

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando  
ICP-MS: caracterização de munições limpas**

**Rayana Alvarenga Costa**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2016**

Rayana Alvarenga Costa

**Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando  
ICP-MS: caracterização de munições limpas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química de Produtos Naturais.

Orientador: Profa. Dra. Maria Tereza  
W.D.C. Lima

Co-orientador: Prof. Dr Wanderson Romão

**VITÓRIA  
2016**

# **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS: caracterização de munições limpas**

Rayana Alvarenga Costa

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 29/09/2016 por:

---

**Profa. Dra. Maria Tereza W.D.C. Lima**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora

---

**Prof. Dr. Wanderson Romão**  
Instituto Federal do Espírito Santo-IFES/UFES  
Co-orientador

---

**Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Dra. Glória Maria de Farias Viegas Aquije**  
Instituto Federal do Espírito Santo

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
Vitória, setembro de 2016

A minha mãe, Maria Regina Costa, que sempre me incentivou nos estudos não medindo esforços para que eu chegasse até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelas bênçãos derramadas em minha trajetória.

A minha mãe, Maria Regina Costa, que em meio a tantas dificuldades nunca mediu esforços para que eu pudesse concluir mais esta etapa. Meu muito obrigada por toda educação e investimento, sei o quão foi importante.

Ao meu namorado, Vinicius Daniel de Azevedo, pelo amor, carinho e companheirismo. Em momentos difíceis estive sempre ao meu lado alegrando-me após incansáveis horas de estudos, experimentos e escrita de relatórios/dissertação. Obrigada por não desistir de mim mesmo quando fui grossa devido a todo estresse ao longo desse período.

A minha amiga-irmã, Kamila Soares do Espírito Santos, pelas horas de dedicação, conselhos, orientação, ensinamentos tanto profissionais quanto pessoais e pela amizade construída ao longo desses dois anos que se tornou irmandade para toda vida. Foram vários dias acordando às 5:00 da manhã, para me auxiliar nas análises no ICP-MS, e saindo do labs às 23:00. Sem contar os vários finais de semana que passamos no laboratório enquanto podíamos e precisávamos descansar. Muitos momentos vividos intensamente e que ficarão em nossas memórias para sempre. Obrigada por me entender, incentivar e motivar nos dias em eu estava apenas querendo ir para casa e largar tudo. “Lembre-se, é proibido desistir. Respire fundo e continue”.

A minha outra pessoa, Larissa Campos Motta, por me acompanhar, motivar, incentivar e apoiar em todas as etapas. Foram muitos momentos de idas e vindas à Polícia Civil e Militar, muitos momentos de aflição, muita correria, muitas risadas em nossos momentos da crise das 15:00, muitos esporos, elogios e incentivos divididos, dentre tantos outros momentos vividos durante esses 2 anos de mestrado sem contar os outros da graduação. Seu apoio foi fundamental para finalizar mais essa etapa da

minha vida acadêmica, só tenho que agradecer, agradecer, agradecer e agradecer infinitamente.

A minha família que sempre me incentivou.

Aos meus sogros, Bernadete Boldrini e Francisco Carlos de Azevedo, que me ajudaram numa etapa decisiva da pesquisa. O meu muito obrigada!

A minha orientadora, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, que deste o início me incentivou a ir além, não tenho palavras para agradecer. Em nossos momentos de conversas e reuniões sempre tinha uma palavra que acalmava e me motiva a continuar.

Ao meu co-orientador/orientador, Wanderson Romão, o meu muito obrigada pela oportunidade e auxílio no desenvolvimento do trabalho. Em meio a tantos esporros e elogios pude crescer no meio acadêmico e pessoalmente. Foram muitas emoções vividas durante esses 2 anos de estudo e pesquisa.

Ao Coronel Lamaison, Capital Charles e aos cabos e soldados da PM, que tiveram participação direta na pesquisa, que muito me auxiliaram na etapa de coleta dos GSR. A professora Geisamanda por aceitar participar da banca de avaliação da qualificação e dissertação. Meu muito obrigada por todo ensinamento.

A professora Glória, por aceitar participar da banca de avaliação da qualificação e dissertação. Por todo apoio, auxílio, desprendimento e esclarecimento durante as análises de MEV/EDS. Meu muito obrigada, sua participação foi fundamental para construção do meu conhecimento.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Espectrometria atômica Alex, Bruna, Fernanda, Igor, Jenifer, Kamila, Larissa Dias, Larissa Motta, Luiza, Mariana, Maiara, Rafael, Robertinha, Tiago e Thabita.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Petroléômica e Forense Gabriela, Bruno, Débora, Eliane, Elizangela, Elizangela, Felipe, Fernanda, Flávia, Heloiza, Heloá, Jade, Lilian, Lindamara, Larissa, Lívia, Natwrie, Nayara e Radigya.

Aos amigos do Ifes para a vida Guilherme Borghi, Jadson Zeni e Raíza Guerra. Mesmo com a distância nunca deixamos de compartilhar momentos durante esses 2 anos.

A Polícia Militar e Civil do Estado do Espírito Santo.

Ao Ricardo Boldrini que sempre esteve disposto a auxiliar no laboratório de Espectroscopia de energia dispersiva acoplado a microscopia eletrônica de varredura.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) pelo apoio ao desenvolvimento desta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vitória.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito e nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem a vitória, nem a derrota. ” (Theodore Roosevelt)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Meios utilizados para cometer homicídios em 2012 no ES.....	20
Figura 2: Estrutura química da substância trinitrocelulose (a) e nitroglicerina (b). ....	22
Figura 3: Representação de cartucho de AF e elementos essenciais – Adaptada....	23
Figura 4: Partes de um revólver Taurus® - Adaptada.....	25
Figura 5: Partes de pistola Taurus® - Adaptada.....	25
Figura 6: Microfotografia de GSR munição convencional. ....	30
Figura 7: Formato da tocha para ICP-MS - Adaptada. ....	31
Figura 8: Processos envolvidos no plasma. ....	32
Figura 9: Interface dos cones ICP-MS (a) sampler (b) skimmer e (c) hiper skimmer.	32
Figura 10: Pistola calibre .40 modelo PT 100.....	39
Figura 11: Revólver calibre .38 Taurus® especial 86. ....	39
Figura 12: Região de coleta da mão do atirador.....	40
Figura 13: Fluxograma do procedimento para amostragem sem lavagem das mãos antes da coleta para revólver calibre .38.....	41
Figura 14: Fluxograma do procedimento para amostragem sem lavagem das mãos antes da coleta para pistola .40.....	41
Figura 15: Fluxograma do procedimento para amostragem com lavagem das mãos para revólver calibre .38.....	42
Figura 16: Fluxograma do procedimento para amostragem com lavagem das mãos para pistola calibre .40. ....	42
Figura 17: Martelo de inércia utilizado para descarga de munição. ....	43
Figura 18: Kit de coleta de GSR para MEV/EDS.....	45
Figura 19: Reação química com rodizonato de sódio para identificar Pb em GSR, onde $Me^{2+} = Pb^{2+}$ e $Ba^{2+}$ . ....	47
Figura 20: Teste colorimétrico para detecção de GSR na (a) mão direita e (b) mão esquerda usando pistola calibre .40 e $n = 7$ disparos. ....	47
Figura 21: Teste colorimétrico para detecção de GSR na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando revólver calibre .38 e $n = 5$ disparos.....	48
Figura 22: Fotomicrografia de pólvora de munição calibre .40 de munição limpa.....	49
Figura 23: Espectro EDS de pólvora de munição limpa obtido a partir de fotomicrografia da Figura 2.....	50
Figura 24: Fotomicrografias e espectro EDS das partes de munição limpa pistola calibre .40. a) projétil de Pb encamisado; b) projétil de Pb não encamisado; c) cartucho; d) espoleta.....	51
Figura 25: Fotomicrografia de GSR de munição limpa utilizando pistola calibre .40.	52
Figura 26: Fotomicrografia de GSR de munição limpa utilizando revólver calibre .38. ....	52
Figura 27: Fotomicrografia e espectro EDS de GSR pistola .40 obtido a partir da mão esquerda e direita do atirador.....	53
Figura 28: Fotomicrografia e espectro EDS de GSR revólver .38 obtido a partir da mão esquerda e direita do atirador.....	54
Figura 29: Concentração de elementos-traço nas diferentes partes da munição limpa.....	56
Figura 30: Concentração de elementos-traço em GSR em função do número de disparos na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando pistola .40. ....	59
Figura 31: Concentração de elementos-traço em GSR em função do número de	

disparos na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando revólver .38.....	60
Figura 32: Razão entre os elementos-traço em GSR da mão direita de revólver .38. .....	61
Figura 33: Razão entre os elementos-traço em GSR da mão direita de pistola .40..	62
Figura 34: Concentração de Pb mão esquerda.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem morte por homicídios no Brasil em 2014 – faixa etária.....	19
Tabela 2: Substâncias orgânicas comum em pólvora de munição limpa .....	35
Tabela 3: Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS. ....	44
Tabela 4: Parâmetro para ICP-MS. ....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF – Arma de Fogo

APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (Ionização à Pressão Atmosférica)

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos

CMV-GC-MS - *Capillary Microextraction of Volatiles by Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (microextração capilar de voláteis por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas)

DPA – Dinitrodifenilamina

EDS – Espectroscopia Energia Dispersiva

ESI – *Ionization by Eletspray* (Ionização por eletrospray)

GSR – *GunShot Residues* (Resíduos de disparos de armas de fogo)

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LA-ICP-MS – *Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry* (Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser)

LC-TOF - *Liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry* (Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo)

LD – Limite de Detecção

LIBS - *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (Espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser)

LGSR – *Luminescent GunShot Residue* (Resíduos de disparo de armas de fogo luminescente)

LQ – Limite de Quantificação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m-XRF - Micro X-Ray Fluorescence ( Micro Fluorescência de raio X)

OGSR – *Organic GunShot Residue* (Resíduos de disparo de armas de fogo orgânico)

PTFE – Politetrafluoretileno

SPME-GC-NPD – *Solid-Phase Microextraction- Gas Chromatography-Nitrogen*

*Phospho Dectetor* (Microextração em fase acoplada a cromatografia gasoso com detector de nitrogênio e fósforo)

UNODC - *United Nations Office on Drugs and Crime* (Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime)

XRF – Fluorescência de Raio X

## LISTA DE SÍMBOLOS

cm – Centímetro

g – Grama

°C – Grau Celsius

h – Hora

L – Litro

MHz – Megahertz

MΩ - Megaohm

μg – Micrograma

mg – Miligrama

mL – Mililitro

mm – Milímetro

min – Minuto

nm – Nanômetro

% - Porcentagem

kHz – Quilohertz

V – Volume

W - Wats

## RESUMO

Tendo em vista a forte relação entre os crimes de homicídio e o uso de armas de fogo no Brasil, a Balística Forense tem como importante ferramenta a detecção de resíduos originados por disparo de armas de fogo (GSR - *GunShot Residues*) nas mãos de um suspeito, contribuindo para determinação da autoria de um disparo. Dentre os tipos de munições existentes, a munição limpa foi desenvolvida na última década para minimizar a exposição dos atiradores ao chumbo (Pb), visto que em munições convencionais, este elemento bem como o Ba e Sb, apresentam concentrações significativas. Estudos mostram dificuldades na detecção de GSR de munição limpa por espectroscopia de energia dispersiva acoplado a microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e teste residuográfico, sendo assim técnicas analíticas modernas como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) vem sendo utilizada como uma análise rápida para a detecção de elementos químicos presentes nos GSR, por apresentar alta sensibilidade, seletividade e caráter multielementar. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade da técnica da ICP-MS para quantificar os GSR advindos de munições limpas ou *clean range ammunition* utilizando pistola calibre .40 e revólver calibre .38 em função do número de disparos (n = 1-7 e n = 1-5, respectivamente). Os GSR foram coletados nas regiões da pinça-palmar e pinça-dorsal, sendo avaliadas sobre ambas as mãos (direita e esquerda). Os resultados obtidos foram comparados com técnicas clássicas dentro da balística forense: o ensaio colorimétrico usando rodizonato de sódio (residuográfico) e MEV/EDS. Resultados negativos foram observados para Pb e Ba usando o teste residuográfico para análise de GSR de munições limpas, até 7 disparos. Já a análise por MEV/EDS foi realizada no GSR produzido a partir de n = 7 (pistola calibre .40) e n = 5 (revólver .38) de munição limpa. As fotomicrográficas mostraram que o GSR produzido a partir da munição limpa não apresenta morfologia definida como os do GSR de munição convencional. Além disso, os resultados de EDS identificaram principalmente elementos como C, O, K, Al, S, Si, Cu, Zn, Ti, Cr, Cl, Mo, Sr e Fe. Diferente dos métodos convencionais, a técnica de ICP-MS mostrou resultado positivo para Pb, Ba e Sb com concentração máxima de  $2,64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,60$ ),  $10,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 5,44$ ) e  $0,119 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,02$ ) para pistola .40 e  $4,59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 1,8$ ),  $1,95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 1,1$ ),  $0,099 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,07$ ) para revólver .38. Além deles, elementos como Al, Ti, Cr, Mo, Cu, Zn e Sr foram também detectados nos GSR de munições limpas. Observou-se que com o aumento do número de disparos houve o aumento da concentração de todos os elementos investigados e sugere-se que Al, Sr, Zn e Cu possam vir a ser utilizados como novos marcadores de GSR para munições limpas. Portanto, a técnica ICP-MS apresentou resultados promissores e mostrou-se adequada para a análise de GSR de munições limpas.

**Palavras-chave:** GSR, munição limpa, MEV/EDS, ICP-MS.

## ABSTRACT

Given the strong relationship between the crimes of murder and the use of firearms in Brazil, Forensic Ballistics is an important tool to detect waste generated by shooting firearms (GSR - gunshot residues) in the hands of a suspect, helping to determine the authorship of a shot. Among the types of ammunition, clean ammunition was developed in the last decade to minimize exposure of the shooters to lead (Pb), as in conventional ammunition, this element and the Ba and Sb present significant concentrations. Studies show difficulties in GSR detection clean ammunition by energy dispersive spectroscopy coupled with scanning electron microscopy (SEM / EDS) and residue test, thus modern analytical techniques such as mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) has been used as a quick analysis for the detection of chemical elements present in GSR, since a high sensitivity, selectivity and multi-element character. Thus, the objective of this study was to evaluate the applicability of ICP-MS technique to quantify the GSR coming from clean ammunition (from the English "clean range ammunition") using caliber .40 pistol and .38 depending on the number of shots ( $n = 1-7$  and  $n = 1-5$ ). The GSR were collected in the regions of the clamp-palmar and dorsal clamp and evaluated on both hands (right and left). The results were compared with classic techniques in forensic ballistics: colorimetric assay using sodium rhodizonate (residue test) and SEM / EDS. Negative results were observed for Pb and Ba using residue test for GSR analysis clean ammunition shots to 7. The analysis by SEM / EDS was performed on the GSR produced from  $n = 7$  (.40 caliber pistol) and  $n = 5$  (.38 revolver) of clean ammunition. Photomicrographs showed that the GSR produced from clean ammunition presents no defined morphology as the morphology of conventional ammunition GSR. In addition, EDS results of the particularly identified elements as C, O, K, Al, S, Si, Cu, Zn, Ti, Cr, Cl, Mo, Sr and Fe. Unlike conventional methods, ICP-MS technique showed positive results for Pb, Ba and Sb with maximum concentration of  $2.64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0.60$ )  $10.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 5.44$ ) and  $0.119 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0.02$ ) to 40 pistol and  $4.59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 1.8$ ),  $1.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 1.1$ )  $0.099 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0.07$ ) to .38 revolver. Besides them, elements such as Al, Ti, Cr, Mo, Cu, Zn and Sr were also detected in the clean ammunition GSR. It was observed that with increasing number of shots was in the concentration of all investigated elements and suggested that Al, Sr, Zn and Cu may be used as markers for new GSR clean ammunition. Therefore, the ICP-MS technique showed promising results and proved adequate for GSR analysis of clean ammunition.

**Keyword:** GSR, Clean range ammunition; SEM/EDX; ICP-MS.



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Mortes por arma de fogo

No ano de 2010 foram cometidos 468.000 homicídios no mundo. Desses, 36 % ocorreram na África, 31 % nas Américas, 27 % na Ásia e 5 % na Oceania (UNODC, 2011). Nos últimos anos, o tema de violência e criminalidade vem ganhando destaque no cenário nacional devido ao crescente número de mortes envolvendo armas de fogo. Segundo o Escritório das Nações Unidas para Drogas e Crimes (UNODC), o Brasil é o terceiro país, da América do Sul, com maior número de homicídios. Na última década, o país apresentava um grande número de armas de fogo (AF), 15,2 milhões em mão privadas, 6,8 registradas e 8,5 não registradas. Das armas não registradas, 3,8 milhões delas são usadas em crimes de homicídios e suicídios (WAISELFISZ, 2015).

No Brasil, em 2014 o número total de homicídios foi de 59.627 correspondendo a uma taxa de 29,1 por 100.000 habitantes, enquanto em 1980, esta taxa não ultrapassou o valor de 7,3. Além disso, dados mostram que a taxa de mortalidade é maior em população jovem (61,0 por 100.000 habitantes), **Tabela 1**. Essas informações apontam o maior número de homicídios já registrado, visto que entre 2004-2007 e 2008-2011 esses números não ultrapassaram 50 mil e 53 mil, respectivamente (“Atlas da Violência 2016”, 2016). Um fato determinante para a taxa de crescimento é o aumento de homicídios causados pelo uso de armas de fogo (AFs) que representa 76,1% da totalidade em 2014. De 2004 a 2014, a região sudeste brasileira foi a única que registrou um decréscimo na mortalidade com um valor de 11,0%.

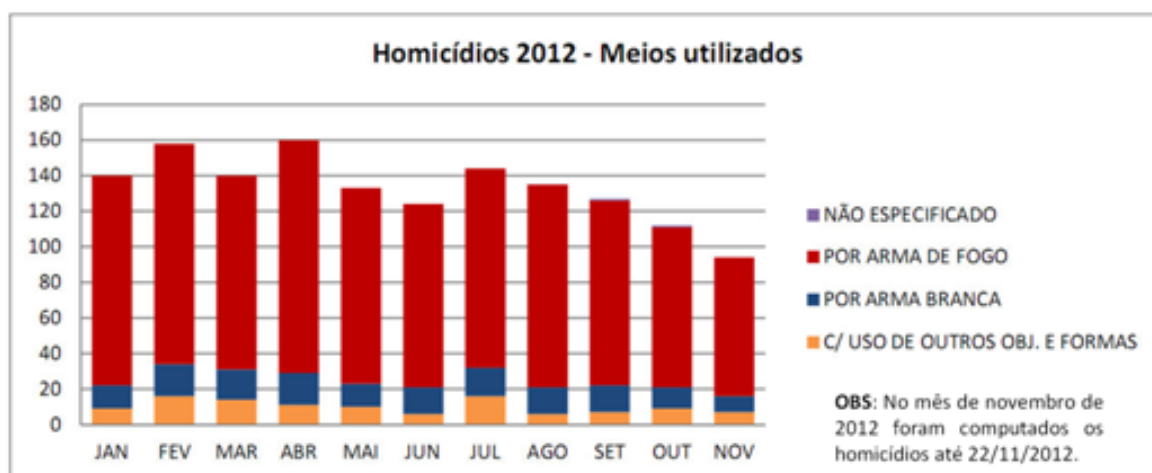
**Tabela 1:** Porcentagem morte por homicídios no Brasil em 2014 – faixa etária.

