são recorrentes notícias sobre o desfecho de grandes casos investigatórios criminais relacionados à falsificação de *smartphones*. Por exemplo, o julgamento do suspeito de envolvimento no esquema multimilionário de venda de aparelhos/acessórios da Apple e Samsung na internet [179]. Em outro caso, trata-se do julgamento de quatorze supostos membros de uma organização criminosa internacional acusados de vários crimes relacionadas a um esquema multimilionário de falsificação de iPhone e iPad [180]. Além do julgamento dos três irmãos da cidade de San Diego que admitiram que, por oito anos, lideraram uma conspiração internacional para traficar iPhones e iPads falsificados para os Estados Unidos e Canadá, gerando um prejuízo aproximado de

US\$ 6,1 milhões [181]. E a condenação de cinco réus, que podem pegar até 20 anos de prisão e ter de pagar multa de US\$ 250.000, pelo envolvimento no esquema multimilionário (US\$ 41 milhões) de venda *online* de aparelhos falsificados [182].

No Brasil, que novamente aparece com destaque liderando a lista de nações que mais utilizam *smartphones* no mundo [183], para a formalização de um auto de prisão em flagrante uma condicionante é o laudo pericial constatando a falsificação. Da mesma forma, o laudo constatando a contrafação deve ser elaborado de imediato e juntado na peça flagrancial, sob pena de contaminá-la e torná-la imprestável [184]. Com base nessa premissa, a justiça brasileira já anulou diversos recebimentos de denúncia e os infratores continuaram impunes, em razão do prazo prescricional. Há outras dificuldades e problemas encontrados mundialmente para promover uma repressão eficaz desse delito. Inúmeros são os fatores que dificultam o combate à falsificação e dentre eles se destacam a deficiência dos procedimentos investigativos, indicando que é importante e se faz necessário o desenvolvimento de procedimentos rápidos de identificação de produtos falsificados [174].

No caso dos *smartphones*, o display é uma parte significativa do custo de um aparelho. Sendo assim, materiais de qualidade inferior são utilizados em equipamentos falsificados [185]. Os genuínos *smartphones* modernos apresentam tela sensível ao toque que é reforçada quimicamente, sendo esta constituída de vidro do tipo aluminossilicato. Em equipamentos falsificados outros tipos de vidro mais baratos são utilizados [18,186]. Neste contexto, a identificação do tipo de vidro é um indicativo da originalidade de um *smartphone*. Além disso, de forma geral, determinar a natureza de uma peça de vidro pode ser útil ainda para o aprimoramento do controle de qualidade na indústria do beneficiamento de vidro [187].

Atualmente, o método comumente empregado para verificar a originalidade de um aparelho de *smartphone* utiliza as características físicas de seus componentes internos, o que exige que o aparelho seja desmontado [185]. Como demonstrado no Capítulo 2, a composição química do vidro pode ser utilizada para verificar a originalidade de um aparelho de *smartphone*, porém com a desvantagem de ser um método destrutivo. Nesse sentido, a proposta deste capítulo é um procedimento simples, rápido, não destrutivo e com possibilidades de aplicação *in situ*, combinando FTIR e PLS-DA para a identificação de telas de *smartphones* falsificados.

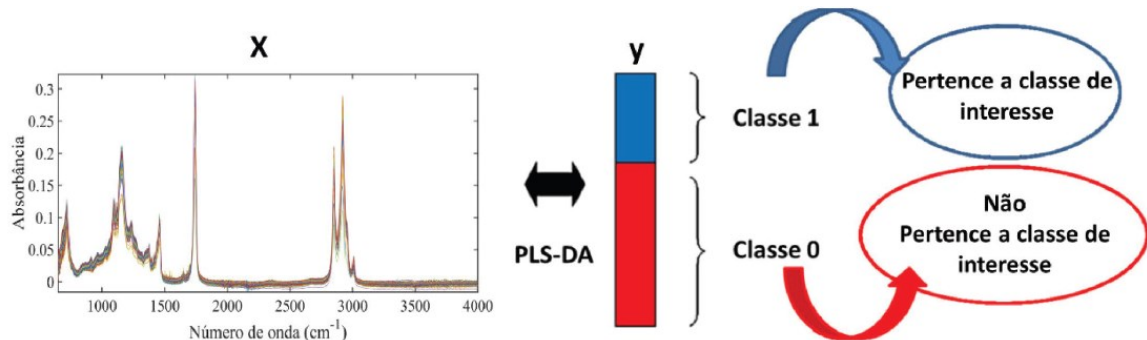
A região de impressão digital (*fingerprint*) do espectro de absorção no IV, que corresponde à faixa de 1.200 a 600 cm^{-1} , contém informações relevantes sobre características químicas, físicas ou do processo, que permitem a determinação da origem da amostra analisada [188]. Sendo assim, espera-se que pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultem em mudanças detectáveis na distribuição das bandas de absorção [129,188].

Teoricamente, no caso de compostos contendo silício, o estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si pode ser atribuído à absorção em 1090-1020 cm^{-1} , que é a banda estrutural predominante nos espectros de absorção IR de vidro silicatos. A banda de estiramento da ligação Si-O pode ocorrer entre 955-835 cm^{-1} e a banda de estiramento de grupo O-H, quando este se encontra ligado a um átomo de silício (-Si-OH), pode ser observada na mesma região das hidroxilas de álcoois [189]. A posição dessas bandas depende principalmente do ângulo médio de ligação Si-O-Si. Além disso, essas frequências de absorção podem mudar com o aumento/diminuição do ângulo médio de ligação, decorrente de processos térmicos e/ou mecânicos sofridos pela amostra [190]. Sendo assim, embora pareça simples, o espectro de uma amostra de vidro pode conter informações relevantes, visto ainda que a absorção na região do infravermelho das ligações Si-O sofre mudanças devido à presença de outros elementos químicos, por exemplo, do alumínio, que está presente em alta concentração nas amostras dos vidros aluminossilicatos [23]. Favoravelmente, estas alterações estruturais podem ser reveladas por espectroscopia no IR, após tratamento quimiométrico dos dados, e utilizadas na identificação de vidro originalmente fabricados.

A PLS-DA é um interessante método quimiométrico que pode ser aplicado neste contexto de identificação do tipo de vidro. Na literatura, diversos exemplos dessa abordagem são encontrados na área forense, como na discriminação de amostras de tinta branca automotiva [86], na avaliação de ancestralidade biogeográfica [191], na caracterização de cinza de cigarro [90], na identificação de dentes/sangues humanos e não humanos [192,193], na determinação do sexo pela análise de impressões digitais [194], dentre outros exemplos.

No PLS-DA o método dos mínimos quadrados parciais é utilizado para desenvolver um modelo que prevê a atribuição da classe para cada amostra, ou seja, um método de classificação supervisionado multivariado que pode determinar a qual

classe pertence uma amostra desconhecida a partir, neste caso, dos espectros na região do infravermelho médio (matriz X) e da classe original das amostras conhecidas (vetor y ou matriz Y), como representado esquematicamente na Figura 32. O PLS-DA é um método de calibração que busca uma relação direta entre a matriz X e o vetor y (construído com valores 1 ou 0), que é uma variável categórica que descreve a atribuição de classe da amostra [129].



Fonte: [129]

Figura 32 - Esquema da organização dos dados para a construção do modelo de classificação usando PLS-DA

Para a construção do modelo de classificação utilizando PLS-DA, seleciona-se um conjunto de amostras representativo de cada classe (conhecida *a priori*) e para as quais os espectros na região do infravermelho médio são coletados. Posteriormente, o padrão de cada classe é definido e uma regra de classificação é formulada, que é utilizada para classificação de novas amostras [128].

Matematicamente, a construção do modelo PLS-DA consiste em decompor as matrizes X e Y , de tal forma que $X = TP^t + E$ e $Y = UQ^t + F$. Sendo que P e Q são os pesos de X e Y , respectivamente; enquanto T e U representam os respectivos escores. E e F são as matrizes de resíduos, que contêm respectivamente a parte não modelada de X e Y . O melhor modelo linear é estabelecido para valores de escores nas matrizes T e U que forneçam a maior covariância entre X e Y [129,195].

Assim, o problema de classificação pode ser reformulado como encontrar o melhor modelo de regressão ligando os dados experimentais medidos nas amostras X para a matriz binária codificada Y , de forma que $Y = XB + E$, onde B é a matriz de coeficientes de regressão obtidos pelo método dos mínimos quadrados parciais [196].

3.2 Objetivo

Avaliar o desempenho da espectroscopia ATR-FTIR, como uma técnica rápida, simples, de baixo custo e que pode ser facilmente implementada, combinada a métodos quimiométricos como proposta de auxílio à inspeção forense para a diferenciação de telas de *smartphones*, que estão constantemente envolvidas em casos de falsificações.

Os objetivos específicos são:

- Construir um modelo quimiométrico de classificação de telas de *smartphones* de acordo com sua genuinidade, submetendo os seus espectros obtidos por ATR-FTIR a métodos de reconhecimento de padrões: PCA e PLS-DA.

- Fornecer evidências de que o modelo ATR-FTIR e PLS-DA satisfaz requisitos especificados, demonstrando que ele é adequado para o uso pretendido.

- Aplicar o método desenvolvido para análise de amostra de vidro de telas de *smartphones* de diferentes marcas, a fim de realizar sua discriminação.

3.3 Desenvolvimento Experimental

3.3.1 Amostras

Um total de 86 amostras de vidro de tela de smartphones foram utilizadas, incluindo aquelas descritas na Tabela 4 (Capítulo 2), timbradas como sendo de uma das 4 marcas mais populares no Brasil: Samsung, Motorola, Apple e LG. Essas amostras são oriundas de doações/empréstimos particulares ou coletadas em lojas de manutenção/reparo localizadas na região metropolitana de Belo Horizonte [140]. O conjunto de amostras de origem conhecida foi constituído por 33 telas originalmente fabricadas (do tipo alcalino-aluminossilicato) e 25 amostras que não são do tipo alcalino-aluminossilicato (denominadas como falsas). Essa classificação foi possível devido à análise química das amostras, conforme apresentado no Capítulo 2 ou utilizando um instrumento de EDXRF; também pelo conhecimento prévio da origem da amostra (adquiridas no comércio legal). As 28 telas restantes não apresentavam

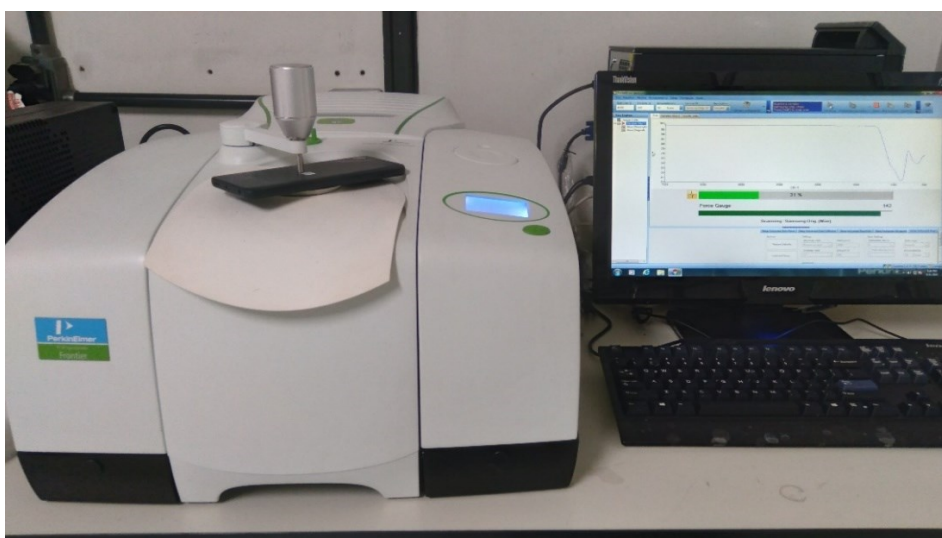
esse tipo de informação e, portanto, foram denominadas como amostras desconhecidas.

3.3.2 Materiais e reagentes

Algodão hidrófilo (Melhormed, Itaúna, Brasil) e acetona P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados para limpeza da superfície das amostras e do cristal de ATR.

3.3.3 Instrumentação

As análises por ATR-FTIR foram realizadas utilizando o espectrômetro Frontier® (Perkin Elmer, Waltham, USA), como mostrado na Figura 33. Esse instrumento possui um detector piroelétrico de tantalato de lítio (LiTaO_3) e um cristal de ATR composto de diamante, sendo as amostras colocadas em contato com esse cristal sobre uma força de cerca de 130 N. Antes da obtenção do espectro da amostra, o espectro do ar (*background*) foi obtido e tomado como a medida do branco. O espectrômetro foi operado por meio do *software* Spectrum (Versão 10.5.1.581), utilizando a faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e acumulando um total de 16 varreduras por amostra, que resultou em um tempo total de análise de 2 minutos por amostra.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 33 - Aparato instrumental utilizado na análise de telas de *smartphones* por ATR-FTIR.

A análise elementar para identificação de referência de telas autênticas e falsificadas foi realizada utilizando o espectrômetro de TXRF, descrito no item 2.3.1 (Capítulo 2), ou pelo analisador portátil de EDXRF MESA-50™ (Horiba Scientific, Japão), equipado com tubo de raios X trabalhando a 50 kV, 200 μ A, e com um detector de desvio de silício com processador digital de pulsos.

3.3.4 Métodos Quimiométricos

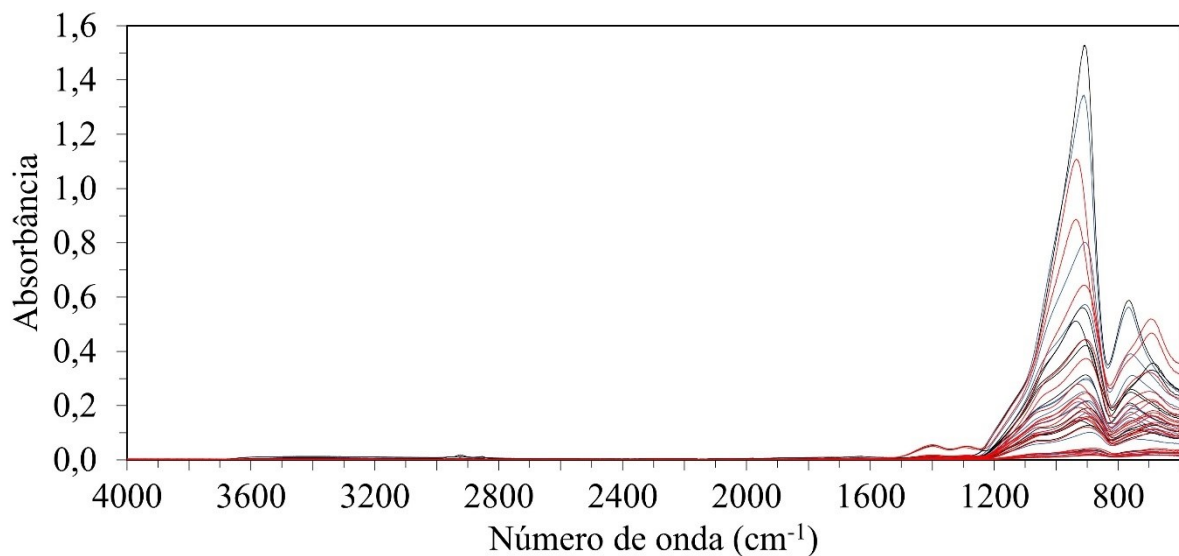
Com o objetivo de visualizar integralmente o conjunto de dados, tendo uma primeira ideia da similaridade ou diferença entre as amostras, além de detectar possíveis *outliers*, foi realizada uma PCA. Para isso, os espectros de ATR-FTIR dos vidros de tela de *smartphones* foram organizados em uma matriz X (86 x 901), na qual as amostras estão nas linhas e o valor de absorvância para cada comprimento de onda foi arranjado nas colunas, sendo os dados pré-processados aplicando variação normal padrão (SNV) e em seguida centrados na média.

Já para a construção do modelo PLS-DA, além da matriz X , também foi utilizado um vetor y , contendo as informações codificadas de atribuição de classe. As amostras de tela de *smartphones* originalmente fabricadas foram modeladas conjuntamente e receberam atribuições iguais a 1. As amostras de telas não originalmente fabricadas receberam atribuição igual a 0. O algoritmo Kennard-Stone [197], utilizando a rotina escrita por Michal Daszykowski [198] do Departamento de Quimiometria do Instituto de Química da Universidade da Silésia, foi aplicado para selecionar cerca de 2/3 das amostras para o conjunto de treinamento e 1/3 para o conjunto de validação. A matriz X foi pré-processada usando SNV e centragem na média. O vetor y foi centrado na média e o número de variáveis latentes foi determinado pela validação cruzada, utilizando o critério de venezianas (*venetian blinds*) com 3 divisões.

Estes modelos quimiométricos foram construídos utilizando o *software* Matlab versão 7.11 (R2010b) (The Mathworks Inc., Natick, USA) com ajuda do PLS_Toolbox versão 5.2.2 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, USA) e Microsoft Excel Office 365 (Microsoft, USA).

