

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Luisa Pereira e Ferreira

**IDENTIFICAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA  
DE FOGO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL,  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR *PAPER SPRAY* E  
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS**

**Belo Horizonte**

**2020**

**UFMG/ICEx/DQ. 1378**

**T. 631**

Luisa Pereira e Ferreira

**IDENTIFICAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA  
DE FOGO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL,  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR *PAPER SPRAY* E  
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Clésia Cristina Nascentes

Coorientador: Dr. Frederico Nunes Valladão

Colaboradores: Me. Rogério Araujo Lordeiro

Me. Yuri Machado

**Belo Horizonte**

**2020**

Ficha Catalográfica

F383i  
2020  
T  
Ferreira, Luisa Pereira e  
Identificação e discriminação de resíduos de  
disparo de arma de fogo por fluorescência de raios x  
por reflexão total, espectrometria de massas com  
ionização por paper spray e técnicas quimiométricas  
[manuscrito] / Luisa Pereira e Ferreira. 2020.  
[xvi], 102 f. : il.

Orientadora: Clésia Cristina Nascentes.  
Coorientador: Frederico Nunes Valladão.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Química legal -  
Teses. 3. Munição - Teses. 4. Armas de fogo - Teses.  
5. Espectrometria de Massa - Teses. 6. Fluorescência  
de raio X - Teses. 7. Microscopia eletrônica de  
varredura - Teses. 8. Análise de Componentes  
Principais - Teses. 9. Análise Discriminante - Teses.  
I. Nascentes, Clésia Cristina, Orientadora. II.  
Valladão, Frederico Nunes, Coorientador. III. Título.

CDU 043

**"Identificação e Discriminação de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray* e Técnicas Quimiométricas"**

**Luisa Pereira e Ferreira**

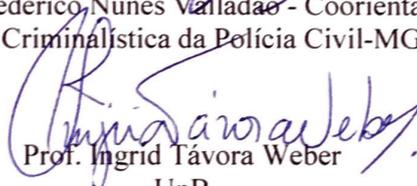
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Clésia Cristina Nascentes - Orientadora  
UFMG



Prof. Frederico Nunes Valladão - Coorientador  
Inst. Criminalística da Polícia Civil-MG



Prof. Ingrid Távora Weber  
UnB



Prof. Rodrigo de Almeida Heringer  
Universidade Federal de Goiás



Prof. Rodinei Augusti  
UFMG



Profa. Leticia Malta Costa  
UFMG

*"Cada estação da vida é uma edição, que corrige a anterior, e que será corrigida também,  
até a edição definitiva (...)."*

Machado de Assis

*A meus pais e irmãos,  
dedico com amor sem fim.*

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, professora Clésia, pela formação, a datar dos fundamentos da Química Analítica, no decurso de todos anos.

A meu coorientador, Fred, por inspirar desde sempre, pelo incentivo, mesmo quando os resultados não se mostravam animadores, e pela paciência na produção das amostras.

À banca, pelo aceite em época de férias, pela apreciação do trabalho e apontamentos resultantes, e pelo deslocamento dos professores Ingrid e Rodrigo em condições climáticas nada favoráveis.

À professora Rose, por todo suporte em questões práticas e subjetivas no decorrer da vida.

Aos peritos Rogério, Yuri e Pablo, pelo acolhimento, que vem do primeiro dia, sem cessar, pela consideração, confiança, instruções e transmissão do conhecimento.

Aos demais peritos e funcionários do Instituto de Criminalística (IC) da PCMG, pela receptividade e cordialidade.

Aos amigos, Karen, Leandro, Victória e Hebert, pelas assistências – ou resgates, em termo mais apropriado – frequentes nas análises por *Paper Spray* e Quimiometria, e pelo convívio leve e tão aprazível.

Ao IC-PCMG pela oportunidade de realização desta pesquisa.

À CAPES, pelo financiamento deste estudo, por meio do Programa Ciências Forenses (Pró-Forenses 3353/2014, processo 23038.007082/2014-03).