<b>Faixa etária (anos)</b>	<b>Masculino (%)</b>	<b>Feminino (%)</b>	<b>Total (%)</b>
10 a 14	17,3	8,6	14
15 a 19	53	14,8	46,2
20 a 24	49	14	34,7
25 a 29	40,7	12,3	34,7
30 a 34	31,7	8,1	25,7
35 a 39	21	4,8	16,1
40 a 44	12,8	2,9	9,5
45 a 49	7,2	1,7	5,3
50 a 54	4,4	0,7	3,1
55 a 59	2,3	0,5	1,6
60 a 64	1,3	0,2	0,9
65 a 69	0,9	0,1	0,6
<b>Total</b>	<b>7,9</b>	<b>0,9</b>	<b>4,9</b>

*Fonte: MS/SVS/CGIAE – Sistema de Informações sobre Mortalidade – SIM. Considerando as agressões e intervenções legais. Não se levou em conta os óbitos com características ignoradas. Elaboração Diest/IPEA. Nota de 2014 são preliminares. Adaptada.*

No estado do Espírito Santo entre 2002-2012 houve um acréscimo de 10,3% no número de mortes. Em 2012, dos meios utilizados para cometer homicídios nota-se pela **Figura 1** que as AFs apresentavam destaque satisfatório em relação aos outros (DESTEFANI, 2014). Neste mesmo ano, o estado apresentava-se como segundo estado do país com maior índice de óbitos por AF com uma taxa de 38,3 por 100 mil habitantes (WAISELFISZ, 2015). Em 2013, o Espírito Santo deixou o ranking dos 5 estados mais violentos apontando uma queda de 14,8% na taxa de homicídios. Cabe ressaltar que, em 2011, o governo do estado apresentou o programa Estado Presente que tem como base a repressão qualificada com investimentos realizados nas polícias, prevenção social em regiões com maior vulnerabilidade socioeconômica e em locais com maiores taxas de homicídios. A redução na taxa de homicídios pode estar associada a investimento em políticas de segurança como o lançamento desse

programa (“Atlas da Violência 2016”, 2016).



**Figura 1:** Meios utilizados para cometer homicídios em 2012 no ES.

(Fonte: Dados primários: software E-COPs (CIODES/SESP). Dados Consolidados: GEAC/SESP)

Estudos mostram que a criminalidade está relacionada diretamente ao desenvolvimento. Países com grande diferença nos níveis de renda podem ser atingidos por crimes violentos quatro vezes mais que sociedades mais igualitárias. Por outro lado, dados mostram que com o crescimento econômico no país contribui na queda de crimes violentos (UNODC, 2011). Observando esses dados, podemos mencionar alguns fatores precursores desse fato como facilidade de acesso, impunidade e cultura a violência.

## 1.2 Balística Forense

A Balística Forense é definida como um ramo da Criminalística que analisa as AFs, munição e os efeitos dos tiros produzidos por estas, sempre que estiverem relacionadas direta ou indiretamente com infrações penais, objetivando elucidar e provar de maneira técnica a sua ocorrência. Sendo assim, a balística forense pode ser dividida em 3 áreas: balística interna, externa e dos efeitos (DESTEFANI, 2014; VANINI, 2014).

Dentre as subdivisões da balística, a balística interna é dedicada em avaliar a estrutura, os mecanismos, o funcionamento das armas de fogo, a técnica do tiro e os efeitos da detonação da espoleta e deflagração da pólvora dos cartuchos. Ao entrar

em combustão a pólvora sofre transformação química gerando uma quantidade de gases, em elevada temperatura, proporcionando a saída do projétil devido à alta pressão que é exercida (TOCCHETTO, 2013). Essa subárea será abordada no trabalho.

A balística externa tem por objetivo estudar a trajetória do projétil, as condições do movimento, velocidade do projétil, resistência ao ar, ação da gravidade, massa dentre outros aspectos relevantes. É uma das subdivisões mais estudadas por militares devido ao interesse estratégico utilizado por essas corporações.

A balística dos efeitos ou balística terminal analisa os efeitos provocados pelo projétil durante todo seu movimento até atingir o alvo. Nesta subdivisão avalia-se impactos, perfurações, ricochetes e lesão externa ou interna.

### 1.2.1 Armas de fogo

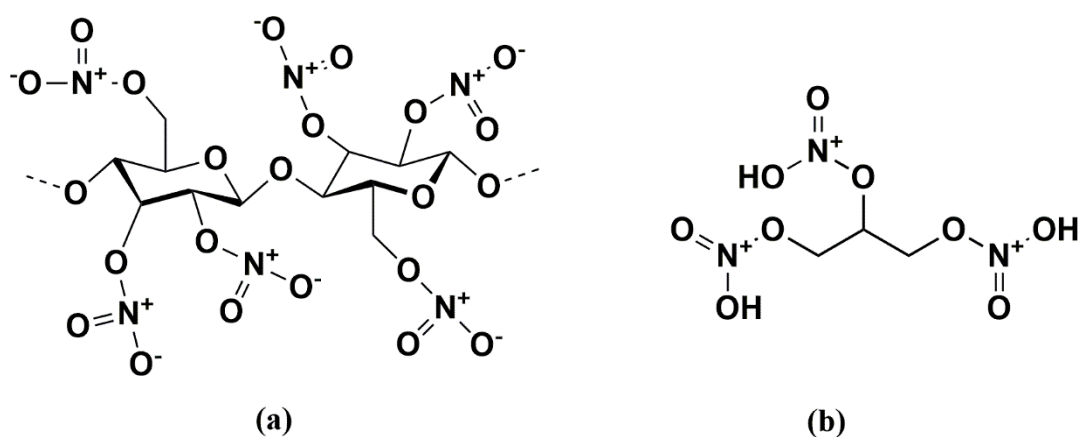
Desde o ano 700 inventores e cientistas na China produziram diferentes granulações da pólvora. Sendo assim, a pólvora apresenta-se como uma grande descoberta do homem tendo como sua principal aplicação e emprego em armas de fogo. Com o passar dos anos e com o advento das tecnologias a pólvora passou por diversas modificações e aperfeiçoamento (VANINI, 2014).

Em 1578, William Bourne realizou o primeiro teste documentado em que ignitou a pólvora em um pequeno cilindro metálico provocando a projeção da tampa. Essa projeção demonstrou a força de explosão da pólvora (DESTEFANI, 2014).

A pólvora é classificada como pólvora negra e pólvora química sem fumaça. A pólvora negra, primeira a ser descoberta, é constituída basicamente por 10% enxofre (S - catalisador), 15% carbono (C - combustível) e 75% nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$  – agente oxidante). Já a pólvora “sem fumo” foi elaborada com base no desenvolvimento da nitrocelulose (**Figura 2a**) e nitroglicerina (**Figura 2b**). A nitrocelulose foi descoberta, em 1838, por um químico francês que produziu uma substância altamente inflamável composta por celulose nitrada. Posteriormente o químico alemão, Friedrich Schonbein, por um acidente doméstico, misturou algodão imerso em ácido sulfúrico e ácido nítrico e descobriu uma forma mais simples de produzir a nitrocelulose. A nitroglicerina foi inventada por meio de estudos em que o glicerol (glicerina) foi adicionada a uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Essa

mistura foi adicionada em água e observou-se a formação de uma camada oleosa que foi definida como nitroglicerina (TOCCHETTO, 2013).

A pólvora química foi desenvolvida com objetivo de substituir a pólvora negra, uma vez que produz menor quantidade de fumaça e resíduos proporcionando maior pressão em pequenas quantidades (VELHO; BRUNI, 2012). A pólvora química (“sem fumo”) é classificada com base nos seus constituintes como pólvora de base simples, base dupla e base tripla (MOREIRA; MOREIRA, 2004).



**Figura 2:** Estrutura química da substância trinitrocelulose (a) e nitroglicerina (b).

A pólvora de base simples é formada de nitrocelulose que utiliza álcool etílico ou éter etílico como solvente a fim de se obter um grão com superfície e tamanho regular para aumentar a eficiência de queima. Outra substância encontrada da pólvora de base simples é a dinitrodifenilamina (DPA) que é um estabilizante químico e o  $\text{KNO}_3$  que atua diminuindo a chama e a fumaça liberada. (KUBOTA, 2002; VERMELHO, 2012). Já a pólvora de base dupla é constituída de nitrocelulose e utiliza a nitroglicerina como solvente. Essa relação de balanço entre a nitrocelulose e nitroglicerina, estabilizadores e agente gelatinizantes e catalisadores causa influência direta nas propriedades físico-químicas. A pólvora de base tripla é formada de nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina. Esta tem como função atenuar falhas que são produzidas pelas pólvoras de base dupla no momento do disparo. Pólvora de base tripla está associada a munições de grande calibre, carros de combate e a peças de artilharia, por conseguinte a aquisição dessa é destinada a força militar (REBOLEIRA, 2013).

As AFs são utilizadas desde o século IX. No princípio eram utilizadas para

defesa e ataque relacionado a inimigos naturais. Com o passar dos anos o material e a fabricação das armas foram evoluindo ao passo da evolução humana (VELHO; BRUNI, 2012).

Por definição arma é qualquer objeto que possa aumentar o poder de ataque ou defesa do homem. Martelo, machado, chave de fenda, foice dentre outros são consideradas como armas impróprias, uma vez que não foram criadas com objetivo de aumentar o poder de ataque ou defesa do homem. As armas próprias são as que foram projetadas e executadas, pelo humano, com objetivo de serem utilizadas como arma, como exemplo as armas de fogo (TOCCHETTO, 2013).

As AFs são definidas como artefatos de dimensões e formas diversas utilizadas para arremessar projéteis por meio da força expansiva de gases resultantes da combustão da pólvora (TOCCHETTO, 2013; VELHO; BRUNI, 2012). Componentes essenciais como a arma propriamente dita, a carga de projeção (pólvora) e o projétil definem fisicamente uma AF (TOCCHETTO, 2013). A carga de projeção e o projétil compoem o cartucho na maioria dos casos (**Figura 3**). A munição é a principal prova material estudada dentro da balística (VANINI, 2014).



**Figura 3:** Representação de cartucho de AF e elementos essenciais – Adaptada.

(Fonte: Informativo técnico nº 61, 2013)

O estojo constitui o componente externo e inerte do cartucho, possibilitando que todos os componentes necessários ao disparo fiquem unidos em uma peça e contribuindo para a sua padronização como unidade de munição. A maioria dos

estojos são constituídos de latão 70:30 (70% de cobre e 30% de zinco), dada a facilidade de ser trabalhado, ou seja, pelas características de se expandir, não permitir o escape de gases pelas paredes da câmara e de recuperar em parte a forma original após cessar a pressão (TOCCHETTO, 2013).

A espoleta é um recipiente metálico, em forma de cápsula, que contém a mistura iniciadora (carga de inflamação). Esta, encontra-se montada no centro do culote do estojo. Sua função é iniciar a queima da pólvora contida no estojo e assim, gerar a expulsão do projétil (MARTINY *et al.*, 2008)

Projétil é a parte que é expelida por meio do cano, sob a ação dos gases resultantes da queima da pólvora. Além das pressões elevadas, a temperatura interna do cano da arma pode atingir valores de 2500°C devido à geração dos gases provenientes da combustão, contribuindo assim para o lançamento do projétil (VELHO; BRUNI, 2012).

Para balística forense o estudo das armas de fogo curtas (revólver e pistola) é de suma importância, visto que são as mais utilizadas para defesa pessoal quanto para cometer crimes devido a simplicidade no manejo e porte (VANINI, 2014).

Revólver é uma arma de fogo não automática, de repetição, portátil e com apenas um cano e inúmeras câmaras de combustão que formam o tambor. Dos tipos de armas, o revólver, é a única que não apresenta câmara de combustão. As partes essenciais de um revólver são a armação, tambor, cano e mecanismo (**Figura 4**) (TOCCHETTO, 2013).

As pistolas são armas semiautomáticas que aproveitam os gases da deflagração para acionar o mecanismo de repetição para a substituição dos cartuchos na câmara do cano. Em pistolas a armação, cano, ferrolho e o carregador são as partes essenciais para o funcionamento (**Figura 5**).



**Figura 4:** Partes de um revólver Taurus® - Adaptada.  
 (Fonte: Taurus, revólver)



**Figura 5:** Partes de pistola Taurus® - Adaptada.  
 (Fonte: Taurus, revólver)

### 1.2.2 Munição limpa

Nos últimos anos, tem-se observado um maior controle da poluição ambiental, mas as indústrias de munições representam cerca de 5% do lançamento de metais pesados na atmosfera, já que o Pb é encontrado em projéteis e na mistura iniciadora. Para minimizar a poluição por Pb, num primeiro momento, essas indústrias desenvolveram o encapsulamento de projéteis, porém observou-se que ao atingir o alvo este ainda liberava o metal em menor quantidade (MARTINY *et al.*, 2008).

Estudos mostram que instrutores de tiros apresentam elevado nível de Pb no sangue devido a exposição a metais pesados (MARTINY *et al.*, 2008; NATIONAL SHOOTING SPORTS FOUNDATION, 2011). A intoxicação via GSR pode acontecer pela aspiração ou inalação desses elementos tóxicos, pela ingestão de partículas que ficam aderidas às mãos após o disparo de AF e até mesmo pelo manuseio de cartuchos e projéteis durante recargas de munição, fato este que é bastante realizado em oficinas de armas, stands e clubes de tiro (CBC, 2013).

Exposição a altos níveis de Pb podem gerar problemas de saúde que afetam o sangue, cérebro, sistema nervoso, sistema reprodutor, rins e intestino (MARTINY *et al.*, 2008; MARTINY; PINTO, 2008). Com o intuito de minimizar os atiradores a metais pesados e evitar danos ambientais causados pelo Pb a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC), em 1998, apresentou ao mercado a munição denominada *clean range ammunition* ou munição limpa ou *non toxic ammunition*. Esta munição não apresenta metais pesados na composição de espoleta e seus projéteis são totalmente encapsulados para evitar a liberação de Pb provindo do núcleo do projétil. Inicialmente, a mistura iniciadora dessa munição era composta por diazol, nitrato de estrôncio, pólvora de base simples e tetrabenzeno, apresentando como produtos da reação vapor de água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrogênio e óxido de estrôncio. Em 2002, a CBC, passou fabricar as munições limpas tendo como mistura iniciadora diazol, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio e alumínio (CBC, 2013; TOCCHETTO, 2013; VELHO; BRUNI, 2012).

Os resíduos inorgânicos gerados por estas munições têm apresentado dificuldades de serem evidenciados mesmo utilizando MEV/EDS que é o mais utilizado para identificação de GSR (HOGG, 2013; MARTINY *et al.*, 2008; MELO; MARTINY; PINTO, 2014; TOCAIA DOS REIS *et al.*, 2004), pois essas munições geram

menor quantidade de partículas sólidas, maior quantidade de gases além de apresentar partículas amorfas (VANINI, 2014).

### 1.3 Formação de GSR produzidos por armas de fogo

Disparos com arma de fogo produzem partículas/resíduos advindos da espoleta, propelente, metais do cano da arma e do projétil. Ao acionar o mecanismo de disparo a ponta do percutor deforma a espoleta comprimindo a mistura iniciadora. Em munições convencionais essa mistura apresenta substâncias como estifinato de chumbo ( $C_6H_9N_3O_8Pb$  – composto explosivo), nitrato de bário ( $Ba(NO_3)_2$  – oxidante), trissulfeto de antimônio ( $SbS_3$  - combustível) e 2,4,6-trinitrotolueno ( $C_7H_5(NO_2)_3$ ). Vale ressaltar que essa mistura iniciadora varia conforme o fabricante (DESTEFANI, 2014; TOCCHETTO, 2013; VANINI, 2014).

Ao sofrer impacto, a espoleta gera chamas que adentram por orifícios no fundo do alojamento da espoleta e assim, dá-se o início da combustão da pólvora. Esta produz uma grande quantidade gases proporcionando a saída do projétil por meio do cano da arma de fogo bem como os resíduos gerados devido à alta pressão imprimida. Parte desses gases se solidificam devido ao choque térmico, uma vez que durante a combustão a temperatura chega a 2500 °C formando o que se denomina de resíduo de tiro ou *gunshot residues* (GSR) (MELO; MARTINY; PINTO, 2014; ROMÃO et al., 2011).

Os resíduos gerados provenientes da combustão da mistura iniciador e pólvora são expelidos juntamente com o projétil como também a quantidade e distribuição dos mesmos. Este fato está diretamente associado a distância do disparo. Devido a aberturas existentes nas AF esses resíduos formados e liberados durante o disparo acumulam-se, principalmente, nas mãos, face, braços e roupas dos atiradores, bem como em determinada área onde o disparo foi realizado (MARTINY et al., 2008).

Elementos derivados da deflagração da espoleta, bário (Ba), chumbo (Pb) e antimônio (Sb) na forma de óxidos, pólvora parcialmente fundida e elementos do cano e do projétil são os principais constituintes dos resíduos que se depositam especialmente nas mãos dos atiradores (DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; ROMÃO et al., 2011). Os elementos Pb, Ba e Sb são os principais marcadores químicos presentes nos resíduos inorgânicos produzidos por disparos de armas de fogo que

utilizam a munição convencional (ROMÃO et al., 2011; VANINI et al., 2014). Cabe ressaltar que, elementos como cálcio (Ca), estanho (Sn), cobre (Cu), zinco (Zn), silício (Si), enxofre (S), carbono (C), alumínio e ferro (Fe) podem auxiliar na identificação dos GSR mesmo não sendo elementos específicos, visto que são provenientes do cartucho, da arma e de fragmentos do projétil (FREITAS, 2010). As partículas de resíduo conseguem aderir facilmente ao tambor e a parte inferior da câmara de revólveres ocasionando muitas vezes a contaminação de amostras, visto que limpezas com escovas de cobre (mecânica) e limpezas com ácidos (química) não apresentam remoção completa dos depósitos de GSR nas armas (ABREGO et al., 2014).

#### **1.4 Técnicas para identificação de GSR**

Nos últimos anos várias técnicas veem sendo utilizadas para o estudo e caracterização dos GSR. Estudos utilizando novas metodologias como técnicas de eletroforese capilar (CRUCES-BLANCO; GÁMIZ-GRACIA; GARCÍA-CAMPAÑA, 2007; PASCALI; BORTOLOTTI; TAGLIARO, 2012), cromatografia líquida (PERRET et al., 2008), fluorescência de raios-X (XRF) (BERENDES et al., 2006; SCHWEITZER et al., 2005), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (SARKIS et al., 2007; TOCAIA DOS REIS et al., 2004), espectrometria de absorção atômica (GAGLIANO-CANDELA; COLUCCI; NAPOLI, 2008; ROMÃO et al., 2011), espectrometria de íons secundários (COUMBAROS et al., 2001) dentre outras vem sendo estudadas para a caracterização e quantificação desses resíduos.