3.4 Resultados e discussão

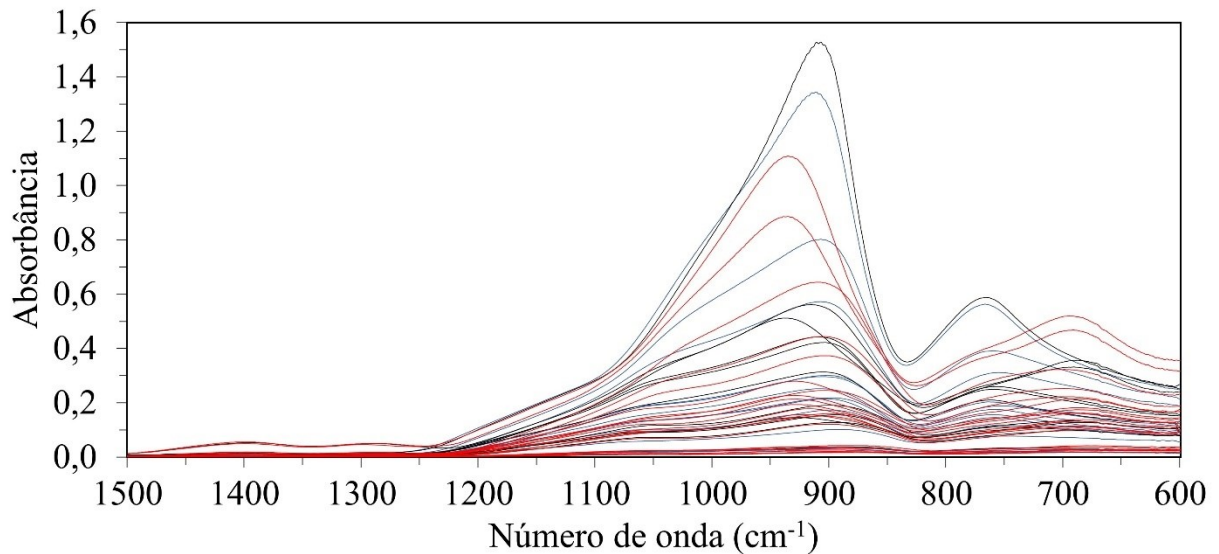
Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos de forma rápida, não destrutiva, simples e direta, sendo aplicada até mesmo em aparelhos que atualmente estão sendo utilizados por seus usuários. Com esses dados foi construído o gráfico contendo todos os espectros presentes na matriz X (Figura 34).



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 34 - Espectros FTIR para as 86 telas de *smartphones* considerando toda faixa a faixa espectral (4000 a 600 cm^{-1}). Em preto, os espectros das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.

Para a construção dos modelos quimiométricos, a região de número de onda entre 4000 e 1500 cm^{-1} foi eliminada por apresentar pouca informação útil para a discriminação das amostras (pouca variação), reduzindo assim o número de variáveis, o que deixa o modelo menos complexo. A Figura 35 mostra os espectros FTIR na região selecionada.

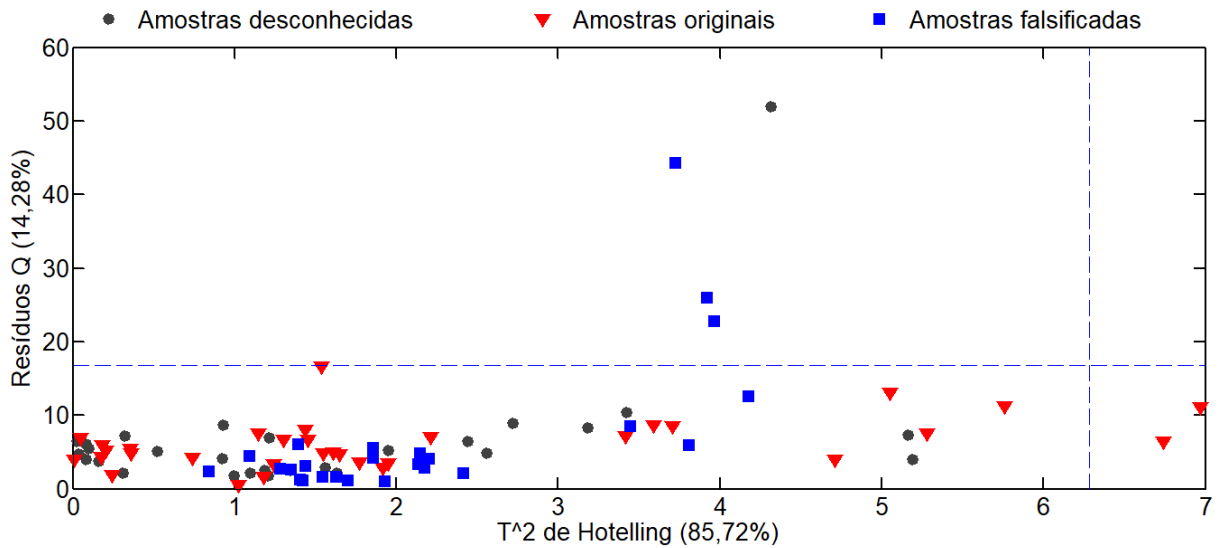


Fonte: produção do próprio autor.

Figura 35 - Espectros FTIR cortados para as 86 telas de *smartphones* considerando a faixa de 1500 a 600 cm^{-1} , que foi utilizada para construção dos modelos multivariados. Em preto, os espectros das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.

3.4.1 A análise exploratória - Modelo PCA

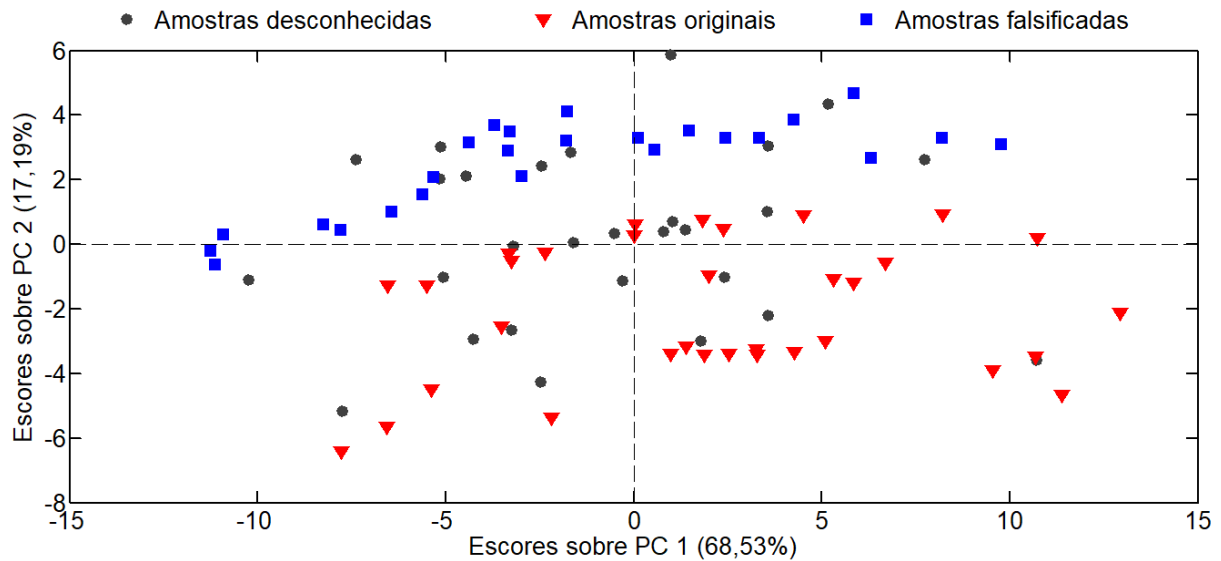
Como pode ser observado na Figura 35, não é possível extrair visualmente muita informação do espectro ATR-FTIR das 86 amostras. Assim, uma análise exploratória dos dados espectrais foi realizada por meio de uma PCA para verificar as tendências com respeito às duas classes de vidro (original e falsificado). Como mostrado na Figura 36, nenhuma amostra apresentou simultaneamente altos resíduos e alta influência, o que confirma a ausência de amostras anômalas e o ajuste do modelo, considerando o limite de confiança a 95%.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 36 - Resíduos Q versus T² de Hotelling para detecção de espectros *outliers*.

Como se pode ver na Figura 37, as amostras de ambas as classes conhecidas se encontram distintas no gráfico de escores de PC1 versus PC2, que descreve quase a totalidade da variância dos dados (85,72%) com duas componentes principais. Nota-se que a primeira componente principal descreve a maior parte da variância total dos dados, porém, ela não foi capaz de discriminar amostras autênticas das falsificadas. Por outro lado, na segunda componente principal, que descreve 17,19% da variância, houve uma discriminação razoável uma vez que as telas autênticas apresentaram uma tendência de valores mais negativos na PC2, em oposição a amostras falsas. Além disso, pelos escores das amostras desconhecidas é possível inferir sobre a sua originalidade.



Fonte: produção do próprio autor.

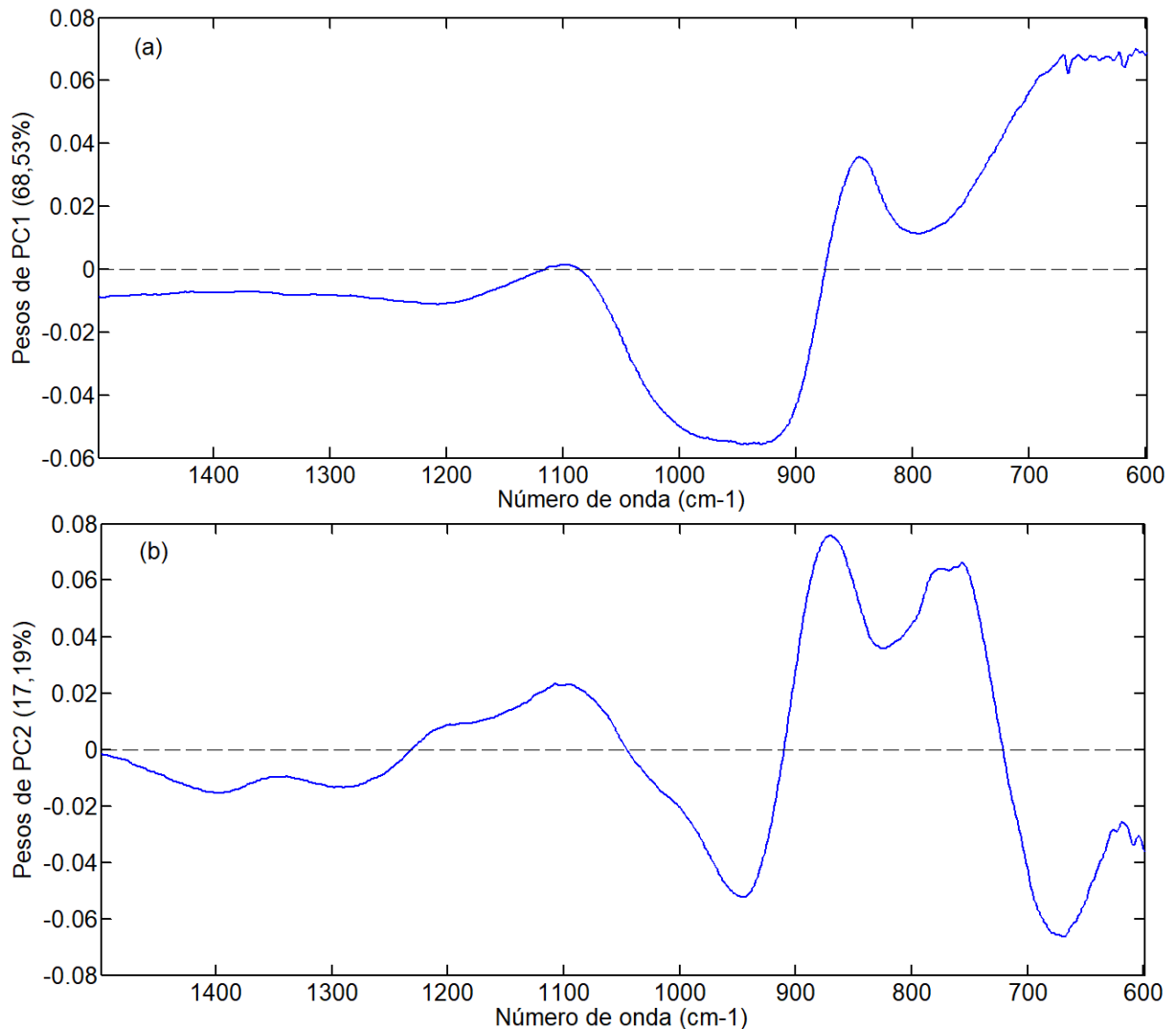
Figura 37 - Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de *smartphones*.

A Figura 38a mostra que os pesos de PC1, cujo sinais mais relevantes estão entre 1100 e 800 cm^{-1} , estão relacionados aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações Si-O-Si, de acordo com Clayden et al. [199] e Liu et al. [200]. Vale lembrar que essa faixa de número de onda tem sido utilizada como confirmação da presença da estrutura típica de vidro. Além disso, a intensidade e a frequência dessas bandas dependem da concentração de SiO_2 e dos modificadores da rede, que alteram o grau de conectividade da rede tridimensional de silicato [201].

Por outro lado, a avaliação do gráfico de pesos sobre PC2 (Figura 38b) aponta as variáveis que estão mais relacionadas com a distinção entre as classes das amostras. Os sinais em torno de 775 , 875 e 1100 cm^{-1} , que de acordo com a literatura [199–201] estão relacionados às diferentes unidades estruturais (Q_n) de silicatos, apresentam valores positivos na PC2 e estão associados às amostras falsificadas. Já os números de onda de 680 e 950 cm^{-1} , que podem ser atribuídos à ligação Al-O e à unidade estrutural Q_2 (SiO_4^{-2}), respectivamente, apresentam valores negativos e estão associados às amostras autênticas. Isso indica que o Al entra na composição do vidro das telas genuínas substituindo átomos de Si na estrutura tetraédrica [199,202,203].

Vale salientar que a separação entre amostras falsificadas e originais, obtidas por ATR-FTIR, é equivalente àquela obtida por análise elementar, mostrada no Capítulo 2 (Figura 27), demonstrando a capacidade da técnica de obter resultados complementares aos métodos normalizados, de forma simples, rápida e barata. Como

a intensidade e frequência das bandas de absorção para vidro por IR dependem da concentração de SiO_2 e da presença/concentração de diferentes elementos químicos que modificam a estrutura amorfa do material, técnicas vibracionais também podem ser úteis em comparações forense de vidro, pois podem gerar um *fingerprint* do vestígio analisado [201].



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 38 - Pesos (*Loadings*) de PC1 (a) e PC2 (b) calculados a partir dos dados ATR-FTIR das amostras de vidro.

Embora seja possível diferenciar uma boa parte das amostras utilizando-se um método não supervisionado, que tem características exploratórias, a dispersão e sobreposição entre os escores de algumas amostras desencoraja o emprego dessa abordagem para análises de identificação de telas falsificadas. No entanto, esses

resultados dão indícios que a aplicação de métodos supervisionados, como PLS-DA, serão bem-sucedidos.

3.4.2 A classificação supervisionada - Modelo PLS-DA

Como já discutido, a análise de reconhecimento de padrões utilizando a PCA foi realizada de forma exploratória com base nas medidas experimentais por ATR-FTIR. Uma vez que a PCA mostrou resultados promissores, buscou-se aplicar o método supervisionado de reconhecimento de padrões conhecido como PLS-DA. Neste caso, o objetivo foi construir modelos de classificação baseados no espectro de ATR-FTIR de amostras de vidro de telas de *smartphones* [128].

Na construção do modelo PLS-DA um conjunto representativo de amostra foi selecionado aplicando o algoritmo Kennard-Stone separadamente à cada classe (original e falsificado). Com esse algoritmo foi possível selecionar um conjunto com 38 amostras para o conjunto de treinamento, baseando-se nas distâncias Euclidianas entre elas. As 20 amostras remanescentes foram utilizadas para o conjunto de validação. Restando ainda 28 amostras cuja origem é desconhecida, que puderam ser utilizadas para simular uma aplicação real (conjunto de teste) [129,197].

Uma das principais etapas na construção de modelos PLS-DA é a escolha correta do número de variáveis latentes. Isso porque um número insuficiente de variáveis latentes resulta em um modelo construído sem utilizar toda a informação útil (subajuste). Caso contrário, quando um número excessivo de variáveis latentes é utilizado, tem-se um modelo sobreajustado, construído com informações não relevantes, como ruídos espectrais. Sendo assim, a escolha do número de variáveis latentes foi baseada no menor valor do erro de classificação de validação cruzada (CVCE) [129].

Às amostras originais foi atribuído valor de y igual a um (1) e àquelas não originais, valor zero (0). Posteriormente, utilizando as amostras do conjunto de treinamento, construiu-se o modelo empírico, a regra de classificação. Após devida validação do modelo utilizando o conjunto de validação, essa regra foi utilizada para fazer a atribuição de novas amostras (amostras desconhecidas – conjunto de teste). [128].