A meus pais e irmãos, por receberem diretamente a irradiação da ansiedade, por vezes sem nem conhecer a razão e, ainda assim, ampararem indefinidamente.

Agradeço imenso.

**RESUMO**

A determinação do tipo de munição deflagrada por meio da análise química de resíduos de disparo de arma de fogo (*gunshot residue* – GSR), que se depositam nas mãos do atirador, é decisiva para confirmação ou exclusão de um suspeito como autor do crime. Nesse contexto, propõem-se métodos para identificar e discriminar GSR de munição convencional e não tóxica (*Non Toxic Ammunition* – NTA) por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total Reflection X-Ray Fluorescence* – TXRF), Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray* (*Paper Spray Mass Spectrometry* – PS-MS), Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* – PCA) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Square Discriminant Analysis* – PLS-DA).

O método por TXRF mostrou-se adequado para identificação de componentes inorgânicos de GSR e para discriminação das amostras em função dos calibres de munição convencional estudados. A eficiência do método foi posta à prova por confronto entre resultados obtidos para amostras de casos reais pela técnica de rotina do Instituto de Criminalística da Polícia Civil de Minas Gerais, Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy* – GFAAS), e também por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS). Houve coincidência de mais de 90% entre as classificações das amostras como positivas ou negativas fundadas nos limites praticados pelo laboratório forense, pelas três técnicas.

Desenvolveu-se, ainda, um método para análise de resíduos de disparo de arma de fogo orgânicos (*organic gunshot residues* – OGSR) e inorgânicos (*inorganic gunshot residues* – IGSR) a partir de uma única amostra coletada com *stubs*. A detecção de IGSR cumpriu-se com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – SEM-EDX), seguida pela detecção e discriminação de OGSR por PS-MS associada a PLS-DA.

**Palavras-chave:** resíduos de disparo de arma de fogo, munição não tóxica, Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray*, Análise de Componentes Principais, Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

**ABSTRACT**

The determination of fired ammunition type by chemical analysis of gunshot residue (GSR), which is deposited on the hands of the shooter, is crucial to confirm or exclude a suspect as author of a crime. In this context, methods are proposed to identify and discriminate GSR from conventional and non-toxic ammunition (NTA) by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF), Paper Spray Mass Spectrometry (PS-MS), Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square Discriminant Analysis (PLS-DA).

The TXRF method proved to be adequate for identification of GSR inorganic components and for discrimination of the samples as a function of conventional ammunition caliber studied. The method efficiency was tested by comparing results obtained for real case samples by routine technique of Criminalistics Institute of Minas Gerais Civil Police, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS), and also by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). There was coincidence of more than 90% between the sample classifications as positive or negative based on the limits practiced by the forensic laboratory, by the three techniques.

A method for analyzing organic and inorganic gunshot residues (OGSR and IGSR, respectively) from a single sample collected with stubs was also developed. IGSR detection was accomplished with Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) Scanning Electron Microscopy followed by detection and discrimination of OGSR by PS-MS associated with PLS-DA.

