

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO
DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FELIPE LOPES RODRIGUES SILVA

**APLICAÇÃO FORENSE DA LIBS EM AMOSTRAS DE
VIDRO: Uma revisão**

SÃO CARLOS - SP

2025

FELIPE LOPES RODRIGUES SILVA

APLICAÇÃO FORENSE DA LIBS EM AMOSTRAS DE VIDRO: Uma revisão

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edenir R. Pereira Filho

São Carlos – SP

2025

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 17/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****FELIPE LOPES RODRIGUES SILVA****APLICAÇÃO FORENSE DA LIBS EM AMOSTRAS DE VIDRO: UMA REVISÃO****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 02 de julho de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 03/07/2025, às 15:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1908848** e o código CRC **B4EC5A7A**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1908848

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família, por todo o amor, apoio e ensinamentos que sempre me deram, e ao prof. Edenir pela paciência e dedicação em guiar meus passos durante essa etapa tão importante.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero expressar minha gratidão à minha família. Ao meu pai, Lázaro, por ser um exemplo constante de sabedoria e paciência, e à minha mãe, Adriana, por toda dedicação e apoio incondicional ao longo da minha vida e trajetória acadêmica. Ao meu irmão, Leonardo, agradeço pelas risadas, pelo companheirismo e por sempre tornar os momentos mais leves. À minha avó Raquel, minha segunda mãe, sou eternamente grato por todo amor, cuidado e presença em minha vida.

Aos amigos que encontrei durante essa jornada, deixo minha gratidão especial a Felipe Borghi Gaban, Fernando Motta e Ana Caroline Rangel, que estiveram ao meu lado tanto nos bons momentos quanto nas horas mais desafiadoras. Vocês foram pilares fundamentais de suporte e inspiração.

Por fim, agradeço profundamente ao professor Edenir Rodrigues Pereira Filho, meu orientador, por compartilhar seu vasto conhecimento e experiência. Sua orientação foi indispensável para o desenvolvimento deste trabalho e para minha evolução acadêmica. Sou grato também pela oportunidade de integrar o Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA), onde pude realizar meus projetos e estágio supervisionado. Estendo meus agradecimentos ao doutorando Dennis da Silva Ferreira, pelo compartilhamento de conhecimento e pelos ensinamentos valiosos no laboratório, que enriqueceram ainda mais minha formação.

A todos vocês, meu mais sincero obrigado. Sem vocês, eu jamais teria chegado até aqui.

RESUMO

Fragmentos de vidro são frequentemente encontrados em cenas de crime, sendo microvestígios cruciais para investigações forenses. A análise de vidros busca identificar a origem desses fragmentos e diferenciá-los, contribuindo para a reconstrução dos eventos e a determinação da materialidade dos fatos. Devido à diversidade de tipos de vidro, componentes químicos e processos de fabricação, essas análises envolvem tanto propriedades físicas e ópticas quanto a composição química. Embora o índice de refração tenha sido amplamente utilizado no passado, avanços tecnológicos tornaram necessárias técnicas mais precisas, como análises elementares, para determinar a origem do vidro. Nesse contexto, o desenvolvimento de métodos rápidos, simples e precisos se mostra essencial. A técnica LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*) apresenta-se como uma solução promissora. Com capacidade de detectar múltiplos elementos e mínima necessidade de preparo de amostras, a LIBS permite identificar a impressão digital espectral única de cada amostra. Sua operação simples, custo reduzido e caráter não destrutivo tornam a técnica viável para aplicações forenses, permitindo a classificação e diferenciação precisa de fragmentos de vidro.

Palavras-chaves: Vidro. Forense. Cena de crime. Laser-induced breakdown spectroscopy.

ABSTRACT

Glass fragments are frequently found at crime scenes, serving as crucial microtraces in forensic investigations. The analysis of glass aims to identify the origin of these fragments and differentiate them, contributing to the reconstruction of events and the determination of material facts. Due to the diversity of glass types, chemical components, and manufacturing processes, these analyses involve both physical and optical properties as well as chemical composition. Although refractive index measurements were widely used in the past, technological advancements have necessitated more precise techniques, such as elemental analyses, to determine the origin of glass. In this context, the development of fast, simple, and accurate methods has become essential. The LIBS technique (*Laser-induced breakdown spectroscopy*) emerges as a promising solution. With the ability to detect multiple elements and minimal sample preparation required, LIBS allows for the identification of the unique spectral fingerprint of each sample. Its straightforward operation, low cost, and non-destructive nature make it a viable technique for forensic applications, enabling the accurate classification and differentiation of glass fragments.

Keywords: Glass. Forensic. Crime scene. Laser-induced breakdown spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática das etapas da cadeia de custódia de acordo com o CPP.	10
Figura 2 – Esquema do processo de ruptura induzida por laser.	14
Figura 3 – Diagrama esquemático da instrumentação utilizada na LIBS.	15
Figura 4 – Espectro LIBS obtido a partir da análise de fragmento de vidro, evidenciando as principais linhas de emissão dos elementos K, Na e Si.	16
Figura 5 – Representação gráfica do planejamento composto central.	19
Figura 6 – Distribuição espacial dos pontos experimentais no BBD para três variáveis.	20
Figura 7 – Interdisciplinaridade da quimiometria.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamentos utilizados em estudos, as variáveis analisadas e as condições ideais encontradas pelos autores.	16
Tabela 2: Comparação entre os planejamentos CCD, BBD e DD.	20
Tabela 3: Estudos sobre a aplicação da LIBS na análise de vidros em contexto geral.	25
Tabela 4: Classificação dos pares de elementos por eficiência de discriminação nas amostras de vidro automotivo analisadas por LIBS.	28
Tabela 5: Resumo do desempenho analítico da LIBS obtido pelos autores.	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. O VIDRO COMO VESTÍGIO FORENSE	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1. Otimização dos parâmetros experimentais	16
3.1.1. Planejamento composto central.....	18
3.1.2. Planejamento Box-Behnken.....	20
3.1.3. Planejamento Doehlert	22
3.2. Análise quimiométrica	23
3.2.1. PCA.....	24
3.2.2. HCA	25
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1. Revisão da aplicação da LIBS em amostras de vidro	26
4.2. Revisão da aplicação da LIBS em amostras de vidro em contexto forense	29
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

As ciências forenses englobam um conjunto de conhecimentos científicos e métodos aplicados na investigação de crimes e na resolução de questões legais em diferentes áreas, como a cível, penal ou administrativa.¹ Nas investigações criminais, o objetivo central do perito é confirmar ou descartar o envolvimento de suspeitos a partir das evidências encontradas na cena do crime, além do uso de métodos analíticos minimamente destrutivos ou não destrutivos, capazes de lidar com uma ampla variedade de matrizes de amostras, desde sangue e urina até qualquer objeto sólido.^{2,3}

Os vestígios coletados em uma cena de crime devem ser submetidos a procedimentos técnicos e científicos que respeitem a cadeia de custódia, conforme estabelecido no Art. 158-B do Código de Processo Penal Brasileiro (CPP) e ilustrado na Figura 1.⁴ No entanto, os laboratórios forenses operam sob intensa carga de trabalho, com recursos frequentemente limitados, além de seguirem exigências científicas e legais rigorosas.³ Essas condições podem tornar algumas análises inviáveis, seja pelo custo elevado, seja pela complexidade do processo. Esse cenário exige a utilização de técnicas mais acessíveis e práticas, capazes de suprir as demandas sem comprometer a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos.

Figura 1 – Representação esquemática das etapas da cadeia de custódia de acordo com o CPP.



Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.⁴

Dessa forma, a *Laser-induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) se apresenta como uma alternativa promissora, combinando versatilidade com baixo custo. Essa técnica tem sido aplicada com sucesso na análise de diversos tipos de evidências forenses, incluindo vidros, explosivos, drogas, tintas e resíduos de disparos.⁷ Além disso, requer pouco ou nenhum preparo prévio das amostras, possibilitando uma análise com alta frequência analítica e mínimo risco de perda dos analitos. Analogamente, reduz significativamente o uso de reagentes perigosos e a geração de resíduos, sendo que, em alguns casos, sequer é necessário utilizar reagentes. A análise geralmente demanda apenas uma pequena quantidade de amostra (da ordem de 100 a 200 mg) e permite obter a distribuição espacial do analito diretamente na amostra sólida. Essas características tornam essa técnica uma ferramenta prática, eficiente e acessível, ampliando as possibilidades de aplicação na análise forense.^{4,7}

Nesse sentido, este estudo tem como objetivo investigar a aplicação da LIBS na análise de amostras de vidro em contextos forenses, adotando uma abordagem que inicia com uma breve explicação dos princípios teóricos que fundamentam a técnica. Em seguida, aborda a classificação dos tipos de evidências criminais relacionadas a esses materiais e, por fim, apresenta uma revisão bibliográfica sobre os estudos mais recentes envolvendo o uso desta abordagem.

2. O VIDRO COMO VESTÍGIO FORENSE

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM C162-05), o vidro é um material inorgânico produzido a partir da fusão de matérias-primas como sílica, fundentes e estabilizantes e que, ao ser resfriado, adquire uma condição rígida sem passar pelo processo de cristalização.¹⁰ Diferentemente dos materiais sólidos convencionais, o vidro é um material não cristalino, isto é, um material amorfo (que significa, literalmente, "sem forma"), ou um líquido super-resfriado, visto que suas estruturas atômicas, pouco regulares, lembram um líquido.¹¹

O vidro está presente em nosso cotidiano e desempenha um papel fundamental em diversas áreas, como na construção de edifícios, automóveis, eletrônicos, além de objetos domésticos e industriais. Por essas características, torna-se um material probatório de grande importância, sendo amplamente encontrado, transferível, duradouro, mensurável e capaz de diferenciar-se entre vários tipos.¹³ Fragmentos de vidro podem ser gerados e espalhados em situações de arrombamento, colisão veicular, disparo de arma de fogo ou quebra proposital de objetos, aderindo à roupa, cabelo, sapatos ou objetos pessoais de suspeitos e vítimas.