Na prática, os valores previstos de y para as amostras não são exatamente 0 ou 1. Assim, um limiar ótimo (*threshold*) para discriminação foi estabelecido para o

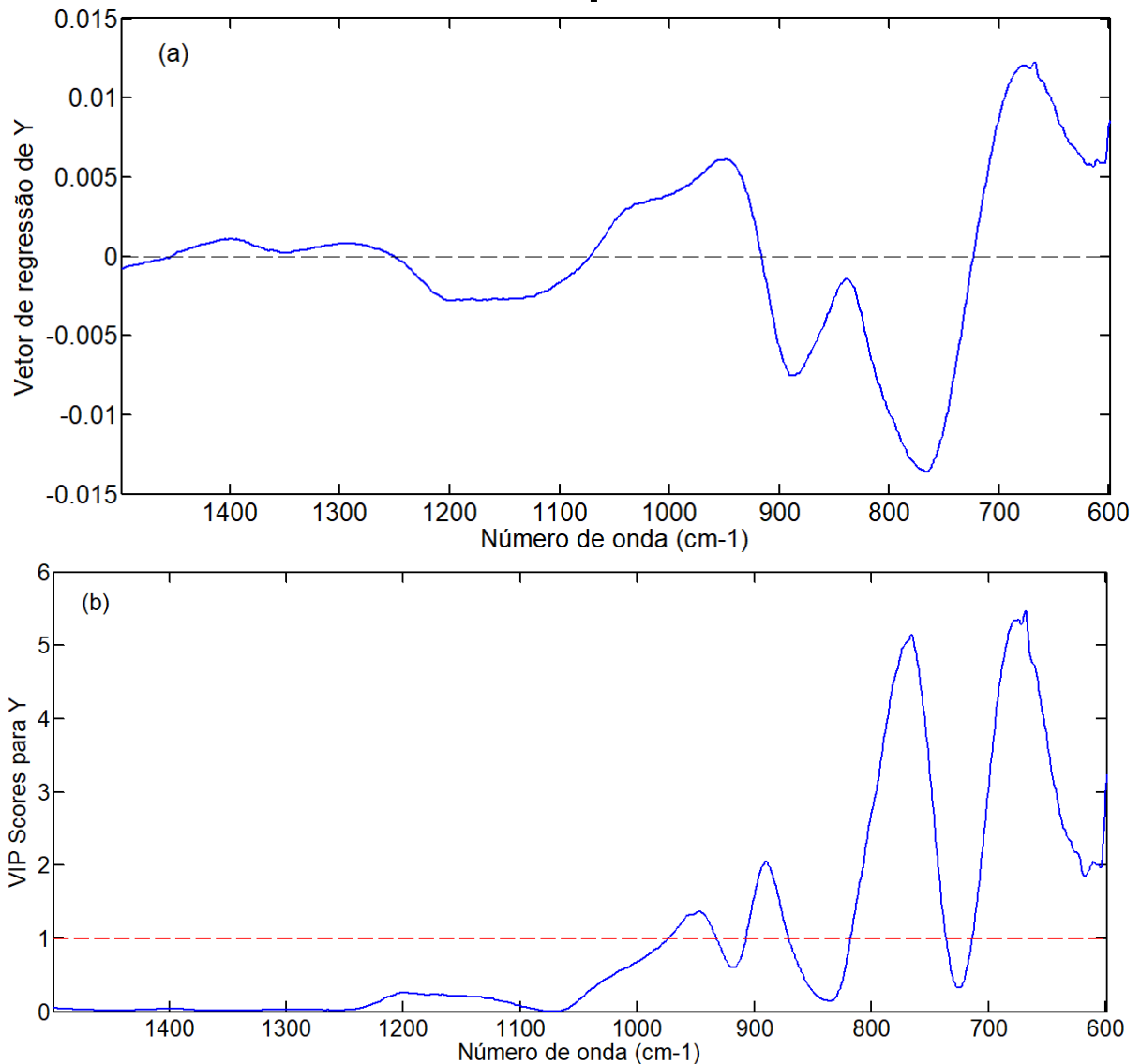
originais. Seguindo o mesmo raciocínio, temos as amostras verdadeiramente negativas (VN) e falso negativas (FN) [129].

Tabela 12 - Figuras de mérito do modelo PLS-DA construído para classificação de telas de *smartphones*.

Figuras de mérito (%)	Conjunto	
	Treinamento	Validação
Sensibilidade $\left(\frac{VP}{VP+FN}\right)$	100	100
Especificidade $\left(\frac{VN}{VN+FP}\right)$	100	100
Acurácia $\left(\frac{VP+VN}{VP+VN+FP+FN}\right)$	100	

Portanto, o modelo desenvolvido apresenta adequada sensibilidade, uma vez que apresenta habilidade de classificar corretamente todas as amostras positivas quando elas são realmente positivas. Além disso, pela sua capacidade em identificar corretamente todas as amostras negativas quando estas são de fato negativas, o modelo apresenta adequada especificidade. Outro parâmetro estatístico para avaliar o desempenho do modelo de PLS-DA é a acurácia, um valor global único obtido pela divisão do número de amostras classificadas corretamente pelo número total de amostra, cujo valor de 100% indica que o modelo foi capaz de prever corretamente todas as amostras do conjunto [129].

Na Figura 40 estão mostrados os coeficientes de regressão e VIP scores do modelo PLS-DA. Os coeficientes de regressão positivos estão associados às amostras originais, enquanto os coeficientes negativos estão relacionados às falsificadas. Os sinais em torno de 680 e 775 cm^{-1} são os mais importantes para o modelo, uma vez que apresentam os maiores valores (acima do *threshold* de 1,0) no gráfico de VIP scores.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 40 - Coeficientes de regressão (a) e VIP escores (b) do modelo PLS-DA.

3.5 Conclusões parciais

Neste capítulo, uma nova abordagem foi avaliada como proposta de auxílio à inspeção forense para a diferenciação de telas de *smartphones*, que estão constantemente envolvidas em casos de falsificações. A facilidade de obtenção dos espectros FTIR empregando o dispositivo amostrador de refletância total atenuada, combinada ao método supervisionado de classificação PLS-DA, foi utilizado como um grande atrativo, uma vez que, além da simplicidade e curto tempo de análise, essa combinação apresenta, de modo geral, excelentes resultados de classificação dos

vidros de *smartphones* empregando o perfil espectral como impressão digital da amostra.

O modelo quimiométrico para classificação de vidro de tela de *smartphones* de acordo com a sua genuinidade, combinando a espectroscopia ATR-FTIR e PLS-DA, é simples, rápido, barato, não destrutivo e pode ser facilmente implementado, inclusive *in situ*, utilizando um instrumento portátil. O procedimento analítico requer uma preparação de amostra mínima e demanda um consumo de solvente insignificante. Os valores das figuras de mérito evidenciam que o procedimento (ATR-FTIR e PLS-DA) satisfaz requisitos especificados, demonstrando que ele é adequado para o uso pretendido. Portanto, o método desenvolvido para análise de amostra de vidro de telas de *smartphones* se mostrou uma poderosa ferramenta analítica que pode ser utilizada na imediata construção de laudos para constatação de contrafação, que podem ser juntados na peça flagrançial da persecução de crimes relacionados à falsificação de *smartphones*.

Capítulo 4 – ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE VIDROS BASEADA EM ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.1 Introdução

Os métodos padrão publicados para comparação forense de vidro são baseados na determinação da composição elementar utilizando ICP-MS [53], μ -XRF [50] ou LA-ICP-MS [49]. Laboratórios forenses com orçamentos rígidos lutam para implementar esses métodos analíticos em seu fluxo de trabalho devido aos altos custos de aquisição e manutenção, necessitando de alternativas mais viáveis [204]. Embora não forneçam informações sobre a composição elementar de uma amostra, as técnicas de espectroscopia vibracional podem ser uma alternativa simples, rápida e econômica, como demonstrado no Capítulo 3.

A espectroscopia Raman, uma outra técnica vibracional, requer muito pouca preparação da amostra e é não destrutiva e não invasiva, adequada para analisar até mesmo uma amostra minúscula. Os parâmetros experimentais são poucos, quando comparados com outras técnicas analíticas, e o processo requer apenas alguns segundos para obter informações espectrais com excelente relação sinal-ruído, de forma simples e rápida. Muitos espectrômetros Raman portáteis estão disponíveis, tornando-os ideais para investigação forense *in situ* [109,205].

A espectroscopia Raman tem sido aplicada na análise de diferentes materiais de vidro. Por exemplo, para caracterização arqueológica de miçangas [206], para determinação de impurezas em garrafas [207], para estudar as mudanças estruturais de peças irradiadas [208] ou dopadas com elementos terras raras [209], para quantificação de boro [210], água [211] ou sulfato [212] em peças de vidro. No entanto, esta técnica espectroscópica tem sido pouco usada na análise de vidro para fins forenses. No recente trabalho de revisão de Mojica e Dai [205], que procurou analisar recentes desenvolvimentos e aplicações de novos métodos espectroscópicos Raman no campo da ciência forense, nenhum exemplo foi citado. Em uma outra atual revisão realizada por Almirall [213], poucas aplicações envolvendo análise de vidro foram identificadas. O mais recente e escasso exemplo na área forense é o artigo de Merk et al. [122], que reportou a discriminação de vidro automotivo por Raman em conjunto com dados de LIBS e análise multivariada.

Várias bandas podem ser encontradas no espectro Raman de vidro, que correspondem a diferentes tipos de vibrações resultantes de diferenças na organização da estrutura do vidro. Bandas que variam de 300 a 500 cm^{-1} são características de modos mistos de estiramento e deformação angular de Si–O–Si, enquanto as bandas na faixa de 550–850 cm^{-1} são causadas por modos de respiração do anel (ciclossilicatos). Já as bandas entre 1086-1167 cm^{-1} são características de estiramento de silicatos. Sendo assim, o espectro Raman de vidro pode fornecer um *fingerprint* da amostra. Contudo, variações nas intensidades e no valor de número de onda são observadas em função da concentração e natureza dos óxidos formadores e modificadores de rede [108,214,215].

Os dados espectroscópicos vibracionais podem ser muito complexos e para amostras de natureza química semelhante, a diferenciação visual pode ser difícil. No entanto, a aplicação da análise quimiométrica demonstrou ajudar a superar esse desafio, como reportado por Doty et al. [216] em uma revisão sobre o uso da espectroscopia Raman na área forense. O reconhecimento de padrões, por exemplo, é particularmente interessante para identificar consistências no conjunto de dados e classificar amostras desconhecidas em diferentes categorias. Neste cenário, a PCA é extremamente útil para extrair as informações relevantes em análise química forense, podendo ser utilizada para explorar possíveis clusters e obter uma discriminação preliminar das amostras antes de um tratamento de dados supervisionado [109]. Assim, tendo em vista a alta dimensionalidade dos dados espectrais, a PCA pode ser benéfica para a exploração de dados devido à sua capacidade de elucidar a estrutura latente sem a informação a priori dos dados [217].

Sabe-se que os resultados analíticos da instrumentação de bancada geralmente são considerados mais confiáveis do que os resultados adquiridos com instrumentação portátil. No entanto, a instrumentação de bancada não é adequada para análise *in situ* [218]. Sendo assim, este capítulo apresenta uma análise preliminar, buscando por regularidades e padrões de dados espectrais obtidos por espectroscopia Raman, explorando a versatilidade de um instrumento portátil e as possibilidades de aplicação na análise forense de vidro.

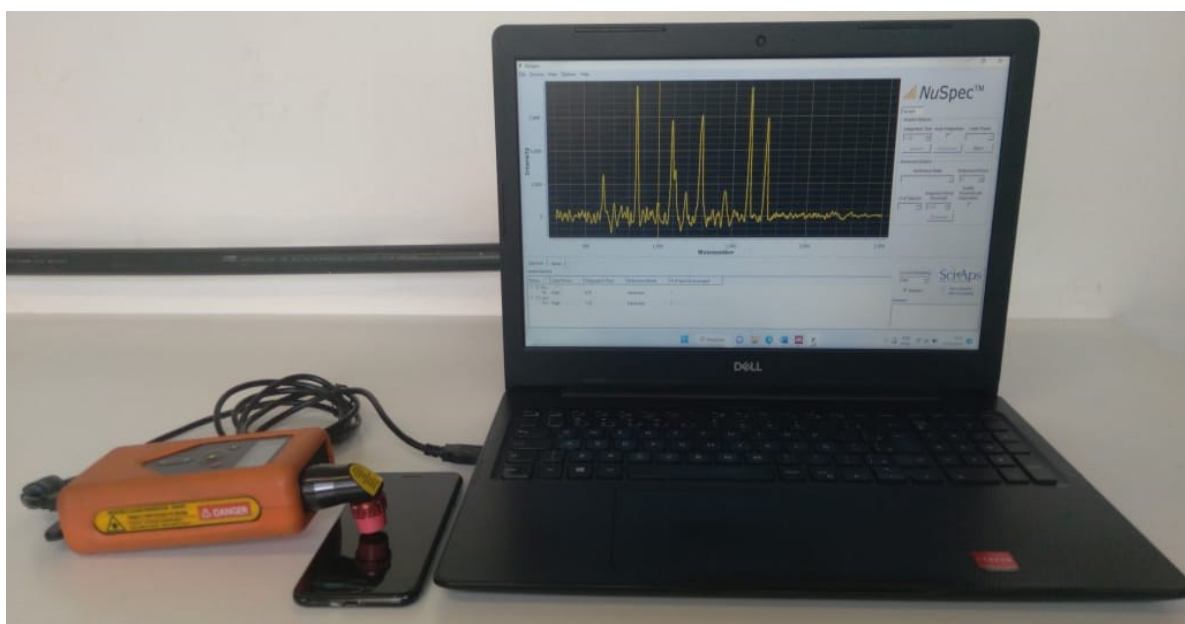
4.2 Objetivo

Avaliar de forma preliminar o desempenho de um instrumento portátil de espectroscopia Raman, como uma técnica simples e rápida para caracterização de vidro de para-brisa automotivo e tela de *smartphone*, pela análise exploratória de dados multivariados.

4.3 Desenvolvimento Experimental

4.3.1 Instrumentação e condições de análise

Os espectros Raman das amostras foram obtidos em temperatura ambiente, sendo registrados na frequência (número de onda) entre 300 e 2500 cm^{-1} com resolução espectral de 1 cm^{-1} , utilizando o espectrômetro portátil ReporteR 3.0 (DeltaNu®, Laramie, USA), conforme mostrado na Figura 41. Esse instrumento possui laser de 785 nm com potência máxima de 100 mW e foi operado pelo *software* NuSpec™ (Versão 3.1.1023), que automaticamente escolheu o tempo de aquisição entre 3,27 e 4,61 s para os vidros automotivos, e de 0,75 a 6,32 s para vidros de smartphones/películas.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 41 - Aparato instrumental utilizado na obtenção dos espectros Raman.

4.3.2 Materiais e reagentes

Algodão hidrófilo (Melhormed, Itaúna, Brasil) e acetona P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foram utilizados para limpeza da superfície das amostras.

4.3.3 Amostras

Um total de 78 amostras de vidro foram utilizadas: 28 para-brisa automotivos, 42 telas de *smartphones* (19 falsificadas e 23 originais) e 8 películas protetoras de tela de *smartphone*. Todas as amostras foram limpas com acetona antes da obtenção dos espectros.

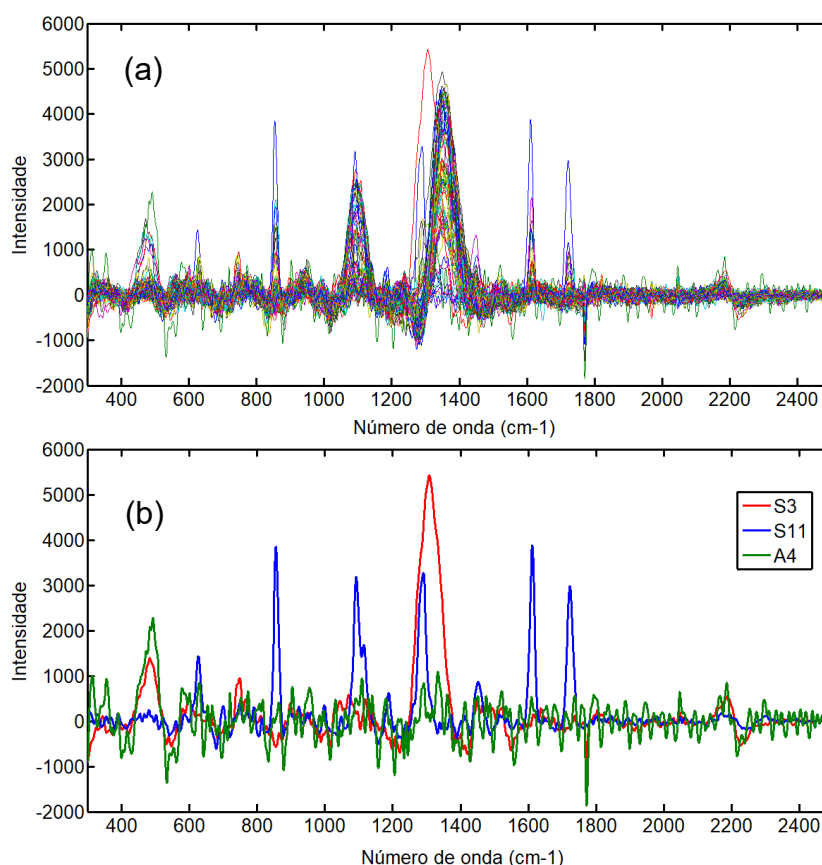
4.3.4 A análise exploratória - Modelo PCA

A PCA foi utilizada para visualizar integralmente o conjunto de dados, buscando explorar a similaridade ou diferença entre as amostras, além de detectar possíveis *outliers*. Os espectros Raman das amostras de vidros foram arranjados em uma matriz X , com as amostras dispostas nas linhas e o valor de intensidade do espalhamento de luz para cada número de onda nas colunas. Como forma de pré-processamento, aplicou-se a centragem na média. Todo tratamento de dados foi realizado utilizando o *software* Matlab versão 7.11 (R2010b) (The Mathworks Inc., Natick, USA) e o pacote PLS_Toolbox versão 5.2.2 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, USA), com ajuda do Microsoft Excel Office 365 (Microsoft, USA).