##### **1.4.1 Teste residuográfico (rodizonato de sódio)**

O teste colorimétrico utilizando o rodizonato de sódio foi desenvolvido com objetivo de identificar a presença de (Pb) atrelado a ocorrência de disparos em uma cena de crime. A presença de Pb é determinada visualmente quando há o aparecimento de coloração avermelhada após borrifar solução de rodizonato de sódio sobre a fita coletora fixada em uma folha de papel de filtro.

A aplicação desse teste é bastante utilizada no meio investigativo, visto que é um teste simples e rápido. Porém, não é isento de questionamento devido à

instabilidade do rodizonato de sódio tanto em solução quanto no estado sólido e a baixa sensibilidade dos resíduos encontrado. Essa instabilidade pode provocar resultados falso negativo comprometendo assim a investigação (VANINI, 2014). Outro fato questionável no teste com rodizonato de sódio é a origem do Pb ao qual é identificado, uma vez que muitas profissões estão em contato direto com esse metal como mecânico, pintor, técnico de laboratório, soldador dentre outras. Assim, um resultado positivo ou negativo não pode ser prova única para a elucidação de crime (GAROFANO et al., 1999). Visto a deficiência apresentada pelo teste, o emprego de técnicas mais sensíveis e instrumentais com maior sensibilidade tornaram-se indispensáveis aos centros de criminalística.

#### **1.4.2 Espectrometria de energia dispersa acoplado a microscopia eletrônica de varredura**

A técnica de MEV consiste na emissão de feixes de elétrons utilizando um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial podendo variar de 0,5 a 30 KV. A variação de voltagem provoca a aceleração dos elétrons e o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos mesmos atingirem a amostra analisada (HOGG, 2013).

Atualmente, a espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica padrão para caracterização de partículas de GSR. A técnica de MEV/EDS é amplamente utilizada na análise de GSR e tem aceitação científica, pois é uma técnica que não requer um preparo de amostra rigoroso, as partículas podem ser analisadas individualmente e os GSR podem ser identificados pela composição elementar e morfológica (ASTM, 2010).

As partículas de GSR de munição convencional analisadas por MEV geralmente são partículas que apresentam morfologia definida (esféricas) entre 0,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro (**Figura 6**). Porém, quando se trata de munição limpa as partículas não apresentam morfologia definida comprometendo assim o resultado

obtido e o MEV/EDS não pode, então, ser considerado como único critério para identificação de GSR (ASTM, 2010; HOGG, 2013; MARTINY; PINTO, 2008).



**Figura 6:** Microfotografia de GSR munição convencional.

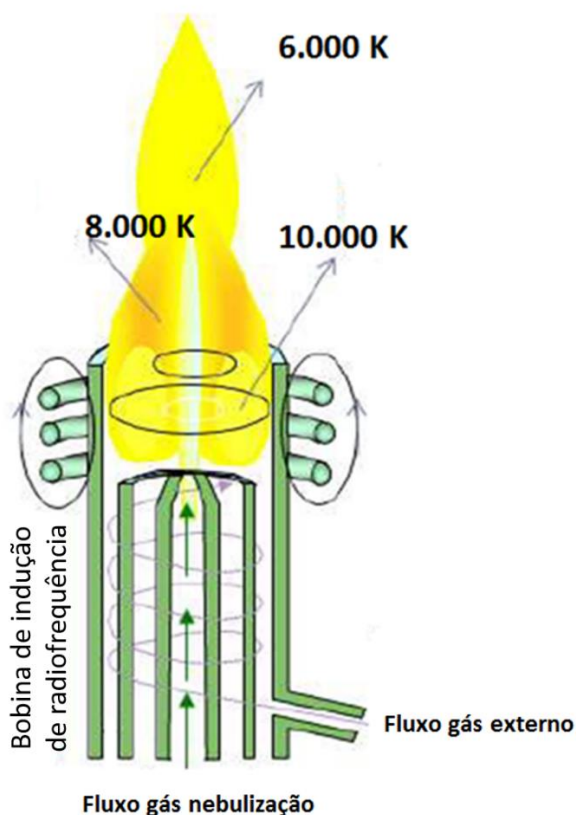
#### **1.4.3 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado começou a ser utilizada na década de 60 com primeiras publicações nos anos de 1964 e 1965. A técnica de ICP-MS se aprimorou como um complemento a espectrometria atômica de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (FREITAS, 2010). Em 1998, Koons desenvolveu uma metodologia de análise de GSR de munição convencional utilizando ICP-MS (VANINI, 2014). Desde então tem sido aplicado a várias áreas incluindo a química forense (ABREGO et al., 2014; ULRICH et al., 2004). Em 2004, outra metodologia foi desenvolvida para coleta e análise de GSR por ICP-MS utilizando *swabs* embebido com complexante etilenodiaminotetracético (EDTA) 2% (m/v) (SARKIS et al., 2007; TOCAIA DOS REIS et al., 2004).

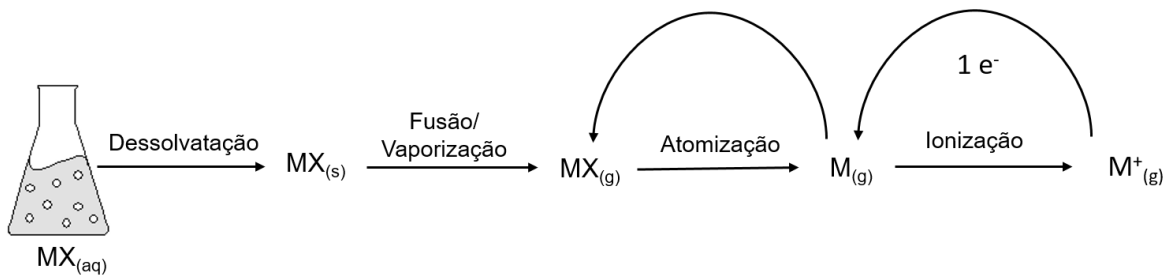
A técnica ICP-MS apresenta alta sensibilidade com ampla faixa de detecção variando de traço a ultra traço e vem ganhando destaque no cenário da química forense, porém sabe-se que é uma ferramenta que requer um custo alto de instalação e manutenção. É uma técnica de rápida análise e com baixa interferência para os elementos em estudo. A utilização do ICP-MS proporciona determinação a nível ultra traço de isótopos que podem ser relacionados a arma, munição e projétil como zinco, cobre, estrôncio e níquel (FREITAS, 2010).

Em análises por ICP-MS geralmente utiliza-se amostras em solução visto que apresentam melhor homogeneidade, disponibilidade de soluções padrão para calibração e facilidade de manipulação (BARBOUR, 2011). A introdução da amostra é realizada por meio de uma bomba peristáltica e por um nebulizador, no qual grande parte da amostra é drenada (99%), por uma câmara de nebulização, e apenas 1% é devidamente introduzida alcançando o plasma.

No ICP-MS o plasma é gerado na tocha (**Figura 7**) por meio de uma descarga elétrica sob um gás a pressão atmosférica. O gás de plasma, geralmente argônio, é ionizado por meio de uma descarga elétrica gerando elétrons livres e íons Ar. Uma bobina de radiofrequência acelera estes e os mesmos colidem com outros átomos de argônio. Esta colisão produz uma reação em cadeia gerando o plasma. O plasma atinge uma temperatura de até 8000 K fazendo com que a amostra sofra os processos de dessolvatação, dissociação, atomização e ionização (excitação), **Figura 8** (BARBOUR, 2011).



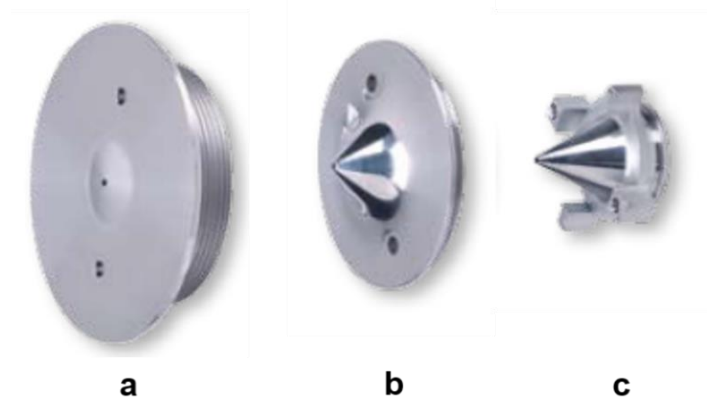
**Figura 7:** Formato da tocha para ICP-MS - Adaptada.  
(Fonte: Trevelin, 2014)



**Figura 8:** Processos envolvidos no plasma.

O ICP-MS apresenta uma interface que possibilita a interligação do sistema de introdução da amostra como o espectrômetro de massas. Essa interface é composta por três cones metálicos com uma perfuração (*sampler*, *skimmer* e *hiper skimmer*), **Figura 9 a-c**, e são condicionados num vácuo de no mínimo  $10^{-6}$  bar (BARBOUR, 2011).

Os íons ao penetrar a região de focalização são acelerados devido a diferença de pressão e vão de encontro ao espectrômetro de massa e são separados de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ) (BARBOUR, 2011; FREITAS, 2010).



**Figura 9:** Interface dos cones ICP-MS (a) sampler (b) skimmer e (c) hiper skimmer.  
(Fonte: NexION 300 ICP-MS PerkinElmerSCIEX)

Os feixes de íons homogêneos que passam pelo espectrômetro de massas são detectados por meio do analisador de massas que geralmente é constituído de um multiplicador de elétrons possível de quantificar as espécies químicas contidas nas amostras.

## 2 ESTADO DA ARTE

Desde o desenvolvimento da munição limpa vários pesquisadores veem explorando estudos para elucidação do perfil elementar dessa munição, visto a grande dificuldade da identificação de GSR por técnica utilizada para resíduos de munição convencional.

Martiny e colaboradores (2008) caracterizaram GSR de munição limpa por MEV/EDS. Em munições, de primeira geração, comercializada na Europa determinaram que os GSR eram compostos por partículas esféricas sendo Sr o único elemento determinado. Já para GSR da segunda geração, comercializada nos Estados Unidos, partículas irregulares compostas principalmente por K, Al, Si e Ca foram detectadas. Quando analisada a munição limpa, de primeira geração, utilizada no Brasil elementos como Sr, N, Na, K, Al, Si, K, Ca, Na, S e Mg foram detectados na mistura iniciadora de munição 9 mm, sendo os elementos Sr, Al, Si e K majoritários. Em munições calibre .40, .38 e .380 foram encontrados elementos como Al, Si, K, Ca, Na, S, Mg. Neste mesmo estudo, nas mãos dos atiradores elementos como Sr, Na, K, Fe, Al, Si e Ca foram encontrados em munição 9 mm e Al, K, Si, Ca, Fe e S em munições calibre .38, .40 e .380. Martiny *et al.*, relatam a dificuldade de identificar os GSR de munição limpa por MEV/EDS e sugere a inserção de um complexo metálico na mistura iniciadora para facilitar o processo de detecção (MARTINY *et al.*, 2008).

Estudos recentes mostram a utilização de marcadores luminescentes, em munição limpa, baseados na série dos lantanídeos. É destacado que a taxa de marcador adicionado é fator determinante, uma vez que elevadas quantidades causam diminuição considerável na velocidade da munição. Com adição do marcador os resíduos luminescentes (LGSR) foram encontrados a uma distância de 9,4 m do atirador como também nas mãos, na arma e em objetos contidos na cena de simulação de crime. Os LGSR são facilmente detectados com uso de radiação UV podendo ser utilizado em campo devido a praticidade e simplicidade. Os LGSR apresentam tempo de vida considerável, cerca de 9 horas, como também resistência a lavagem das mãos do atirador (16 lavagens) uma prática corriqueira realizada pelos atiradores. Dentre as condições testadas pelo grupo de pesquisa o marcador fotoluminescente apresentou resultados de elevado grau e informações que podem auxiliar na perícia criminal (WEBER *et al.*, 2011, 2014).

Abrego e colaboradores (2014) propõem um novo método de identificação de

resíduo inorgânico e orgânico (OGSR) de munição limpa. Um amostrador modificado utilizando fita de carbono e politetrafluoretileno é utilizado para a coleta dos resíduos sendo assim, resíduos orgânicos e inorgânicos analisados em uma única amostragem. É relatado que a análise de OGSR vem sendo estudada visto que fornece evidências na elucidação do perfil elementar para esse tipo de munição evitando a produção de resultados falso positivos. Os aditivos com estabilizantes, plastificantes, inibidores de flash, refrigerantes, lubrificantes de superfície e corantes contribuem para a composição dos resíduos orgânicos. Os OGSR provindos da mistura iniciadora e da pólvora não sofrem combinações com o passar do tempo. Para os GSR inorgânicos foi utilizada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado utilizando ablação por laser (LA-ICP-MS) e combinações Cu-Zn-Sn; Zr-Sr; Cu-Zn; Al-Ti e Al-Ti-Zn foram determinados. Já para os OGSR, grupos orgânicos como centralite, difenilamina ou derivados de compostos nitrados, que são característicos de GSR, podem ser identificados por micro espectrometria de Raman (ABREGO et al., 2014).

A cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (LC-TOF) vem sendo aplicada para caracterização de OGSR. Benito *et al.*, aplicaram esta técnica para detectar e identificar 18 aditivos de pólvora presente nos OGSR. Duas técnicas de amostragem foram avaliadas sendo amostragem com *swab* e com fita modificada com PTFE. A fita com PTFE apresentou melhores resultados de recuperação de extração sendo assim possível de identificar difenilamina, centralite e produtos da degradação de nitratos em todas os 4 tipos diferentes de munição utilizado no estudo, conferindo assim forte evidência de ser GSR de munição limpa. Na **Tabela 2**, encontra-se todos os componentes orgânicos encontrados em munição limpa conforme evidenciado nos estudos utilizando LC-TOF (BENITO et al., 2015).

**Tabela 2:** Substâncias orgânicas comum em pólvora de munição limpa

<b>Explosivos</b>	Nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina, ciclotrimetilenotrinitramina, octagen HXM, 2,4-dinitroanisol
<b>Sensibilizadores</b>	Trinitrotolueno, pentaeritritol tetranitrado.
<b>Estabilizantes</b>	Difenilamina, metil centralite, etil centralite
<b>Inibidores de flash</b>	2,4-dinitrotolueno, nitroguanidina
<b>Plastificantes</b>	Ftalato de dietila, ftalato de dimetil
<b>Produtos de degradação</b>	2-nitrodifenilamina, 4-nitrodifenilamina, 2,4-dinitrodifenilamina, N-nitrosodiphenilamina, 2-amina-4,6-dinitrotolueno, 4-amina-2,6-dinitrotolueno.

*Fonte: Benito et al., Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry. Forensic Science International, v. 246, p. 79 – 85, 2015.*

A cromatografia líquida de ultra eficiência de fase reversa acoplada ao espectrômetro de massas tem sido utilizada para análise de pólvora química (ALI et al., 2016; THOMAS; LINCOLN; MCCORD, 2013). Thomas e colaboradores separaram 20 diferentes tipos de substâncias detectadas por ionização por eletrospray (ESI) no modo negativo e positivo e ionização a pressão atmosférica (APCI). Neste estudo não há relatos sobre adequação deste método para caracterização de GSR (THOMAS; LINCOLN; MCCORD, 2013).

Outras técnicas como radiação síncronon (KEMPSON et al., 2005), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com análise quimiométrica (ICP-MS) (STEFFEN et al., 2007), micro-extração em fase sólida em cromatografia gasosa-azoto com detector de fósforo (SPME-GC-NPD) (BURLESON et al., 2009), mili fluorescência de radiação de raio-X (m-XRF) (LATZEL et al., 2012), medição eletroquímica (VUKI et al., 2012), cromatografia de íons (SZOMBORG et al., 2013), micro-extração de voláteis por detecção de cromatografia gasosa acoplada a

espectrometria de massas (CMV-GC-MS) e espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) (FAMBRO et al., 2016; TARIFA; ALMIRALL, 2015) vem se destacando na análise de GSR e propelentes de munição limpa.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

Avaliar a aplicabilidade da técnica da ICP-MS para determinação de GSR provenientes de munições limpas (*clean range ammunition*) utilizando pistola calibre .40 e revólver calibre .38.

### **3.2 Objetivo específico**

- Investigar, a partir da abertura manual de munição calibre .40 e .38, os elementos que compõe as mesmas.
- Determinar os parâmetros: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), sensibilidade e exatidão por ICP-MS.
- Comparar a sensibilidade da técnica da ICP-MS com o teste colorimétrico e MEV/EDS em função do número de disparos de AFs.
- Definir possíveis marcadores químicos para munição limpa.
- Avaliar o efeito da lavagem das mãos para quantificação dos GSR.
- Determinar o elemento Pb avaliando seu potencial tóxico.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e reagentes

Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  (65%, Merck, Alemanha) e água ultrapura (resistividade =  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), preparada por um sistema de osmose reversa (ultra Purelab MK2, Reino Unido) foram usados para extração dos analitos. O  $\text{HNO}_3$  empregado passou por um processo de purificação por meio de um destilador subboiling (distill acid, Berghof).

Uma solução de estoque multi-elementar ( $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos padrões de Pb, Ba, Sb, Al, Ti, Mo, Cr, Cu, Zn e Sr (SCP Science - Perkin Elmer, EUA) foi utilizada para construir a curva analítica (0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 e  $20 \text{ ug}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Cada solução padrão foi diluída em  $\text{HNO}_3$  2% (v / v).

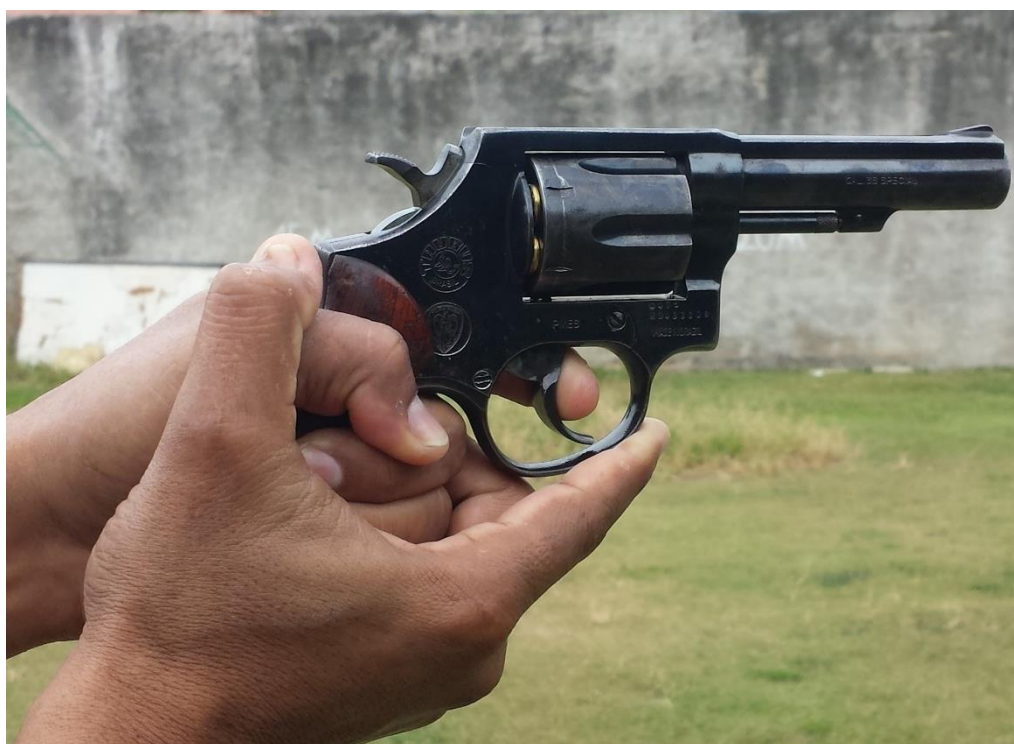
Rodizonato de sódio ( $\text{C}_6\text{Na}_2\text{O}_6$ ), solução tampão de ácido tartárico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), bitartarato de sódio ( $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ ) e água ultrapura e papel filtro qualitativo tamanho A4 foram empregados na análise do teste colorimétrico.