Nesse sentido, os fragmentos coletados costumam ser classificados como microvestígios, com tamanhos frequentemente inferiores a 1 mm.¹⁶ Sua pequena dimensão impõe uma série de desafios: manuseio delicado, risco de contaminação, perda de material e limitação do número de análises possíveis. Além disso, muitos tipos de vidro disponíveis comercialmente apresentam composições químicas semelhantes, o que dificulta a diferenciação entre amostras sem o uso de métodos analíticos sensíveis e específicos. Entre os diversos tipos disponíveis, o vidro de cal-soda é o mais amplamente produzido no mundo, sendo constituído por 70% de dióxido de silício (SiO_2), 15% de óxido de sódio (Na_2O), 10% de óxido de cálcio (CaO) e 5% de outros óxidos.^{12,13} Alterações nas propriedades do vidro podem ser obtidas ao adicionar óxidos à composição padrão dos materiais constituintes.¹⁵ Por exemplo, a adição de óxido de chumbo (PbO) confere ao vidro um brilho intenso, resultado de sua maior capacidade de refletir internamente a luz. Por outro lado, a adição de Na_2O aumenta a fluidez e a expansibilidade do material, embora também o torne mais frágil.^{14,15}

Com isso, compreender a variabilidade composicional entre diferentes tipos de vidro e dominar as limitações e possibilidades analíticas é fundamental para o perito forense, pois pode revelar informações valiosas sobre a reconstituição de eventos, o tipo de vidro envolvido e a possibilidade de uma origem comum entre um fragmento conhecido e outro suspeito. As técnicas empregadas devem oferecer sensibilidade adequada para detectar elementos-traço,

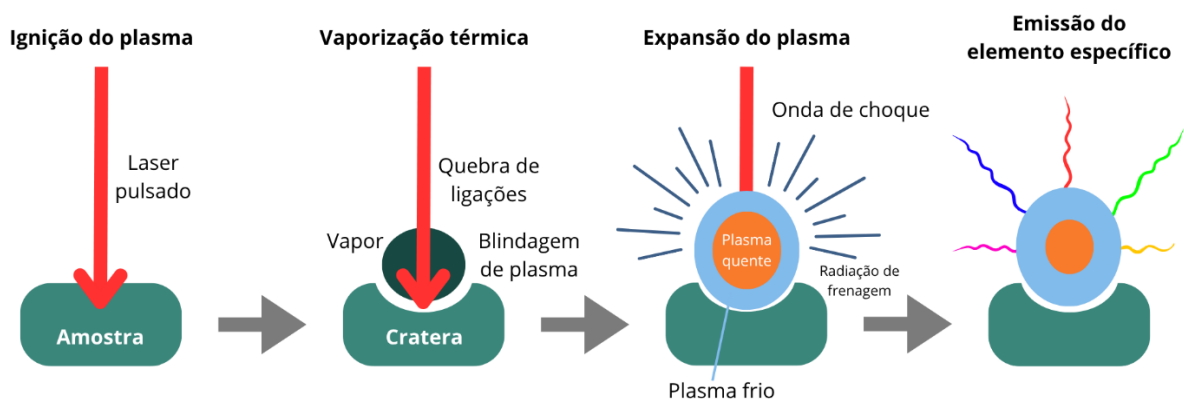
constituintes químicos presentes em baixíssimas concentrações no vidro, mas de alto valor analítico por permitirem a diferenciação forense entre amostras aparentemente semelhantes, além de lidar com pequenas quantidades de amostra e preservar a integridade do vestígio. Algumas questões relevantes em casos envolvendo vidro incluem o tipo de vidro encontrado na cena do crime, quão incomuns são as propriedades medidas do vidro em um dado contexto, a forma como os eventos ocorreram e quem são os indivíduos envolvidos.^{13,15}

O poder discriminatório de uma técnica depende da análise de diferentes fontes de variabilidade, como fatores instrumentais e variáveis relacionados à amostra em si. Quanto maior a diferença entre as fontes em comparação com outras causas de variabilidade, mais eficaz é o método.¹³ Com isso, a confiabilidade científica da análise do vidro é fundamentada em estudos abrangentes sobre esses fatores e no desempenho analítico das técnicas, requisitos que serão abordados nas seções seguintes deste trabalho.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A LIBS é uma técnica instrumental analítica que emprega a espectroscopia de emissão atômica gerada após a incidência de um pulso de laser de alta energia como fonte de excitação. O laser é focalizado em um ponto na superfície da amostra, gerando um plasma que atomiza e excita os componentes da amostra (Figura 2). Após o término do pulso de laser, o plasma mantém a excitação devido à sua elevada temperatura (superior a 1×10^4 K) e alta densidade eletrônica. Nesse processo, as partículas removidas da superfície da amostra são vaporizadas no plasma aquecido, resultando na excitação dos átomos formados.^{5,6}

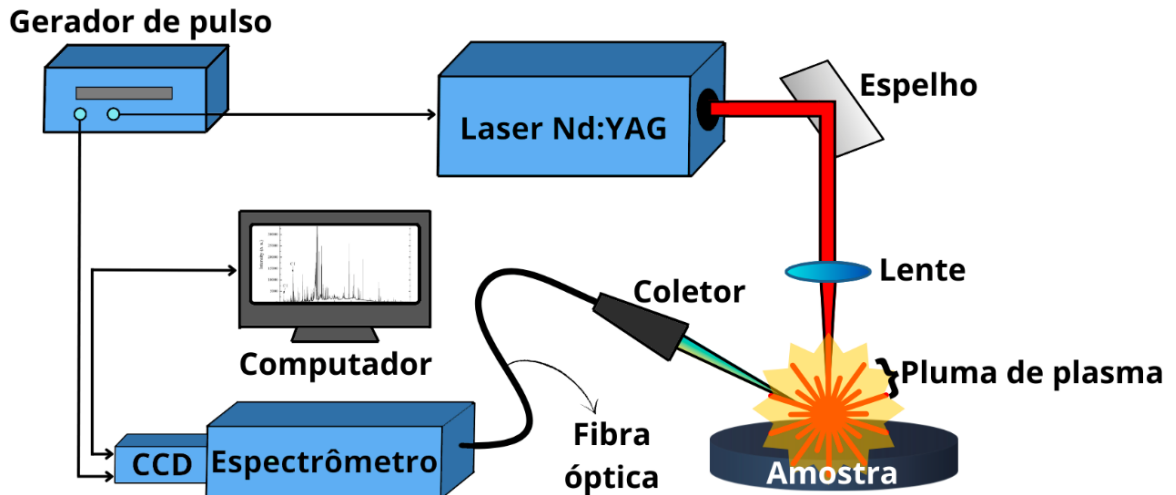
Figura 2 - Esquema do processo de ruptura induzida por laser.



Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.⁸

Um esquema simplificado do equipamento típico utilizado para esta abordagem é apresentado na Figura 3. Nesta representação, a amostra é posicionada em um suporte de alvo e a radiação emitida pelo plasma é coletada por um sistema óptico composto por um espelho parabólico fora do eixo e um espelho plano, que redireciona a luz para uma fibra óptica. Essa fibra transporta a radiação para o sistema de detecção, que é responsável por dispersar a luz, utilizando um espectrômetro compacto integrado a um detector (*Charge Coupled Device*, CCD).^{6,9} Após a dispersão, o espectro resultante é analisado. O controle de todo o processo — desde o disparo do laser até o armazenamento do espectro — é realizado por um computador, que também gerencia os dados coletados, possibilitando a detecção e análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra.⁹

Figura 3 - Diagrama esquemático da instrumentação utilizada na LIBS.

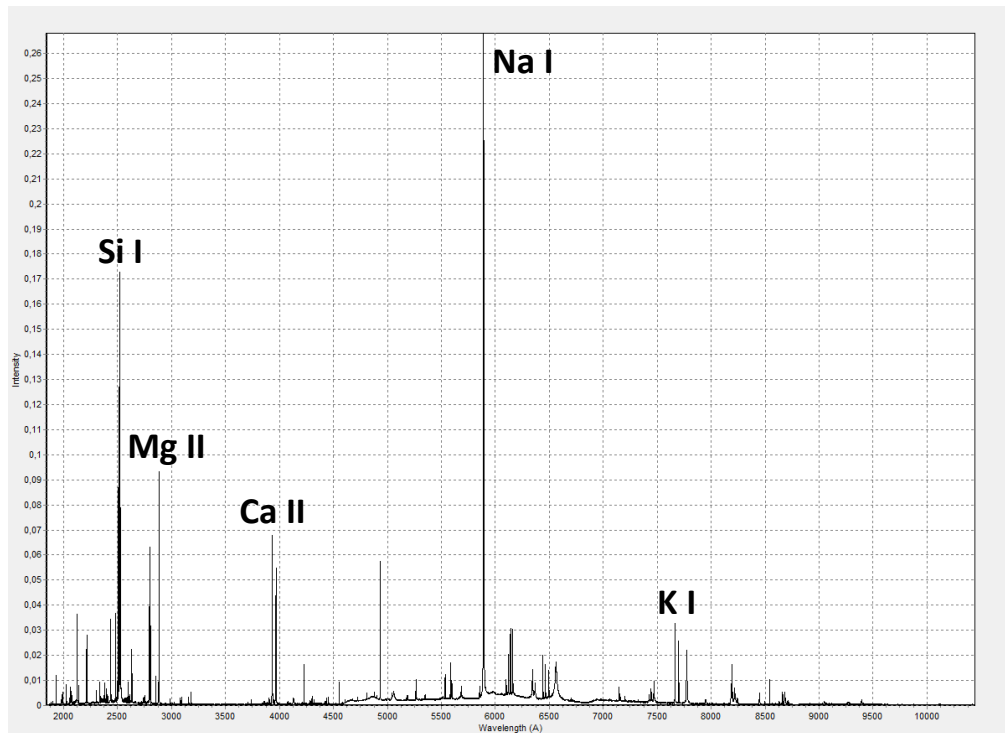


Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.⁸

O laser mais comumente empregado na maioria das determinações por LIBS é o Nd:YAG, bombeado por lâmpada de flash ou diodo, sendo amplamente reportado na literatura.^{6,7,18,22} Nesse sistema, uma lâmpada de flash ou uma pilha de diodo é ativada para gerar excitação no material do laser por meio de bombeamento de luz. Uma fração da luz gerada pelo bombeamento é absorvida pelos íons dopados no material do laser, especificamente íons Nd^{3+} em uma matriz de cristal de granada de ítrio e alumínio (*Yttrium Aluminum Garnet*, YAG). Esse tipo de laser oferece pulsos com alta densidade de potência focada. Além disso, seu comprimento de onda fundamental pode ser ajustado, permitindo a geração de pulsos com comprimentos de onda fixos que abrangem desde a região do espectro visível até próximo ao ultravioleta.⁶

A Figura 4 apresenta um espectro LIBS obtido experimentalmente pelo autor, ilustrando as linhas de emissão detectadas em um fragmento de vidro com a presença de Ca, K, Mg, Na e Si. A aquisição foi realizada utilizando um sistema J200 LIBS (*Applied Spectra*, Fremont, CA, EUA), utilizando-se o software *Axiom 2.5* (*Applied Spectra*). Este sistema inclui um laser Nd:YAG de nanossegundos (*Quantel Ultra*, Bozeman, MT, EUA), capaz de fornecer até 100 mJ de energia por pulso de laser, e um espectrômetro CCD de 6 canais com um tempo fixo de integração do sinal de 1,05 ms, cobrindo uma faixa espectral de 186 a 1042 nm. Além disso, possui uma câmara de ablação translacional x-y-z equipada com um sistema de imagem de câmera colorida CMOS 1280-1024. A identificação das linhas de emissão dos elementos investigados foi realizada com o auxílio do software *Aurora* (*Applied Spectra*).