4.4 Resultados e discussão

Os dados representados na Figura 42 são os espectros Raman das 78 amostras de vidro analisadas. É importante visualizar e verificar como esses dados estão distribuídos. Destacam-se os espectros das amostras: S3, A4 e S11, que têm um comportamento diferenciado e que, portanto, devem ser acompanhadas com atenção. Além disso, observa-se um sinal intenso em torno de 1380 cm^{-1} que é devido à fluorescência, relacionada à presença de íons metálicos, conforme observado por Fikiet et al. [219] e Merk et al. [122]. Os outros sinais são típicos de diferentes modos

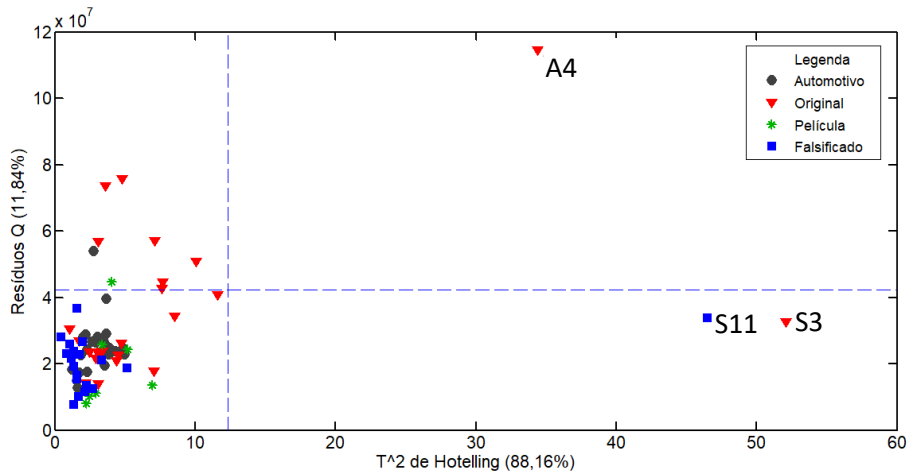
vibracionais da ligação Si-O, que é influenciada pela presença de diferentes átomos que alteram não apenas a conectividade e os ângulos da ligação, mas também a carga iônica parcial dos átomos de oxigênio terminais, modificando o comprimento da ligação e sua polarizabilidade, de acordo com Yadav e Singh [214], Colombari et al. [220] e Neuville et al. [108].



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 42 - Espectros das 78 amostras (a) de vidro analisadas por espectroscopia Raman, com destaque para as amostras S3, S11 e A4 em (b).

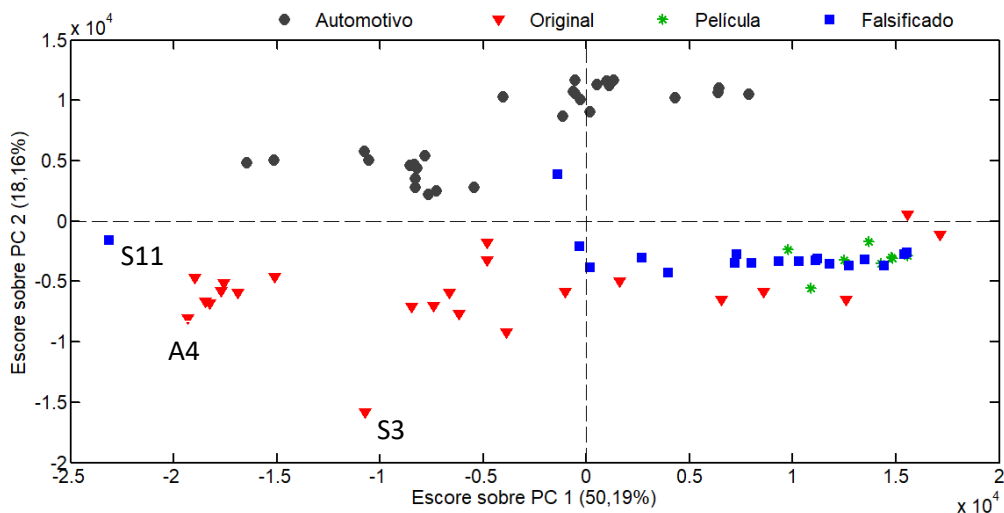
A análise exploratória seguiu com a construção de um modelo PCA gerado a partir dos espectros de todas as amostras analisadas. O modelo foi construído com 5 PC's, que dispunham de informações relevantes para a discriminação das amostras abordadas, explicando 88,16% da variância total dos dados. Ao avaliar os valores de T^2 de Hotelling e dos resíduos Q (Figura 43), observa-se que amostras A4, S3 e S11 de fato apresentaram comportamento incomum em relação às demais: altos resíduos e/ou alta influência, considerando o limite de confiança a 95% representado pela linha tracejada.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 43 - Resíduos Q versus T^2 de Hotelling do modelo PCA gerado com dados dos espectros Raman das amostras de vidro analisadas.

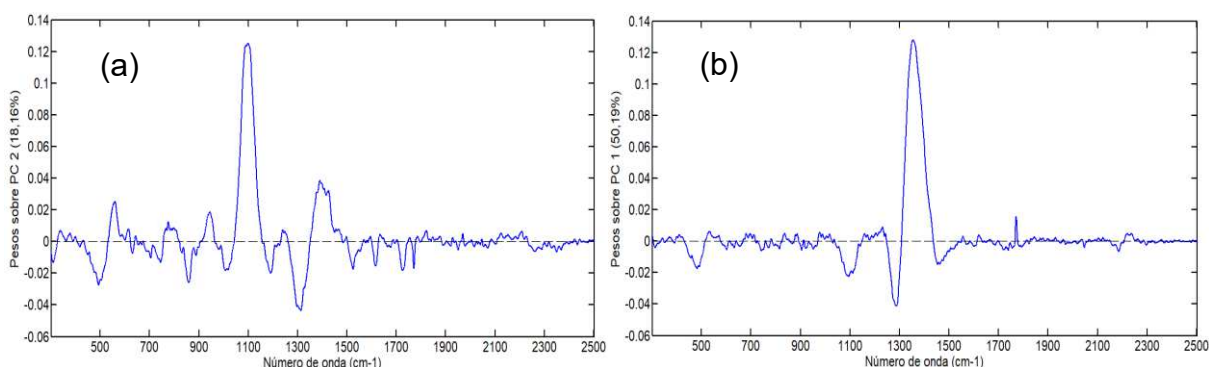
O gráfico dos escores da PC1 x PC2 (Figura 44) mostra a formação de agrupamentos distintos, sendo um formado pelas amostras de para-brisa automotivos (parte positiva da PC2) e outro formado pelas amostras de vidro de tela de smartphones e película protetora na parte negativa da PC2. Desta forma, a PC2 é responsável por separar o vidro automotivo dos demais. Vale destacar que essa separação é vista de forma mais tímida quando se utiliza ATR-FTIR, com pode ser observado no APÊNDICE E.



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 44 - Gráfico PC1 vs. PC2 das amostras de vidro analisadas por Raman, obtido após processar a PCA.

Avaliando o gráfico dos pesos da PC2 (Figura 45a) é possível concluir que a principal variável responsável pela distinção dos vidros automotivos é o número de onda de 1100 cm^{-1} , associado aos para-brisas que apresentam alto teor de Na_2O e CaO que, de acordo com Yadav e Singh [214], contribuem para aumentar a intensidade do pico nessa região do espectro. Os sinais em 500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} estão relacionados às demais amostras. A primeira banda é relativa à deformação angular de Si-O, conforme indicado por Baert et al. [221] e Neuville et al. [108]. Já o sinal em 1300 cm^{-1} , que não é tipicamente atribuído à estrutura do vidro, aparece como início do pico de fluorescência (Figura 42).



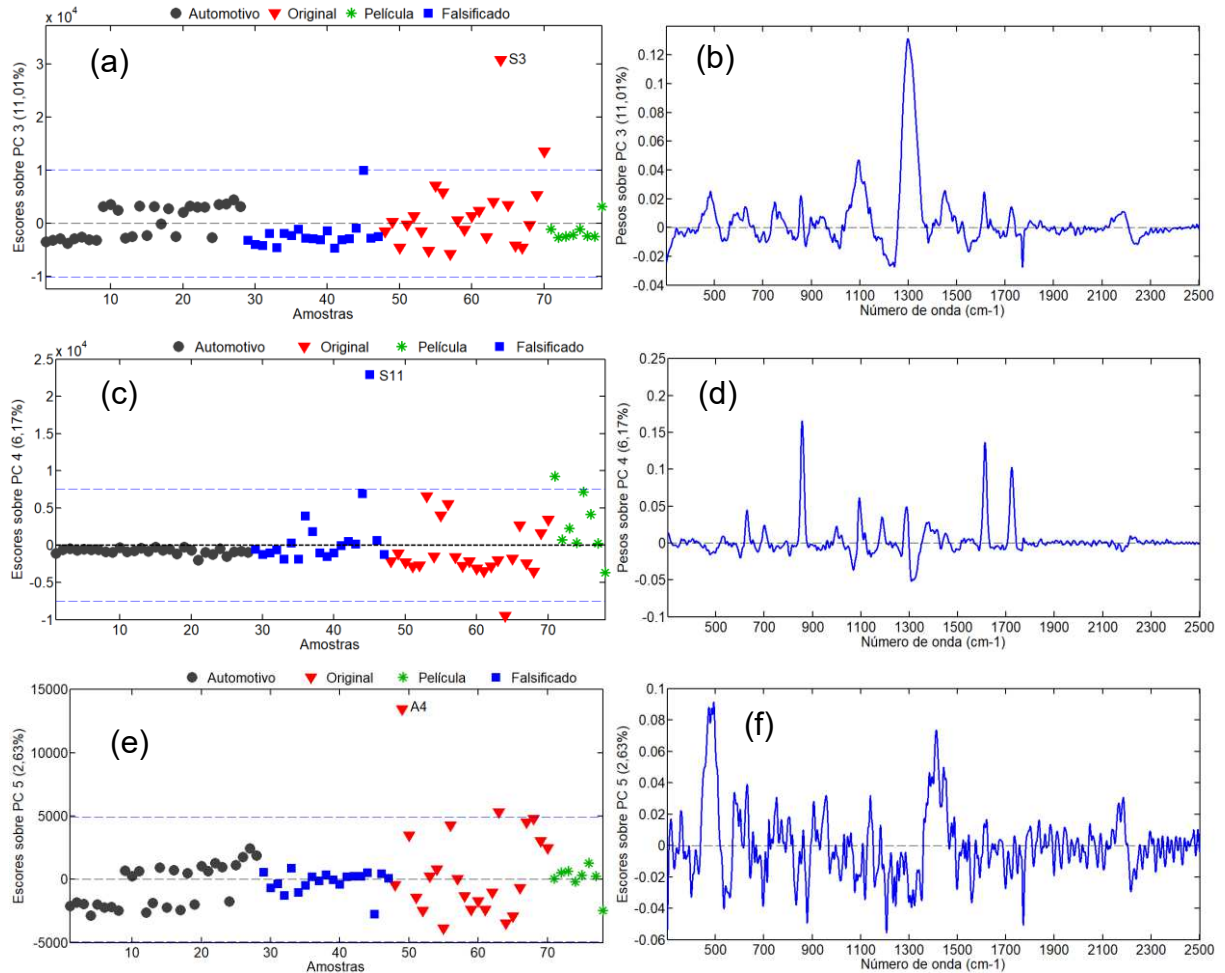
Fonte: produção do próprio autor.

Figura 45 - Pesos sobre PC2 (a) e PC1 (b) do modelo PCA gerado com os espectros Raman das amostras de vidros.

Além disso, observa-se que as amostras de vidro de telas de smartphones falsificados (parte positiva da PC1) tendem a se separar das amostras originalmente fabricadas e se agruparem com as películas protetoras. Essa tendência é devida principalmente ao sinal de fluorescência (Figura 45b), cuja ocorrência é coerente com o fato dessas amostras (falsificadas e películas) apresentarem maior diversidade de elementos metálicos, como aponta os resultados obtidos por TXRF (Capítulo 2).

A análise dos escores e pesos das PC3, PC4 e PC5 é útil para entendermos o comportamento diferenciado das amostras atípicas S3, S11 e A5, respectivamente. Em relação à amostra S3, observa-se que o espalhamento em 1300 cm^{-1} (Figura 46a e b) é a variável com maior peso na descrição de seu comportamento. Embora esse sinal seja característico no seu espectro Raman (Figura 42), não é um número de onda tipicamente atribuído à estrutura do vidro e nem à fluorescência, que geralmente ocorre em 1380 cm^{-1} [122,219]. O que pode ter ocorrido é um deslocamento do sinal de fluorescência devido à mudança momentânea do comprimento de onda da fonte

de laser durante a medida, como apontado nas diretrizes da ENFSI para o exame forense por espectroscopia Raman [222].



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 46 - Escores e Pesos sobre PC3 (a) e (b), P4 (c) e (d), PC5 (e) e (f) do modelo PCA gerado com os espectros Raman das amostras de vidros.

Os escores e pesos na quarta PC (Figura 46c e d) indicam que as variáveis que correspondem aos números de onda 855, 1092, 1289, 1611 e 1722 cm⁻¹ têm as maiores contribuições para o comportamento distinto de S11, que no caso, são mais intensos nesta amostra (Figura 42) que nas demais de todo o conjunto. Este fato pode ser atribuído à uma variação das condições experimentais de aquisição do espectro.

Como mostrado na Figura 46e, a PC5 explica o comportamento da amostra A4, que é diferenciada principalmente pelo espalhamento da radiação em 485 cm⁻¹ (Figura 46f). Aliás, essa é a única banda que aparece no espectro dessa amostra (Figura 42), sendo atribuída às frequências vibracionais de estiramento e deformação angular das ligações Si-O ou mesmo cátion-oxigênio, com indicado na literatura

[214,215,221,223]. Nota-se que o sinal apresentado está muito baixo (ruidoso), o que pode estar associado ao erro experimental durante a aquisição dos dados dessa amostra.

Vale destacar que o equipamento utilizado foi emprestado pela Superintendência Regional da Polícia Federal de Minas Gerais. Após as análises, o equipamento foi devolvido e, por isso, não foi possível obter novos espectros para essas amostras, a fim de verificar se o comportamento anômalo se repetiria.

4.5 Conclusões parciais

Os espectrômetros Raman de bancada têm como vantagem a excelente estabilidade dos lasers e do sistema como um todo, e a possibilidade de ajustar com precisão a potência e irradiância do laser na amostra. O instrumento utilizado não possuía toda a potencialidade dos equipamentos portáteis mais modernos, mas serviu para demonstrar a potencialidade dos instrumentos portáteis para essa análise. Uma vez que os dados obtidos revelaram que é possível obter resultados com certo grau de refinamento.

A faixa espectral foi suficiente para observar as bandas características da estrutura do vidro. O efeito de fluorescência e a falta de sensibilidade não prejudicaram as análises. As amostras com comportamento incomum no Raman não apresentaram o mesmo comportamento no ATR-FTIR, o que pode ratificar a hipótese de erro experimental.

A utilização da PCA possibilitou identificar agrupamentos naturais entre as amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e obter uma discriminação preliminar das amostras. Sendo a espectroscopia Raman melhor que ATR-FTIR para distinguir os vidros automotivos dos vidros de *smartphones*. Ao transformar o conjunto de espectros Raman em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso, revelou-se a capacidade da instrumentação Raman portátil para discriminar e/ou para triagem inicial, sendo os resultados altamente relevantes para suportar futuras aplicações mais amplas e em conjunto com métodos quimiométricos mais avançados, como PLS-DA.

Capítulo 5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos e/ou avaliados diferentes métodos analíticos para a caracterização de vidro para fins forenses utilizando as espectroscopias TXRF, ATR-FTIR e Raman; sendo possível observar uma influência da composição química elementar de uma amostra sobre seu respectivo espectro vibracional. O método desenvolvido para análise elementar de vidro por TXRF é uma boa alternativa aos métodos propostos pela ASTM, pois não requer o uso de HF e nem de instrumentação de alto custo, como LA-ICP-MS.