### 4.2 Amostra

As munições limpas foram fornecidas pela Polícia Militar do Estado do Espírito Santo, uma vez que é de uso restrito da segurança pública no Brasil. Os ensaios foram realizados no stand de tiro da Polícia Militar usando uma pistola calibre .40 PT 100 (**Figura 10**) e revólver .38 Taurus® especial 86 (**Figura 11**).



**Figura 10:** Pistola calibre .40 modelo PT 100.

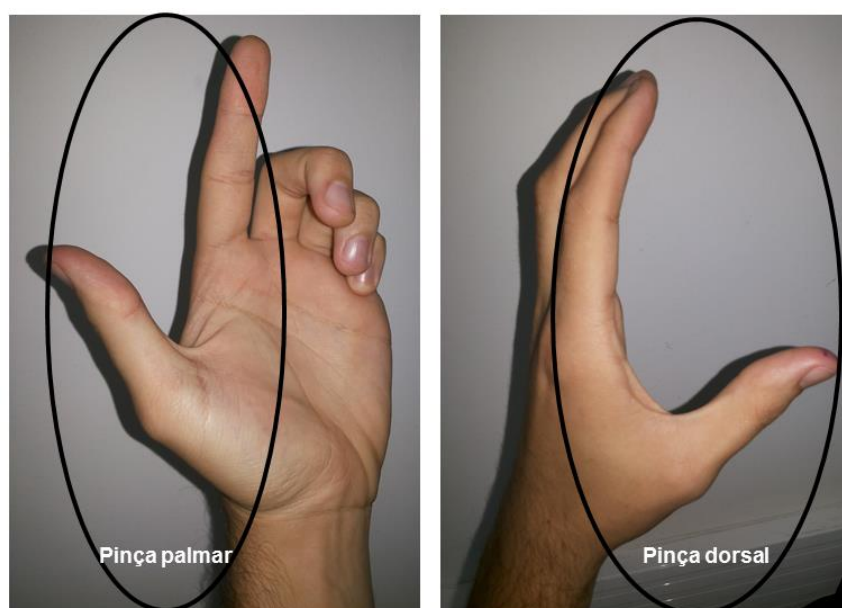


**Figura 11:** Revólver calibre .38 Taurus® especial 86.

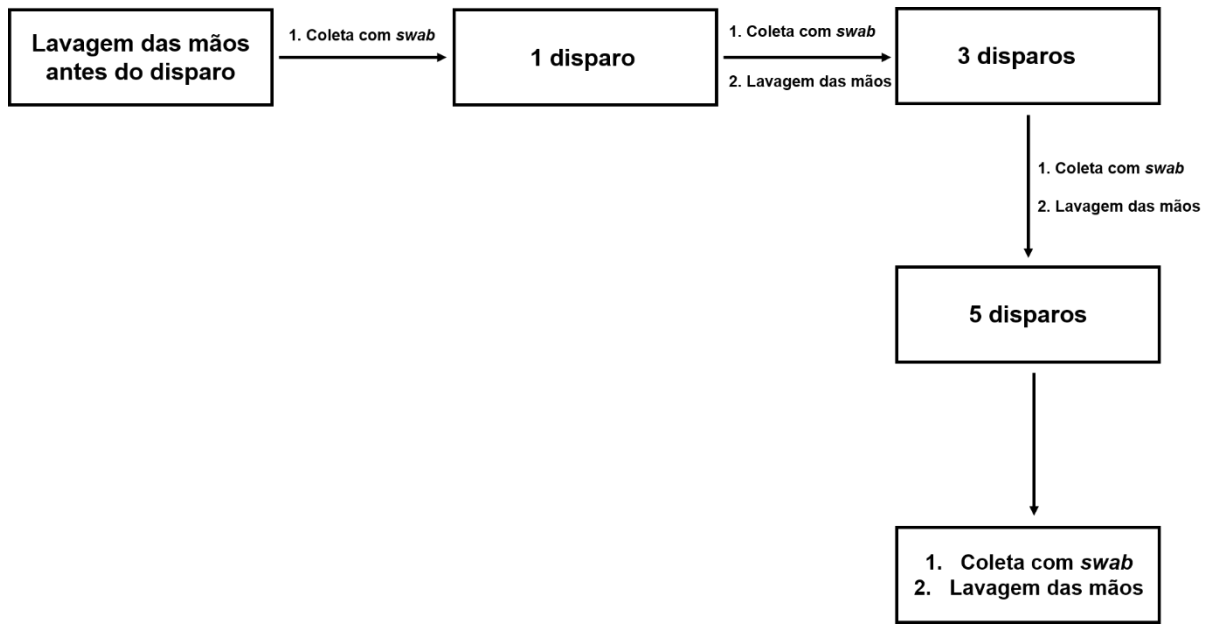
Os disparos foram realizados ( $n = 1 - 7$  para a pistola e  $n = 1 - 5$  para o revólver) em um ambiente aberto e GSR foram colhidas com *swabs* secos na região da pinça palmar e pinça dorsal, **Figura 12** (VANINI et al., 2015; VANINI; MESTRADO, 2014). A análise foi feita em duplicata nas mãos direita e esquerda, separadamente, conforme

procedimento adotada (**Figura 13 e 14**). O efeito da lavagem das mãos antes da coleta dos GSR também foi realizado seguindo um procedimento conforme mostrado nas **Figura 15 e Figura 16**. Para a lavagem da mão, foi utilizado sabão de coco e água corrente.

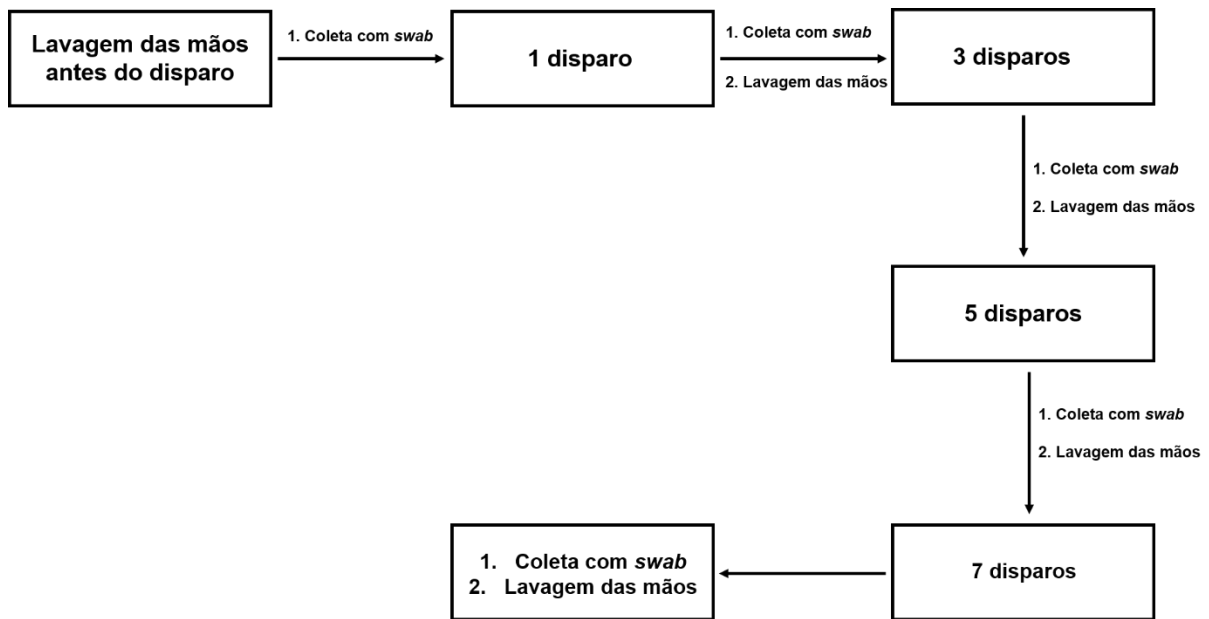
Antes de coletar o GSR, as AFs foram previamente limpas com acetona para evitar a contaminação cruzada ou interferência de elementos-traço presentes no GSR convencional.



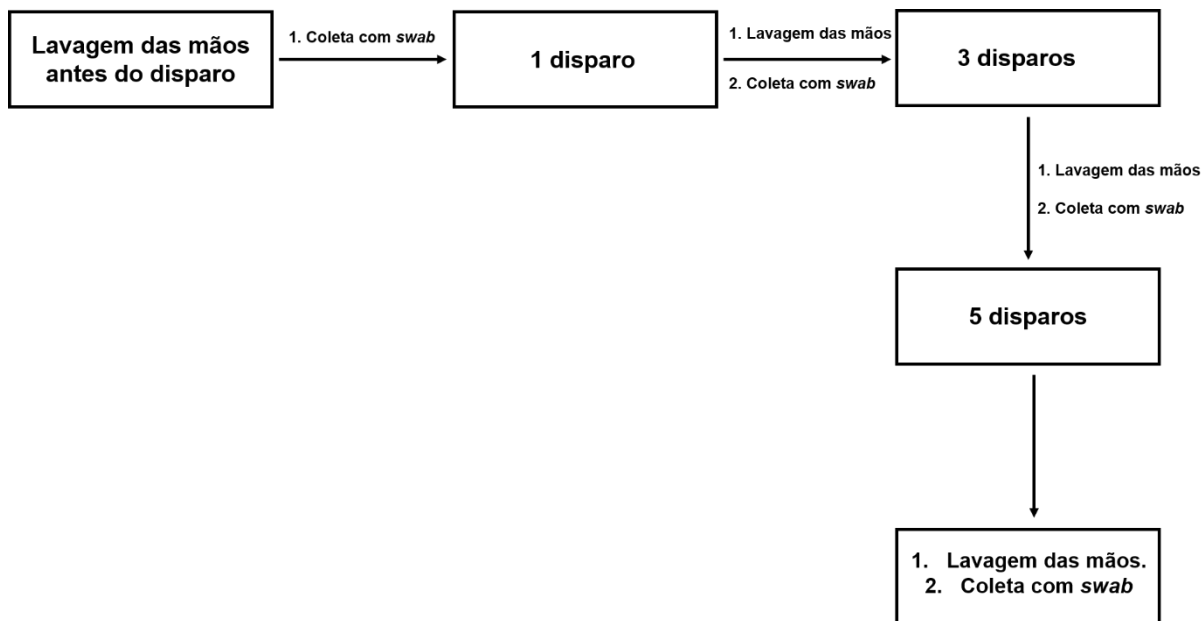
**Figura 12:** Região de coleta da mão do atirador.



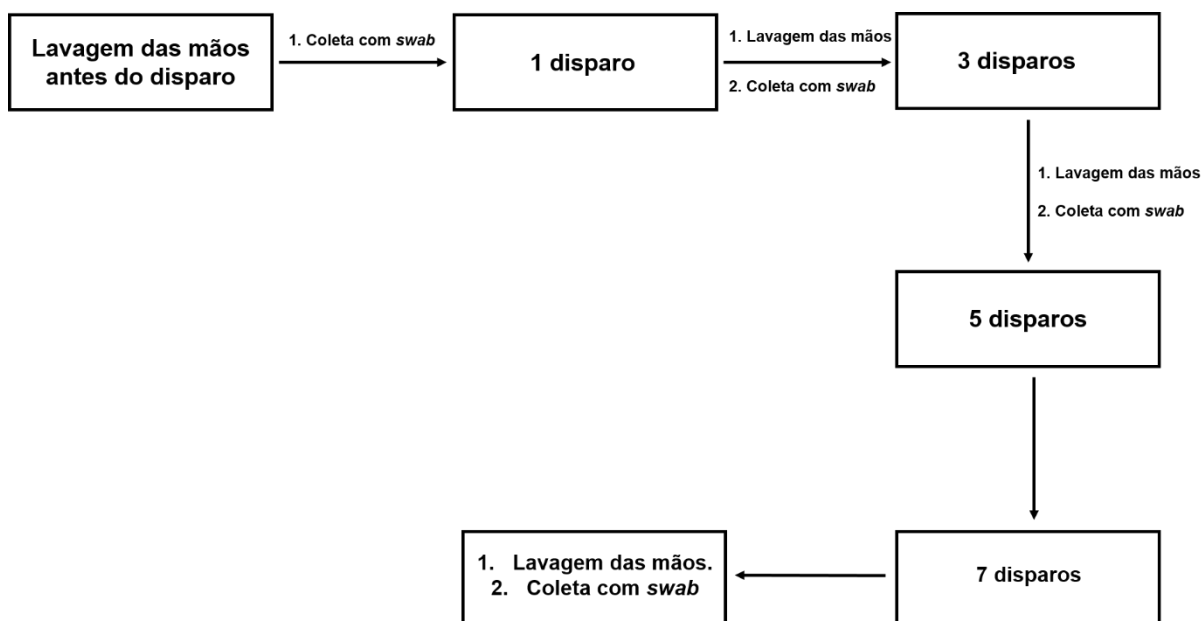
**Figura 13:** Fluxograma do procedimento para amostragem sem lavagem das mãos antes da coleta para revólver calibre .38.



**Figura 14:** Fluxograma do procedimento para amostragem sem lavagem das mãos antes da coleta para pistola .40.



**Figura 15:** Fluxograma do procedimento para amostragem com lavagem das mãos para revólver calibre .38.



**Figura 16:** Fluxograma do procedimento para amostragem com lavagem das mãos para pistola calibre .40.

Duas munições .40 foram fornecidos e uma descarga manual foi realizada com auxílio de um martelo de inércia (**Figura 17**). Depois, as amostras foram recolhidas na superfície da mistura de iniciadores, do cartucho e do projétil, e analisados por SEM/EDX e ICP-MS.



**Figura 17:** Martelo de inércia utilizado para descarga de munição.

### 4.3 Equipamentos

Para o preparo das amostras de GSR, utilizou-se um banho ultrassônico modelo USC – 1400<sup>a</sup> UltraCleaner com aquecimento UNIQUE e banho-maria modelo 550, série 1172485 – Fisaton.

Um espectrômetro de energia dispersiva acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss EVO MA10, instrumentos de Oxford, foi utilizado para a análise MEV/EDS. Os parâmetros utilizados foram uma distância de trabalho de 8,5 mm e uma voltagem de aceleração de 25 keV. Amostras de pólvora foram metalizadas com ouro para aumentar a interação entre o feixe de elétrons e amostra e por consequência melhorar a qualidade das imagens.

Para análise dos elementos-traço foi utilizado um ICP-MS Nexlon 300D da PerkinElmer. A condição de operação do equipamento encontra-se na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Condições operacionais e parâmetros do ICP-MS.

<b>Câmara de nebulização</b>	<b>Ciclônica de vidro com anteparo</b>
<b>Nebulizador</b>	Concêntrico Meinhard, tipo C
<b>Potência da radiofrequência</b>	1550 W
<b>Fluxo do gás auxiliar</b>	1,20 L·min <sup>-1</sup>
<b>Fluxo do gás de plasma</b>	16,00 L·min <sup>-1</sup>
<b>Fluxo do gás nebulizador</b>	1,04 L·min <sup>-1</sup>
<b>Replicatas</b>	3
<b>Isótopos</b>	Pb <sup>208</sup> , Ba <sup>138</sup> , Sb <sup>121</sup> , Sb <sup>123</sup> , Al <sup>27</sup> , Ti <sup>47</sup> , Ti <sup>49</sup> , Mo <sup>95</sup> , Mo <sup>96</sup> , Mo <sup>98</sup> , Cr <sup>52</sup> , Zn <sup>66</sup> , Cu <sup>63</sup> , Cu <sup>65</sup> e Sr <sup>88</sup>

#### **4.4 Análise por meio de teste colorimétrico (rodizonato de sódio)**

GSR de pistola calibre .40 (n = 7) foram recolhidos na mão direita e esquerda com fita adesiva (fita mágica) e fixados em um papel de filtro qualitativo tamanho A4. Após a realização dos disparos, uma solução tampão foi preparada com 1,5 g de ácido tartárico e 1,9 g de bitartarato de sódio para 100 mL de água ultrapura com  $\approx$  pH 3. Para preparar o reagente de rodizonato de sódio, uma massa de 100 mg do sal foi dissolvida em 100 mL de água ultrapura, obtendo-se uma solução cor de laranja com uma concentração de 1 mg·mL<sup>-1</sup>. A solução tampão foi pulverizada sobre o papel de filtro, e depois, aplicou-se o reagente rodizonato de sódio. O ensaio colorimétrico foi realizado de acordo com a reação Feigl-Suter (TOCCHETTO, 2013; VELHO; BRUNI, 2012).

#### **4.5 Análise por MEV/EDS**

Os GSR de pistola .40 (n = 7) e revólver .38 (n = 5) foram coletados usando uma fita dupla face de carbono fixadas no suporte do kit de coleta para MEV denominado stub (**Figura 18**). O conjunto stub e fita foi pressionado na região da pinça palmar e pinça dorsal cerca de 40 vezes. Em seguida, a amostra foi analisada

com uma distância de trabalho de 8,5 mm e uma aceleração de 25 keV tensões por MEV/EDS (MARTINY et al., 2008; MELO; MARTINY; PINTO, 2014).

A pólvora passou por um processo de metalização para potencializar a interação entre o feixe de elétrons e a amostra e conseqüentemente melhorar a qualidade das imagens.



Figura 18: Kit de coleta de GSR para MEV/EDS.

#### 4.6 Análise por ICP-MS

Os coletores foram armazenados em tubos de polipropileno de 15 mL e precedida de análise ICP-MS. As condições de funcionamento do equipamento são mostradas na Tabela 1. Em todos os tubos, 2 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% (v/v) foram adicionados, e em seguida, a solução foi diluída até um volume final de 10 mL com água ultrapura ( $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Em seguida, as amostras foram colocadas num banho de ultrassom durante 20 min e 25 kHz e aquecida em banho de água durante 1 hora a  $100^\circ \text{C}$  (VANINI et al., 2014, 2015).