**Keywords:** gunshot residue, non-toxic ammunition, Total Reflection X-Ray Fluorescence, Paper Spray Mass Spectrometry, Principal Component Analysis, Partial Least Square Discriminant Analysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Resíduos liberados por disparo de arma de fogo (LYONS, 2016). .....	3
Figura 1.2: Componentes de um cartucho de munição (adaptado de CBC, 2013).....	4
Figura 1.3: Componentes de uma pistola (adaptado de MERRIAM-WEBSTER, 2006). .....	4
Figura 1.4: Mecanismo de disparo (adaptado de SATO, 2003). .....	5
Figura 1.5: Produção de elétrons secundários (SE) (a) por elétrons incidentes e (b) por elétrons retroespalhados (BSE) em retorno à superfície (REED, 2005). .....	7
Figura 1.6: Diagrama esquemático de uma tocha de plasma (HARRIS, 2007). .....	11
Figura 1.7: Sistema convencional de introdução de amostras líquidas composto por nebulizador pneumático concêntrico e câmara de nebulização de dupla passagem (NELMS, 2005). .....	12
Figura 1.8: Transições eletrônicas com emissão de radiação característica. Representação simplificada à esquerda e com subníveis à direita (BRUKER, 2011). .....	15
Figura 1.9: Geometria de excitação e detecção de ED-XRF e TXRF. Linhas contínuas representam raios X incidentes e espalhados e linhas tracejadas, raios X característicos (SILVA <i>et al.</i> , 2004). .....	17
Figura 1.10: Estruturas moleculares de DPA e seus nitro- e nitroso-derivados, EC e DMP (adaptado de FTCoE, 2015).....	19
Figura 1.11: Análise direta de um tecido de biópsia por PS-MS (WANG <i>et al.</i> , 2011). .....	21
Figura 2.1: Regiões de coleta com <i>swabs</i> embebidos em água deionizada (REIS <i>et al.</i> , 2003). .....	29
Figura 2.2: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munição de calibre .40. ....	33
Figura 2.3: Espectro de fluorescência da amostra “dorso B 3T” de munição de calibre .40. ..	33
Figura 2.4: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munição de calibre 9 mm. ....	34
Figura 2.5: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munição de calibre .380. ....	35
Figura 2.6: Gráfico <i>biplot</i> de PC2xPC4 para munição de calibre .38. ....	36
Figura 2.7: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munição de calibre .32. ....	36
Figura 2.8: Formação da nuvem de GSR influenciada pela arquitetura da arma. À esquerda, jato vertical que ascende da janela de ejeção de pistola Glock 17 e à direita, forte emissão pelo espaço entre tambor e cano de revólver Casull 454 (DITRICH, 2012). ....	37
Figura 2.9: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para 9 mm NTA. ....	38
Figura 2.10: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munição de calibre .308. ....	39

Figura 2.11: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC2 para munições de calibre .40, 9 mm, .380, .38, .32 e .308. ....	40
Figura 2.12: Gráfico <i>biplot</i> de PC1xPC3 para munições de calibre .40, 9 mm, .380, .38 e .32. ....	41
Figura 2.13: Gráfico <i>biplot</i> de PC2xPC3 para munições de calibre .40, 9 mm, .380, .38 e .32. ....	41
Figura 3.1: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional A USA. ....	61
Figura 3.2: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional PMC. ....	62
Figura 3.3: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional CBC. ....	62
Figura 3.4: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição .40 convencional CBC. ....	63
Figura 3.5: Imagem formada por BSE e espectro de EDX do projétil de cartucho CBC. ....	64
Figura 3.6: Imagem formada por BSE e espectro de EDX da base do estojo de cartucho PMC. ....	64
Figura 3.7: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição não tóxica (NTA) .40 CBC. ....	66
Figura 3.8: Mecanismos propostos por Scherperel, Reid e Smith (2009 – adaptado) para fragmentação em multiestágios de (A) EC protonado ( $m/z$ 269) para formação dos íons produto de $m/z$ 148 e 120, e de (B) DPA protonada ( $m/z$ 170) para formação do íon produto de $m/z$ 92. ....	69
Figura 3.9: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .40, obtido em <i>full scan</i> no modo positivo de ionização. ....	73
Figura 3.10: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição não tóxica da CBC, de calibre .40, obtido em <i>full scan</i> no modo positivo de ionização. ....	73
Figura 3.11: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre 9 mm, obtido em <i>full scan</i> no modo positivo de ionização. ....	73
Figura 3.12: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .380, obtido em <i>full scan</i> no modo positivo de ionização. ....	74
Figura 3.13: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da A USA, de calibre 9 mm, obtido em <i>full scan</i> no modo positivo de ionização. ....	74

Figura 3.14: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da A USA, de calibre 9 mm, obtido pela varredura de íons produto do precursor de EC, de  $m/z$  269,  $[M+H]^+$  ..... 74

Figura 3.15: PS-MS do extrato de pólvora Aguila obtido em *full scan* no modo positivo de ionização..... 76

Figura 3.16: PS-MS do extrato de pólvora Aguila obtido pela varredura de íons produto do precursor de EC, de  $m/z$  269,  $[M+H]^+$  ..... 76