Para análises forenses, características experimentais como simplicidade e/ou rapidez merecem destaque, principalmente utilizando técnicas vibracionais. O preparo mínimo de amostra e/ou a característica não destrutiva dos métodos abordados contribuem também para a preservação do vestígio. Além disso, os métodos analíticos apresentados vêm ao encontro da química sustentável, tendo em vista que podem contribuir para reduzir ou eliminar o uso reagentes e a geração de resíduos nos laboratórios.

A utilização da quimiometria foi fundamental para otimizar o procedimento analítico, visualizar padrões e revelar informações ocultas em dados de natureza multivariada. Ao transformar tabela de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso, as técnicas quimiométricas possibilitaram o processamento estruturado e a interpretação confiável de dados analíticos; permitindo ainda uma exibição gráfica das informações mais relevantes que podem ser mais facilmente compreendidas por outros agentes do sistema de justiça criminal.

Os resultados desta tese podem contribuir para o aperfeiçoamento das ações técnico-científicas de investigação criminal, para a criação de novos métodos e/ou aplicações, pois apresentam potencial na avaliação de vidro de diversos outros produtos como relógio e perfume, podendo ajudar na elucidação de infrações penais de forma técnica e célere.

Portanto, os métodos discutidos nesta tese são propostas atrativas de auxílio às análises forenses, para repressão de organizações criminosas e apuração de infrações típicas do crime organizado.

Capítulo 6 – ETAPAS FUTURAS

Pretende-se publicar os dados apresentados no Capítulo 3, após inclusão de novas amostras no modelo.

Planeja-se avaliar a possibilidade de discriminação de diferentes para-brisas automotivos pela espectroscopia Raman.

Além disso, pretende-se realizar análise de telas de smartphones e para-brisas automotivos utilizando um portátil e não destrutivo instrumento de EDXRF (MESA-50), avaliando a possibilidade da fusão de dados com espectroscopia Raman.

REFERÊNCIAS

- [1] V.P. Stumvoll, *Criminalística*, 7ª Edição, Millennium Editora, Campinas, 2019. <https://www.millenniumeditora.com.br/ciencias-forenses/criminalistica-7a-edicao-autor-victor-paulo-stumvoll>.
- [2] L.S. Castillo-Peinado, M.D. Luque de Castro, An overview on forensic analysis devoted to analytical chemists, *Talanta*. 167 (2017) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.087>.
- [3] M.F. de Oliveira, Química Forense: A utilização da química na pesquisa de vestígios de crimes, *Quím. Nova Esc.* 24 (2006) 17–19. <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/ccd2.pdf>.
- [4] S. Vergal, A aproximação da verdade através da cognição da cena de crime. Aspectos investigativos ligados à preservação e verificação do local de crime, *Rev. Jus Navig.* 5184 (2017). <https://jus.com.br/artigos/57684>.
- [5] M. Bovens, B. Ahrens, I. Alberink, A. Nordgaard, T. Salonen, S. Huhtala, Chemometrics in forensic chemistry — Part I: Implications to the forensic workflow, *Forensic Sci. Int.* 301 (2019) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.05.030>.
- [6] J.V. Amorim, O papel da prova pericial como elemento minimizador das “misérias do processo penal”, descritas na obra de Francesco Carnelutti, *Perícia Fed.* 36 (2015) 19–23. <https://apcf.org.br/revistas/edicao-no-36-os-avancos-das-ciencias-forenses-no-brasil/>.
- [7] A.G. Rabeschini, *Criminalística Forense*, (2014). <https://jus.com.br/artigos/32953> (accessed March 17, 2023).
- [8] G. Horsman, H. Page, P. Beveridge, A preliminary assessment of latent fingerprint evidence damage on mobile device screens caused by digital forensic extractions, *Digit. Investig.* 27 (2018) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2018.10.002>.
- [9] E.L. Lehmann, M.A.Z. Arruda, Minimalist strategies applied to analysis of forensic samples using elemental and molecular analytical techniques – A review, *Anal. Chim. Acta.* 1063 (2019) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.003>.
- [10] BRASIL. Casa Civil, Decreto-Lei Nº 3.689, de 3 de outubro de 1941. Código de Processo Penal, 1941. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del3689.htm (accessed January 29, 2020).
- [11] C.K. Muro, K.C. Doty, J. Bueno, L. Halámková, I.K. Lednev, Vibrational Spectroscopy: Recent Developments to Revolutionize Forensic Science, *Anal. Chem.* 87 (2015) 306–327. <https://doi.org/10.1021/ac504068a>.
- [12] American Society of Trace Evidence Examiners, Scientific Working Group for Materials Analysis, (2022). <https://www.asteetrace.org/swgmat> (accessed

December 9, 2022).

- [13] Federal Bureau of Investigation (FBI), Trace Evidence, (2020). <https://www.fbi.gov/services/laboratory/scientific-analysis/trace-evidence> (accessed February 1, 2020).
- [14] European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI), Working Groups of Paint & Glass, (2020). <https://enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/paint-glass/> (accessed October 23, 2020).
- [15] School of Materials Science and Engineering of Faculty of Science, Glass - Online Tutorials, Univ. New South Wales. (2020). <http://www.materials.unsw.edu.au/tutorials/online-tutorials/glass> (accessed January 17, 2020).
- [16] Encyclopædia Britannica. Glass, (2020). <https://www.britannica.com/technology/glass> (accessed May 4, 2020).
- [17] A. Paradisi, J. Biscaras, A. Shukla, Space charge induced electrostatic doping of two-dimensional materials: Graphene as a case study, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 143103. <https://doi.org/10.1063/1.4932572>.
- [18] K.E. Seyfang, K.E. Redman, R.S. Popelka-Filcoff, K.P. Kirkbride, Glass fragments from portable electronic devices: Implications for forensic examinations, *Forensic Sci. Int.* 257 (2015) 442–452. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.10.023>.
- [19] J.M. Curran, T.N.H. Champod, J.S. Buckleton, *Forensic Interpretation of Glass Evidence*, 1^a, CRC Press, Boca Raton, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420042436>.
- [20] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros*, *Quím. Nova Esc. Edição esp* (2001) 13–24. <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/vidros.pdf>.
- [21] L.F. Francis, *Melt Processes*, in: *Mater. Process.*, Elsevier, Minneapolis, 2016: pp. 105–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00003-3>.
- [22] R.R. Silveira, C. Louter, P. Eigenraam, (Ultra) Thin Glass Development of low mass curved adaptive panels / structures, TU Delft. (2016). <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:fd32f4fc-6dab-4468-83f2-53abcc12e715/datastream/OBJ2/download>.
- [23] C.M. Fernández-Posada, A.R. Barron, Analysis of commercial glasses with different strengthening treatments: Emphasis on the tin side, defects, structure connectivity and cracking behavior, *J. Non. Cryst. Solids.* 518 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.006>.
- [24] A.K. Varshneya, Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 1 (2010) 131–142. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00010.x>.
- [25] J. Almirall, T. Trejos, Analysis of glass evidence, in: *Forensic Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 228–272.

<https://doi.org/10.1002/9781118897768.ch6>.

- [26] UOL NOTÍCIAS, Laudo aponta mais de 200 tiros em ação militar que matou músico e catador, (2019). <https://noticias.uol.com.br/cotidiano/ultimas-noticias/2019/05/09/laudo-aponta-mais-de-200-tiros-em-acao-militar-que-matou-musico-e-catador.htm> (accessed December 9, 2022).
- [27] Portal G1 - O portal de notícias da Globo, Vereadora do PSOL, Marielle Franco é morta a tiros na Região Central do Rio, (2018). <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/vereadora-do-psol-marielle-franco-e-morta-a-tiros-no-centro-do-rio.ghtml> (accessed December 9, 2022).
- [28] Ministério da Justiça e Segurança Pública. Secretaria Nacional de Segurança Pública (SENASP), Curso de Balística Forense Aplicada [Apostila de sala de aula], Módulo 4 - Exames em Vidros, (2017) 35.
- [29] A.B. Dal Magro, A.C. Kraemer, Interação entre projétil de arma de fogo e superfícies de vidro, *Rev. Bras. Crim.* 6 (2017) 7–17. <https://doi.org/10.15260/rbc.v6i2.167>.
- [30] J.E. Girard, Chapter 5: Forensic Analysis of Glass, in: *Crim. Forensic Sci. Crime, Terror.*, 4ª edição, Jones & Bartlett Learning, 2017: p. 498. <https://www.jblearning.com/catalog/productdetails/9781284142617#productInfo>.
- [31] T. Trejos, S. Koch, A. Mehlretter, Scientific foundations and current state of trace evidence—A review, *Forensic Chem.* 18 (2020) 100223. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100223>.
- [32] S. Montero, A.L. Hobbs, T.A. French, J.R. Almirall, Elemental Analysis of Glass Fragments by ICP-MS as Evidence of Association: Analysis of a Case, *J. Forensic Sci.* 48 (2003) 2001413. <https://doi.org/10.1520/JFS2001413>.
- [33] F. Jackson, P. Maynard, K. Cavanagh-Steer, T. Dusting, C. Roux, A survey of glass found on the headwear and head hair of a random population vs. people working with glass, *Forensic Sci. Int.* 226 (2013) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.12.017>.
- [34] G. Cooper, The indirect transfer of glass fragments to a jacket and their subsequent persistence, *Sci. Justice.* 53 (2013) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2012.06.003>.
- [35] C. Roux, R. Kirk, S. Benson, T. Van Haren, C.I. Petterd, Glass particles in footwear of members of the public in south-eastern Australia — a survey, *Forensic Sci. Int.* 116 (2001) 149–156. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00355-8](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00355-8).
- [36] S. O'Sullivan, T. Geddes, T.J. Lovelock, The migration of fragments of glass from the pockets to the surfaces of clothing, *Forensic Sci. Int.* 208 (2011) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.11.020>.
- [37] M. Irwin, Transfer of glass fragments when bottles and drinking glasses are broken, *Sci. Justice.* 51 (2011) 16–18.

- <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2010.07.001>.
- [38] K. Rupert, M. Ho, T. Trejos, Study of Transfer and Persistence of Glass in a Mock Kidnapping Case, *Jastee*. 8 (2018) 16–33. <https://www.asteetrace.org/jastee>.
- [39] Federal Bureau of Investigation, Fort Peck Man Sentenced for Glass Bottle Stabbings, (2014). <https://www.fbi.gov/contact-us/field-offices/saltlakecity/news/press-releases/fort-peck-man-sentenced-for-glass-bottle-stabbings> (accessed February 1, 2020).
- [40] United States Department of Justice, Former Employee Of Container Manufacturing Company Guilty Of Tampering With Consumer Products, (2018). <https://www.justice.gov/usao-wdky/pr/former-employee-container-manufacturing-company-guilty-tampering-consumer-products> (accessed February 1, 2020).
- [41] United States Department of Justice, Former President Of Central Kentucky Glass Company Guilty Of Fraud In Connection With The Installation Of Glass And Windows At Ft. Knox High School, (2014). <https://www.justice.gov/usao-wdky/pr/former-president-central-kentucky-glass-company-guilty-fraud-connection-installation> (accessed January 1, 2020).
- [42] United States Department of Justice, Simpson County, Kentucky Resident Charged With Making And Possessing Destructive Devices (Molotov Cocktails), (2015). <https://www.justice.gov/usao-wdky/pr/simpson-county-kentucky-resident-charged-making-and-possessing-destructive-devices> (accessed February 1, 2020).
- [43] Portal G1 - O portal de notícias da Globo, Mulher engole caco de vidro junto com bebida em bar e precisa de cirurgia, (2017). <http://g1.globo.com/mato-grosso/noticia/2017/04/mulher-engole-caco-de-vidro-junto-com-bebida-em-bar-e-precisa-de-cirurgia.html> (accessed October 23, 2020).
- [44] J.M.S. Rodrigues, I.D. Santos, C.P. Picin, H.K. Hasimoto, Á.L. Martins, Laceração do esôfago torácico por ingestão voluntária de cacos de vidro e lâmina de barbear, *Rev. Da Fac. Ciências Médicas Sorocaba*. 20 (2018). <https://revistas.pucsp.br/index.php/RFCMS/article/view/40018>.
- [45] G. Napier, A. Nobile, T. Neocleous, An online application for the classification and evidence evaluation of forensic glass fragments, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 146 (2015) 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2015.06.013>.
- [46] A. van Es, W. Wiarda, M. Hordijk, I. Alberink, P. Vergeer, Implementation and assessment of a likelihood ratio approach for the evaluation of LA-ICP-MS evidence in forensic glass analysis, *Sci. Justice*. 57 (2017) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2017.03.002>.
- [47] C.L.S. Costa, C.T. Prais, C.C. Nascentes, A simple method for glass analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta*. 243 (2022) 123354. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123354>.
- [48] D.L. Rocha, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, G.L. Donati, J.A. Nóbrega, Greening

- sample preparation in inorganic analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.015>.
- [49] ASTM International, E2927 - 16e1 Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Soda-Lime Glass Samples Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Forensic Comparisons, (2016). <https://doi.org/10.1520/E2927-16E01>.
- [50] ASTM International, E2926-17 Standard Test Method for Forensic Comparison of Glass Using Micro X-ray Fluorescence (u-XRF) Spectrometry, (2017). <https://doi.org/10.1520/E2926-17>.
- [51] A. Heydon, D. Ruddell, A. Wolf, H. Dorn, Elemental heterogeneity observations in float glass samples via LA-ICP-MS thickness profiling, *Forensic Chem.* 11 (2018) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.10.007>.
- [52] ASTM International, F2980-13 Standard Test Method for Analysis of Heavy Metals in Glass by Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF), (2017). <https://doi.org/10.1520/F2980-13R17>.
- [53] ASTM International, E2330-19 Standard Test Method for Determination of Concentrations of Elements in Glass Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for Forensic Comparisons, (2019). <https://doi.org/10.1520/E2330-19>.
- [54] A. Martyna, K.-E. Sjastad, G. Zadora, D. Ramos, Analysis of lead isotopic ratios of glass objects with the aim of comparing them for forensic purposes, *Talanta.* 105 (2013) 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.079>.
- [55] T. Hoffman, R. Corzo, P. Weis, E. Pollock, A. van Es, W. Wiarda, A. Stryjnik, H. Dorn, A. Heydon, E. Hoise, S. Le Franc, X. Huifang, B. Pena, T. Scholz, J. Gonzalez, J. Almirall, An inter-laboratory evaluation of LA-ICP-MS analysis of glass and the use of a database for the interpretation of glass evidence, *Forensic Chem.* 11 (2018) 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.10.001>.
- [56] K.-E. Sjøstad, T. Andersen, S.L. Simonsen, Application of laser ablation inductively coupled plasma multicollector mass spectrometry in determination of lead isotope ratios in common glass for forensic purposes, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 89 (2013) 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.08.011>.
- [57] M.N.C. Grainger, M. Manley-Harris, S. Coulson, Classification and discrimination of automotive glass using LA-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1413–1422. <https://doi.org/10.1039/C2JA30093A>.
- [58] E.R. Schenk, J.R. Almirall, Elemental analysis of glass by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry (LA-ICP-OES), *Forensic Sci. Int.* 217 (2012) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.11.009>.
- [59] M.M. El-Defdar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass, *Forensic Sci. Int.* 241

- (2014) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.04.040>.
- [60] T.A. Teklemariam, J. Gotera, Application of laser induced breakdown spectroscopy in food container glass discrimination, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 155 (2019) 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.03.005>.
- [61] C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl, Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 101 (2014) 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.014>.
- [62] I.K. Baidoo, B.J.B. Nyarko, E.H.K. Akaho, S.B. Dampare, L.O. Poku, J.K. Gbadago, E.A. Quacoo, N.S. Opata, R.E. Quagraine, Application of k₀-method in instrumental neutron activation analysis to glass matrix: test study for low power research reactor GHARR-1, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 1893–1901. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2249-1>.
- [63] P.A. DeYoung, C.C. Hall, P.J. Mears, D.J. Padilla, R. Sampson, G.F. Peaslee, Comparison of Glass Fragments Using Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectrometry, *J. Forensic Sci.* 56 (2011) 366–371. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01650.x>.
- [64] Ž. Šmit, T. Knific, D. Jezeršek, J. Istenič, Analysis of early medieval glass beads – Glass in the transition period, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 278 (2012) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.01.044>.
- [65] S. Dhara, N.L. Misra, Elemental characterization of nuclear materials using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 116 (2019) 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.017>.
- [66] Ž. Šmit, F. Tartari, F. Stamatii, A. Vevečka Priftaj, J. Istenič, Analysis of Roman glass from Albania by PIXE–PIGE method, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 296 (2013) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.12.007>.
- [67] A. Michalska, G. Zadora, A. Martyna, Optimized Sample Preparation for Glass Fragments by Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray Spectrometry, *Anal. Lett.* 49 (2016) 1884–1895. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1126598>.
- [68] F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, 6^a, Bookman, Porto Alegre, 2009.
- [69] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, eds., *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, 2^a, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118985953>.
- [70] B. Caddy, ed., *Forensic Examination of Glass and Paint - Analysis and Interpretation*, 1^a, CRC Press, London, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203483589>.
- [71] I. de la Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho, Sample

- pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 90 (2013) 23–54. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.10.001>.
- [72] A. V Garmay, K. V Oskolok, O. V Monogarova, N. V Alov, Total reflection X-ray fluorescence analysis of highly mineralized water samples using relative intensities and scattered radiation, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 152 (2019) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.12.011>.
- [73] L.P. Ferreira, C.C. Nascentes, F.N. Valladão, R.A. Lordeiro, Feasibility of a New Method for Identification and Discrimination of Gunshot Residues by Total Reflection X-Ray Fluorescence and Principal Component Analysis, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 2582–2589. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190173>.
- [74] S. Dhara, N.L. Misra, S.D. Maind, S.A. Kumar, N. Chattopadhyay, S.K. Aggarwal, Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 167–170. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.01.004>.
- [75] S. Kamiloglu, Authenticity and traceability in beverages, *Food Chem.* 277 (2019) 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.091>.
- [76] R. Fernández-Ruiz, E.J. Friedrich K., M.J. Redrejo, Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 140 (2018) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.12.007>.
- [77] Y. Nishiwaki, M. Shimoyama, T. Nakanishi, T. Ninomiya, I. Nakai, Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Small Glass Fragments, *Anal. Sci.* 22 (2006) 1297–1300. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.1297>.
- [78] R. Fernández-Ruiz, R. Andrés, E. de Jesús, P. Terreros, Optimization of the quantitative direct solid total-reflection X-ray fluorescence analysis of glass microspheres functionalized with Zr organometallic compounds, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.02.006>.
- [79] Bruker Nano GmbH, O primeiro espectrômetro TXRF do mundo para análise de traço, (2020). <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/overview.html> (accessed February 14, 2020).
- [80] The Nobel Prize, The Nobel Prize in Physics 1930, (1930). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/summary/> (accessed January 14, 2023).
- [81] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature.* 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [82] A.A. Bunaciu, H.Y. Aboul-Enein, V.D. Hoang, Introduction, in: *Vib. Spectrosc.*

- Appl. Biomed. Pharm. Food Sci., Elsevier, 2020: pp. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818827-9.00001-9>.
- [83] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften*. 11 (1923) 873–875. <https://doi.org/10.1007/BF01576902>.
- [84] R. Chophi, S. Sharma, R. Singh, Forensic analysis of red lipsticks using ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics, *Forensic Chem.* 17 (2020) 100209. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100209>.
- [85] R. Chophi, S. Sharma, J.K. Jossan, R. Singh, Rapid and non-destructive analysis of eye-cosmetics using ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics, *Forensic Sci. Int.* 329 (2021) 111062. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.111062>.
- [86] J.M. Duarte, N.G.S. Sales, J.W.B. Braga, C. Bridge, M. Maric, M.H. Sousa, J. de A. Gomes, Discrimination of white automotive paint samples using ATR-FTIR and PLS-DA for forensic purposes, *Talanta*. 240 (2022) 123154. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123154>.
- [87] B. Grant, G. Sauzier, S.W. Lewis, Discrimination of automotive window tint using ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics, *Forensic Sci. Int.* 313 (2020) 110338. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110338>.
- [88] C. Burnier, V. Favre, G. Massonnet, The use of an optimized DRIFTS-FTIR method for the forensic analysis and classification of silicone condom lubricants, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 261 (2021) 120025. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120025>.
- [89] R. Aparna, R.S. Iyer, T. Das, K. Sharma, A. Sharma, A. Srivastava, Detection, discrimination and aging of human tears stains using ATR-FTIR spectroscopy for forensic purposes, *Forensic Sci. Int. Reports*. 6 (2022) 100290. <https://doi.org/10.1016/j.fsir.2022.100290>.
- [90] A. Sharma, V. Sharma, Forensic analysis of cigarette ash using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods, *Microchem. J.* 178 (2022) 107406. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107406>.
- [91] A. Sharma, R. Verma, R. Kumar, R. Chauhan, V. Sharma, Chemometric analysis of ATR-FTIR spectra of fingernail clippings for classification and prediction of sex in forensic context, *Microchem. J.* 159 (2020) 105504. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105504>.
- [92] A.F. da Silva, T.S. Grobério, J.J. Zacca, A.O. Maldaner, J.W.B. Braga, Cocaine and adulterants analysis in seized drug samples by infrared spectroscopy and MCR-ALS, *Forensic Sci. Int.* 290 (2018) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.07.006>.
- [93] C. Nimi, R. Chophi, R. Singh, Application of ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics to the forensic examination of duct tapes, *Forensic Chem.* 32 (2023) 100461. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2022.100461>.
- [94] Amit, R. Jamwal, S. Kumari, A.S. Dhaulaniya, B. Balan, D.K. Singh, Application

- of ATR-FTIR spectroscopy along with regression modelling for the detection of adulteration of virgin coconut oil with paraffin oil, *LWT - Food Sci. Technol.* 118 (2020) 108754. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108754>.
- [95] J.B. Lowenstern, B.W. Pitcher, Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy, *Am. Mineral.* 98 (2013) 1660–1668. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4466>.
- [96] S. Amma, S.H. Kim, C.G. Pantano, Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 128–134. <https://doi.org/10.1111/jace.13856>.
- [97] Q. Qin, N. Stone-Weiss, T. Zhao, P. Mukherjee, J. Ren, J.C. Mauro, A. Goel, Insights into the mechanism and kinetics of dissolution of aluminoborosilicate glasses in acidic media: Impact of high ionic field strength cations, *Acta Mater.* 242 (2023) 118468. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118468>.
- [98] M. Kazancioglu, G. Tsilomelekis, R. Lehman, M. Hara, FTIR studies on plasticization of silicate glass with ionic liquids (conversion to silicate polymers), *J. Non. Cryst. Solids.* 561 (2021) 120757. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120757>.
- [99] S. Karthika, K. Marimuthu, T.P. Evangelin, R.C. Meena, I. Sulania, K. Asokan, S.S. Sankaran, Gamma irradiation-induced changes in the structural, optical, electrical and radiation shielding properties of lithium borate glasses, *Radiat. Phys. Chem.* 202 (2023) 110560. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110560>.
- [100] T. Uchino, T. Sakka, K. Hotta, M. Iwasaki, Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectra of a Hydrated Sodium Silicate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2173–2175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06051.x>.
- [101] H. Hosono, Fourier transform infrared attenuated total reflection spectra of ion-implanted silica glasses, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8079–8082. <https://doi.org/10.1063/1.348925>.
- [102] B. Lavine, J. Almirall, C. Muehlethaler, C. Neumann, J. Workman, Criteria for comparing infrared spectra – A review of the forensic and analytical chemistry literature, *Forensic Chem.* 18 (2020) 100224. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100224>.
- [103] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*, 4ª edição, Cengage Learning, São Paulo - SP, Brasil, 2016.
- [104] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Química Orgânica*, 8ª edição, LTC, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2005.
- [105] S. Amma, J. Luo, C.G. Pantano, S.H. Kim, Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 428 (2015) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.015>.

- [106] A. Ausili, M. Sánchez, J.C. Gómez-Fernández, Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins, *Biomed. Spectrosc. Imaging*. 4 (2015) 159–170. <https://doi.org/10.3233/BSI-150104>.
- [107] H. Mitsutake, R.J. Poppi, M.C. Breitreitz, Raman Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Scenario of the Technique, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 2243–2258. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190116>.
- [108] D.R. Neuville, D. de Ligny, G.S. Henderson, Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences, *Rev. Mineral. Geochemistry*. 78 (2014) 509–541. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.78.13>.
- [109] C.S. Silva, A. Braz, M.F. Pimentel, Vibrational Spectroscopy and Chemometrics in Forensic Chemistry: Critical Review, Current Trends and Challenges, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 2259–2290. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190140>.
- [110] S. Barkur, A. Bankapur, M. Pradhan, S. Chidangil, D. Mathur, U. Ladiwala, Probing differentiation in cancer cell lines by single-cell micro-Raman spectroscopy, *J. Biomed. Opt.* 20 (2015) 085001. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.20.8.085001>.
- [111] K.C. Sha, M.B. Shah, S.J. Solanki, V.D. Makwana, D.K. Sureja, A.K. Gajjar, K.B. Bodiwala, T.M. Dhameliya, Recent Advancements and Applications of Raman Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis, *J. Mol. Struct.* (2023) 134914. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134914>.
- [112] N. George, H. Singh, R. Jotaniya, S.R. Pandya, Raman spectroscopy for the determination of forensically important bio-fluids, *Forensic Sci. Int.* 340 (2022) 111441. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111441>.
- [113] A. Sikirzhyskaya, V. Sikirzhyski, L. Pérez-Almodóvar, I.K. Lednev, Raman spectroscopy for the identification of body fluid traces: Semen and vaginal fluid mixture, *Forensic Chem.* 32 (2023) 100468. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2023.100468>.
- [114] L. Ortiz-Herrero, B. Uribe, L.H. Armas, M.L. Alonso, A. Sarmiento, J. Irurita, R.M. Alonso, M.I. Maguregui, F. Etxeberria, L. Bartolomé, Estimation of the post-mortem interval of human skeletal remains using Raman spectroscopy and chemometrics, *Forensic Sci. Int.* 329 (2021) 111087. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.111087>.
- [115] S. Higgins, D. Kourouski, Surface-enhanced Raman spectroscopy enables highly accurate identification of different brands, types and colors of hair dyes, *Talanta*. 251 (2023) 123762. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123762>.
- [116] D.K. John, K.S. Souza, M.F. Ferrão, Overview of cocaine identification by vibrational spectroscopy and chemometrics, *Forensic Sci. Int.* 342 (2023) 111540. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111540>.
- [117] Y.-T. Lai, P.-K. Wei, C.-Y. Kuo, J.-Y. Cheng, Inference detection and classification of illicit drugs by a modest Raman spectrometer with a

- convolutional neural network analyzer, *Sensors Actuators B Chem.* 375 (2023) 132923. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132923>.
- [118] R. Zhang, P. Wang, J. Chen, Y. Tian, J. Gao, Age estimation of bloodstains based on Raman spectroscopy and chemometrics, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 290 (2023) 122284. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122284>.
- [119] S.R. Khandasammy, L. Halámková, M. Baudalet, I.K. Lednev, Identification and highly selective differentiation of organic gunshot residues utilizing their elemental and molecular signatures, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 291 (2023) 122316. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122316>.
- [120] F. Zapata, F.E. Ortega-Ojeda, C. García-Ruiz, Forensic examination of textile fibres using Raman imaging and multivariate analysis, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 268 (2022) 120695. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120695>.
- [121] S. Saadat, H. Pandya, A. Dey, D. Rawtani, Food forensics: Techniques for authenticity determination of food products, *Forensic Sci. Int.* 333 (2022) 111243. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111243>.
- [122] V. Merk, D. Huber, L. Pfeifer, S. Damaske, S. Merk, W. Werncke, M. Schuster, Discrimination of automotive glass by conjoint Raman and laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate data analysis, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 180 (2021) 106198. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106198>.
- [123] R.E. Bruns, J.F.G. Faigle, *Quimiometria, Quim. Nova.* 2 (1985) 84–99. http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol8No2_84_v08_n2_%284%29.pdf.
- [124] R.G. Brereton, J. Jansen, J. Lopes, F. Marini, A. Pomerantsev, O. Rodionova, J.M. Roger, B. Walczak, R. Tauler, Chemometrics in analytical chemistry—part I: history, experimental design and data analysis tools, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 5891–5899. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0517-1>.
- [125] L.V. Candioti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta.* 124 (2014) 123–138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>.
- [126] A.M. Souza, R.J. Poppi, 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, *Quim. Nova.* 35 (2012) 223–229. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100039>.
- [127] M.M.C. Ferreira, *Quimiometria III – Revisitando a análise exploratória dos dados multivariados, Quim. Nova.* 45 (2022) 1251–1264. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170910>.
- [128] M.M.C. Ferreira, *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações, Editora da*

- Unicamp, Campinas, 2015. <https://doi.org/10.7476/9788526814714>.
- [129] F.B. Santana, A.M. Souza, M.R. Almeida, M.C. Breikreitz, P.R. Filgueiras, M.M. Sena, R.J. Poppi, 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, *Quim. Nova.* 43 (2020) 371–381. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170480>.
- [130] P.K. Hopke, The evolution of chemometrics, *Anal. Chim. Acta.* 500 (2003) 365–377. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00944-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00944-9).
- [131] R. Kumar, V. Sharma, Chemometrics in forensic science, *TrAC Trends Anal. Chem.* 105 (2018) 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.010>.
- [132] J.A. Siegel, ed., *Forensic Chemistry: Fundamentals and Applications*, Wiley, Nova Jersey, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118897768>.
- [133] ASTM International, E1967 - 19 Standard Test Method for the Automated Determination of Refractive Index of Glass Samples Using the Oil Immersion Method and a Phase Contrast Microscope, (2019). <https://doi.org/10.1520/E1967-19>.
- [134] Supremo Tribunal Federal, STF recebe denúncia contra deputado federal Loester Trutis por comunicação falsa de crime, (2022). <https://portal.stf.jus.br/noticias/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=492422&ori=1> (accessed December 9, 2022).
- [135] ESTADÃO - Portal do Estado de São Paulo, Inquérito Policial N° 4857/STF, (2020). https://www.estadao.com.br/blogs/fausto-macedo/wp-content/uploads/sites/41/2021/10/peca-63-inq-4857_041020215559.pdf (accessed December 18, 2022).
- [136] J.R. Almirall, S. Montero, K.G. Furton, Association of glass fragments by their trace elemental content using ICP-MS and LA-ICP-MS in the analysis scheme, in: E.M. Carapezza (Ed.), *Proc.SPIE*, Orlando, 2002: pp. 61–71. <https://doi.org/10.1117/12.479293>.
- [137] National Institute of Standards and Technology. Certificate of Analysis, Standard Reference Material® 612 (Trace Elements in Glass), (2019). https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=612 (accessed May 4, 2020).
- [138] BRASIL. Presidência da República (Casa, Lei Complementar N° 14, de 8 de junho de 1973. Estabelece as regiões metropolitanas de São Paulo, Belo Horizonte, Porto Alegre, Recife, Salvador, Curitiba, Belém e Fortaleza, (1973). http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/lcp/Lcp14.htm (accessed February 13, 2020).
- [139] G. Derringer, R. Suich, Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *J. Qual. Technol.* 12 (1980) 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>.

- [140] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008, Revisão 09), (2020). http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=AvalLAB (accessed November 15, 2022).
- [141] L. Borgese, R. Dalipi, A. Riboldi, F. Bilo, A. Zacco, S. Federici, M. Bettinelli, E. Bontempi, L.E. Depero, Comprehensive approach to the validation of the standard method for total reflection X-ray fluorescence analysis of water, *Talanta*. 181 (2018) 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.087>.
- [142] Bruker Nano GmbH, S2 PICOFOX™ User Manual, (2011) 118.
- [143] M.A. Amberger, M. Höltig, J.A.C. Broekaert, Direct determination of trace elements in boron nitride powders by slurry sampling total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65 (2010) 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.01.001>.
- [144] Bruker Corporation, Sample Preparation of Soil, Minerals, Particles, High-Tech Materials and Similar, (2019). <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/applications/sample-preparation-of-soil.html> (accessed July 19, 2019).
- [145] R.N. Greenwell, Empirical Model-Building and Response Surfaces (George E. P. Box and Norman R. Draper), *SIAM Rev.* 31 (1989) 137–139. <https://doi.org/10.1137/1031022>.
- [146] J.M. Wetz, Criteria for Judging Adequacy of Estimation by an Approximating Response Function, University of Wisconsin--Madison, Madison, 1964. <https://books.google.com.br/books?id=t9TVAAAAMAAJ>.
- [147] J.M. Moita Neto, G.C. Moita, Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados, *Quim. Nova.* 21 (1998) 467–469. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400016>.
- [148] V. Calado, D.C. Montgomery, Planejamento de Experimentos usando o Statistica, 1ª Edição, E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2003.
- [149] B.B. Netos, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria, 4ª edição, Bookman, Porto Alegre - RS, Brasil, 2010.
- [150] R.F. Teófilo, M.M.C. Ferreira, Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial, *Quim. Nova.* 29 (2006) 338–350. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>.
- [151] S.L.C. Ferreira, V.A. Lemos, V.S. de Carvalho, E.G.P. da Silva, A.F.S. Queiroz, C.S.A. Felix, D.L.F. da Silva, G.B. Dourado, R. V Oliveira, Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview, *Microchem. J.* 140 (2018) 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.002>.
- [152] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO),

- Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012), (2012).
<http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes.asp> (accessed April 23, 2020).
- [153] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2017.
- [154] T. Trejos, R. Koons, S. Becker, T. Berman, J. Buscaglia, M. Duecking, T. Eckert-Lumsdon, T. Ernst, C. Hanlon, A. Heydon, K. Mooney, R. Nelson, K. Olsson, C. Palenik, E.C. Pollock, D. Rudell, S. Ryland, A. Tarifa, M. Valadez, P. Weis, J. Almirall, Cross-validation and evaluation of the performance of methods for the elemental analysis of forensic glass by μ -XRF, ICP-MS, and LA-ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 5393–5409.
<https://doi.org/10.1007/s00216-013-6978-y>.
- [155] L. Borgese, A. Zacco, S. Pal, E. Bontempi, R. Lucchini, N. Zimmerman, L.E. Depero, A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: The case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy), *Talanta*. 84 (2011) 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.048>.
- [156] B. Duarte, I.A. Duarte, I. Caçador, P. Reis-Santos, R.P. Vasconcelos, C. Gameiro, S.E. Tanner, V.F. Fonseca, Elemental fingerprinting of thornback ray (*Raja clavata*) muscle tissue as a tracer for provenance and food safety assessment, *Food Control*. 133 (2022) 108592.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108592>.
- [157] A.S. Maltsev, E. V. Chuparina, G. V. Pashkova, J. V. Sokol'nikova, O. V. Zarubina, A.N. Shuliumova, Features of sample preparation techniques in the total-reflection X-ray fluorescence analysis of tea leaves, *Food Chem.* 343 (2021) 128502. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128502>.
- [158] C. Jokubonis, P. Wobrauschek, S. Zamini, M. Karwowski, G. Trnka, P. Stadler, Results of quantitative analysis of Celtic glass artefacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 58 (2003) 627–633. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00289-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00289-6).
- [159] A.M.W. Hunt, R.J. Speakman, Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics, *J. Archaeol. Sci.* 53 (2015) 626–638.
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.11.031>.
- [160] B.E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, J.R. Almirall, A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.005>.
- [161] American Society of Trace Evidence Examiners (ASTEE), Scientific Working Group for Materials Analysis (SWGMA). Elemental Analysis of Glass, (2004). <https://www.asteetrace.org/subglass> (accessed April 23, 2020).
- [162] T. Trejos, R. Koons, P. Weis, S. Becker, T. Berman, C. Dalpe, M. Duecking, J. Buscaglia, T. Eckert-Lumsdon, T. Ernst, C. Hanlon, A. Heydon, K. Mooney, R.