Figura 4 - Espectro LIBS obtido a partir da análise de fragmento de vidro, evidenciando as principais linhas de emissão dos elementos Ca, K, Mg, Na e Si.



Fonte: Obtido experimentalmente pelo autor.

3.1. Otimização dos parâmetros experimentais

Muitas técnicas analíticas instrumentais exigem condições operacionais ideais para garantir resultados precisos e exatos, e a LIBS segue o mesmo princípio. Dependendo da análise que será feita, diversas variáveis podem ser estudadas e otimizadas para minimizar erros.⁵ Entre os parâmetros relacionados à instrumentação da LIBS propriamente dita, destacam-se a energia do pulso do laser, isto é, a quantidade de energia do laser empregada na geração do plasma, com impacto direto na intensidade do sinal de emissão e na quantidade de material ablado; o *spot size*, que diz respeito ao tamanho do ponto focal do laser na superfície da amostra, determinando a área de concentração da energia do pulso do laser e, por fim, o *delay time*, correspondendo ao intervalo entre o pulso do laser atingindo a amostra e o início da medição do sinal de emissão.

Ao estudar e otimizar os parâmetros envolvidos em uma análise, não basta considerar apenas os níveis individuais de cada variável; é essencial também avaliar como essas variáveis interagem entre si.⁵ Muitas vezes, uma variável pode influenciar outra de maneira significativa, impactando diretamente os resultados obtidos. Assim, identificar quais fatores

têm maior relevância e como eles se relacionam é crucial para alcançar condições experimentais ideais.

Para abordar essa complexidade de forma eficaz, a metodologia mais indicada é o planejamento de experimentos, também conhecido como *design of experiments* (DoE).^{5,23,24} Essa técnica permite investigar de maneira sistemática tanto os efeitos individuais de cada variável quanto suas interações, promovendo uma visão mais abrangente do processo em estudo. Além disso, o DoE reduz o número de experimentos necessários, otimizando tempo e recursos enquanto maximiza a qualidade das informações obtidas.^{24,25} Quando se trabalha com problemas que envolvem de 2 a 4 variáveis, é recomendado um planejamento fatorial completo.²⁴ Devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo, os planejamentos fatoriais completos são muito úteis para estudos preliminares ou nas etapas iniciais de uma otimização, enquanto os fracionários são quase obrigatórios quando o problema envolve 5 ou mais variáveis.^{24,26}

Após identificar as variáveis mais relevantes, o próximo passo é definir os níveis ótimos de cada uma para a aplicação desejada.⁵ Para alcançar este objetivo, podemos recorrer a métodos descritos na literatura, como o planejamento composto central (*Central composite design*, CCD), planejamento Box-Behnken (*Box-Behnken design*, BBD) e planejamento Doehlert (*Doehlert design*, DD), os quais serão abordados de forma sucinta a seguir.^{24,25} Na preparação deste texto foi realizada uma revisão bibliográfica de alguns artigos recentes que abordam a aplicação desses modelos e que não envolvem LIBS necessariamente. A Tabela 1 apresenta um resumo desses estudos, indicando o autor, o tipo de planejamento adotado, as variáveis analisadas e as conclusões dos autores em relação à otimização dessas variáveis.

Tabela 1: Planejamentos utilizados, as variáveis avaliadas e as condições ideais encontradas pelos autores em seus estudos.

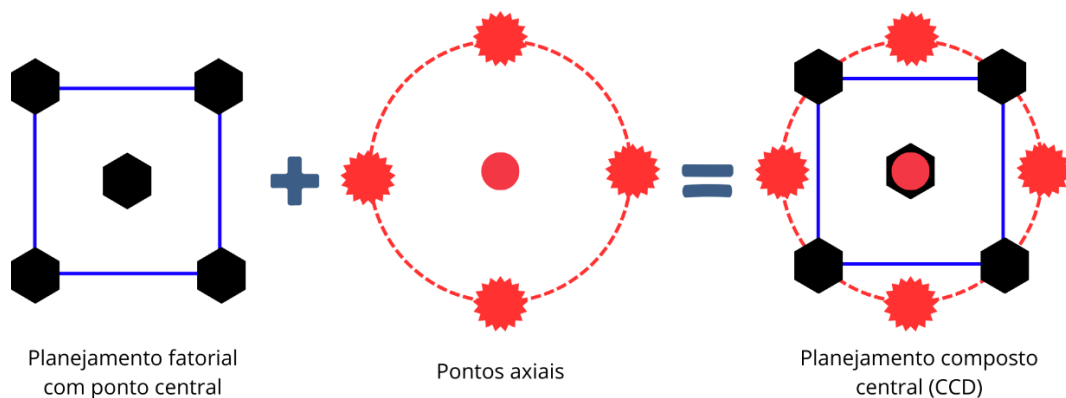
Autor	Planejamento utilizado	Variáveis estudadas	Condições ideais
Thong et al. ²⁸	CCD	Concentração de ferro, razão carbono/nitrogênio (C/N) e razão carbono/fósforo (C/P)	257 mg de Fe ²⁺ /L, C/N = 74 e C/P = 559
Lay et al. ²⁹	CCD	Temperatura e tempo de choque térmico e potencial de produção de hidrogênio em compostos de grama anaeróbica	[Fe ²⁺] = 132 mg/L, [NH ₄ ⁺] = 537 mg/L e [PO ₄ ³⁻] = 1331 mg/L
Otero-Rey et al. ³⁶	BBD	pH, temperatura, tempo de lixiviação, tamanho de partícula e razão sólido-líquido de As e Se	pH 10, tempo de lixiviação de 24h e 22,5 °C (para As e Se)
Zougagh et al. ³⁷	BBD	Vazão da amostra e do eluente, concentração do eluente e do tampão e pH	Vazão da amostra de 6,00 ml·min ⁻¹ e pH 9,2
Sena et al. ⁴⁰	DD	Temperatura e pH para a lise de leveduras	pH 4,9 a 37 °C e pH 3,9 a 26,7 °C
Amaro et al. ⁴⁴	DD	Volume da amostra, temperatura de atomização, tempo de pirólise e temperatura de pirólise	Temp. de atomização de 2696 °C e temp. de pirólise de 728 °C

3.1.1. Planejamento composto central

O CCD, desenvolvido por Box e Wilson em 1951, é um planejamento experimental que busca extrair o máximo de informações sobre um processo realizando um número reduzido de experimentos.^{26,27} Nesse tipo de planejamento, todas as variáveis são consideradas relevantes.²⁴ Box e Wilson propuseram o CCD como uma alternativa que requer menos combinações de tratamento do que os planejamentos fatoriais 3^n para estimar equações quadráticas de superfície de resposta. As superfícies de resposta são modelos matemáticos e gráficos que permitem a visualização da interação entre variáveis significativas para a resposta que está sendo avaliada, bem como sua otimização, sendo uma ferramenta útil em conjunto com modelos de otimização. Os CCDs são compostos por um planejamento fatorial 2^n combinado com $2n$ tratamentos adicionais, conhecidos como pontos axiais, que estão posicionados ao longo dos eixos das coordenadas dos níveis dos fatores codificados. As coordenadas dos pontos axiais são definidas como $(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, \dots, \pm \alpha)$. Além disso, geralmente são adicionadas m réplicas no ponto central, representado

pelas coordenadas $(0, 0, \dots, 0)$. Esses elementos são selecionados para alcançar características desejáveis, como rotabilidade ou ortogonalidade, facilitando o ajuste de modelos polinomiais quadráticos.²⁶ O número de pontos experimentais (N) é definido por $N = 2^k + 2k + C_0$, onde k é o número de variáveis e C_0 é o número réplicas no ponto central. A Figura 4 ilustra graficamente a disposição dos pontos em um planejamento composto central, evidenciando os pontos fatoriais, os pontos axiais e o ponto central.

Figura 5 - Representação gráfica do planejamento composto central.



Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.²⁹

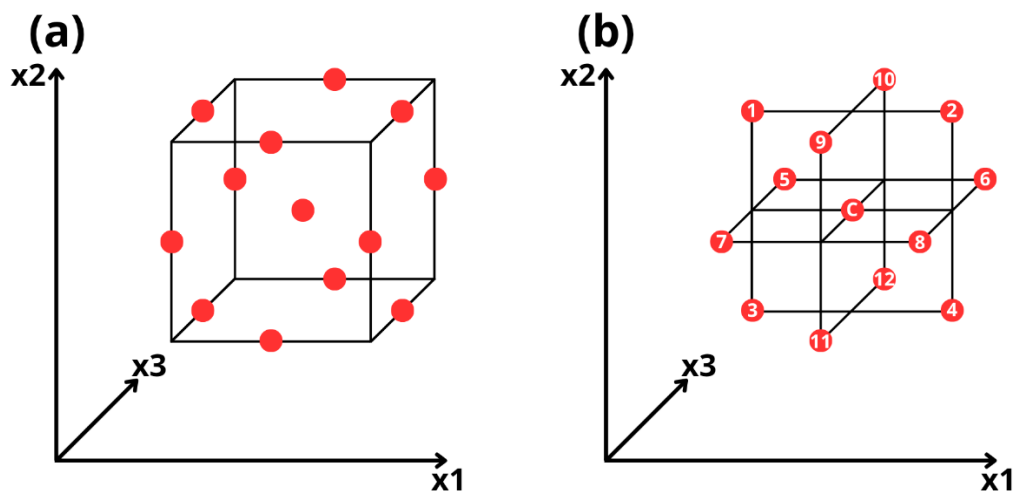
No estudo feito por Thong et al.³⁰, a otimização do processo de produção de hidrogênio e remoção simultânea da demanda química de oxigênio (DQO) em efluentes de usinas de óleo de palma revelou que as condições ideais incluem uma concentração de 257 mg de Fe^{2+}/L , uma razão Carbono/Nitrogênio (C/N) de 74 e uma razão Carbono/Fósforo (C/P) de 559. Os resultados destacaram que a interação entre a concentração de Fe^{2+} e a razão C/N teve o maior impacto na produção de hidrogênio, enquanto a razão C/N e C/P apresentaram o efeito interativo mais significativo na remoção de DQO. Essas conclusões demonstram que o ferro é essencial para a atividade enzimática microbiana, a razão C/N garante o equilíbrio nutricional necessário ao metabolismo, e a razão C/P influencia processos bioquímicos fundamentais, como o fornecimento de fosfato. O controle desses parâmetros de forma integrada é crucial para otimizar tanto a geração de bioenergia quanto o tratamento eficiente de efluentes.