Figura 3.17: PS-MS do extrato de pólvora Aguila obtido pela varredura de íons produto do precursor de N-NDPA, de  $m/z$  199,  $[M+H]^+$  ..... 76

Figura 3.18: PS-MS do extrato de pólvora Aguila obtido pela varredura de íons produto dos precursores de 2-NDPA e 4-NDPA, de  $m/z$  215,  $[M+H]^+$  ..... 77

Figura 3.19: Valores previstos pelo modelo PLS-DA para amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC, Aguila e PMC por pistolas de calibre .40..... 78

Figura 3.20: Gráfico do vetor de regressão do modelo PLS-DA construído com amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC, Aguila e PMC por pistolas de calibre .40. .... 79

Figura 3.21: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da PMC, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização..... 79

Figura 3.22: PS-MS do extrato de pólvora PMC obtido pela varredura de íons produto do precursor de akardite II (AKII), de  $m/z$  227,  $[M+H]^+$  ..... 80

Figura 3.23: Valores previstos pelo modelo PLS-DA para amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC pelas pistolas IMBEL, Taurus e Glock de calibre .40, Taurus 9 mm e IMBEL .380, e pelos revólveres Taurus .38 e Smith & Wesson .32..... 80

Figura 3.24: Gráfico do vetor de regressão do modelo PLS-DA construído com amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC pelas pistolas IMBEL, Taurus e Glock de calibre .40, Taurus 9 mm e IMBEL .380, e pelos revólveres Taurus .38 e Smith & Wesson .32. .... 81

Figura 3.25: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .32, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização..... 82

Figura 3.26: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .38, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização..... 82

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1: Classificação de partículas detectadas por SEM-EDX de acordo com a composição elementar (ASTM, 2017).....	9
Tabela 1.2: Classificação de partículas de NTA detectadas por SEM-EDX de acordo com a composição elementar (ASTM, 2017).....	14
Tabela 2.1: Condições de operação e parâmetros do ICP-MS .....	31
Tabela 2.2: Resultados de Pb e Ba obtidos por TXRF e as respectivas classificações obtidas por GFAAS .....	43
Tabela 2.3: Resultados de Pb, Ba e Sb obtidos por ICP-MS e as respectivas classificações obtidas por GFAAS e TXRF .....	48
Tabela 3.1: Relação de munições e respectivas armas utilizadas para descarregá-las .....	56
Tabela 3.2: Condições instrumentais da fonte ESI.....	59
Tabela 3.3: Íons precursores com respectivos íons produto de cada analito .....	59
Tabela 3.4: Elementos adicionais detectados nas partículas de GSR geradas pela descarga da munição indicada.....	65
Tabela 3.5: Equações da reta e coeficientes de determinação das curvas analíticas construídas para cada analito em solvente .....	70
Tabela 3.6: Limites de detecção obtidos para cada analito .....	70
Tabela 3.7: Concentrações dos analitos nos extratos de GSR, determinadas por ESI-MS/MS, em função das combinações de arma e munição .....	71

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR-FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada – <i>Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
CID Gas	Gás de colisão – <i>Collision-Induced Dissociation Gas</i>
CMV	Microextração Capilar de Voláteis – <i>Capillary Microextraction of Volatiles</i>
CP	Código Penal
CPP	Código de Processo Penal
DBT	Dibutilftalato
DDNP	Diazodinitrofenol – <i>Diazodinitrophenol</i>
DEP	Dietilftalato – <i>Diethylphthalate</i>
DESI	Ionização por Dessorção com Eletrospray – <i>Desorption Electrospray Ionization</i>
DL	Linha de Dessolvatação – <i>Desolvation Line</i>
DMP	Dimetilftalato – <i>Dimethylphthalate</i>
2,4-DNDPA	2,4-Dinitrodifenilamina – <i>2,4-Dinitrodiphenylamine</i>
4,4'-DNDPA	4,4'-Dinitrodifenilamina – <i>4,4'-Dinitrodiphenylamine</i>
DNT	Dinitrotolueno – <i>Dinitrotoluene</i>
DPA	Difenilamina – <i>Diphenylamine</i>
EC	Etilcentralite – <i>Ethyl centralite</i>
ED	Estatuto do Desarmamento
EDTA	Ácido etilenodiaminotetra-acético
ED-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia – <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
FDR	Resíduo de disparo de arma de fogo – <i>Firearm Discharge Residue</i>
FWHM	Largura à meia altura – <i>Full Width at Half Maximum</i>
GC	Cromatografia Gasosa – <i>Gas Chromatography</i>
GFAAS	Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite – <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>
GSR	Resíduo de disparo de arma de fogo – <i>Gunshot Residue</i>