- Nelson, K. Olsson, E. Schenk, C. Palenik, E.C. Pollock, D. Rudell, S. Ryland, A. Tarifa, M. Valadez, A. van Es, V. Zdanowicz, J. Almirall, Forensic analysis of glass by μ -XRF, SN-ICP-MS, LA-ICP-MS and LA-ICP-OES: evaluation of the performance of different criteria for comparing elemental composition, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 1270–1282. <https://doi.org/10.1039/C3JA50128K>.
- [163] S. GlobalStats, Mobile Vendor Market Share Brazil 2019-2022, (2022). <https://gs.statcounter.com/vendor-market-share/mobile/brazil/#yearly-2019-2022-bar> (accessed April 2, 2022).
- [164] S.J. Alsunaidi, A.M. Almuhaideb, Investigation of the optimal method for generating and verifying the Smartphone's fingerprint: A review, *J. King Saud Univ. - Comput. Inf. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jksuci.2020.06.007>.
- [165] S. Michalopoulos, Growing fake smartphone market raises eyebrows in Brussels, EURACTIV. (2017). <https://www.euractiv.com/section/economy-jobs/news/growing-fake-smartphone-market-raises-eyebrows-in-brussels/> (accessed February 22, 2022).
- [166] FOX 9 Staff, Minneapolis customs officials seize \$41,500 of counterfeit smartphone accessories, (2020). <https://www.fox9.com/news/minneapolis-customs-officials-seize-41500-of-counterfeit-smartphone-accessories> (accessed February 22, 2022).
- [167] N.J. Rubenking, Counterfeit Phones are Full of Surprising Dangers, PCMag. (2015). <https://www.pcmag.com/news/counterfeit-phones-are-full-of-surprising-dangers> (accessed March 3, 2023).
- [168] BRASIL. Casa Civil, Lei N° 8.078, de 11 de setembro de 1990. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências, 1990. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l8078compilado.htm.
- [169] B. Li, J. Yang, B. Lu, X. Song, Estimation of retired mobile phones generation in China: A comparative study on methodology, *Waste Manag.* 35 (2015) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.008>.
- [170] BRASIL. Casa Civil, Decreto-Lei N° 2.848, de 7 de dezembro de 1940. Código Penal, 1940. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del2848compilado.htm.
- [171] BRASIL. Casa Civil, Lei N° 8.137, de 27 de dezembro de 1990. Define crimes contra a ordem tributária, econômica e contra as relações de consumo, e dá outras providências, 1990. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l8137.htm.
- [172] BRASIL. Casa Civil, Lei N° 9.279, de 14 de maio de 1996. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial, 1996. https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9279.htm.
- [173] C.-H. Liao, I.-Y. Hsieh, Determinants of Consumer's Willingness to Purchase Gray-Market Smartphones, *J. Bus. Ethics.* 114 (2013) 409–424. <https://doi.org/10.1007/s10551-012-1358-7>.
- [174] Escola da Magistratura do Estado do Rio de Janeiro - EMERJ, Combate à

pirataria e agressão a direitos de propriedade intelectual e industrial: o pensamento de magistrados do Rio de Janeiro, EMERJ, Rio de Janeiro, 2011. https://www.emerj.tjrj.jus.br/serieaperfeicoamentodemagistrados/paginas/series/3/Combate_a_Pirataria_e_Agressao.pdf.

- [175] Polícia Civil apreende produtos falsificados em Campinas, (2022). <https://portalcbn Campinas.com.br/2022/06/policia-civil-apreende-produtos-falsificados-em-campinas/> (accessed November 24, 2022).
- [176] Portal G1 - O portal de notícias da Globo, Polícia Civil apreende produtos falsificados no centro e em bairro nobre de Campinas, (2022). <https://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/noticia/2022/06/09/policia-civil-apreende-produtos-falsificados-no-centro-e-em-bairro-nobre-de-campinas.ghtml> (accessed November 24, 2022).
- [177] Portal G1 - O portal de notícias da Globo, Centenas de celulares falsificados são apreendidos em Florianópolis, (2017). <http://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2017/02/centenas-de-celulares-falsificados-sao-apreendidos-em-florianopolis.html> (accessed November 24, 2022).
- [178] Polícia chinesa desmonta esquema de falsificação de iPhone, (2015). <https://noticias.r7.com/internacional/policia-chinesa-desmonta-esquema-de-falsificacao-de-iphone-27072015> (accessed November 24, 2022).
- [179] United States Department of Justice, Boise Man Pleads Guilty to Multi-Million Dollar Counterfeit Cellphone Scheme, (2019). <https://www.justice.gov/usao-id/pr/boise-man-pleads-guilty-multi-million-dollar-counterfeit-cellphone-scheme> (accessed December 1, 2022).
- [180] United States Department of Justice, Fourteen Indicted in \$6 Million Counterfeit iPhones Scheme; Biggest Fraud of its Kind in Southern District, (2019). <https://www.justice.gov/usao-sdca/pr/fourteen-indicted-6-million-counterfeit-iphones-scheme-biggest-fraud-its-kind-southern>.
- [181] United States Department of Justice, Leaders of International Organization that Trafficked in Counterfeit Apple Products Plead Guilty, (2022). <https://www.justice.gov/usao-sdca/pr/leaders-international-organization-trafficked-counterfeit-apple-products-plead-guilty> (accessed December 1, 2022).
- [182] United States Department of Justice, Five Defendants Convicted in Relation to Multi-Million Dollar Counterfeit Cellphone Scheme, (2022). <https://www.justice.gov/usao-id/pr/five-defendants-convicted-relation-multi-million-dollar-counterfeit-cellphone-scheme> (accessed December 1, 2022).
- [183] data.ai, STATE OF MOBILE 2022, (2022). <https://www.data.ai/en/go/state-of-mobile-2022/> (accessed February 23, 2023).
- [184] Nadir Tarabori, Posso ser preso em flagrante por vender ou comprar produtos piratas? A polícia combate um crime cometendo outro crime, Jusbrasil. (2016). <https://tarabori.jusbrasil.com.br/artigos/297135487/posso-ser-preso-em%02flagrante-por-vender-ou-comprar-produtos-piratas%0D>.

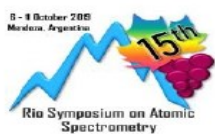
- [185] G. Baldini, G. Steri, A Survey of Techniques for the Identification of Mobile Phones Using the Physical Fingerprints of the Built-In Components, *IEEE Commun. Surv. Tutorials.* 19 (2017) 1761–1789. <https://doi.org/10.1109/COMST.2017.2694487>.
- [186] M. Cordella, F. Alfieri, C. Clemm, A. Berwald, Durability of smartphones: A technical analysis of reliability and reparability aspects, *J. Clean. Prod.* 286 (2021) 125388. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125388>.
- [187] J. Asín, M.Á. la Torre, L. Berges-Muro, B. Sánchez-Valverde, Improvement of the Quality Control Plan in the reception of waste glass. Application in Verallia, *Procedia Manuf.* 13 (2017) 1135–1142. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.175>.
- [188] D. Cozzolino, The role of vibrational spectroscopy as a tool to assess economically motivated fraud and counterfeit issues in agricultural products and foods, *Anal. Methods.* 7 (2015) 9390–9400. <https://doi.org/10.1039/C5AY01792K>.
- [189] L.C.A. Barbosa, *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, 1ª edição, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, Brasil, 2007.
- [190] A. Agarwal, M. Tomozawa, Correlation of silica glass properties with the infrared spectra, *J. Non. Cryst. Solids.* 209 (1997) 166–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00542-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00542-X).
- [191] E. Pilli, S. Morelli, B. Poggiali, E. Alladio, Biogeographical ancestry, variable selection, and PLS-DA method: a new panel to assess ancestry in forensic samples via MPS technology, *Forensic Sci. Int. Genet.* 62 (2023) 102806. <https://doi.org/10.1016/j.fsigen.2022.102806>.
- [192] X. Wei, K. Yu, H. Wu, C. Shen, H. Li, R. Liu, Q. Sun, Z. Wang, Species identification of teeth of human and non-human, *Forensic Sci. Int.* 333 (2022) 111205. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111205>.
- [193] G. Wang, W. Cai, H. Wu, C. Yang, K. Yu, R. Liu, X. Wei, H. Lin, Q. Sun, Z. Wang, Identification of human and non-human bloodstains on rough carriers based on ATR-FTIR and chemometrics, *Microchem. J.* 180 (2022) 107620. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107620>.
- [194] M.A. Souza, A.S. Santos, S.W. Silva, J.W.B. Braga, M.H. Sousa, Raman spectroscopy of fingerprints and chemometric analysis for forensic sex determination in humans, *Forensic Chem.* 27 (2022) 100395. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100395>.
- [195] A.M. Souza, M.C. Breitkreitz, P.R. Filgueiras, J.J.R. Rohwedder, R.J. Poppi, Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1057–1065. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700022>.
- [196] M. Bevilacqua, R. Nescatelli, R. Bucci, A.D. Magrì, A.L. Magrì, F. Marini,

- Chemometric Classification Techniques as a Tool for Solving Problems in Analytical Chemistry, *J. AOAC Int.* 97 (2014) 19–28. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.SGEBevilacqua>.
- [197] R.W. Kennard, L.A. Stone, Computer Aided Design of Experiments, *Technometrics*. 11 (1969) 137. <https://doi.org/10.2307/1266770>.
- [198] M. Daszykowski, B. Walczak, D.L. Massart, Representative subset selection, *Anal. Chim. Acta.* 468 (2002) 91–103. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00651-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00651-7).
- [199] N.J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 258 (1999) 11–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00555-4).
- [200] Y. Liu, F. Zeng, B. Sun, P. Jia, I.T. Graham, Structural Characterizations of Aluminosilicates in Two Types of Fly Ash Samples from Shanxi Province, North China, *Minerals*. 9 (2019) 358. <https://doi.org/10.3390/min9060358>.
- [201] T. Akyuz, S. Akyuz, S. Basaran, B. Cakan, EDXRF and FTIR Analysis of Some Glass Fragments Belong to Ottoman Period, Excavated in Ancient Ainos (Enez) Turkey, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 10397–10400. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15545>.
- [202] D.C.L. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, W.L. Vasconcelos, AES and FTIR characterization of sol–gel alumina films, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 1374–1379. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.017>.
- [203] A. Aronne, S. Esposito, P. Pernice, Ftir and dta study of lanthanum aluminosilicate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 51 (1997) 163–168. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80287-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80287-8).
- [204] O. Ovide, R. Corzo, T. Trejos, The analysis of glass from portable electronic devices and glass accessories using μ -XRF for forensic investigations, *Forensic Sci. Int.* 343 (2023) 111550. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111550>.
- [205] E.-R. Mojica, Z. Dai, New Raman spectroscopic methods' application in forensic science, *Talanta Open.* 6 (2022) 100124. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2022.100124>.
- [206] I.M.N. Ribeiro, R.P. Freitas, C. Calza, A.L.C. Oliveira, V.S. Felix, D.S. Ferreira, R.T. Batista, E.A.S. Gonçalves, M.O. Pereira, P.C.L. Brito, T.A. Lima, A.R. Pimenta, M.J. Anjos, R.T. Lopes, Analysis by Raman spectroscopy and XRF of glass beads from excavations in the harbor area of Rio de Janeiro, Brazil, *Vib. Spectrosc.* 87 (2016) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.09.021>.
- [207] S.N.S. Moraes, D.L. Morgado, M. Nalin, Application of Raman spectroscopy to industrial research: Determination of impurities in glass bottles, *Vib. Spectrosc.* 100 (2019) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.10.010>.
- [208] P. Goj, A. Wajda, P. Stoch, B. Marczewska, Raman spectroscopy of β -irradiated aluminum-iron phosphate glass, *J. Mol. Struct.* 1258 (2022) 132605.

- <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132605>.
- [209] R.T. Alves, C.M. Trindade, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, A.C.A. Silva, Structural disorder analysis via Raman spectroscopy in Ho³⁺/Pr³⁺ doped zinc tellurite glasses, *J. Lumin.* 241 (2022) 118522. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118522>.
- [210] V. Jolivet, L. Jossé, M. Rivoal, M. Paris, Y. Morizet, L. Carole, T. Suzuki-Muresan, Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and ¹¹B NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 511 (2019) 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.038>.
- [211] F. Schiavi, N. Bolfan-Casanova, A.C. Withers, E. Médard, M. Laumonier, D. Laporte, T. Flaherty, A. Gómez-Ulla, Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron, *Chem. Geol.* 483 (2018) 312–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.036>.
- [212] Y. Morizet, E. Gennaro, S. Jegou, Z. Zajacz, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, I. Di Carlo, C. Ferraina, P. Lesne, A Raman calibration for the quantification of SO₄²⁻ groups dissolved in silicate glasses: Application to natural melt inclusions, *Am. Mineral.* 102 (2017) 2065–2076. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6100>.
- [213] J. Almirall, T. Trejos, Interpol review of paint, tape, and glass evidence 2019–2022, *Forensic Sci. Int. Synerg.* 6 (2023) 100306. <https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2022.100306>.
- [214] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>.
- [215] J. Jehlička, P. Vitek, H.G.M. Edwards, M. Heagraves, T. Čapoun, Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73 (2009) 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.09.004>.
- [216] K.C. Doty, C.K. Muro, J. Bueno, L. Halámková, I.K. Lednev, What can Raman spectroscopy do for criminalistics?, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 39–50. <https://doi.org/10.1002/jrs.4826>.
- [217] L.C. Lee, A.A. Jemain, On overview of PCA application strategy in processing high dimensionality forensic data, *Microchem. J.* 169 (2021) 106608. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106608>.
- [218] D. Reggio, D. Saviello, M. Lazzari, D. Iacopino, Characterization of contemporary and historical acrylonitrile butadiene styrene (ABS)-based objects: Pilot study for handheld Raman analysis in collections, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 242 (2020) 118733. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118733>.
- [219] M.A. Fikiet, D. Tuschel, V. V. Ermolenkov, I.K. Lednev, Clarifying Glass Luminescence at Near-Infrared Excitation, *Appl. Spectrosc.* 74 (2020) 187–

192. <https://doi.org/10.1177/0003702819879109>.
- [220] P. Colomban, A. Tournie, L. Bellot-Gurlet, Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 841–852. <https://doi.org/10.1002/jrs.1515>.
- [221] K. Baert, W. Meulebroeck, A. Ceglia, H. Wouters, P. Cosyns, K. Nys, H. Thienpont, H. Terryn, The potential of Raman spectroscopy in glass studies, in: H. Thienpont, W. Meulebroeck, K. Nys, D. Vanclooster (Eds.), *Proc.SPIE*, Brussels, 2012: p. 842207. <https://doi.org/10.1117/12.981648>.
- [222] European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI), Guideline for the forensic examination of paint by Raman spectroscopy (EPG-GDL-003), (2022). <https://enfsi.eu/> (accessed February 23, 2023).
- [223] A. Cesaratto, P. Sichel, D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, E. Salvioli-Mariani, M. Catarsi, Characterization of archeological glasses by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1682–1687. <https://doi.org/10.1002/jrs.2613>.

APENDICE A – Poster apresentado no 15th Rio Symposium on Atomic Spectrometry.



A SIMPLE METHOD FOR THE ELEMENTAL ANALYSIS OF GLASS USING TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE

Cassiano L. S. Costa^{1,2}, Clésia C. Nascentes¹

¹Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil
²Radio pharmaceutical Production and Development Unit, Nuclear Technology Development Center, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Brazil.