Lay et al.³¹ também empregaram CCD para avaliar os fatores que influenciam a produção de hidrogênio a partir de resíduos alimentares utilizando compostos ricos na bactéria *Clostridium*. Os resultados obtidos demonstram que os meios de cultura contendo 132 mg/L de Fe^{2+} , 537 mg/L de NH_4^+ e 1.331 mg/L de PO_4^{3-} foram ótimos para maximizar a produção de hidrogênio utilizando resíduos alimentares com alto teor de sólidos.

3.1.2. Planejamento Box-Behnken

O BBD é um planejamento fatorial fracionário rotativo de segunda ordem com três níveis, criado por Box e Behnken em 1960.³⁵ Ele combina características de um planejamento fatorial de dois níveis com um planejamento de blocos incompletos. A disposição particular dos níveis no BBD permite que o número de pontos experimentais cresça proporcionalmente em relação à quantidade de coeficientes polinomiais.³³ Por exemplo, para três variáveis, o planejamento pode ser visualizado como um cubo formado por um ponto central e pelos pontos médios das arestas (Figura 5a), além de uma combinação de três planejamentos fatoriais 2^2 interligados contendo também um ponto central (Figura 5b).^{33,36}

Figura 6 – Distribuição espacial dos pontos experimentais no BBD para três variáveis.



Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.³⁶

O planejamento Box-Behnken é uma opção mais econômica em comparação ao planejamento composto central, pois utiliza menos níveis de fatores (-1, 0, +1) e evita condições experimentais extremas.³⁷ Ou seja, uma vantagem adicional do BBD é a ausência de combinações em que todos os fatores estejam simultaneamente nos níveis máximos ou mínimos. Isso o torna ideal para evitar experimentos em condições extremas, que poderiam gerar resultados insatisfatórios, porém não é adequado quando se deseja avaliar respostas nos extremos, ou seja, nos vértices do cubo.^{36,37} No caso do BBD, o número de experimentos necessários (N) é dado pela fórmula $N = 2k(k - 1) + C_0$.

Otero-Rey et al.³⁸ investigaram a influência de variáveis como pH, razão sólido-líquido, tempo de contato e temperatura na lixiviação de arsênio (As) e selênio (Se) a partir de cinzas volantes de carvão, que consistem em um resíduo particulado mineral de granulometria fina, majoritariamente composto por partículas esféricas com diâmetro variando entre 0,5 μm

e 100 μm . Esse material é gerado a partir da fusão e subsequente solidificação das frações minerais que não sofrem combustão presentes no carvão mineral, submetido a processos de combustão em condições de alta temperatura e pressão, típicos de sistemas termoelétricos. Utilizando o planejamento Box-Behnken, os autores avaliaram os efeitos principais e as interações entre essas variáveis, identificando o pH como o fator mais crítico; a lixiviação de arsênio foi maior em condições alcalinas moderadas, enquanto a de Se foi favorecida em pH ácido. A razão sólido-líquido e o tempo de contato também mostraram influência significativa, sendo que volumes maiores de solução e tempos prolongados favoreceram a mobilização, embora a lixiviação se estabilizasse após atingir o equilíbrio. A temperatura teve impacto menor, mas ainda positivo na mobilidade dos elementos. O estudo concluiu que as condições ambientais podem afetar significativamente a lixiviação de elementos tóxicos, destacando a importância de um manejo adequado das cinzas volantes para mitigar riscos ambientais.

Zougagh et al.³⁹ desenvolveram um sistema de injeção em fluxo simples, eficiente, econômico e rápido para a pré-concentração on-line de chumbo, utilizando uma microcoluna preenchida com sílica gel funcionalizada com metiltiosalicilato (TS-gel). O chumbo foi adsorvido diretamente na coluna e posteriormente eluído com EDTA para posterior determinação. O planejamento Box-Behnken foi utilizado para otimizar os principais parâmetros do processo, sendo eles a vazão da amostra, vazão e concentração do eluente, pH e a concentração do tampão, permitindo a análise de interações entre tais variáveis e a determinação das condições ideais para máxima eficiência. Os resultados da análise de variância indicaram que apenas o pH e a vazão da amostra eram estatisticamente significativos. Como mencionado, o planejamento Box-Behnken envolve o estudo de três ou mais variáveis, então a concentração do tampão foi incluída como um terceiro fator para investigar as características da resposta na retenção de Pb pelo TS-gel. Os resultados obtidos indicaram um pH de 9,2 e uma vazão de amostra de 6,00 mL/min. Com base nessas observações, as outras condições de trabalho utilizadas foram uma vazão de amostra de 8,5 mL/min, a concentração do eluente igual a 2%; e a concentração do tampão de 0,055 mol/L. Esses resultados demonstraram uma faixa de calibração linear de 10 a 500 ng/mL, um fator de enriquecimento de 41 em 120 segundos de pré-concentração, um limite de detecção de 15,3 ng/mL ($S/N = 3$) e alta precisão, com desvio padrão relativo de 0,9% para 100 ng/mL.

3.1.3. Planejamento Doehlert

O DD é um delineamento uniforme para modelos de segunda ordem, criado por Doehlert em 1970.⁴⁰ Seus pontos experimentais estão dispostos de forma equidistante em círculos (para duas variáveis), esferas (três variáveis) e hiperesferas (mais de três variáveis).⁴¹ Ele apresenta um domínio experimental com uma distribuição uniforme dos pontos no espaço, permitindo a exploração completa do domínio. Além disso, possui um caráter sequencial, possibilitando o reaproveitamento de experimentos caso os limites iniciais não tenham sido definidos adequadamente.^{42,43}

Comparado ao CCD e ao BBD, o DD oferece algumas vantagens. Ele requer menos experimentos, sendo mais eficiente e flexível para se mover pelo domínio experimental.^{33,42,44} Outra vantagem é a facilidade de adicionar novos fatores ou ajustar o planejamento para um novo domínio experimental.^{42,45} A eficiência desses três tipos de delineamentos pode ser comparada na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre os planejamentos CCD, BBD e DD.

Variáveis (K)	Número de coeficientes que podem ser calculados (p)	Número de experimentos (f)			Eficiência (p/f)		
		CCD	BBD	DD	CCD	BBD	DD
2	6	9	7	-	0.67	0.86	-
3	10	15	13	13	0.67	0.77	0.77
4	15	25	21	25	0.60	0.71	0.60
5	21	43	31	41	0.49	0.68	0.61
6	28	77	43	61	0.36	0.65	0.46
7	36	143	57	85	0.25	0.63	0.42
8	45	273	73	113	0.16	0.62	0.40

Fonte: Ferreira et al., 2004.³²

Como podemos observar, o modelo CCD requer maior número de experimentos e sua eficiência (p/f) diminui significativamente à medida que o número de variáveis (K) aumenta, tornando-o menos vantajoso para sistemas complexos. Por outro lado, tanto o BBD quanto o DD demonstram maior consistência em sua eficiência, mantendo valores relativamente altos mesmo para sistemas com maior número de variáveis. O DD é o mais eficiente para poucas variáveis ($K \leq 3$), mas sua eficiência decai com o aumento de K, limitando sua aplicação a estudos mais abrangentes.

Sena et al.⁴² utilizaram o planejamento Doehlert para otimizar as condições experimentais para a lise celular de espécies fúngicas, com o objetivo de maximizar a eficiência das enzimas líticas. Esse delineamento permitiu explorar diferentes combinações de pH e temperatura, identificando as condições ideais para cada espécie. Os resultados mostraram que a lise celular da levedura *Pseudozyma sp.* (CCMB 306) foi mais eficiente em pH 4,9 e 37 °C, enquanto para *Pseudozyma sp.* (CCMB 300), as melhores condições foram pH 3,9 e 26,7 °C. O uso do planejamento Doehlert foi fundamental para otimizar os parâmetros de maneira eficiente, economizando recursos e tempo experimental.

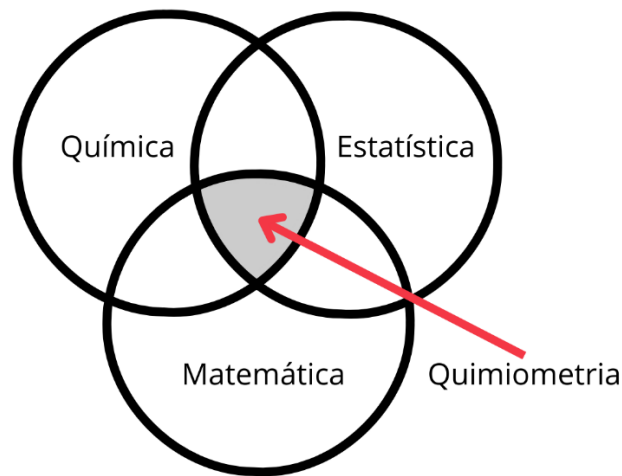
Amaro et al.⁴⁶ otimizaram os parâmetros instrumentais na determinação direta de Si em amostras de nafta através da *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GFAAS). Os autores avaliaram as variáveis temperaturas de pirólise e de atomização, com o objetivo de maximizar a eficiência do método. A otimização do processo foi conduzida em duas etapas. Na primeira, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , no qual foram avaliadas as variáveis: volume da amostra, temperatura de atomização, tempo de pirólise e temperatura de pirólise. Os resultados revelaram que as variáveis temperaturas de atomização e de pirólise foram estatisticamente significativas. Além disso, constatou-se que essas variáveis, nos níveis testados, necessitavam de uma otimização final. Para isso, foi aplicado um planejamento Doehlert, voltado para a análise e otimização dessas variáveis. A superfície de resposta obtida indicou que as condições ideais eram 728 °C para a temperatura de pirólise e 2696 °C para a temperatura de atomização. O método desenvolvido mostrou-se sensível e eficaz, com um limite de detecção de 15 µg/L e uma massa característica de 143 pg, sendo adequado para a determinação de Si em nafta com alta precisão próximo ao ultravioleta.