HCA	Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos – <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
IC	Instituto de Criminalística
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IGSR	Resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo – <i>Inorganic Gunshot Residues</i>
LA	Ablação a Laser – <i>Laser Ablation</i>
LBP	Mistura iniciadora convencional – <i>Lead-Based Primer</i>
LC	Cromatografia Líquida – <i>Liquid Chromatography</i>
LDA	Análise Discriminante Linear – <i>Linear Discriminant Analysis</i>
LFP	Mistura iniciadora isenta de chumbo – <i>Lead-Free Primer</i>
LIBS	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser – <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
MDMA	3,4-Metilenodioximetanfetamina – <i>3,4-Methylenedioxymethamphetamine</i>
MECE	Eletroforese Capilar Eletrocinética Micelar – <i>Micellar Electrokinetic Capillary Electrophoresis</i>
MS	Espectrometria de Massas – <i>Mass Spectrometry</i>
MS/MS	Espectrometria de Massas Sequencial – <i>Tandem Mass Spectrometry</i>
NC	Nitrocelulose
2-NDPA	2-Nitrodifenilamina – <i>2-Nitrodiphenylamine</i>
4-NDPA	4-Nitrodifenilamina – <i>4-Nitrodiphenylamine</i>
NG	Nitroglicerina
NGU	Nitroguanidina
N-NDPA	N-nitrosodifenilamina – <i>N-Nitrosodiphenylamine</i>
NTA	Munição não tóxica – <i>Non Toxic Ammunition</i>
OGSR	Resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo – <i>Organic Gunshot Residues</i>
PC	Componente Principal – <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais – <i>Principal Component Analysis</i>
PCMG	Polícia Civil de Minas Gerais
PETN	Tetranitrato de pentaeritritol – <i>Pentaerythritol Tetranitrate</i>
PIS	Varredura de íons produto – <i>Product Ion Scan</i>

PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais – <i>Partial Least Square Discriminant Analysis</i>
PS	<i>Paper Spray</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
SPE	Extração em Fase Sólida – <i>Solid Phase Extraction</i>
STFQL	Seção Técnica de Física e Química Legal
QqQ	Triplo quadrupolo
QToF	Quadrupolo acoplado a Tempo de Voo – <i>Quadrupole Time-of-Flight</i>
SEM-EDX	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia – <i>Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
TNT	Trinitrotolueno – <i>Trinitrotoluene</i>
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total – <i>Total Reflection X Ray Fluorescence</i>
UHPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência – <i>Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography</i>
WD-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda – <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>

## SUMÁRIO

Resumo .....	vi
Abstract.....	vii
Lista de figuras .....	viii
Lista de tabelas .....	xi
Lista de abreviaturas e siglas .....	xii
Sumário.....	xv
Capítulo 1 Revisão bibliográfica .....	1
1.1 Embasamento jurídico penal .....	2
1.2 Formação de resíduos de disparo por arma de fogo .....	4
1.3 Resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo .....	6
1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	6
1.3.2 Fontes ambientais e ocupacionais de partículas similares a GSR .....	10
1.3.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado .....	10
1.3.4 Munição não tóxica .....	13
1.3.5 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total .....	15
1.4 Resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo .....	18
1.4.1 Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Paper Spray</i> .....	21
1.5 Análise multivariada.....	22
1.5.1 Análise de Componentes Principais .....	23
1.5.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais .....	24
Capítulo 2 Identificação e discriminação de IGSR por TXRF e PCA .....	26
2.1 Introdução.....	27
2.2 Materiais e métodos.....	28
2.2.1 Reagentes e materiais .....	28
2.2.2 Coleta de amostras.....	28
2.2.3 Preparo das amostras para análise por TXRF.....	29
2.2.4 Instrumentação e condições.....	29
2.2.4.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total .....	30
2.2.4.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado .....	30
2.2.5 Análise quimiométrica.....	31