As condições padrões fornecidas pelo software do equipamento foram utilizadas para a análise dos isótopos  $\text{Pb}^{208}$ ,  $\text{Ba}^{138}$ ,  $\text{Sb}^{121}$ ,  $\text{Sb}^{123}$ ,  $\text{Al}^{27}$ ,  $\text{Ti}^{47}$ ,  $\text{Ti}^{49}$ ,  $\text{Mo}^{95}$ ,  $\text{Mo}^{96}$ ,  $\text{Mo}^{98}$ ,  $\text{Cr}^{52}$ ,  $\text{Zn}^{66}$ ,  $\text{Cu}^{63}$ ,  $\text{Cu}^{65}$  e  $\text{Sr}^{88}$ . A curva analítica foi preparada usando seis pontos com as seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 e  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

O LD, LQ, precisão e sensibilidade foram determinados, sendo LD e LQ calculados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC),

utilizando **equações 1 e 2**.

$$LD = \frac{3*SD}{a} \quad (\text{equação 1}) \quad LQ = \frac{10*SD}{a} \quad (\text{equação 2})$$

Pelo LD e LQ avaliou-se a sensibilidade do método utilizado para a quantificação dos elementos de interesse, sendo assim quanto menor o valor de LD e LQ maior a sensibilidade do método e a exatidão do método foi avaliada pelo teste de recuperação (eq. 3), uma vez que não há material de referência para GSR. A Associação Oficial de Química Analítica (AOAC, 2012) recomenda-se percentual de recuperação dentro da faixa de 70 a 120%.

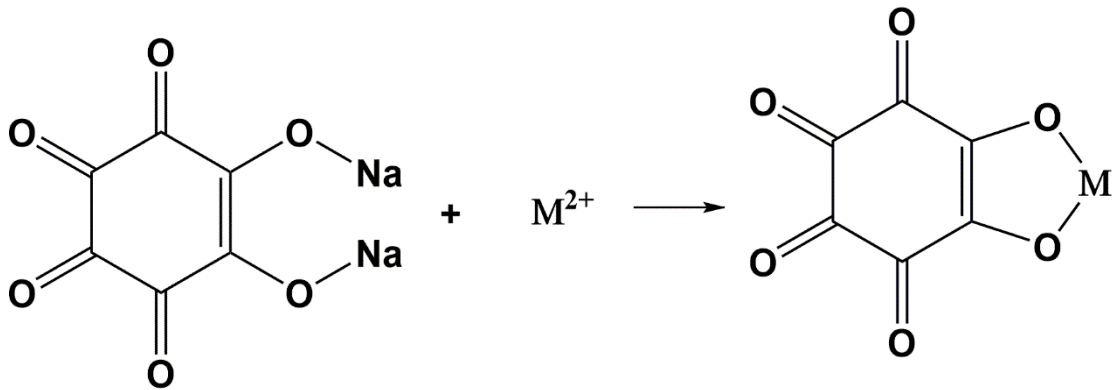
Observou-se uma boa recuperação para os elementos, pois que as mesmas ficaram dentro da faixa estipulada. Sendo assim, o uso de padrão interno (PI) não foi necessário, uma vez que uma boa recuperação foi alcançada na ausência deste. A linearidade da curva analítica foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

$$\text{Recuperação} = \left( \frac{[ ]_{amostra+adição} - [ ]_{amostra}}{[ ]_{padrão}} \right) \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

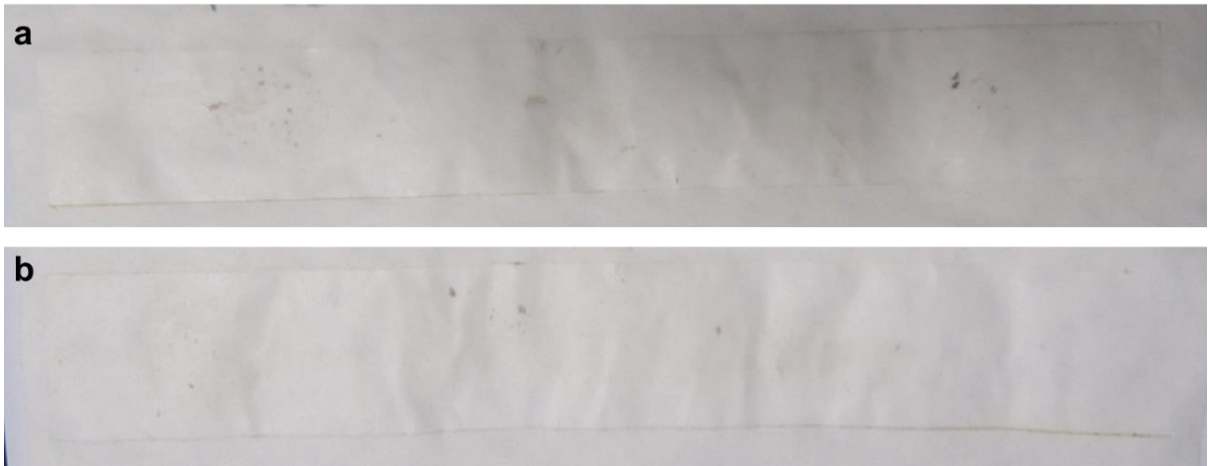
### 5.1 Teste colorimétrico (rodizonato de sódio)

Com intuito de identificar Pb e Ba em GSR de munições convencionais, testes colorimétricos por via úmida são utilizados por Institutos de Criminalística para apontar a presença ou não de GSR na mão do atirador. A presença de Pb nesse teste dá-se com o aparecimento de manchas vermelha-rosa após a reação com o rodizonato de sódio. Vale ressaltar que o teste colorimétrico também pode identificar a presença de Ba por meio do aparecimento de manchas alaranjadas. A reação química é mostrada na **Figura 19** (FEIGL; SUTER, 1937; VELHO; BRUNI, 2012).

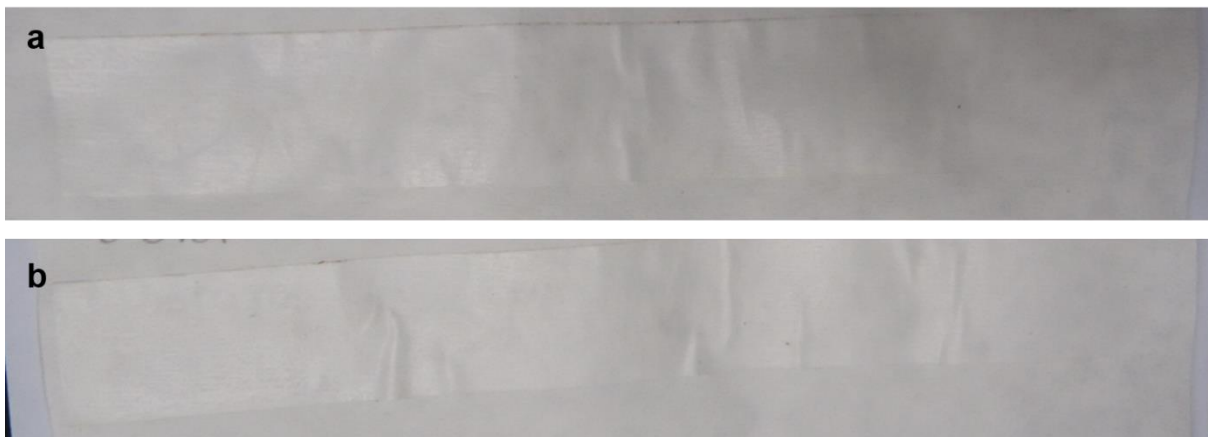


**Figura 19:** Reação química com rodizonato de sódio para identificar Pb em GSR, onde  $M^{2+} = Pb^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ .

A **Figura 20 a-b** e **21 a-b** retrata a fita adesiva Scott® após o ensaio colorimétrico, onde o GSR foi produzido a partir de sete disparos ( $n = 7$ ) com uma pistola de calibre .40 e cinco disparos ( $n = 5$ ) com revólver calibre .38. Nota-se que não foi observado mudança de cor, indicando assim, um resultado negativo para Pb. Este resultado é esperado para este tipo de munição, provando assim, a invalidade de teste colorimétrico para a detecção GSR em munição limpa.



**Figura 20:** Teste colorimétrico para detecção de GSR na (a) mão direita e (b) mão esquerda usando pistola calibre .40 e  $n = 7$  disparos.



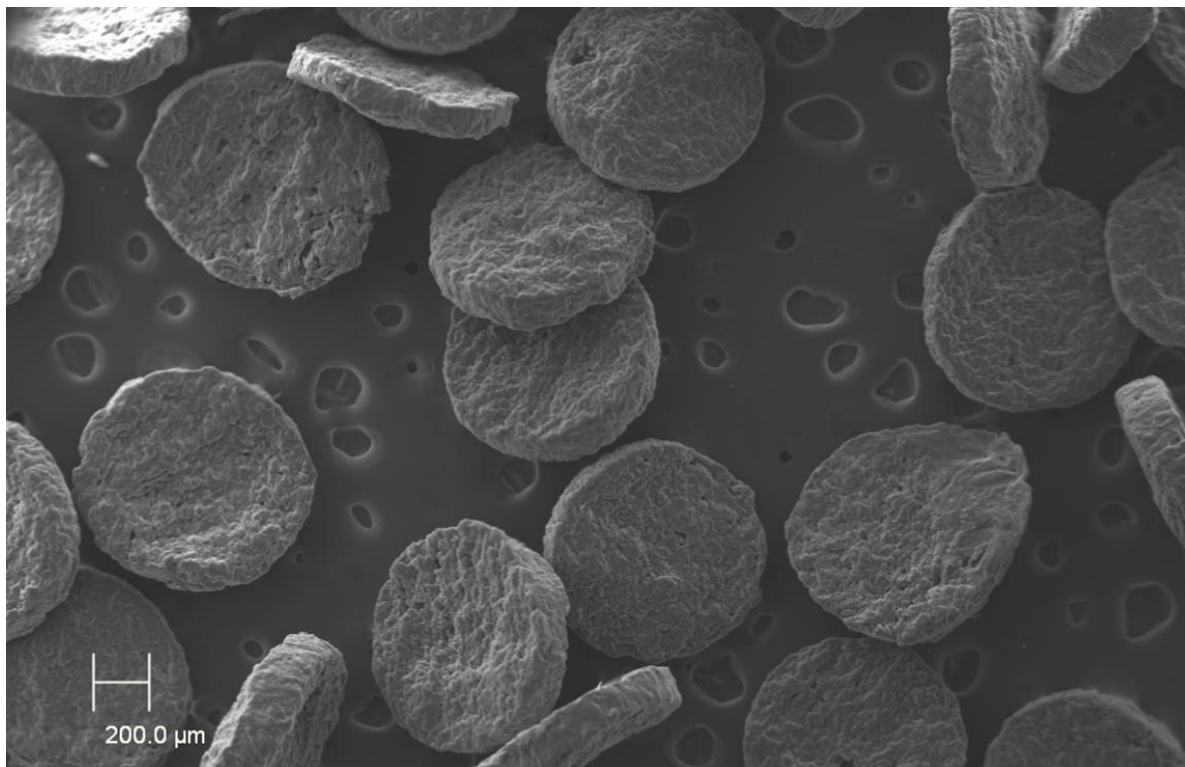
**Figura 21:** Teste colorimétrico para detecção de GSR na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando revólver calibre .38 e n = 5 disparos.

No Brasil, o teste colorimétrico utilizando rodizonato de sódio (reação de Feigl-Suter) foi inserido na rotina da polícia técnico-científica para detecção GSR, identificando Pb, e é um dos testes mais utilizados para elucidação de crimes (TOCCHETTO, 2013). Apesar do baixo custo, praticidade e possibilidade de aplicação no local de crime, um dos principais problemas é a contaminação com outros materiais e ou atividades (mecânico, pintor, técnico de laboratório, eletricista, dentre outros) o que leva a resultados falso-positivos (DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; GAROFANO et al., 1999). Portanto, técnicas analíticas com maior sensibilidade e seletividade são necessárias para detecção GSR de munição limpas, como MEV/EDS e ICP-MS.

## 5.2 MEV/EDS

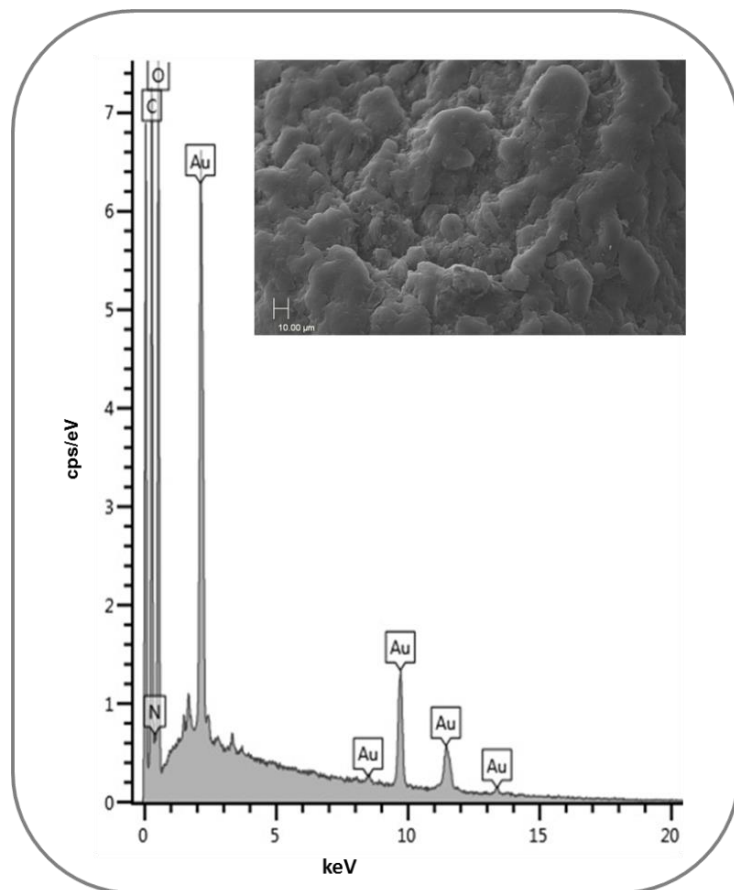
### 5.2.1 Caracterização da pólvora, cartucho e projétil de munição limpa

Após a descarga manual de munição calibre .40, foi separado e recolhido a pólvora, cartucho e projétil. Analisando a fotomicrografia da pólvora, **Figura 22**, claramente observa-se partículas em forma de disco planares (MARTINY *et al.*, 2008)



**Figura 22:** Fotomicrografia de pólvora de munição calibre .40 de munição limpa.

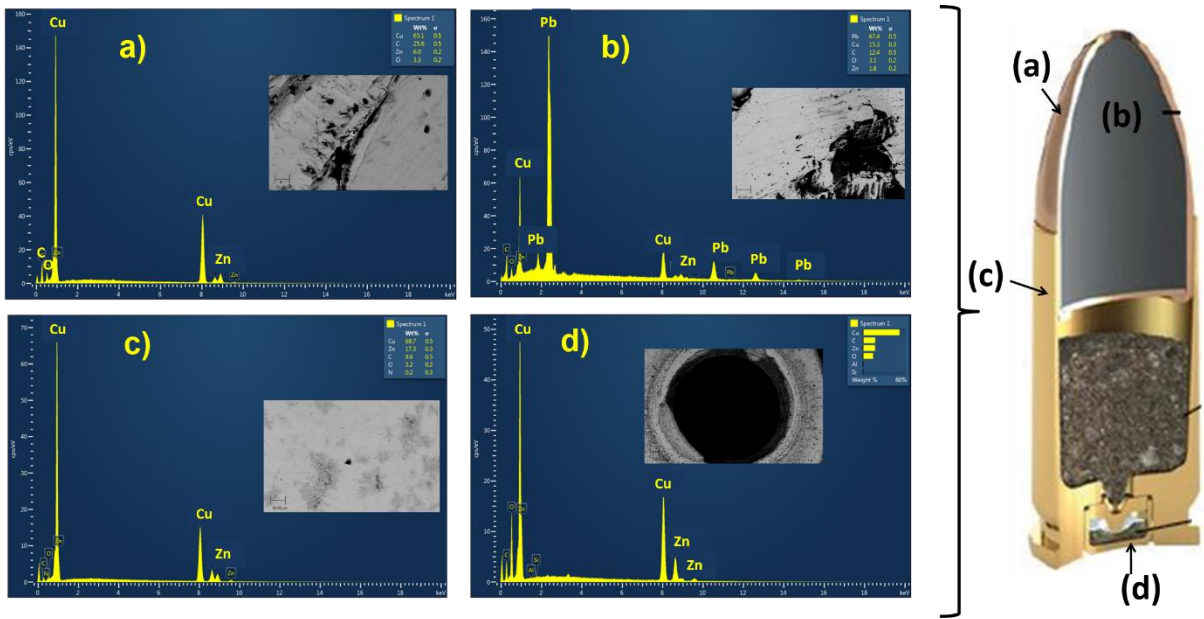
A partir da imagem de MEV, uma ampliação de 4000 x foi realizada para verificar via EDS a distribuição de elementos químicos presentes na pólvora. O espectro de EDS mostra a presença de nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O), que correspondem a elementos presentes na composição da nitrocelulose. Observa-se também a presença de ouro (Au). Este elemento pode ser atribuído ao processo de metalização da amostra, **Figura 23**.



**Figura 23:** Espectro EDS de pólvora de munição limpa obtido a partir de fotomicrografia da Figura 2.

A análise MEV/EDS foi também realizada sobre a superfície de todas as partes da munição limpa de pistola calibre .40: projétil encamisado e não encamisado de chumbo, (**Figura 24a e 24b**, respectivamente), cartucho, **Figura 24c**, e espoleta, **Figura 24d**. No projétil encamisado de chumbo, cartucho e regiões da espoleta, (**Figuras 24b-d**) os principais elementos encontrados são Cu e Zn proveniente da liga Cu/Zn formadora do invólucro do cartucho.

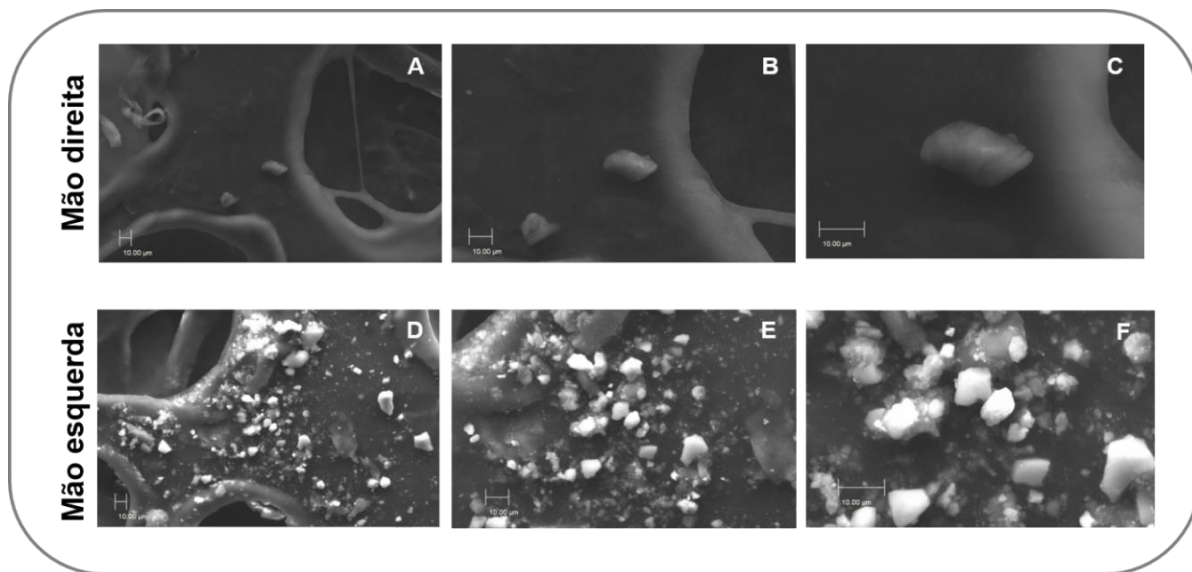
Para o projétil não encamisado, **Figura 24b**, a análise por EDS mostra a elevada presença de Pb. Outros elementos como Al e Si estão presentes em baixas concentrações na região da espoleta, **Figura 24d**, e são oriundos da mistura iniciadora.