3.2. Análise quimiométrica

Além dos planejamentos experimentais, métodos de estatística multivariada são amplamente empregados na química para o tratamento e interpretação de dados analíticos.⁴⁶ A quimiometria é uma disciplina da química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para o planejamento, a otimização de procedimentos experimentais e a extração eficiente de informações químicas relevantes por meio da análise de dados. Inicialmente aplicada em instalações analíticas de processos, a quimiometria demonstrou, ao longo dos anos, seu valor em uma ampla variedade de áreas da química.⁴⁷ Dessa forma, atualmente é amplamente reconhecido que a quimiometria representa uma área interdisciplinar, situada na intersecção

de três grandes domínios do conhecimento, conforme ilustrado na Figura 6.⁴⁸

Figura 7 – Interdisciplinaridade da quimiometria.



Fonte: Elaborado pelo autor adaptado da literatura.⁴⁸

A química analítica foi uma das áreas mais significativamente beneficiadas pela expansão dos métodos quimiométricos, uma vez que a geração rápida e volumosa de dados analíticos demandou o uso de ferramentas capazes de proporcionar uma interpretação eficiente e uma visualização mais abrangente e clara dos resultados de forma integrada.⁴⁹ Nesse contexto, diversos métodos matemáticos de análise exploratória foram desenvolvidos com o objetivo de facilitar a visualização gráfica de grandes conjuntos de dados analíticos, destacando-se entre eles a *Principal Component Analysis* (PCA) e a *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA).^{46,50}

3.2.1. PCA

A PCA foi desenvolvida em 1901 pelo estatístico britânico Karl Pearson, sendo considerada uma das técnicas fundamentais em análise multivariada.^{48,51} A aplicação da PCA tem como objetivo principal a redução da dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando o máximo possível da variância existente, ou seja, mantendo as relações intrínsecas entre as amostras praticamente inalteradas.^{46,48} Essa redução de dimensionalidade é alcançada por meio da geração de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs), as quais são combinações lineares das variáveis originais e organizadas em ordem decrescente de importância, com base na variância explicada. Os gráficos resultantes representam as amostras em um sistema cartesiano cujos eixos correspondem às PCs, permitindo uma visualização simplificada e informativa do agrupamento e da distribuição dos dados.⁴⁶ Além disso, a PCA pode ser generalizada para a Análise de Correspondência (CA), para lidar com variáveis qualitativas, e para a Análise de

Fatores Múltiplos (MFA), que permite a análise de conjuntos heterogêneos de variáveis. Matematicamente, a PCA depende da decomposição de autovalores de matrizes semidefinidas positivas e da Decomposição em Valores Singulares (SVD) de matrizes retangulares.⁵²

3.2.2. HCA

A HCA trata-se de uma técnica estatística que visa agrupar objetos em categorias hierarquicamente organizadas, com base em alguma medida de proximidade entre os elementos do conjunto de dados.⁵⁵ Essa abordagem busca garantir que os objetos dentro de um mesmo grupo sejam o mais semelhantes possível entre si, ao passo que os objetos em grupos diferentes sejam o mais distintos possível. A medida de similaridade ou dissimilaridade utilizada deve ser clara e aplicável de forma prática.⁵⁶

O processo da HCA se inicia a partir de uma matriz de correlação ou de distância, na qual todos os pares possíveis de variáveis, clusters ou combinações de ambos são avaliados. A cada etapa, o par que apresenta a maior correlação média interna é unido para formar um novo cluster. Esse processo continua sequencialmente, indo de agrupamentos mais restritos e específicos para agrupamentos mais amplos e inclusivos, até que todos os elementos (amostras) estejam reunidos em um único grupo.⁵⁴

A representação gráfica gerada pela HCA é conhecida como dendrograma, que mostra visualmente as relações entre os agrupamentos de dados em forma de uma árvore hierárquica. O dendrograma é um gráfico bidimensional que permanece assim independentemente da quantidade de variáveis presentes no conjunto analisado.^{46,53} Ele é análogo ao diagrama taxonômico utilizado em sistemáticas biológicas, expressando as relações de inclusão entre os clusters formados e os valores associados ao critério de agrupamento.⁵⁶

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da discussão sobre os instrumentos utilizados e os principais modelos de otimização das condições experimentais, torna-se viável conduzir uma análise aprofundada sobre a aplicação prática desses conceitos. A literatura científica oferece uma ampla variedade de estudos que investigam a eficácia da LIBS na análise elementar de amostras de vidro. Esses trabalhos frequentemente integram a LIBS com outras técnicas analíticas conhecidas, como a *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), a *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICPOES) e a *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* (ED-XRF). A combinação dessas abordagens é interessante para aprimorar a precisão e a confiabilidade dos resultados experimentais.

Nesse contexto, é essencial destacar que a união de métodos distintos contribui para mitigar as limitações individuais de cada técnica, fornecendo uma visão mais robusta sobre a composição e as propriedades das amostras de vidro. Essa abordagem interdisciplinar não apenas fortalece a aplicabilidade da LIBS, mas também amplia suas possibilidades de uso em contextos forenses, onde a análise detalhada e confiável é crucial para a resolução de casos complexos.

Com base nessa visão abrangente, o presente estudo discute em detalhes a eficiência da técnica LIBS na análise de amostras de vidro. Inicialmente, será abordado o progresso tecnológico dessa técnica no tratamento de materiais vítreos, seguido por uma análise crítica de suas limitações práticas. Por fim, será examinada a aplicação específica da LIBS em amostras de interesse forense, destacando seu papel como uma ferramenta promissora no campo da ciência forense.

4.1. Revisão da aplicação da LIBS em amostras de vidro

No intervalo de tempo de 2003 a 2024, foram realizados diversos estudos sobre a aplicabilidade da LIBS para a análise elementar do vidro.^{57,58} Assim, com o objetivo de apresentar um panorama geral da utilização da LIBS em amostras de vidro, foi realizado um levantamento bibliográfico de artigos relevantes que exploram essa técnica sob distintas abordagens.

A análise dos estudos em questão permite observar a diversidade de contextos nos quais a técnica LIBS tem sido aplicada para a análise de amostras de vidro. Embora o foco e a natureza das amostras variem significativamente — abrangendo desde materiais arqueológicos e vidros históricos até amostras industriais e modelos laboratoriais —, todos os

trabalhos evidenciam o potencial da LIBS como uma ferramenta analítica versátil, capaz de fornecer informações elementares com rapidez e com mínima preparação de amostra.

De modo geral, os estudos demonstraram que a LIBS pode ser utilizada tanto para análises qualitativas quanto quantitativas, com destaque para sua capacidade de detectar elementos leves e traços que, em alguns casos, apresentam limitações quando analisados por técnicas convencionais. Em diversas abordagens, a LIBS foi empregada de forma isolada ou combinada com outras técnicas, como Índice de Refração (RI), espectroscopia Raman, espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis), a *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS), *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectrometry* (SEM/EDX), *X-ray Fluorescence* (XRF) e testes estatísticos, evidenciando a tendência de se integrar diferentes métodos analíticos para superar limitações individuais e obter resultados mais robustos, com um baixo desvio padrão relativo (RSD).

Conforme a Tabela 3 — que resume os principais trabalhos selecionados, indicando os autores, os objetivos dos estudos, as metodologias aplicadas e seus principais resultados —, temos uma diversidade de abordagens que vão desde a investigação da composição química de diferentes tipos de vidro, o efeito de processos de envelhecimento ou corrosão, bem como a distinção entre amostras com composições similares, o que destaca a versatilidade da técnica e sua capacidade de se ajustar às exigências particulares de cada tipo de análise. Além disso, em todos os casos, diferentes estratégias experimentais foram adotadas para melhorar a precisão e a confiabilidade dos resultados, como a otimização dos parâmetros experimentais, o uso de padrões internos, métodos de calibração e abordagens estatísticas não paramétricas. Portanto, a consolidação dessas informações fornece uma base sólida para a compreensão do potencial da LIBS em diferentes cenários. A partir dessa perspectiva geral, a próxima seção deste trabalho se dedicará à revisão de estudos que investigam especificamente a aplicabilidade da técnica em contextos forenses, destacando as particularidades e exigências desse campo analítico.

Tabela 3: Estudos sobre a aplicação da LIBS na análise de vidros em contexto geral.

Autores	Objetivo	Técnica	Principais resultados	Conclusão
Bridge et al. ⁵⁹	Discriminar amostras de vidro automotivo	LIBS, RI, LA-ICP-MS	Alto poder discriminatório entre as técnicas	Maior RSD que LA-ICP-MS, mas muito precisa em conjunto com RI
Müller et al. ⁶⁰	Avaliar a LIBS em arqueometria	LIBS	Potencial analítico elevado para elementos leves	Capaz de detectar Be, Bo e Li sem ser destrutiva
Carmona et al. ⁶¹	Determinar PbO em vidros históricos	LIBS, XRF, SEM/EDX	Identificação efetiva de tipos de vidro e tipos de corrosão	Eficaz na análise de vidros históricos contendo Pb
McIntee et al. ⁶²	Discriminar amostras de vidro por permutação não paramétrica	LIBS	100% de discriminação entre as amostras de vidro <i>float</i>	O método é robusto e aplicável a outros tipos de dados espectrais
Gádoros et al. ⁶³	Avaliar a influência do Li na estrutura de vidros de silicato	LIBS, Raman	Quanto maior o teor de Li, maior o grau de desordem estrutural	A combinação das técnicas se mostrou eficiente para a análise das amostras
Burakov et al. ⁶⁴	Utilização da LIBS sem padrões externos	LIBS	Determinação da composição das amostras com desvios de 5-20%	Método acessível e promissor para análises rápidas e diretas
Devangad et al. ⁶⁵	Analisar vidros dopados com terras raras	LIBS	Determinação eficaz de Sm, Tm e Yb	Alta capacidade preditiva por validação cruzada
Carmona et al. ⁶⁶	Analisar vidros corroídos e não corroídos	LIBS, XRF, SEM/EDX, UV-Vis	Determinação de elementos mesmo quando em baixa concentração	Eficaz em análises estratigráficas das camadas de corrosão das amostras
Leonidova et al. ⁶⁷	Analisar amostras de vidro do séc. XII	LIBS, SEM-EDS	A determinação da composição nas camadas de decomposição e esmalte foi eficiente	Excelente ferramenta para caracterizar a composição química de vidros históricos