2.3 Resultados e discussão .....	32
2.3.1 Amostras reproduzidas .....	32
2.3.2 Amostras de casos reais .....	41
2.3.2.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total .....	42
2.3.2.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado .....	47
2.4 Conclusão .....	51
Capítulo 3 Desenvolvimento de método para análise combinada de OGSR e IGSR a partir de uma única amostra .....	53
3.1 Introdução .....	54
3.2 Materiais e métodos .....	55
3.2.1 Reagentes e padrões .....	55
3.2.2 Produção das amostras .....	56
3.2.3 Coleta de amostras .....	57
3.2.4 Protocolo de extração .....	57
3.2.5 Instrumentação e condições .....	58
3.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia .....	58
3.2.5.2 Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray .....	58
3.2.5.3 Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Paper Spray</i> .....	59
3.2.6 Métodos quimiométricos .....	60
3.3 Resultados e discussão .....	60
3.3.1 Exame de partículas individuais por SEM-EDX .....	61
3.3.2 Análise de OGSR por Espectrometria de Massas .....	67
3.3.2.1 Ionização por Eletrospray .....	67
3.3.2.1.1 Avaliação da linearidade .....	69
3.3.2.1.2 Limite de detecção .....	70
3.3.2.1.3 Análise dos extratos de GSR .....	71
3.3.2.2 Ionização por <i>Paper Spray</i> .....	77
3.4 Conclusão .....	82
Conclusão geral e perspectivas .....	84
Referências .....	85
Anexo 1 .....	97

# **CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Embasamento jurídico penal

O ordenamento jurídico brasileiro define crimes relacionados a armas de fogo e munição por meio do Estatuto do Desarmamento (ED), Lei nº 10.826, de 22 de dezembro de 2003, que tipifica a ação de disparo de arma de fogo em seu artigo 15.

Art. 15. Disparar arma de fogo ou acionar munição em lugar habitado ou em suas adjacências, em via pública ou em direção a ela, desde que essa conduta não tenha como finalidade a prática de outro crime:  
Pena – reclusão, de 2 (dois) a 4 (quatro) anos, e multa.

Do dispositivo legal depreende-se que se o elemento espacial do tipo penal – “lugar habitado ou em suas adjacências, em via pública ou em direção a ela” – não estiver presente, isto é, se o disparo ou acionamento de munição se efetuar em local ermo, desabitado, a conduta não configura crime. Sob outra perspectiva, ressalta-se que, em sendo o disparo de arma de fogo crime de perigo abstrato, é bastante que o ato de disparar se consume – crime de mera conduta, ainda que não cause lesão nem gere perigo material a alguém ou à incolumidade pública, que é o bem jurídico imediato tutelado pelo ED (TJMG Apelação Criminal 1.0086.11.000045-1/001, Relator: Des. Adilson Lamounier, Órgão julgador: 5ª Câmara Criminal, Data da publicação da súmula: 28/01/2013).

Ainda na dissecação do art. 15, o crime de disparo de arma de fogo também se materializa em outros crimes e pode restar absorvido por estes. Citam-se como exemplos os crimes de homicídio (art. 121, Código Penal – CP), lesão corporal (art. 129), constrangimento ilegal (art. 146), violação de domicílio (art. 150), roubo (art. 157) e extorsão (art. 158).

Tendo em conta o exposto, fica evidente a relevância de uma comprovação científica de que um suspeito efetuou ou não um disparo de arma de fogo. Conforme versam os artigos 6º, inciso VII, 156 e 158 do Código de Processo Penal (CPP), quando houver infração penal que produza vestígios materiais, a inspeção pericial será imprescindível, a despeito da confissão, tanto na fase do inquérito policial quanto no decurso da ação penal, caso não realizada durante a investigação (NUCCI, 2013).