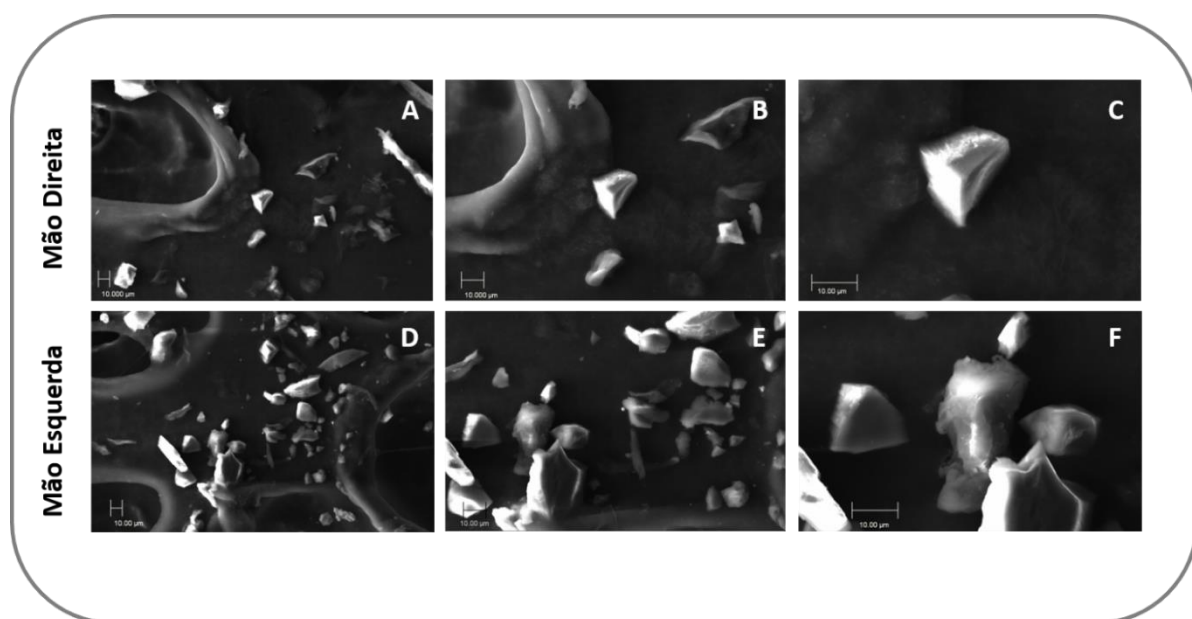
**Figura 24:** Fotomicrografias e espectro EDS das partes de munição limpa pistola calibre .40. a) projétil de Pb encamisado; b) projétil de Pb não encamisado; c) cartucho; d) espoleta.

### 5.2.2 Caracterização dos GSR produzidos por munição limpa

Os GSR foram caracterizados por amostras coletadas na mão direita e esquerda de um atirador utilizando uma pistola .40 (n = 7 tiros) e revólver .38. Uma maior quantidade de partículas de GSR foi detectada na mão esquerda utilizando pistola calibre .40, **Figura 25D-F**. Isto deve-se ao fato do atirador de ser canhoto. Já para revólver .38 observa-se uma similaridade na quantidade de GSR produzidos em ambas as mãos, **Figura 26**.



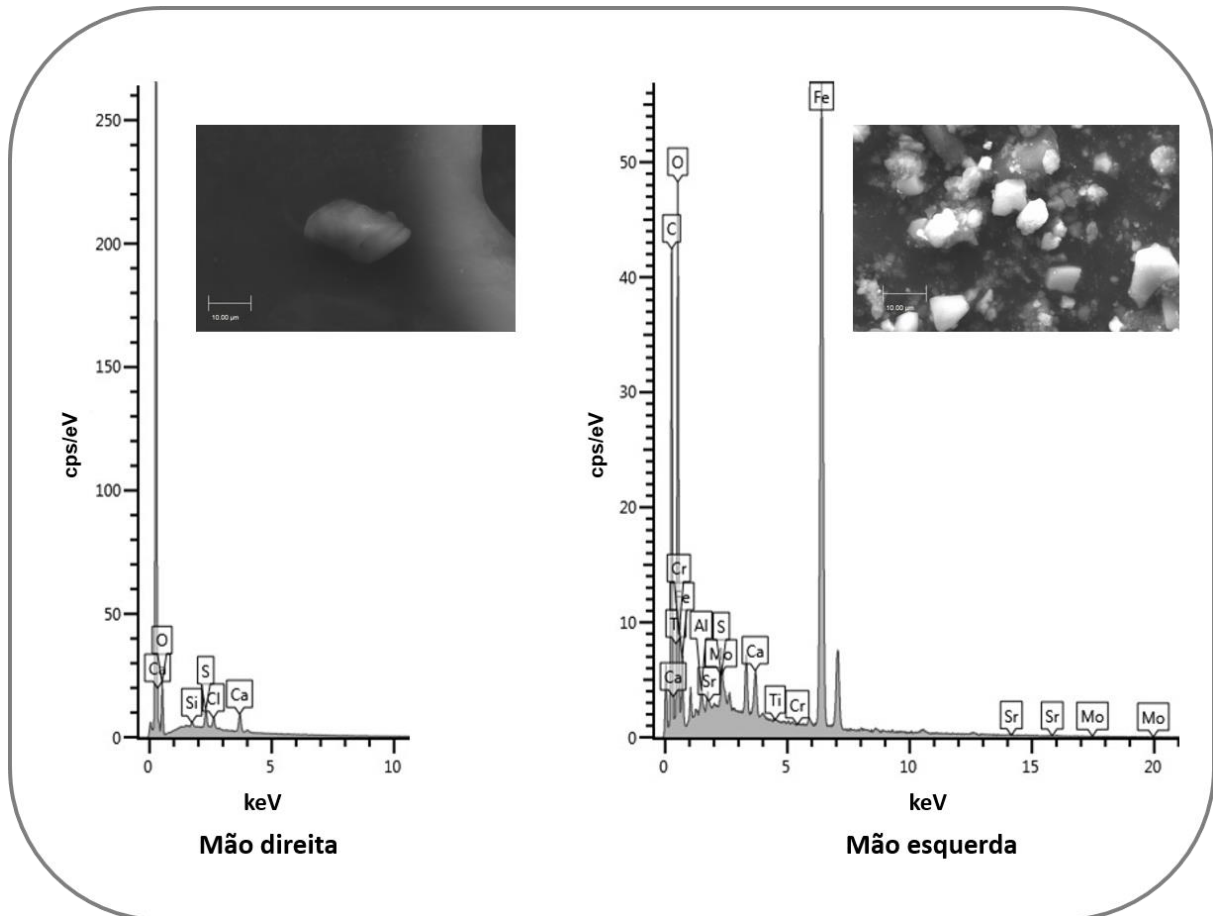
**Figura 25:** Fotomicrografia de GSR de munição limpa utilizando pistola calibre .40.



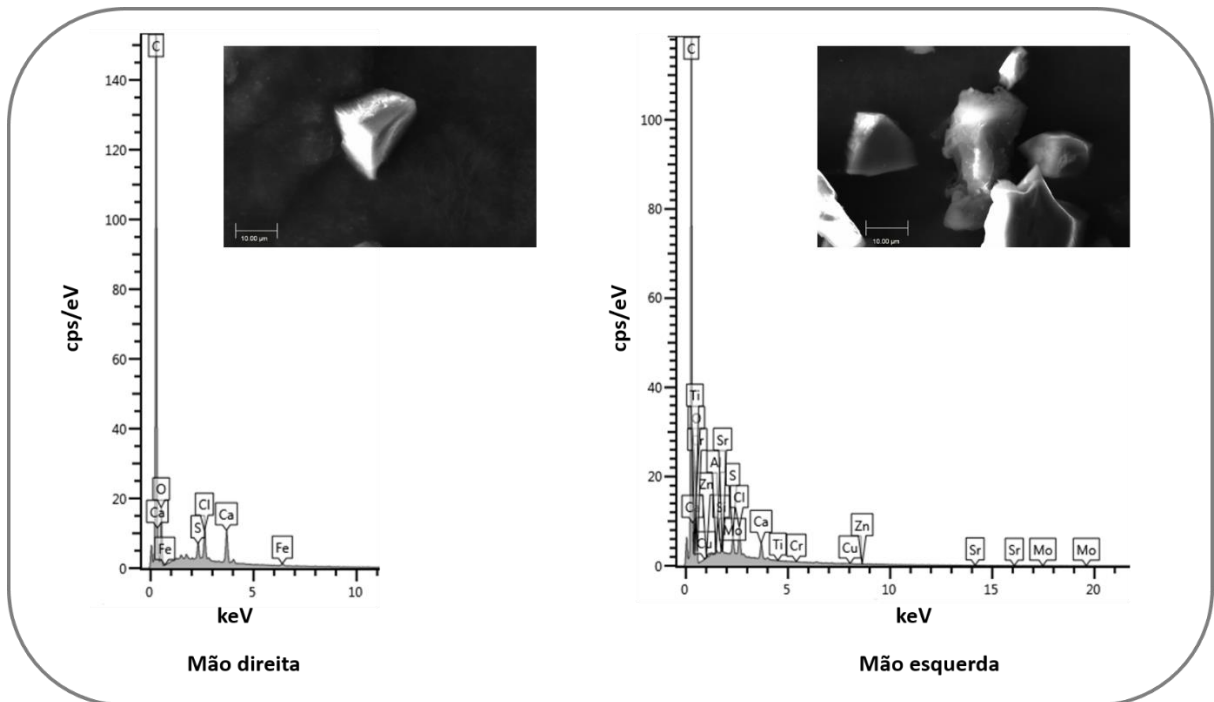
**Figura 26:** Fotomicrografia de GSR de munição limpa utilizando revólver calibre .38.

Os espectros de EDS mostram os elementos encontrados em partículas GSR de munição limpa como C, S, K, Ca, Al, Si, Ti, Cu, Zn, Cr, Cl, Mo, Sr e Fe (**Figura 27 e 28**). A presença de Cu e Zn, é atribuído aos projéteis encamisados da pistola .40 e revólver .38 como também para a liga de Cu-Zn do cartucho. Fe e Mo são originados a partir do cano da arma, uma vez que os fabricantes usam aço inoxidável para fazer os barris de pistola e para revólver fazem uso de ferrolho. Os elementos K, Si e Al são originados a partir da mistura iniciadora de ambas as munições. Elementos traço, tais

como Ca, S, Ti, Cr e Cl são também detectados, no entanto, no de baixa intensidade. Por meio das **Figura 25 e 26**, observa-se a presença de partículas irregulares, sem morfologia definida. Além disso, resultados negativos foram encontrados para Pb, Ba e Sb (COSTA *et al.*, 2016).



**Figura 27:** Fotomicrografia e espectro EDS de GSR pistola .40 obtido a partir da mão esquerda e direita do atirador.



**Figura 28:** Fotomicrografia e espectro EDS de GSR revólver .38 obtido a partir da mão esquerda e direita do atirador.

Os resíduos de munições limpas, em contraste com GSR convencional, não apresentam uma estrutura morfológica bem definida (MARTINY *et al.*, 2008). Este resultado é inconclusivo para a balística forense, o que exige a detecção de uma partícula esférica (0,5-5  $\mu\text{m}$ ) contendo os elementos Pb, Ba e Sb, simultaneamente. Por conseguinte, a utilização de uma técnica com maior sensibilidade como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado é essencial.

## 5.3 ICP-MS

### 5.3.1 Determinação dos elementos estudados

Inicialmente, foi realizada uma análise semi-quantitativa usando o pacote de software do ICP-MS. Este teste foi proposto, a fim de realizar um procedimento para determinar os principais elementos que estão presentes na munição limpa. Esta análise é efetuada num período de 3 minutos, sendo 80 elementos analisados, simultaneamente, entre  $\pm 30\%$  dos valores quantitativos. A partir desta análise os

isótopos Pb<sup>208</sup>, Ba<sup>138</sup>, Sb<sup>121</sup>, Sb<sup>123</sup>, Al<sup>27</sup>, Ti<sup>47</sup>, Ti<sup>49</sup>, Mo<sup>95</sup>, Mo<sup>96</sup>, Mo<sup>98</sup>, Cr<sup>52</sup>, Cu<sup>65</sup>, Cu<sup>63</sup>, Zn<sup>66</sup> e Sr<sup>88</sup> foram estabelecidos para este estudo.

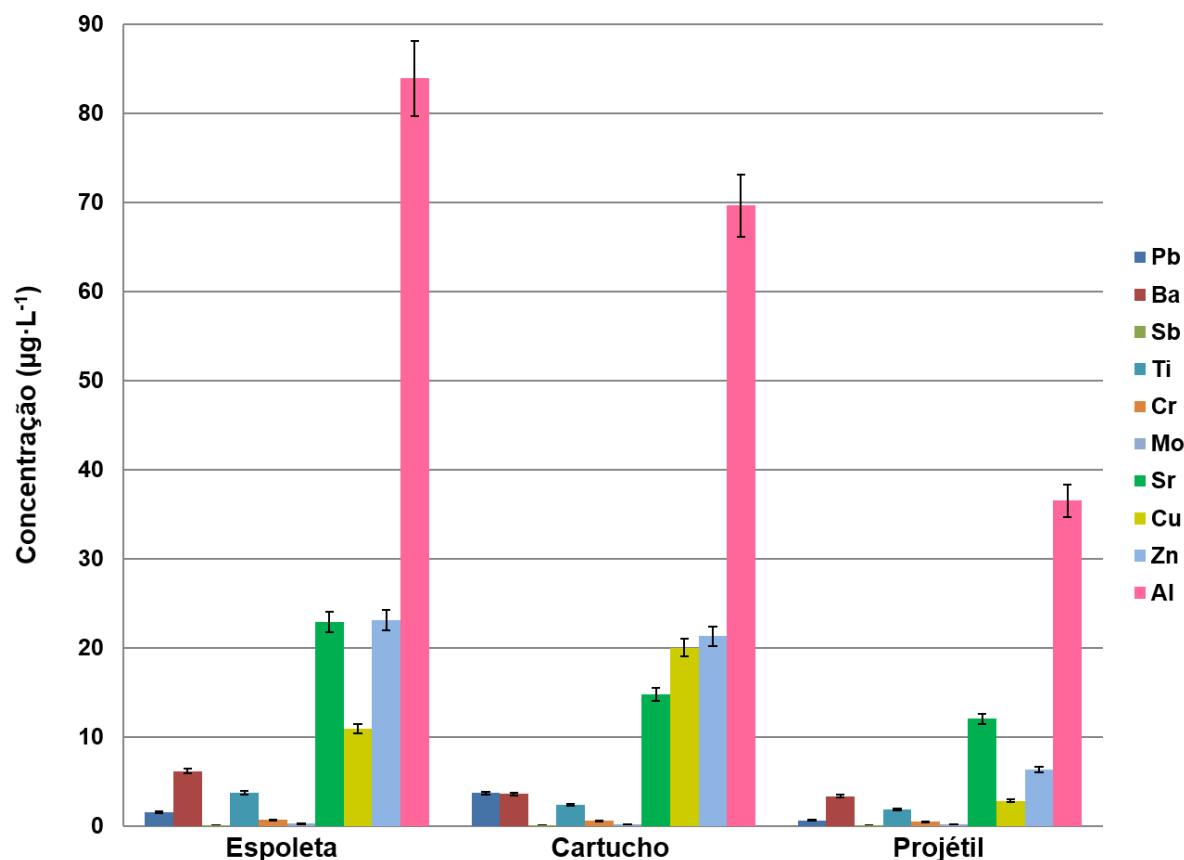
A **Tabela 4** mostra os valores de mérito (LD, LQ, recuperação, sensibilidade e coeficiente de determinação) determinada pela análise de ICP-MS. Observa-se que o isótopo Sb<sup>121</sup> tem maior sensibilidade, quando comparado com Sb<sup>123</sup>. O isótopo Ti<sup>47</sup> apresentou melhores resultados de LD, exatidão e sensibilidade. Já Mo<sup>98</sup> e Cu<sup>63</sup> mostrou maior exatidão e sensibilidade quando comparados com os respectivos isótopos. Com base nesses resultados, os isótopos quantificados no presente estudo foram Pb<sup>208</sup>, Ba<sup>138</sup>, Sb<sup>121</sup>, Al<sup>27</sup>, Ti<sup>47</sup>, Mo<sup>98</sup>, Cu<sup>63</sup>, Zn<sup>66</sup> e Sr<sup>88</sup>.

**Tabela 4:** Parâmetro para ICP-MS.

Isótopo	LD	LQ	Recuperação	R <sup>2</sup>	Sensibilidade
<b>Pb<sup>208</sup></b>	0,003	0,009	98-102	0,9999	22190
<b>Ba<sup>138</sup></b>	0,001	0,004	110-119	0,9997	44179
<b>Sb<sup>121</sup></b>	0,001	0,002	106-114	0,9998	14449
<b>Sb<sup>123</sup></b>	0,001	0,002	106-115	0,9998	11001
<b>Al<sup>27</sup></b>	0,101	0,336	103-112	0,9990	34064
<b>Ti<sup>47</sup></b>	0,015	0,048	99-108	0,9998	1999
<b>Ti<sup>49</sup></b>	0,029	0,096	95-106	0,9998	1512
<b>Cr<sup>52</sup></b>	0,052	0,174	99-106	0,9995	20190
<b>Mo<sup>95</sup></b>	0,002	0,007	93-101	0,9999	5093
<b>Mo<sup>96</sup></b>	0,004	0,012	93-100	0,9998	5740
<b>Mo<sup>98</sup></b>	0,002	0,007	94-101	0,9996	8730
<b>Cu<sup>63</sup></b>	0,011	0,035	81-95	0,9999	12030
<b>Cu<sup>65</sup></b>	0,017	0,056	73-84	0,9998	5463
<b>Zn<sup>66</sup></b>	0,055	0,183	75-76	0,9996	2811
<b>Sr<sup>88</sup></b>	0,002	0,007	86-106	0,9999	34577

### 5.3.2 Quantificação de elementos-traço em partes da munição por ICP-MS

Foram realizadas duas descargas manuais de munições calibre .40 para investigar a origem dos metais presentes em GSR de munições limpas. A **Figura 29** mostra a variação das concentrações dos elementos de acordo com a região da munição .40 (mistura iniciadora, cartucho e projétil).