*clsc@cdtn.br

INTRODUCTION

REFRACTIVE INDEX: Characterization → Victim → Scene

ELEMENTAL ANALYSIS: Suspect → Evidence

GOAL

Development of simple method for the multi-elemental determination of inorganic constituents (As, Cr, Pb, Mn, Ni, Rb, Se, Sr, Co, Cu, Ti, V, Y and Zn) in glass samples employing slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence (TXRF).

EXPERIMENTAL

Table 1 - Central composite design for sample grinding optimization.

Variables	Level				
	-1.68	-1	0	+1	1.68
Impact frequency (Hz)	3.9	8.0	14.0	20.0	24.1
Grinding time (min)	1.1	2.5	4.5	6.5	7.9
Sample amount (g)	0.3	1.0	2.0	3.0	3.7

Responses: Unground sample (%) and mean particle size (µm).

Table 2 - The 2^(k-1) fractional factorial design for optimization of the slurry preparation and instrumental parameters.

Variable	Level	
	-1	1
Sample mass (mg)	5	10
Acquisition time (s)	300	600
Internal standard	Se	Ga
Stabilizing agent	PVA 0.5%	Triton 1.0%

Response: Lower limit of detection (LLD) in mg kg⁻¹ for V, Cr, Mn and Zn.

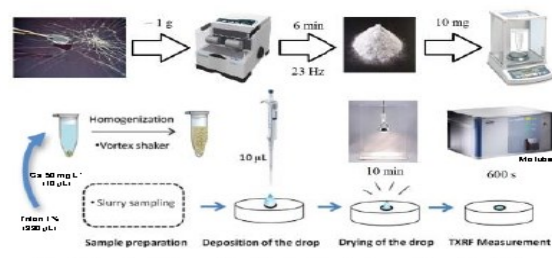


Fig. 1 – Flowchart of the optimized method for the elemental analysis of glass.

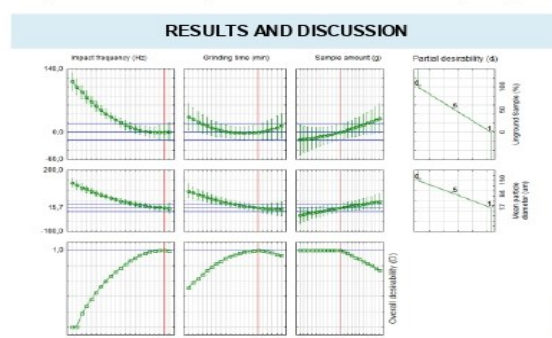


Fig. 2 – Graphic of predicted values and desirability for the grinding optimization.

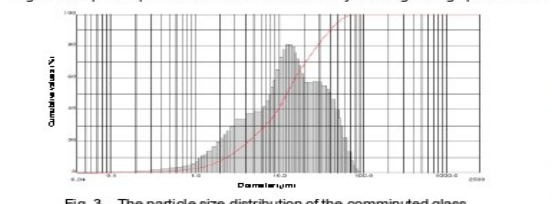


Fig. 3 – The particle size distribution of the comminuted glass.

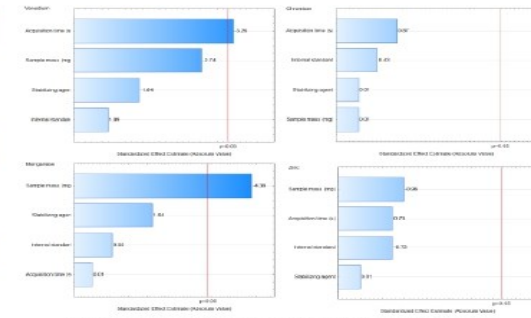


Fig. 4 – Pareto chart standardized effects of variables for the LLD.

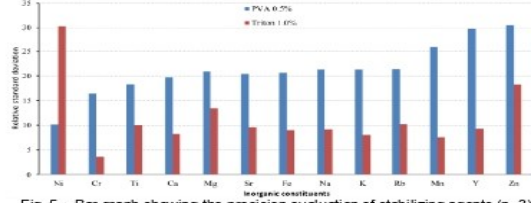


Fig. 5 – Bar graph showing the precision evaluation of stabilizing agents (n=3).

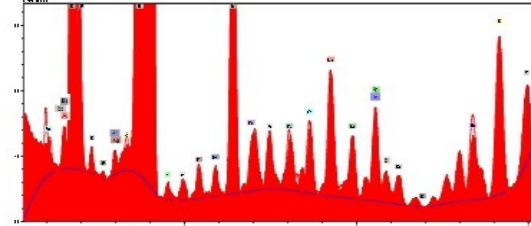


Fig. 6 – Spectrum of NIST SRM612 that was treated by the proposed method.

Table 3 – Performance of the optimized method using the NIST SRM612 (n=6).

Constituent	Reported value (mg kg ⁻¹)	% Recovery	Precision (%)
Arsenic (As)	(37.4 ± 2.2) ^a	35.6	7.7
Chromium (Cr)	(35.0 ± 3.3) ^a	101.7	3.8
Iron (Fe)	(51 ± 2) ^a	616.4	8.9
Lead (Pb)	(38.0 ± 0.2) ^a	68.6	8.3
Manganese (Mn)	(37.7 ± 3.8) ^a	63.9	3.7
Nickel (Ni)	(38.8 ± 0.2) ^a	83.8	4.1
Rubidium (Rb)	(31.4 ± 0.4) ^a	91.2	3.9
Selenium (Se)	(16.1 ± 1.6) ^a	60.7	6.7
Strontium (Sr)	(78.4 ± 0.2) ^b	67.8	3.8
Cobalt (Co)	(35.5 ± 1.2) ^b	70.4	3.5
Copper (Cu)	(37.7 ± 0.9) ^b	86.7	5.1
Titanium (Ti)	(50.1 ± 0.8) ^b	50.5	5.5
Potassium (K)	64 ^c	236.2	4.8

Constituent	Reported value (mg kg ⁻¹)	Measured value (mg kg ⁻¹)	Precision (%)
Bismuth (Bi)	NA	14.9	8.3
Germanium (Ge)	NA	24.9	7.8
Sulfur (S)	NA	244.1	7.1
Vanadium (V)	NA	26.4	5.8
Yttrium (Y)	NA	27.8	7.5
Zinc (Zn)	NA	30.1	6.9

^a Certified Values; ^b Reference Values; ^c Information Value; NA = No available

CONCLUSION

- * Source of variation in the recovery can be associated with spectral overlaps between elements.
- * The results obtained are satisfactory for comparison of glass fragments.
- * TXRF proved to be a suitable technique for determination of a broad range of elements in glass samples using slurry sampling.
- * The proposed method is simple and cost effective.

REFERENCES

- Granger M. N. C., Manley-Harris M., Couson S., J. A. *Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1413-1422.
- Almiral, J., Trejos, T., Analysis of glass evidence. In *Forensic Chemistry*, Stegel J. A. (Ed), Wiley, 2015.
- Calle De La I., Cabaleiro N., Romero V., Lavilla I., Bendicho C., *Spectrochimica Acta B* 90 (2013) 23-34.

ACKNOWLEDGEMENTS

CDTN, PPGQ, FAPEMIG, CAPES (Proferecenses), CNPq.

APÊNDICE B – Artigo científico publicado na revista Talanta

Talanta 243 (2022) 123354



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



A simple method for glass analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry

Cassiano L.S. Costa^{a,b}, Cláudia T. Prais^a, Clésia C. Nascentes^{a,*}

^a Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil

^b Radiopharmaceutical Production and Development Unit, Nuclear Technology Development Center, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Suspension sampling
TXRF
Glass samples
Multi-elemental method

ABSTRACT

In this work, a simple and cost-effective method was developed for Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba and Pb determination in glass samples employing suspension sampling and total reflection X-ray fluorescence (TXRF). The experimental conditions were optimized using multivariate approach being the optimum conditions located by Derringer's desirability function. Proposed method was validated in accordance with the National Institute of Metrology, Quality and Technology (Inmetro, Brazil). Limit of detection (LD) and limit of quantification (LQ) were adequate for determination of trace elements in glass. The evaluation of the accuracy and precision was realized by analysis of standard reference materials of glass (NIST 612). For the majority of the elements, good agreement was achieved between the certified value and the value obtained in the NIST 612. The relative standard deviation (RSD%) was achieved between 3.6 and 10.3%. Moreover, no significant differences were observed between the proposed method compared to the ICP-MS. After the validation step, the method was applied to 31 glass samples and with aid of an exploratory principal component analysis (PCA), a perfect discrimination of the glass from originally manufactured smartphones was obtained. In addition, soda-lime glass could be reasonably distinguished from smartphone screens. The developed method is fast, consumes low amounts of reagents and allows the determination of many analytes simultaneously. Additionally, the method does not require calibration curves. Therefore, TXRF proved to be attractive and useful for routine analysis of glass.

1. Introduction

Glass is an important inorganic amorphous solid material that has been widely applied in architectural and automotive windows but recently, it has also been used in photovoltaics and smartphone displays [1]. The chemical composition has an important influence on the glass's properties. Therefore, major and trace element measurements are performed for evaluating the quality of products and associated risks in compliance to regulations [2]. In addition, evaluation of inorganic elements in glass matrix is of interest to different fields of application, such as to evaluation of metals extractables in pharmaceutical containers [3], for the forensic discrimination of glass evidence from casework [4], to analyze contamination on a silicon wafer in a semiconductor field [5], and to distinguish broad compositional and technological glass types in the archaeology and cultural heritage studies [6].

Several methods have been used for elemental determination for

different purposes. Currently, the analytical techniques most frequently used for glass analysis are Scanning Electron Microscopy - Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) [7], Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [8], Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) [9], Particle-Induced X-ray Emission (PIXE) Spectrometry [10], Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry (LA-ICP-OES) [11], Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [12], and Micro X-Ray Fluorescence (μ -XRF) Spectrometry [13]. These procedures are time consuming, greater instrument cost, complexity of operation (requirement for highly trained personnel), poor precision and/or require larger sample sizes [14]. In fact, the complex and lengthy sample preparation step for solid analysis involving acid dissolution step and the expense of the instrumentation are barriers to the adoption of the technique by many of the laboratories [15]. Thus, an analytical tool that overcome these limitations is need and of paramount importance for daily routine.

* Corresponding author. Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil.
E-mail address: clesia@qui.ufmg.br (C.C. Nascentes).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123354>

Received 20 November 2021; Received in revised form 27 February 2022; Accepted 28 February 2022

Available online 2 March 2022

0039-9140/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE C – Poster apresentado no XXVI Congresso Nacional de Criminalística.



Análise de telas de *smartphones* utilizando ATR-FTIR e PCA - Um auxílio na identificação de equipamentos falsificados

Cassiano L. S. Costa, Clésia C. Nascentes

Introdução

- As falsificações de smartphones são problemas críticos;
- Tem impacto financeiro e levanta preocupações com a proteção e segurança do consumidor;
- Crime de fraude no comércio;
- Crime de violação de direito autoral;
- Crime contra a relação de consumo;
- Características de seus componentes internos.



Material e Métodos



Fig. 1 - Espectrômetro ATR-FTIR utilizado nas análises.

Resultados

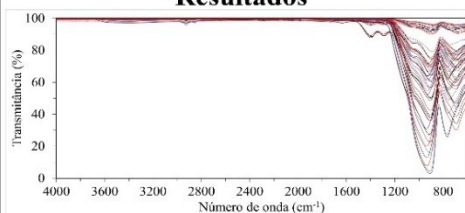


Fig. 2 - Espectros ATR-FTIR para as 48 telas de smartphones.

Resultados

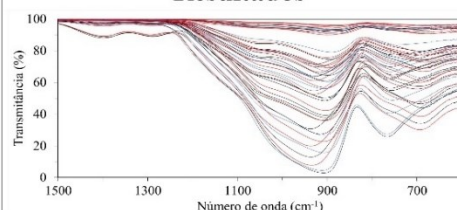


Fig. 3 - Espectros ATR-FTIR para as 48 telas de smartphones após redução de variáveis. Em preto, das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.

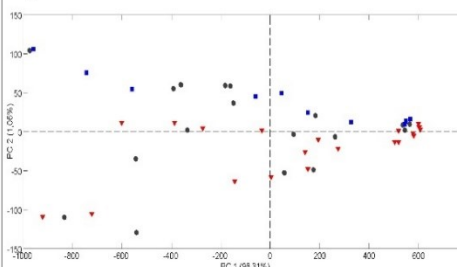


Fig. 4 - Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de smartphones.

Conclusão

O método é simples, rápido, barato e não destrutivo;
A abordagem quimiométrica facilitou a visualização e interpretação dos dados;
A utilização de métodos quimiométricos supervisionados é indicada.

Bibliografia

C.L.S. Costa; C.T. Prais; C.C. Nascentes. A simple method for glass analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta* 243: 123354 (2022). Retirado em 29/03/2022, de <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123354>.

Email para contato: clsc@cdtn.br

APÊNDICE D – Poster apresentado no III Workshop Mineiro de Ciências Forenses.



7, 8 e 9 de Fevereiro de 2023
Conectando Ciência, Tecnologia e Inovação

III Workshop Mineiro de Ciências Forenses

Identificação de *smartphones* falsificados utilizando ATR-FTIR e PLS-DA

Cassiano Lino dos Santos Costa* (PG), Clésia Cristina Nascentes (PQ)

* clsc@cdtn.br



Introdução

- As falsificações de *smartphones* são problemas críticos;
 - Tem impacto financeiro e levanta preocupações com a proteção e segurança do consumidor;
 - Crime de fraude no comércio (Art. 175, Código Penal);
 - Crime de violação de direito autoral (Art. 184, Código Penal);
- Crime contra a relação de consumo (Art. 7, Lei N° 8.137/1990);
 - Características de seus componentes internos.



Material e Métodos



46 amostras analisadas:
21 originais
14 falsificadas
11 desconhecidas

PCA
PLS-DA

Fig. 1 - Espectrômetro ATR-FTIR utilizado nas análises.

Resultados

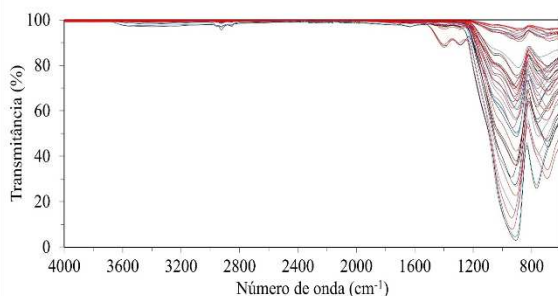


Fig. 2 - Espectros ATR-FTIR para as 46 telas de *smartphones*. Em preto, das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.

Resultados

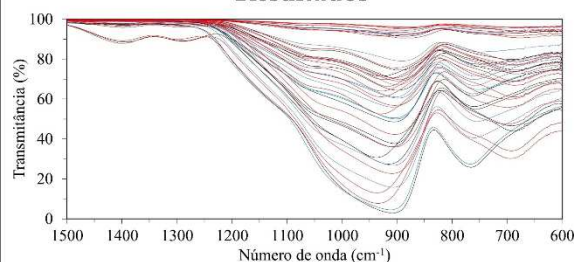


Fig. 3 - Espectros ATR-FTIR para as 46 telas de *smartphones* após redução de variáveis. Em preto, das amostras desconhecidas; em azul, das falsificadas e em vermelho das originais.

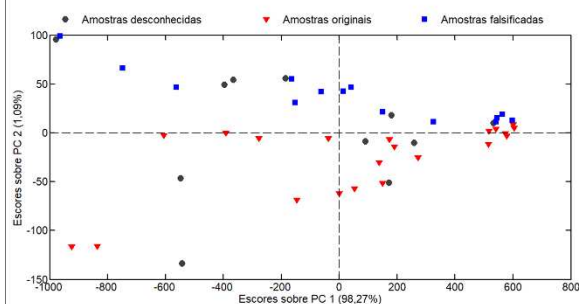


Fig. 4 - Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de *smartphones*.

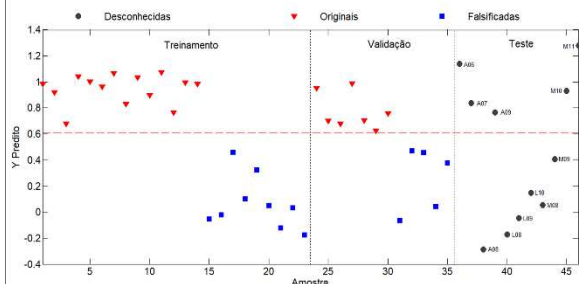


Fig. 5 - Valores previstos pelo modelo PLS-DA obtidos com os dados de ATR-FTIR de telas de *smartphones*.

Conclusão

O método é simples, rápido, barato e não destrutivo; A abordagem quimiométrica facilitou a visualização e interpretação dos dados; A combinação de ATR-FTIR e PLS-DA foi adequada para discriminação de amostras originais e falsificadas.

Bibliografia

C. L. S. Costa, C. T. Prais, and C. C. Nascentes, *Talanta*, 2022, 243, 123354.

APÊNDICE E – Escores de PC1 e PC2 obtidos com os dados da espectroscopia ATR-FTIR de telas de *smartphones* e vidros automotivos.