Art. 6º Logo que tiver conhecimento da prática da infração penal, a autoridade policial deverá:

VII - determinar, se for caso, que se proceda a exame de corpo de delito e a quaisquer outras perícias;

Art. 156. A prova da alegação incumbirá a quem a fizer, sendo, porém, facultado ao juiz de ofício:

I – ordenar, mesmo antes de iniciada a ação penal, a produção antecipada de provas consideradas urgentes e relevantes, observando a necessidade, adequação e proporcionalidade da medida; (Incluído pela Lei nº 11.690, de 2008)

II – determinar, no curso da instrução, ou antes de proferir sentença, a realização de diligências para dirimir dúvida sobre ponto relevante. (Incluído pela Lei nº 11.690, de 2008)

Art. 158. Quando a infração deixar vestígios, será indispensável o exame de corpo de delito, direto ou indireto, não podendo supri-lo a confissão do acusado.

Nesse contexto, a Química exerce considerável subsídio à investigação criminal por meio da análise de resíduos liberados por disparo de arma de fogo (*gunshot residue* – GSR ou *firearm discharge residue* – FDR) (Figura 1.1). Antes que se passe à composição de GSR, cumpre apresentar definições dadas pela legislação brasileira e alguns elementos pertinentes de armas de fogo e de cartuchos.



**Figura 1.1:** Resíduos liberados por disparo de arma de fogo (LYONS, 2016).

O Decreto nº 3.665, de 20 de novembro de 2000, define no artigo 3º, inciso XIII, arma de fogo como dispositivo que lança projéteis, ao longo de um cano, pela expansão de gases gerados na combustão de um material propelente, em direção a um alvo. A seu turno, o projétil e o propelente, bem como a mistura iniciadora (conteúdo da espoleta), contidos pelo estojo ou cápsula (recipiente, invólucro em forma de cilindro), integram o cartucho de munição (WALLACE, 2008) (Figura 1.2).



Figura 1.2: Componentes de um cartucho de munição (adaptado de CBC, 2013).

## 1.2 Formação de resíduos de disparo por arma de fogo

O mecanismo de disparo consiste na detonação da mistura iniciadora por um golpe do percussor na espoleta quando o gatilho é acionado. A rápida detonação do iniciador fornece a energia necessária à ativação do propelente, cuja queima, por sua vez, libera grande volume de gases e provoca elevação significativa de temperatura e pressão, que podem alcançar 3000 °C e 50000 psi, respectivamente. A expansão dos gases expulsa o projétil do estojo e do cano da arma, que confere àquele direção e estabilidade (SATO, 2003; MENG; CADDY, 1997; WALLACE, 2008), tal como se pode visualizar nas Figura 1.3 e Figura 1.4.



Figura 1.3: Componentes de uma pistola (adaptado de MERRIAM-WEBSTER, 2006).

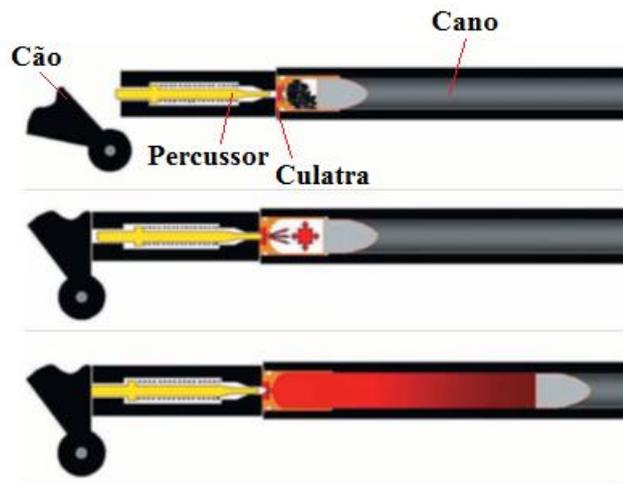


Figura 1.4: Mecanismo de disparo (adaptado de SATO, 2003).