**Figura 29:** Concentração de elementos-traço nas diferentes partes da munição limpa.

A composição química da mistura iniciadora de munição limpa foi analisada por ICP-MS, onde os principais isótopos encontrados foram Al<sup>27</sup>, Cu<sup>63</sup>, Zn<sup>65</sup> e Sr<sup>88</sup>. A concentração de 83,9 e 22,9 ( $\pm 5,18$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o Al e Sr, respectivamente, é reportada. Ambos correspondem a elementos presente na mistura iniciadora (ABREGO et al., 2014; TOCCHETTO, 2013). Para Cu e Zn uma concentração de 10,8 ( $\pm 2,7$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e 23,1 ( $\pm 12,5$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente, foi determinada. A presença desses elementos deve-se à contaminação da liga metálica presente na composição do corpo da espoleta. Todos os outros elementos-traço investigados também foram quantificados, tendo a concentração inferior a 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

O cartucho é constituído de uma liga de Cu-Zn, e têm concentrações mais elevadas destes elementos nesta parte da munição {[Cu] = 20,0 ( $\pm 4,6$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e de [Zn] = 21,3 ( $\pm 11,4$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ }, **Figura 29**. Além de Cu e Zn, Al e Sr foram quantificados {[Al] = 69,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , [Sr] = 14,7 ( $\pm 8,7$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ }. A presença de Al e Sr no cartucho pode ser justificado por uma possível contaminação advinda do desmonte da munição, uma vez que ao realizar o procedimento de desmantelamento da munição a mistura

iniciadora e projétil são liberados no interior do martelo de inércia como também pelo procedimento de coleta utilizado (esfregaço com *swab*).

Um perfil químico similar, ao do cartucho, foi também observado para a distribuição dos elementos-traço no projétil. Apesar do projétil ser completamente revestido com Zn e Cu, foi detectado a uma concentração de aproximadamente  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb.

### 5.3.3 Quantificação de elementos-traço em GSR de munição limpa por ICP-MS

Os GSR da mão direita e esquerda do atirador também foram analisados em função do número de disparos. As **Figura 29 a-b** e **30 a-b** mostram as concentrações de elementos-traço para a pistola .40 e revólver .38, respectivamente. Os principais elementos-traço detectados foram Al, Zn, Cu e Sr. Outros elementos em concentrações baixas ( $<10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) também foram quantificados, tais como Ti, Ba, Pb, Sb, Cr e Mo. Analisando os resultados apresentados **Figura 29 a-b**, uma concentração mais elevada dos elementos químicos é observado na região da mão esquerda, corroborando com os dados de MEV/EDS. Além disso, para pistola calibre .40 é possível observar facilmente um aumento sistemático destes metais em função do número de disparos (**Figura 25D-F**).

Diferentemente dos resultados de pistola calibre .40, os GSR identificados utilizando revólver calibre .38 são detectadas em grande quantidade em ambas as mãos, **Figura 30 a-b**. Isto é devido ao tipo de AF manuseada. O revólver é uma arma de repetição com um cilindro (tambor) contendo várias câmaras abertas para carregar a munição. Portanto, esta concepção favorece, provavelmente, a uma propagação mais elevada de partículas de GSR que têm densidade mais baixa quando comparada com GSR de munição convencional.

Em oposição aos resultados do MEV/EDS e técnicas colorimétricas, Pb, Ba e Sb são detectados, simultaneamente, em GSR de munições limpas. As concentrações máximas de  $2,64 (\pm 0,6)$  e  $4,59 (\pm 1,8) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Pb;  $10,9 (\pm 5,4)$  e  $1,95 (\pm 1,1) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Ba; e  $0,119 (\pm 0,02)$  e  $0,099 (\pm 0,07) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para Sb; utilizando pistola .40 e revólver .38 são observados, respectivamente, nas **Figuras 30 e 31**. Esta concentração é inferior quando se compara com GSR de munição convencional (VANINI *et al.*, 2014, VANINI *et al.*, 2015; VANINI, 2014). Vanini *et al.*, quantificou Pb, Ba e Sb em GSR de

munições convencionais por ICP OES e as concentrações de  $138,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb,  $98,81 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Ba e  $10,90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb foram reportados para pistola calibre .40. Já para revólver calibre .38 concentrações de  $744,42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb,  $158,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Ba,  $33,94 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Apesar das AFs serem limpa previamente antes dos ensaios, no Brasil, o uso de ambas as munições convencionais e limpas é bastante comum na rotina da polícia. A detecção de Pb, Ba e Sb pode ser justificada por uma contaminação prévia proveniente do uso corriqueiro de munições convencionais nesses dois tipos de armas.

Com o objetivo de avaliar melhor e compreender a variação da concentração de elementos-traço (Zn, Al, Ti, Cr, Mo, Cu e Sr) presente nos GSR de munição limpa em função do número de disparos, a razão analítica dos elementos foi determinada e os resultados são mostrados na **Figura 32 e 33**. Para revólver .38 (**Figura 32**), as razões de Zn, Sr, Al, Cu e Ti por Cr e Mo são bastante evidenciadas, atingindo uma ordem de magnitude máxima de até 2367 para Zn / Mo e 973 vezes para Zn / Cr com  $n = 5$  tiros, respectivamente, **Figura 32a**. Além disso, o aumento da razão elementar apresenta a seguinte ordem  $\text{Zn} > \text{Sr} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Cr}$ . Comportamento semelhante é observado para pistola calibre .40 com  $n = 5$  e 7 tiros, **Figura 33**. No entanto, uma maior variação da razão elementar agora é observada para os elementos Cu, Zn, Al, e Sr com Ti e Cr, **Figura 33**. Alterações máximas de Cu/Ti e Cu/Cr foram de 3.605 e 860 vezes após sete tiros, **Figura 33a**.

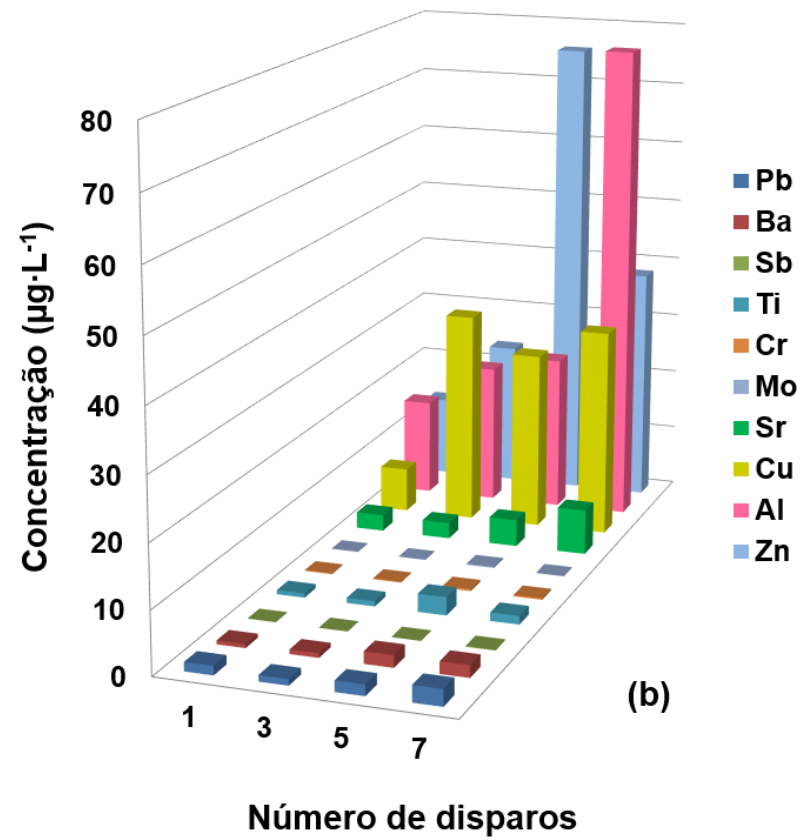
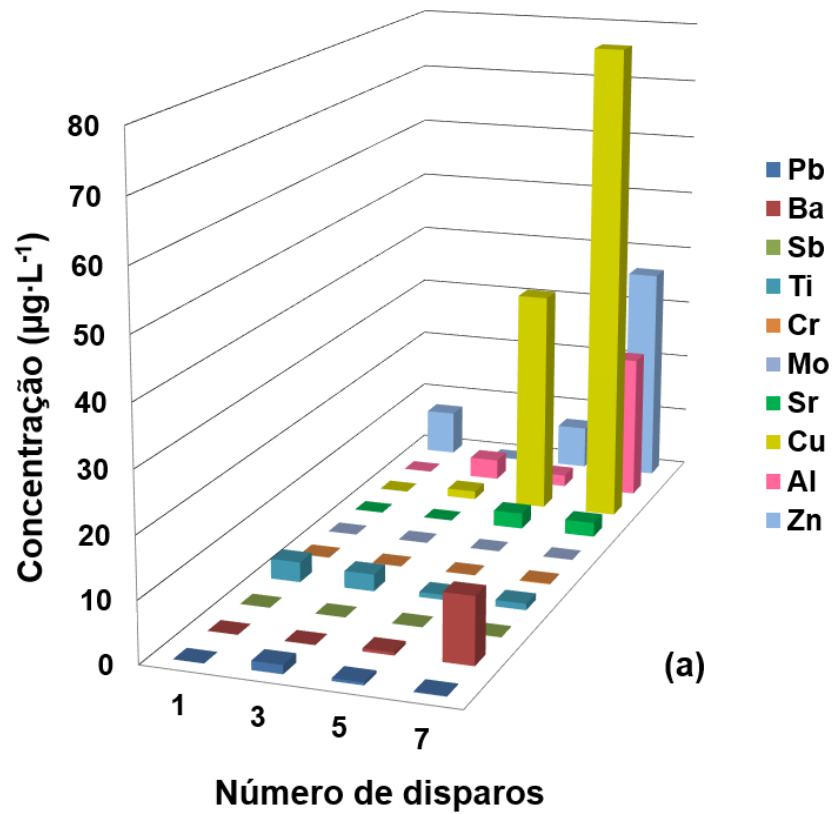
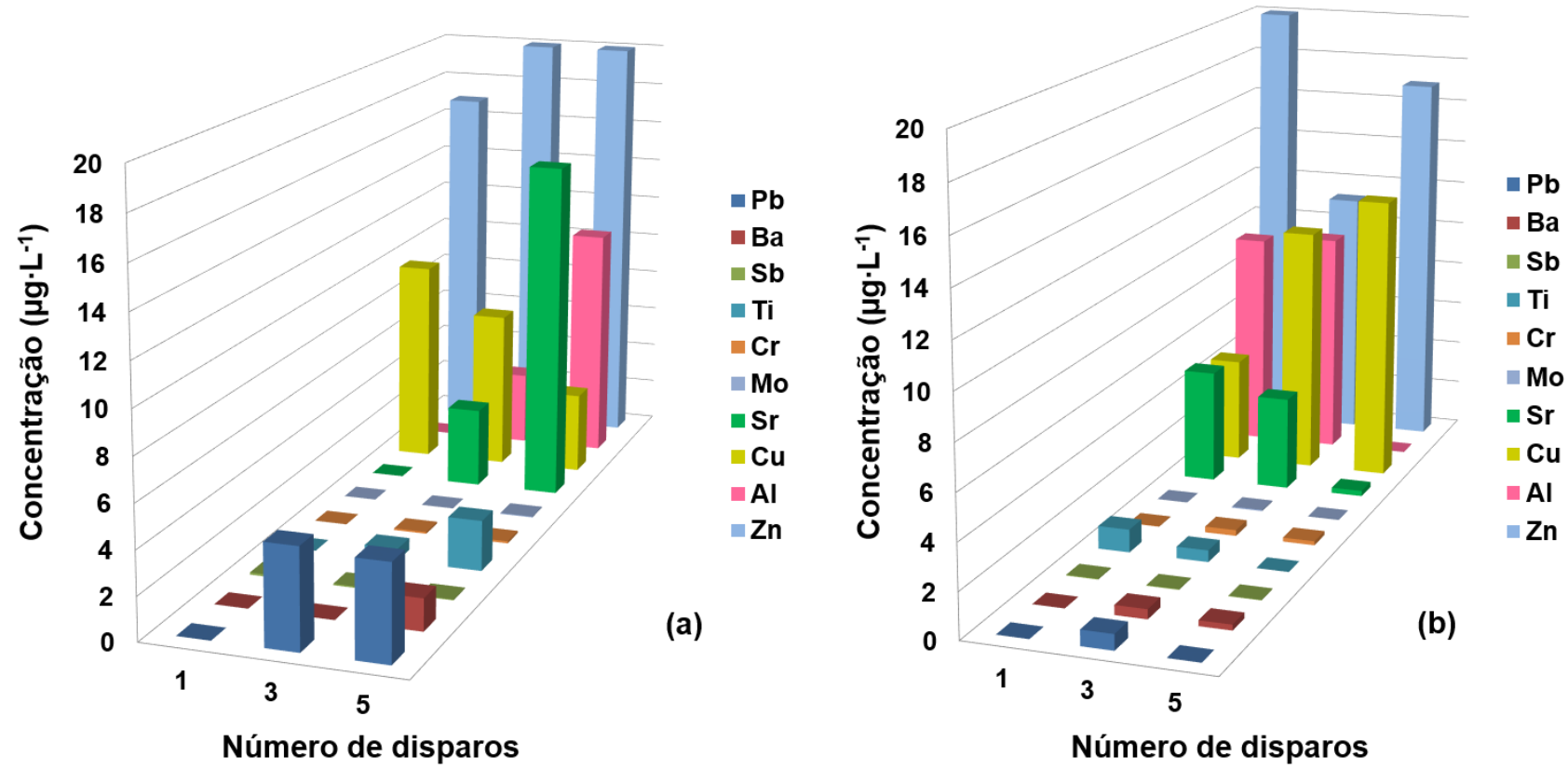


Figura 30: Concentração de elementos-traço em GSR em função do número de disparos na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando pistola .40.



**Figura 31:** Concentração de elementos-traço em GSR em função do número de disparos na (a) mão direita e (b) mão esquerda utilizando revólver .38.

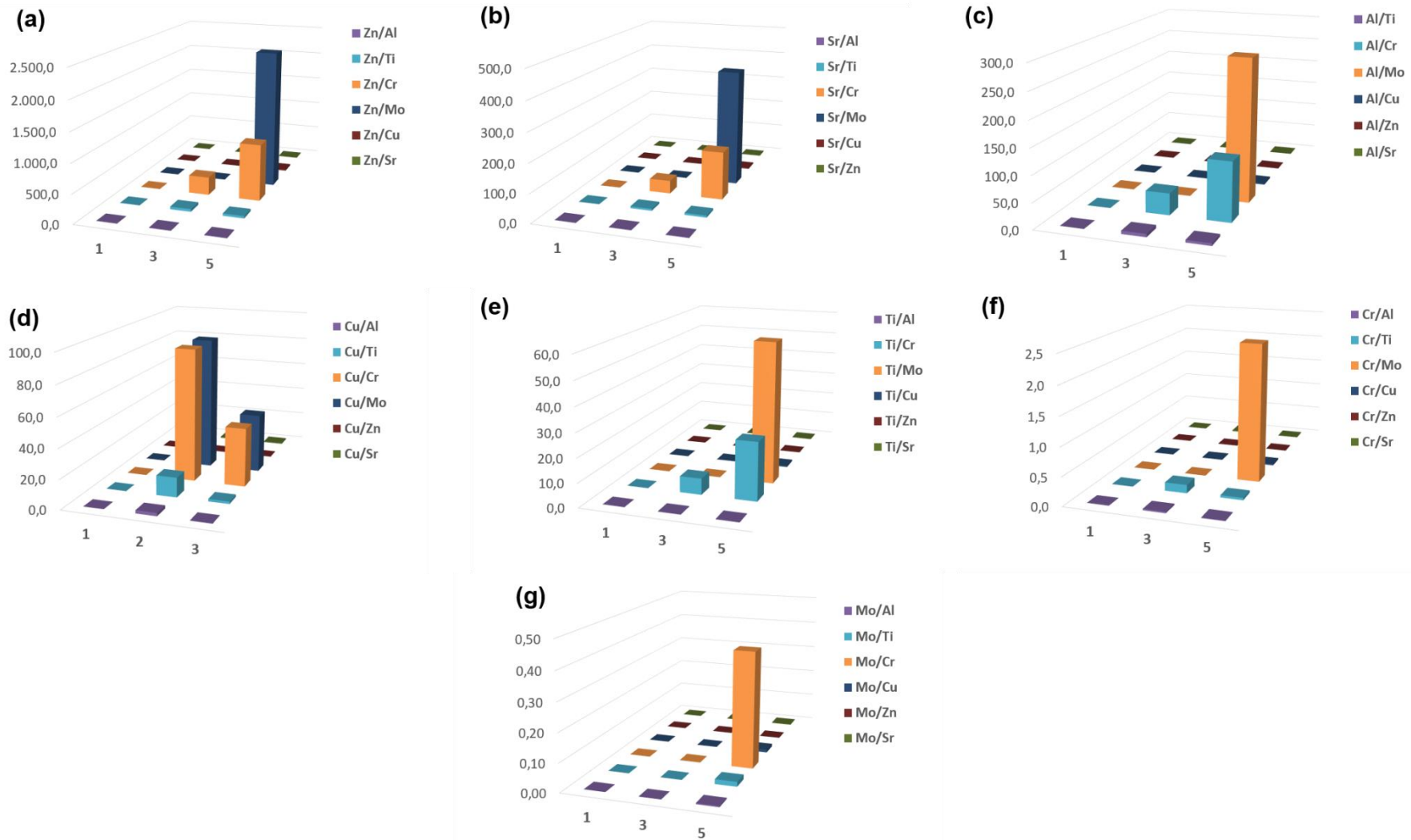


Figura 32: Razão entre os elementos-traço em GSR da mão direita de revólver .38.