4.2. Revisão da aplicação da LIBS em amostras de vidro em contexto forense

A comparação entre LA-ICP-MS, μ -XRF e LIBS para avaliar o poder de discriminação de fragmentos de vidro automotivo em análises forenses foi feita por Naes et. al.⁶⁹ Para isso, os autores analisaram 41 fragmentos de vidro coletados de 14 veículos distintos, totalizando 820 possíveis pares de comparação. Um par indistinguível ocorre quando dois fragmentos diferentes não apresentam diferenças estatisticamente significativas em seus perfis elementares, ou seja, não é possível afirmar com confiança que vieram de fontes distintas. Assim, utilizando o critério de três vezes o desvio padrão, a μ -XRF apresentou 98,3% de discriminação, com apenas 14 pares indistinguíveis entre os 820 possíveis, sendo que todos os pares indistinguíveis tiveram justificativas plausíveis, como origem no mesmo veículo ou na mesma peça de vidro. A aplicação adicional do teste *t* a 95% de confiança elevou a discriminação para 99,0%. A LA-ICP-MS, além do teste *t*, também utilizou análise de comparação pareada com a análise de variância (ANOVA), modelo linear geral e teste de Tukey, alcançando 99,4% de discriminação, com cinco pares indistinguíveis. Já a LIBS envolveu a avaliação de 231 razões entre picos de emissão, selecionando-se 85 razões sem falsos negativos, das quais 10 foram otimizadas com base na capacidade discriminante. A combinação de seis razões entre essas 10, resultando em 210 combinações avaliadas, demonstrou que 150 dessas combinações não apresentaram erros do tipo I (rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira) ou II (não rejeitar a hipótese nula quando ela é falsa), e todos os pares indistinguíveis também possuíam justificativas aceitáveis. Os dados obtidos estão mostrados na Tabela 4. Os autores destacaram que os resultados das três técnicas foram fortemente correlacionados, especialmente no que se refere ao elemento Sr, identificado como o melhor discriminador. Esse estudo demonstra que, embora a LIBS apresente ligeiramente menor precisão estatística frente às demais, ela se destaca como alternativa viável e eficaz na triagem inicial de fragmentos vítreos em casos forenses, especialmente quando se considera sua portabilidade e simplicidade analítica em campo.

Tabela 4: Classificação dos pares de elementos por eficiência de discriminação nas amostras de vidro automotivo analisadas por LIBS.

Amostra	Razão espectral	Elementos	Pares indistinguíveis	Discriminações corretas (%)
1	394.4 nm/330.0 nm	Al/Na	70	91,5
2	766.5 nm/643.9 nm	K/Ca	84	89,8
3	394.4 nm/371.9 nm	Al/Fe	86	89,5
4	438.4 nm/766.5 nm	Fe/K	90	89,0
5	534.9 nm/766.5 nm	Ca/K	91	88,9
6	371.9 nm/396.2 nm	Fe/Al	91	88,9
7	766.5 nm/645.0 nm	K/Ca	93	88,7
8	394.4 nm/460.7 nm	Al/Sr	104	87,3
9	460.7 nm/766.5 nm	Sr/K	104	87,3
10	818.3 nm/766.5 nm	Na/K	141	82,8

Podemos observar que as combinações envolvendo elementos como Al, Ca, Fe e K, mostram-se mais eficazes em termos de discriminação, com as razões Al/Na (394,4 nm/330,0 nm) e K/Ca (766,5 nm/643,9 nm) apresentando as maiores porcentagens de discriminação (91,5% e 89,8%, respectivamente). Esses resultados sugerem que a seleção de elementos com características espectrais distintas e bem definidas é crucial para maximizar a capacidade discriminante da técnica. Além disso, a presença de combinações como Al/Fe e Fe/K, por exemplo, indica que a escolha de elementos com diferentes massas atômicas e propriedades espectroscópicas pode melhorar a capacidade de identificação, mesmo quando os pares de picos estão próximos em termos de comprimento de onda.

El-Deftar et. al⁷⁰ também realizaram uma investigação comparativa entre essas técnicas. Inicialmente, os autores utilizaram o índice de refração, alcançando um poder discriminante de 81,5% entre 561 pares de 34 fragmentos, por meio de análise de variância e o teste de Tukey. Em seguida, utilizaram a LIBS, validando a técnica com materiais de referência NIST (610, 612 e 1831), obtendo coeficientes de correlação superiores a 0,994 nas curvas de calibração. A precisão analítica foi significativamente aprimorada ao se utilizar razões entre intensidades de picos espectrais, reduzindo o desvio padrão relativo médio de 11% para 5,7%. A reprodutibilidade da LIBS foi avaliada por medições realizadas ao longo de sete dias, analisando 171 razões espectrais, com apenas uma incidência de erro tipo I. A

capacidade discriminante inicial da técnica foi de 88,6%, aumentando para 96,6% com a aplicação da análise multivariada, e alcançando 98,3% quando combinada com os dados de RI. Por fim, foi aplicada a técnica de LA-ICP-MS, utilizando calibração externa com os mesmos materiais de referência e o isótopo ^{29}Si como padrão interno. A análise foi otimizada com foco em minimizar interferências isobáricas e maximizar a detectabilidade de 26 isótopos, os quais foram empregados no cálculo de diversas razões elementares com o intuito de ampliar ainda mais o poder discriminante (98,5%). Esses dados estão mostrados na Tabela 5. Esses resultados reforçam o potencial da LIBS como uma ferramenta poderosa no contexto forense, principalmente quando integrada a outras abordagens. Sua eficácia em diferenciar fragmentos de vidro com rapidez e boa reprodutibilidade a torna útil tanto em laboratórios quanto em aplicações preliminares em locais de crime.

Tabela 5: Resumo do desempenho analítico da LIBS obtido pelos autores.

Razão espectral	Elementos	Pares indistinguíveis	Discriminações corretas (%)
309.28 nm/643.91 nm	Al/Ca	169	69,9
309.28 nm/336.12 nm	Al/Ti	180	67,9
371.9 nm/309.28 nm	Fe/Al	190	66,1
493.4 nm/407.77 nm	Ba/Sr	190	66,1
336.12 nm/407.77 nm	Ti/Sr	226	59,7
394.40 nm/407.77 nm	Al/Sr	243	56,7
288.21 nm/309.28 nm	Si/Al	258	54,0
819.48 nm/336.12 nm	Na/Ti	287	48,8
493.4 nm/643.91 nm	Ba/Ca	328	41,5
407.77 nm/256.88 nm	Sr/Zr	440	21,6
819.48 nm/766.49 nm	Na/K	386	31,2
Todos os raios combinados	-	68	88,6
ANOVA e Teste de Tukey	-	20	96,6
Todos os raios + RI	-	10	98,3

Bridge et. al.⁷¹ também avaliaram o desempenho da LIBS isoladamente e em combinação com medidas de RI, além de comparar esses resultados com os obtidos por LA-ICP-MS para quatro tipos de vidro comumente encontrados em investigações forenses, incluindo vidros automotivos (janela lateral, espelho retrovisor e farol) e vidros de garrafas de bebidas. Assim, os autores avaliaram a precisão analítica e o poder discriminante das técnicas com ênfase na reprodutibilidade inter e intra-dia. Para a LIBS, medições realizadas em três dias distintos, com realinhamento e calibração diária utilizando o padrão SRM 610, revelaram boa precisão intra-dia (%RSD médio de $6,5 \pm 1,4\%$), mas baixa reprodutibilidade entre os dias (%RSD médio de $24,5 \pm 29,2\%$), evidenciando a sensibilidade da técnica a variações instrumentais. Já a LA-ICP-MS apresentou maior estabilidade, com análises do padrão SRM 612 ao longo de seis dias resultando em um %RSD inter-dia de $9,1 \pm 5,8\%$. Na avaliação da capacidade discriminante, a combinação de LA-ICP-MS com dados de índice de refração resultou em taxa de discriminação superior a 98%, enquanto LIBS associada ao RI atingiu 87,2%. Os autores concluíram que a LIBS representa uma alternativa acessível e promissora para a análise forense de vidros, especialmente em laboratórios criminais estaduais e locais com recursos limitados. No entanto, é fundamental atentar-se para possíveis falhas na discriminação entre amostras conhecidas; diante da impossibilidade de diferenciação por LIBS — isoladamente ou em combinação com RI — recomenda-se a realização de uma análise complementar, preferencialmente utilizando LA-ICP-MS associada ao índice de refração, a fim de garantir maior confiabilidade nos resultados periciais.

Ovide et. al.⁷² realizaram a análise de fragmentos de vidro pequenos e irregulares (<1 mm), frequentemente encontrados em investigações forenses, utilizando a LIBS em conjunto com a μ -XRF acopladas a detectores modernos de derivação de estado sólido (SDD). Os autores buscaram verificar a premissa de que a variabilidade dentro de uma mesma fonte de vidro é significativamente menor do que entre diferentes fontes, considerando amostras complexas e representativas do contexto real de casos forenses. A metodologia incluiu a análise de 200 fragmentos de vidro, comparando os resultados obtidos para fragmentos de espessura total com os de tamanho pequeno/irregular. Neste estudo, foram avaliados fatores como variabilidade intra e interfragmentos, usando critérios de comparação como razão de intensidades e número de fragmentos conhecidos. Os resultados demonstraram que os fragmentos pequenos/irregulares apresentaram maior variabilidade intra-amostral e menor precisão em relação aos fragmentos de espessura completa, especialmente devido a efeitos de profundidade crítica e irregularidades superficiais. Apesar disso, a variabilidade entre fontes diferentes permaneceu maior do que dentro da mesma fonte, o que permite discriminação

confiável em casos forenses. Os autores concluíram que, para minimizar erros de exclusão falsa, é necessário aumentar o número de fragmentos conhecidos nas análises e ajustar os critérios de comparação, além de quebrar fragmentos conhecidos para garantir que representem as dimensões dos fragmentos questionados.