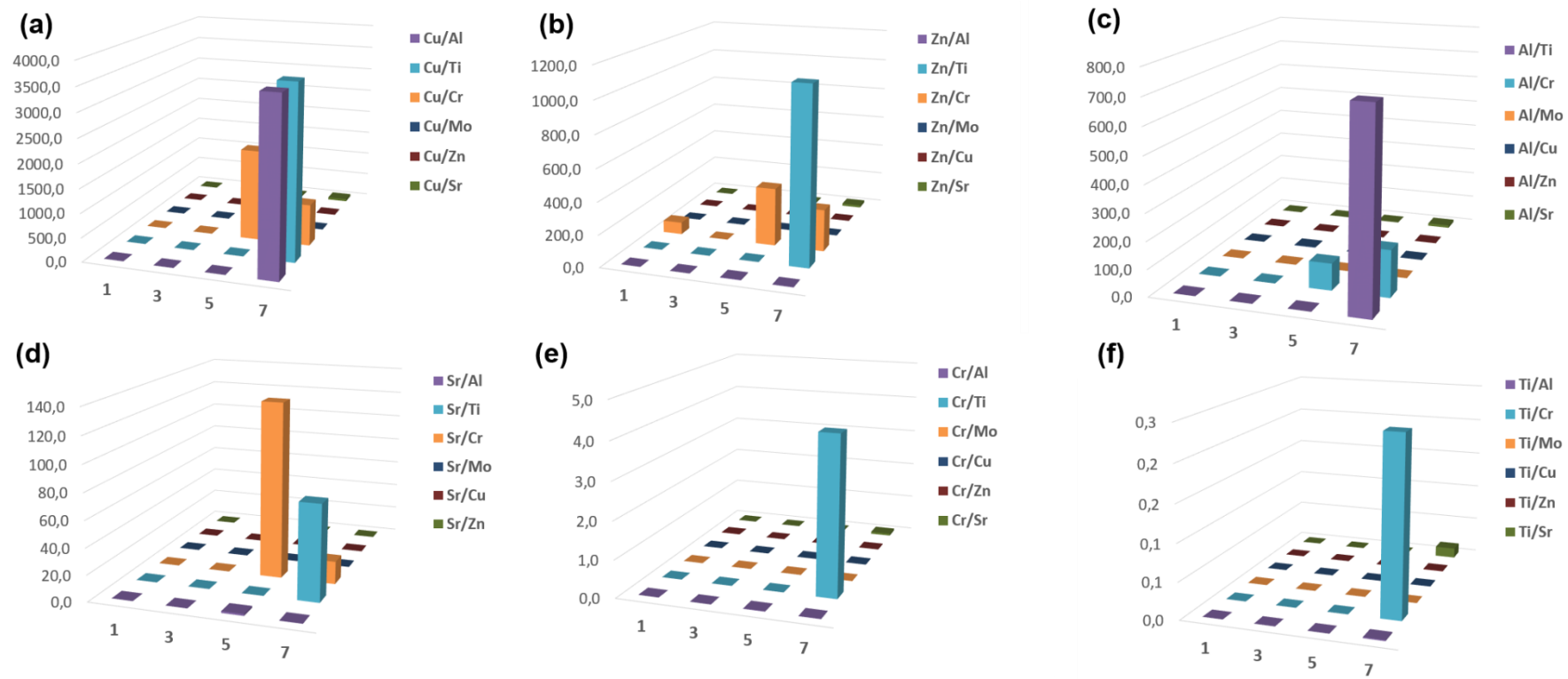


Figura 33: Razão entre os elementos-traço em GSR da mão direita de pistola .40.

Considerando o efeito da lavagem das mãos antes da coleta, com *swab* seco, observou-se que todos os isótopos analisados apresentaram valores < LD tanto para pistola calibre .40 quanto para revólver calibre .38. Para munições convencionais, nota-se um perfil similar. A quantificação de Ba e Sb é menor que o LD e a quantificação de Pb é aproximadamente 40 vezes menor considerando 1 disparo. Para 3 e 5 disparos percebe-se uma quantificação de 74 e 12 vezes menor, respectivamente. Sendo assim o efeito da lavagem das mãos é um fator de suma importância e que deve ser avaliado em uma perícia criminal, visto que ocorre uma grande diferença de quantificação dos elementos característicos de GSR (VANINI, 2014).

#### **5.4 Potencial tóxico do Pb**

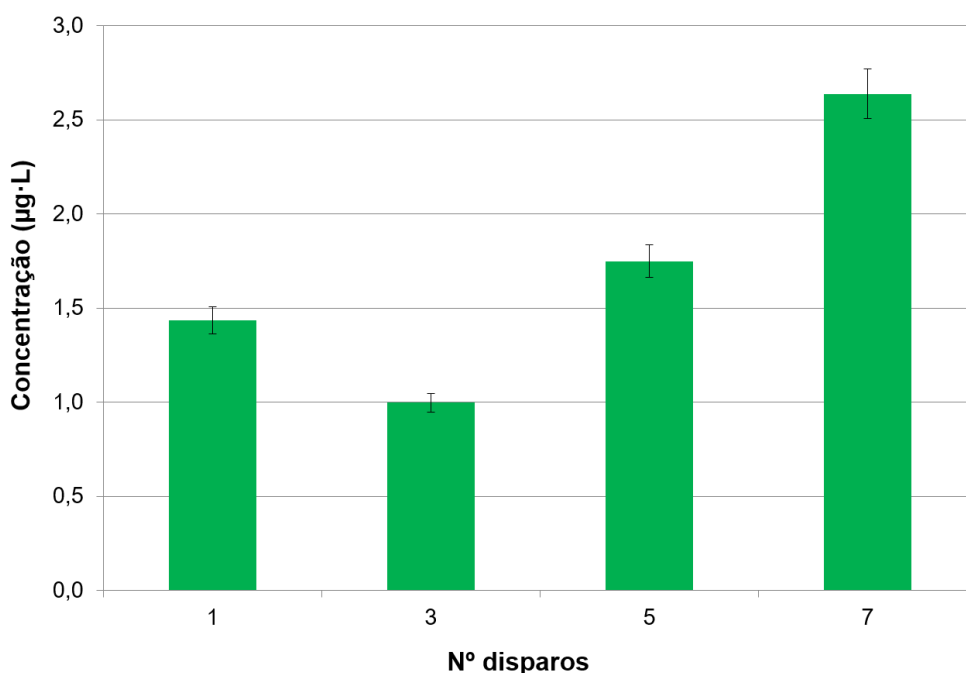
Vários são os riscos a que estão submetidos os policiais que manuseiam munições e armas de fogo. Substâncias tóxicas são liberadas ao utilizar armas de fogo e munições, uma vez que resíduos ficam impregnados a esses materiais. Porém, muitos policiais desconhecem essa toxicidade e que essas substâncias são absorvidas pelo organismo provocando problemas de saúde. Os principais prejuízos que são apresentados na literatura é a contaminação por Pb. A fragmentação dos projéteis ao atingir o alvo, a detonação da espoleta que contém estifinato de chumbo e o não alinhamento do cano da arma e da munição são fontes de contaminação por Pb. A contaminação também se dá pelo manuseio de grânulos de Pb, reciclagem de sucata de projéteis já utilizados e montagem de cartuchos (SANTOS, 2006).

Nos Estados Unidos a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional determina uma concentração de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Pb no ar para um tempo médio de 8 horas. Trabalhadores expostos a Pb no ar com nível acima do permitido devem passar por um monitoramento de Pb no sangue de 6 em 6 meses. O limite estabelecido para Pb no sangue é  $40 \mu\text{g}/\text{g}$ . Pessoas que apresentam valores acima deste devem ser afastados para tratamento e acompanhamento médico (NATIONAL SHOOTING SPORTS FOUNDATION, 2011).

No Brasil a NR-15-Anexo nº 11 – Portaria nº 12/83 determina que o limite de tolerância para exposição a chumbo no ar é de  $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ . Ambientes que apresentam valores acima de  $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$  são considerados locais de risco grave. Quando retrata-

se a tolerância de Pb no sangue, o limite estabelecido no país é de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (ARAUJO; PIVETTA; MOREIRA, 1999).

Na **Figura 34**, observa-se a concentração de Pb encontrada na mão esquerda do atirador. Segundo a CBC não há Pb na mistura iniciadora, porém foi possível quantificá-lo por meio da técnica de ICP-MS. Verifica-se que a maior concentração para Pb foi de  $2,64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,6$ ) e que este dado está relacionado a região da mão do atirador. Sendo assim, esses policiais devem tomar medidas, que são exigidas pela Norma Regulamentadora N° 19 redigida pelo Ministério do Trabalho e do Emprego, como não comer e beber antes de lavar as mãos após sessões de tiro e recargar de munições, visto que resíduos de Pb ficam nas mãos podendo ser ingeridos.



**Figura 34:** Concentração de Pb mão esquerda.

Mesmo em concentrações menores, quando comparados com munição convencional, os atiradores ainda estão sendo expostos a Pb ao utilizar munição limpa e armas que foram utilizadas com munições convencionais, assim podendo vir a apresentar problemas de saúde. Porém, cabe ressaltar que estudos toxicológicos, envolvendo quantificação de Pb em sangue, devem ser realizados para inferir a contaminação por Pb com o uso dessas munições.

## 5 CONCLUSÃO

Por meio da técnica de MEV/EDS, pode-se avaliar pela análise elementar das partículas que a pólvora constituinte de munição limpa apresenta morfologia disco planar, sendo composta basicamente por nitrocelulose sendo assim denominada de pólvora de base simples. Investigou-se também a composição de cada parte da munição sendo que no projétil encamisado os principais elementos detectados foram Cu e Zn, e no projétil não encamisado o elemento mais abundante foi o Pb. Na região da espoleta, elementos como Al, Si, Cu e Zn foram detectados. Quando analisado os GSR presente na mão do atirador, por MEV/EDS, elementos como C, S, K, Ca, Al, Si, Ti, Cu, Zn, Cr, Cl, Mo, Sr e Fe foram detectados e observou-se uma maior produção de GSR em pistolas calibre .40. Cabe ressaltar que todos esses elementos são comuns em diversas profissão não podendo ser associados como exclusivo de GSR. Logo, a MEV/EDS é uma técnica apresenta uma contribuição considerável para análise de GSR de munição convencional, uma vez que por meio da associação da partícula esférica composta pelos 3 elementos associados (Pb, Ba e Sb) determina-se o uso arma de fogo seguido de disparo. Porém para detecção elementar em munições limpas essa técnica deve estar atrelada a outras técnicas analíticas mais sensíveis para não produzir resultados falso-negativos ou falso-positivos.

Pela técnica de ICP-MS quantificou-se os elementos Pb, Ba, Sb, Al, Ti, Cr, Mo, Cu, Zn e Sr nas regiões da espoleta, cartucho e projétil bem como nos GSR em função do número dos disparos. Observou-se uma maior concentração dos elementos nos GSR de pistola .40 corroborando com resultados apresentados por MEV/EDS. Sendo assim a técnica de ICP-MS provou ser rápida, sensível, seletiva e eficiente para quantificar os elementos nos GSR de munições limpas usando uma pistola .40 e revólver .38 em função do número de disparos ( $n = 1-7$  e  $n = 1-5$ ) frente as técnicas clássicas de balística forense. Cabe ressaltar que, não foi possível quantificar os elementos investigados quando avaliado o efeito da lavagem das mãos, visto que todos os dados de concentração ficaram abaixo do LD.

Elementos como Al, Zn, Cu e Sr são sugeridos como novos marcadores dessas munições, uma vez que apresentaram uma razão elementar bastante evidenciada em função do número de disparos. Além disso, foi possível quantificar Pb em GSR,

diferente do que foi observado por MEV/EDS e pelo teste colorimétrico, mostrando uma concentração máxima para pistola calibre .40 e revólver calibre .38 de  $2,64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 0,6$ ) e  $4,59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\pm 1,8$ ), respectivamente. Sendo assim, estudos que avaliam a concentração de Pb no sangue devem ser realizados para inferir se a essas concentrações continuam trazendo malefícios causados pela bioacumulação de Pb no organismo.

Por fim, essa pesquisa vem a contribuir no trabalho da perícia forense auxiliando na conclusão de casos de crime, uma vez que elementos marcadores específicos de munição limpa foram determinados.

## 6 REFERÊNCIAS

ABREGO, Z. et al. A novel method for the identification of inorganic and organic gunshot residue particles of lead-free ammunitions from the hands of shooters using scanning laser ablation-ICPMS and Raman micro-spectroscopy. **The Analyst**, v. 139, n. 23, p. 6232–6241, 2014.

ALI, L. et al. A Study of the Presence of Gunshot Residue in Pittsburgh Police Stations using SEM/EDS and LC-MS/MS. **Journal of Forensic Sciences**, v. 61, n. 4, p. 928–938, 2016.

AOAC. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. **AOAC Official Methods of Analysis**, 2012.

ARAUJO, U. C.; PIVETTA, F. R.; MOREIRA, J. C. Avaliação da exposição ocupacional ao chumbo: proposta de uma estratégia de monitoramento para prevenção dos efeitos clínicos e subclínicos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 15, n. 1, p. 123–132, 1999.

ASTM. Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1. v. 95, n. Reapproved, p. 1–5, 2010.

**Atlas da Violência 2016.** Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/nota\\_tecnica/160322\\_nt\\_17\\_atlas\\_da\\_violencia\\_2016\\_finalizado.pdf](http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/nota_tecnica/160322_nt_17_atlas_da_violencia_2016_finalizado.pdf)>.

BARBOUR, R. **Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.** 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, 2011.

BENITO, S. et al. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 246, p. 79–85, 2015.

BERENDES, A. et al. A versatile technique for the investigation of gunshot residue patterns on fabrics and other surfaces: m-XRF. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 5, p. 1085–1090, 2006.

BURLESON, G. L. et al. Forensic analysis of a single particle of partially burnt gunpowder by solid phase micro-extraction-gas chromatography-nitrogen phosphorus detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 22, p. 4679–4683, 2009.

CBC, C. B. DE C. Nº 61 – Munições Nta - Non Toxic Ammunition. p. 1–4, 2013.

COSTA, R. A. et al. Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: A comparative approach between the analytical techniques. **Microchemical Journal**, v. 129, p. 339–347, 2016.

COUMBAROS, J. et al. Characterisation of 0.22 caliber rimfire gunshot residues by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): A preliminary study. **Forensic Science International**, v. 119, n. 1, p. 72–81, 2001.

CRUCES-BLANCO, C.; GÁMIZ-GRACIA, L.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M. Applications of capillary electrophoresis in forensic analytical chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 215–226, 2007.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of gunshot residue and associated materials - A review. **Journal of Forensic Sciences**, v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010.

DESTEFANI, C. A. **Síntese, Aplicação e Avaliação da Toxicidade Aguda de Complexo Orgânico à Base de Európio Proposto como Marcador Fotoluminescente para a Identificação de Resíduos de Tiro**. 2014, 105 f. Dissertação - Mestrado - Curso de química, Departamento de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

FAMBRO, L. A. et al. Characterization of lead-free gunshot residue analogs. **Anal. Methods**, v. 8, n. 15, p. 3132–3139, 2016.

FEIGL, F.; SUTER, H. A. Analytical Use of Sodium Rhodizonate. v. 14, n. 10, p. 14–16, 1937.

FREITAS, J. C. D. **Identificação de assinaturas químicas em resíduos de disparos de arma de fogo em diferentes alvos**. 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear - Materiais, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010.

GAGLIANO-CANDELA, R.; COLUCCI, A. P.; NAPOLI, S. Determination of firing distance. Lead analysis on the target by atomic absorption spectroscopy (AAS). **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 2, p. 321–324, 2008.

GAROFANO, L. et al. Gunshot residue. Further studies on particles of environmental and occupational origin. **Forensic Science International**, v. 103, n. 1, p. 1–21, 1999.

HOGG, S. R. **Analysis of lead-free ammunition by scanning electron microscopy using energy dispersive X-ray spectroscopy and discrimination of samples using principal components analysis**. 2013. 88 f. Dissertation (master) - Master of Science, State Michigan, 2013.

KEMPSON, I. M. et al. Applications of synchrotron radiation in forensic trace evidence analysis. **Talanta**, v. 67, n. 2, p. 286–303, 2005.

KUBOTA, N. **Thermochemical Aspects of Combustion**. WILEY-VCH, Germany, 2002.

LATZEL, S. et al. Shooting distance determination by m-XRF-Examples on spectra interpretation and range estimation. **Forensic Science International**, v. 223, n. 1–3, p. 273–278, 2012.

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

MARTINY, A.; PINTO, L. Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. p. 24–35, 2008.

MELO, L. G. A.; MARTINY, A.; PINTO, A. L. Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition. **Forensic Science International**, v. 240, p. 69–79, 2014.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 9, n. 1, p. 167–181, 2004.

NATIONAL SHOOTING SPORTS FOUNDATION. **Lead management & Osha compliance for indoor shooting ranges**. Newtown: 2005. 40p.

PASCALI, J. P.; BORTOLOTTI, F.; TAGLIARO, F. Recent advances in the application of CE to forensic sciences, an update over years 2009-2011. **Electrophoresis**, v. 33, n. 1, p. 117–126, 2012.

PERRET, D. et al. LC–MS–MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs. **Chromatographia**, v. 68, n. 7–8, p. 517–524, 2008.

REBOLEIRA, N. G. I. **Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2013.

ROMÃO, W. et al. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química nova**, v. 10, n. 34, p. 1717–1728, 2011.

SANTOS, F. F. DOS. **Vigilância Sanitária: Medidas De Biossegurança No Vigilância Sanitária**. 2006. 41 f. Escola de saúde pública do Ceará, 2006.

SARKIS, J. E. S. et al. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry-Further studies with pistols. **Forensic Science International**, v. 172, n. 1, p. 63–66, 2007.

SCHWEITZER, J. S. et al. Portable generator-based XRF instrument for non-destructive analysis at crime scenes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 241, n. 1–4, p. 816–819, 2005.

STEFFEN, S. et al. Chemometric classification of gunshot residues based on energy dispersive X-ray microanalysis and inductively coupled plasma analysis with mass-spectrometric detection. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1028–1036, 2007.

SZOMBORG, K. et al. Residues from low-order energetic materials: The comparative performance of a range of sampling approaches prior to analysis by ion chromatography. **Forensic Science International**, v. 233, n. 1–3, p. 55–62, 2013.

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

THOMAS, J. L.; LINCOLN, D.; MCCORD, B. R. Separation and Detection of Smokeless Powder Additives by Ultra Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (UPLC/MS/MS). **Journal of Forensic Sciences**, v. 58, n. 3, p. 609–615, 2013.

TOCAIA DOS REIS, E. L. et al. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 409–413, 2004.

TOCCHETTO, D. **Balística Forense: Aspectos técnicos e jurídicos**. Millennium ed. Campinas: 2013.

ULRICH, A. et al. ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 4, p. 1059–1068, 2004.

UNODC. **Global Study on homicide**, 2011. Disponível em: <[http://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/statistics/Homicide/Globa\\_study\\_on\\_homicide\\_2011\\_web.pdf](http://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/statistics/Homicide/Globa_study_on_homicide_2011_web.pdf)>

VANINI, G. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES : desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014, 98 f. Dissertação - Mestrado - Curso de química, Departamento de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

VANINI, G. et al. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 115, p. 106–112, 2014.

VANINI, G. et al. Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 19–25, 2015.

VELHO, J. A.; BRUNI, A. T. **Fundamentos da Química Forense: uma análise prática da química que soluciona crimes**. 1ª ed. Campinas: 2013.

VERMELHO, L. C. R. **Caracterização física e química da pólvora**. 2012, 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de engenharia mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia mecânica, Técnico Lisboa, 2012.

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

WAISELFISZ, J. J. Mapa da Violência 2015: Mortes Matadas por Armas de Fogo. **Unesco**, p. 112, 2015.

WEBER, I. T. et al. High photoluminescent metal - Organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 2011.

WEBER, I. T. et al. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context.

**Forensic Science International**, v. 244, p. 276–284, 2014.