A combinação da espectroscopia Raman e LIBS utilizando fusão de dados em alto nível foi realizada por Merk et. al.⁷³ Em um estudo voltado à caracterização forense de fragmentos de vidro automotivo, os autores realizaram uma análise comparativa entre quatro diferentes técnicas espectroscópicas, com destaque para Raman e LIBS, associadas à PCA. A espectroscopia Raman, com excitação em 532 nm e 785 nm, permitiu identificar bandas associadas à estrutura silicatada do vidro (556 cm^{-1} e 1094 cm^{-1}), além de variações de luminescência atribuídas a impurezas metálicas, possibilitando a discriminação de 117 dos 120 pares de amostras com base na distância de Mahalanobis. A técnica LIBS, por sua vez, demonstrou alta sensibilidade a elementos-traço (Al, Ba, Fe, Mg, Sr e Ti), com separação de 119 pares de amostras, inclusive entre camadas distintas dos vidros laminados. A combinação dos *scores* das PCAs de LIBS e Raman potencializou a capacidade discriminante, mantendo a separação de 119 dos 120 pares, mas aumentando de forma significativa a distância de Mahalanobis entre as amostras no espaço estatístico, o que diminui a taxa de erros ao se fazer esse tipo de análise. Em comparação, as técnicas tradicionais — EDS e μ -XRF — apresentaram desempenho inferior, sendo que a EDS mostrou grande sobreposição entre agrupamentos, enquanto a μ -XRF, embora mais sensível, também não superou a eficácia das técnicas ópticas, explicando 96% da variância na PCA (4 PCs). A conclusão do estudo destaca o elevado potencial da abordagem combinada LIBS-Raman para a diferenciação de amostras de vidro automotivo, superando individualmente as técnicas avaliadas e indicando robustez analítica superior, reforçando o papel da LIBS como ferramenta altamente sensível e seletiva para análises forenses de microfragmentos de vidro em contextos reais, ainda que os autores recomendem futuras validações com conjuntos amostrais ampliados.

Corzo et. al.⁷⁴ realizaram três exercícios cegos com o intuito de simular situações forenses reais e avaliar o desempenho comparativo das técnicas de RI, μ -XRF e LIBS na análise de fragmentos de vidro. No exercício 1, os laboratórios participantes foram desafiados a comparar amostras provenientes de veículos do mesmo fabricante, modelo e ano de fabricação, o que resultou nas maiores taxas de falsas inclusões (34,1% para RI, 8,3% para μ -XRF e 16,7% para LIBS), evidenciando a dificuldade em diferenciar vidros com características muito semelhantes. O exercício 2 envolveu a análise de vidros oriundos de diferentes fontes, com o objetivo de verificar a capacidade das técnicas em excluir

corretamente amostras não relacionadas; todas as falsas exclusões registradas foram atribuídas a um único laboratório utilizando μ -XRF, sugerindo possíveis falhas relacionadas à configuração instrumental ou à precisão da técnica. Já o exercício 3 consistiu na comparação de amostras distintas com menor complexidade, e apresentou resultados mais robustos, sem qualquer ocorrência de falsas inclusões ou exclusões. A partir desses resultados, os autores concluíram que as três técnicas são adequadas para aplicações forenses, com taxas de associação correta superiores a 92% e de exclusão correta acima de 82%. Destacaram ainda que, embora o RI tenha se mostrado útil para discriminar amostras com composição elementar semelhante, seu uso é limitado pela verba e bancos de dados na prática forense. A criação de bases interlaboratoriais para μ -XRF e LIBS enfrenta desafios relacionados à variabilidade instrumental e à precisão analítica, especialmente no caso da LIBS, que apresentou desvios relativos superiores a 50% em alguns casos. Por fim, os autores enfatizam a necessidade de padronização da linguagem nos laudos, da utilização de escalas verbais para atribuir significado probatório aos resultados, e do desenvolvimento de diretrizes interpretativas comuns, como as propostas pela NIST OSAC, para garantir a robustez da LIBS em investigações forenses.

Os desafios analíticos envolvidos na classificação e discriminação de microfragmentos de vidro com base em LIBS foram analisados por Palásti et. al.⁷⁵ Um dos principais entraves identificados pelos autores foi a semelhança na composição elementar entre os diferentes tipos de vidro, sobretudo os do tipo sódico-cálcico, dificultando a distinção entre amostras. Para contornar essa limitação, os autores exploraram a presença de elementos-traço provenientes de aditivos, impurezas das matérias-primas ou ferramentas de fabricação, os quais são úteis para indicar o método de produção ou o lote de origem. A análise do volume das crateras de ablação demonstrou variações significativas entre os tipos de vidro, impactando diretamente a precisão na quantificação elementar. Diante disso, os autores optaram por utilizar os espectros LIBS brutos como base para discriminações qualitativas, priorizando a avaliação da homogeneidade intra-fragmento por meio da correlação de Pearson entre os espectros obtidos em diferentes regiões de cada fragmento. A homogeneidade lateral e em profundidade foi confirmada, exceto para o estanho, cuja concentração superficial elevada se deve ao processo de fabricação de vidros *float*. A partir disso, os autores propuseram a exclusão das linhas espectrais de Sn para evitar viés nas análises. Na etapa de classificação, foi possível distinguir claramente diferentes tipos de vidro — como sílica fundida, vidro de chumbo (*flint*), borossilicato e sódico-cálcico — com base nas concentrações de elementos como Al, B, Ba, Ca, K e Pb, cujas linhas espectrais selecionadas

não apresentaram interferências relevantes. Os resultados evidenciaram o potencial da técnica LIBS, mesmo em uma abordagem direta e sem pré-processamento complexo, para discriminar tipos e subtipos de vidro, superando a eficácia de métodos tradicionais como o índice de refração e a densidade. A proposta dos autores de utilizar correlações espectrais e abordagens estatísticas reforça o potencial da LIBS para aplicação direta em perícias com fragmentos vítreos de dimensões reduzidas e superfícies irregulares, muito comuns em contextos reais.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão teve como objetivo investigar e discutir de forma aprofundada a aplicação da técnica LIBS na análise forense de amostras de vidro. Ao longo do trabalho, foram examinados diversos trabalhos que contribuíram significativamente para o entendimento do potencial, das limitações e dos avanços mais recentes relacionados ao uso da LIBS no contexto criminalístico. A partir dessa análise, foi possível consolidar um panorama atualizado sobre a viabilidade da técnica e sua contribuição para a identificação e discriminação de fragmentos vítreos em investigações forenses.

A LIBS tem se destacado como uma técnica emergente que oferece vantagens relevantes em relação a métodos tradicionais, como a análise rápida, a capacidade de detecção multielementar em tempo real, a portabilidade dos equipamentos e a possibilidade de realizar medições *in situ*, com mínima ou nenhuma preparação de amostras. Essas características são particularmente vantajosas no cenário forense, onde muitas vezes os vestígios encontrados são escassos, heterogêneos e de difícil manipulação. Além disso, a natureza não destrutiva da técnica a torna ainda mais atrativa para o manuseio de evidências frágeis, como pequenos fragmentos de vidro.

Entretanto, os trabalhos analisados também evidenciaram desafios técnicos que ainda limitam a ampla padronização da LIBS em laboratórios forenses. Entre os principais entraves estão a variabilidade dos sinais espectrais devido a fatores como a homogeneidade da amostra, a composição da matriz, os parâmetros de disparo do laser e as condições ambientais. Para superar esses obstáculos, a literatura tem avançado na proposição e aplicação de planejamentos experimentais robustos — como o planejamento Composto Central, o Box-Behnken e o Doehlert —, que permitem a otimização sistemática das condições experimentais e, conseqüentemente, a melhoria na repetibilidade, sensibilidade e seletividade das análises.

Outro aspecto relevante identificado ao longo da revisão é a crescente incorporação de ferramentas estatísticas e quimiométricas aos estudos com LIBS, como a PCA e algoritmos de aprendizado de máquina. Tais abordagens têm ampliado significativamente o poder discriminante da técnica, permitindo a classificação e a diferenciação de amostras vítreas com elevado grau de confiança. Essa tendência aponta para uma integração promissora entre a espectroscopia e a ciência de dados, favorecendo a construção de modelos preditivos e bancos de dados de referência aplicáveis a diferentes cenários forenses.

No contexto específico da perícia criminal, a análise de vidro representa uma etapa crucial em casos como colisões automobilísticas, arrombamentos e cenas de crime em ambientes fechados, onde fragmentos podem se espalhar e aderir a roupas, calçados ou

pertences. A correta identificação da origem desses fragmentos pode estabelecer vínculos importantes entre suspeitos, vítimas e locais de interesse. Nesse sentido, a LIBS tem demonstrado capacidade de contribuir de forma decisiva para a reconstrução de eventos e para o fortalecimento de cadeias de custódia baseadas em evidências técnico-científicas.

Assim, com base na análise crítica da literatura, conclui-se que a técnica LIBS ocupa hoje uma posição relevante no conjunto de técnicas disponíveis para a análise forense de vidro. Embora ainda não seja um padrão amplamente adotado em todos os laboratórios forenses, sua constante evolução tecnológica, aliada ao aumento da confiabilidade analítica e à adequação de metodologias estatísticas, aponta para um futuro promissor. A consolidação do uso da LIBS em ambientes periciais depende, sobretudo, da padronização de protocolos, da capacitação dos profissionais envolvidos e da integração com outras técnicas complementares, sempre visando à construção de laudos mais robustos, objetivos e cientificamente fundamentados.

Dessa forma, esta revisão evidencia que a LIBS não apenas apresenta potencial de aplicação forense, mas também já se insere como uma ferramenta estratégica no processo de investigação criminal. Com o amadurecimento das pesquisas e a superação dos desafios remanescentes, é possível projetar um cenário em que essa técnica desempenhará papel central na análise de vestígios de vidro, contribuindo diretamente para o avanço da ciência forense e da justiça.

REFERÊNCIAS

- (1) GARRIDO, R. G.; GIOVANELLI, A. **Ciência forense: uma introdução à criminalística**; Rio de Janeiro: Projeto Cultural, 2012.
- (2) CHEMELLO, E. **Ciência forense: impressões digitais**; Quím. Virtual, [Acesso em 18 nov. 2024]: 1–11, 2006.
- (3) BELL, S. **Forensic Chemistry**; Annual Review of Analytical Chemistry, v. 2, n. 1, p. 297–319, 2009.
- (4) BRASIL. **Código de Processo Penal - Decreto-Lei nº 3.689/1941**; Brasil, 1941.
- (5) PEREIRA, F. M. V. et al. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Applications and Calibration Strategies**; Bauru: EIE, 2021.
- (6) CREMERS, D.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**; Reino Unido: John Wiley & Sons, 2013.
- (7) HARK, R.; EAST, L. **Forensic applications of LIBS**; In: Springer Series in Optical Sciences, v. 182, p. 377–420, 2014.
- (8) MARKIEWICZ-KESZYCKA, M. et al. **Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: a review**; Trends Food Sci. Technol., v. 65, p. 80–93, 2017.
- (9) MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser Induced Breakdown Spectroscopy**; Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- (10) AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**; Centro Técnico de Elaboração do Vidro – CETEV, novembro de 2000.
- (11) CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**; 7. ed., New York: John Wiley & Sons, 2007.
- (12) CURRAN, J.; HICKS, T.; TREJOS, T. **Interpretation of Glass Evidence**; In: Handbook of Trace Evidence Analysis, p. 377–420, 2020.
- (13) GIRARD, J. E. **Criminalistics: forensic science, crime, and terrorism**; S.L.: Jones & Bartlett Learning, 2021.
- (14) RODRIGUES, C.; BRUNI, A. **Vidros automobilísticos como vestígios de cena de crime: uma abordagem multivariada**; Quím. Nova, v. 44, 2021.

- (15) BRUNI, A. T.; VELHO, J. A.; OLIVEIRA, M. F. de. **Fundamentos de química forense: uma análise prática da química que soluciona crimes**; Ribeirão Preto: Millenium Editora, 2019.
- (16) CADDY, B. **Forensic Examination of Glass and Paint: Analysis and Interpretation**; Boca Raton: CRC Press, 2001.
- (17) PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L.; BARBIERI GONZAGA, F. **Laser Induced Breakdown Spectroscopy**; J. Braz. Chem. Soc., v. 18, p. 463–512, 2007.
- (18) SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**; Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- (19) MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser Induced Breakdown Spectroscopy**; Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- (20) NOLL, R. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications**; Heidelberg: Springer, 2012.
- (21) KOECHNER, W. **Solid-State Laser Engineering**; Springer, 2006.
- (22) LEARDI, R. **Experimental design in chemistry: A tutorial**. Anal. Chim. Acta, 652(1-2), 161–172, 2009.
- (23) PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. **Quim. Nova**, 41, 1061 2018.
- (24) BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Porto Alegre; Bookman, 2010.
- (25) MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Hoboken; Wiley, 2009.
- (26) BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. **On the Experimental Attainment of Optimum Conditions**. J. R. Stat. Soc. B (Methodol.), 13(1), 1–38, 1951.
- (27) KUEHL, R. O. **Design of experiments: statistical principles of research design and analysis**. Pacific Grove (CA); Duxbury Press, 2000.
- (28) DAS, A. K.; DEWANJEE, S. **Optimization of Extraction Using Mathematical Models and Computation**. In: Computational Phytochemistry, 75–106, 2018.

- (29) O-THONG, S. et. al. **Optimization of simultaneous thermophilic fermentative hydrogen production and COD reduction from palm oil mill effluent by Thermoanaerobacterium-rich sludge.** *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 1221–1231, 2008.
- (30) LAY, J. J. et. al. **Factors affecting hydrogen production from food wastes by Clostridium-rich composts.** *J. Environ. Eng.*, 131(4), 598–602, 2005.
- (31) SALEEM, M.; FAROOQ, U.; IZHAR, U.; KHAN, U. **Multi-Response Optimization of Electrothermal Micromirror Using Desirability Function-Based Response Surface Methodology.** *Micromachines*, 8(4), 107, 2017.
- (32) FERREIRA, S. **Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review.** *Talanta*, 63(4), 1061–1067, 2004.
- (33) BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters.** New York; Wiley, 1978.
- (34) BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. **Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables.** *Technometrics*, 2(4), 455–475, 1960.
- (35) FERREIRA, S. L. C. et al. **Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods.** *Anal. Chim. Acta*, 597(2), 179–186, 2007.
- (36) WANG, J.; WAN, W. **Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review.** *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(1), 235–244, 2009.
- (37) OTERO-REY, J. R. et al. **Influence of several experimental parameters on As and Se leaching from coal fly ash samples.** *Anal. Chim. Acta*, 531(2), 299–305, 2005.
- (38) ZOUGAGH, M.; GARCÍA DE TORRES, A.; VEREDA ALONSO, E.; CANO PAVÓN, J. M. **Automatic on-line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn.** *Talanta*, 62(3), 503–510, 2004.
- (39) DOEHLERT, D. H. **Uniform Shell Designs.** *Appl. Stat.*, 19(3), 231, 1970.
- (40) PEREIRA, I. DE O. C. **Otimização de processo de extração de café verde.** Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2019.
- (41) SENA, A. R. DE et. al. **Application of Doehlert experimental design in the optimization of experimental variables for the Pseudozyma sp. (CCMB 306) and Pseudozyma sp. (CCMB 300) cell lysis.** *Food Sci. Technol.*, 32(4), 761–767, 2012.

- (42) BENSALAH, W.; FEKI, M.; WERY, M.; AYEDI, H. F. **Thick and Dense Anodic Oxide Layers Formed on Aluminum in Sulphuric Acid Bath.** *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(2), 113–118, 2010.
- (43) KIRAN, R. R. S.; KONDURI, R.; RAO, G. H.; MADHU, G. M. **Statistical optimization of endo-polygalacturonase production by overproducing mutants of *Aspergillus niger* in solid-state fermentation.** *Journal of Biochemical Technology*, v. 2, n. 2, p. 154–157, 2010.
- (44) SAUTOUR, M. et. al. **Application of Doehlert design to determine the combined effects of temperature, water activity and pH on conidial germination of *Penicillium chrysogenum*.** *Journal of Applied Microbiology*, v. 91, n. 5, p. 900–906, 2001.
- (45) FERREIRA, S. L. C. et. al. **Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 19, n. 2, p. 246–249, 2004.
- (46) CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. **Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos.** *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 481–487, 2007.
- (47) PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; BEEBE, K. R.; KOCH, M. V. **Process analytical chemistry and chemometrics, Bruce Kowalski's legacy at The Dow Chemical Company.** *Journal of Chemometrics*, v. 28, n. 5, p. 321–331, 2013.
- (48) CASTRO, M. **Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações.** Editora Da Universidade Estadual De Campinas, 2015.
- (49) MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y quimiometría para química analítica.** Madrid Pearson, 2002.
- (50) NETO, J. M.; MOITA, G. C. **Quim. Nova**, v. 21, p. 467, 1998.
- (51) PEARSON, K. **On lines and planes of closest fit to systems of points in space.** *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 2, n. 11, p. 559–572, 1901.
- (52) ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. **Principal component analysis.** *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, v. 2, n. 4, p. 433–459, 2010.

- (53) BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. John Wiley & Sons: New York, 1997.
- (54) BRIDGES, C. C. **Hierarchical Cluster Analysis**. *Psychological Reports*, v. 18, n. 3, p. 851–854, 1966.
- (55) KÖHN, H. F., HUBERT, L. J. **Hierarchical Cluster Analysis**. *Wiley Statistics Reference Online*, 1–13, 2015.
- (56) JARMAN, A. M. **Hierarchical cluster analysis: Comparison of single linkage, complete linkage, average linkage and centroid linkage method**. *Georgia Southern University*, 29, 2020.
- (57) KAMMRATH, B. W.; KOUTRAKOS, A. C.; MCMAHON, M. E.; REFFNER, J. A. **The Forensic Analysis of Glass Evidence: Past, Present, and Future**. *Forensic Science*, p. 299–336, 2016.
- (58) BARNETT, C.; CAHOON, E.; ALMIRALL, J. R. **Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 10, p. 1016–1023, 2008.
- (59) BRIDGE, C. M.; POWELL, J.; STEELE, K. L.; WILLIAMS, M.; MACINNIS, J. M.; SIGMAN, M. E. **Characterization of Automobile Float Glass with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. *Applied Spectroscopy*, v. 60, n. 10, p. 1181–1187, 2006.
- (60) MULLER, K.; STEGE, H. **Evaluation of the analytical potential of Laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses**. *Archaeometry*, v. 45, n. 3, p. 421–433, 2003.
- (61) CARMONA, N.; et. al. **Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 2, p. 94–100, 2007.
- (62) MCINTEE, E. et. al. **Non-parametric permutation test for the discrimination of float glass samples based on LIBS spectra**. *Journal of Chemometrics*, 2010.
- (63) GÁDOROS, P. et. al. **Comparative analysis of lithiated silica glasses by laser-induced breakdown spectroscopy and raman spectroscopy**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 553, 120472, 2021.

- (64) BURAKOV, V. S.; RAIKOV, S. N. **Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 3, p. 217–223, 2007.
- (65) DEVANGAD, P. et. al. **Performance evaluation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis of rare earth elements in phosphate glasses**. *Optical Materials*, v. 52, p. 32–37, 2016.
- (66) CARMONA, N.; OUJJA, M.; REBOLLAR, E.; RÖMICH, H.; CASTILLEJO, M. **Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 60, n. 7–8, p. 1155–1162, 2005.
- (67) LEONIDOVA, A. et. al. **Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of the Chemical Composition of Historical Lead Silicate Glasses**. *Quantum Beam Science*, v. 7, n. 3, p. 24, 2003.
- (68) JUNG, E. C. et. al. **Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 66, n. 9–10, p. 761–764, 2011.
- (69) NAES, B. E. et. al. **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**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 10, p. 1145–1150, 2008.
- (70) EL-DEFTAR, M. M. et. al. **Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass**. *Forensic Science International*, v. 241, p. 46–54, 2014.
- (71) BRIDGE, C. M.; POWELL, J.; STEELE, K. L.; SIGMAN, M. E. **Forensic comparative glass analysis by laser-induced breakdown spectroscopy**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 12, p. 1419–1425, 2007.
- (72) OVIDE, O.; CORO, R.; TREJOS, T. **Assessment of performance rates on the elemental comparison of small and irregular glass fragments using μ -XRF and LIBS**. *Forensic Chemistry*, v. 38, p. 100567, 2004.
- (73) MERK, V. et. al. **Discrimination of automotive glass by conjoint Raman and laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate data analysis**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 180, 106198, 2021.

(74) CORZO, R. et. al. **An interlaboratory study evaluating the interpretation of forensic glass evidence using refractive index measurements and elemental composition.**

Forensic Chemistry, v. 22, 100307, 2021.

(75) PALÁSTI, D. J. et. al. **Qualitative Analysis of Glass Microfragments Using the Combination of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Refractive Index Data.**

Sensors, v. 22, n. 8, p. 3045, 2022.