Acompanha a expulsão do projétil no momento em que um cartucho é descarregado por arma de fogo o escape de resíduos, que se compõem por vapores, gases e partículas, orgânicos e inorgânicos (STEVENS *et al.*, 2016). Esses resíduos escapam principalmente pela saída do cano, mas também por qualquer folga da arma, bem como pela abertura entre o tambor e a extremidade traseira do cano do revólver e pela janela de ejeção (por onde saem os estojos vazios após um disparo) de pistolas e armas longas. Os resíduos em comento depositam-se nas proximidades de onde ocorreu o disparo, nas mãos, face, cabelos e vestes do atirador, e também no alvo, conforme seja suficientemente curta a distância entre a saída do cano da arma e o alvo – 90 a 120 cm, aproximadamente (MENG; CADDY, 1997; WALLACE, 2008). Ademais, GSR que se depositam no projétil são transferidos por este ao perímetro do orifício de entrada no alvo (halo de enxugo), o que independe da distância de disparo (WALLACE, 2008).

Nessa perspectiva, a análise de GSR coletados no alvo e no atirador permite a distinção entre orifício de entrada e de saída, estimativa da distância de disparo, determinação da natureza do cartucho descarregado, suposição do percurso traçado pelo projétil e relação entre um suspeito e o fato. O cumprimento de uma ou mais das proposições supraelencadas pode auxiliar na interpretação da sequência dos eventos de um crime (BROZEK-MUCHA, 2009).

A disponibilidade de GSR recebe influência de fatores que não se podem controlar, como classe e condição mecânica, de manutenção e de preservação em que a arma de fogo se encontra, munição utilizada no disparo (calibre e comprimento do cartucho, energia do propelente, projétil encamisado ou totalmente de chumbo – CBC, 2013), forma pela qual o atirador sustenta a arma para efetuar o disparo, número de disparos, circunstâncias ambientais (correntes de ar, local aberto ou fechado) e natureza da superfície de deposição (pH, óleos e

umidade naturais da pele, por exemplo) (MORAN; BELL, 2014; REIS *et al.*, 2003; MENG; CADDY, 1997; WALLACE, 2008).

A composição dos resíduos, em sua porção predominante, consiste de partículas queimadas, não queimadas e parcialmente queimadas do propelente (*organic gunshot residues* – OGSR) e da mistura iniciadora (*inorganic gunshot residues* – IGSR). Podem também ter origem no projétil (núcleo e camisa), estojo e espoleta, cano da arma (câmara<sup>1</sup>, superfície interna e saída), lubrificantes e impurezas tanto do cartucho quanto da arma (ROMOLO; MARGOT, 2001; MENG; CADDY, 1997; WALLACE, 2008).

### 1.3 Resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo

Os constituintes inorgânicos presentes em GSR provêm majoritariamente da mistura iniciadora (DALBY *et al.*, 2010), cujos principais componentes são estifnato de chumbo, usado como iniciador, nitrato de bário, usado como oxidante, e sulfeto de antimônio, como combustível. Ao lado destes, incluem-se os aditivos, para ajuste de algumas propriedades e otimização do desempenho da mistura. Citam-se sensibilizantes, que têm como representante mais comum o tetrazeno, friccionadores, como vidro moído, aglutinantes, como goma arábica e goma tragacanto, amido e álcool polivinílico, e explosivos, como tetranitrato de pentaeritritol (*pentaerythritol tetranitrate* – PETN, conhecido também por nitropenta), trinitrotolueno (*trinitrotoluene* – TNT), e diazodinitrofenol (*diazodinitrophenol* – DDNP), que podem ser usados para fornecer energia para a reação (SCHWOEBLE; EXLINE, 2000; THORNTON, 1994).

Na época atual, a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – SEM-EDX) é a técnica mais utilizada para detecção de partículas de IGSR e caracterização química (MAITRE *et al.*, 2017).

#### 1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia associadas oferecem-se em ocasião em que se precise determinar a constituição

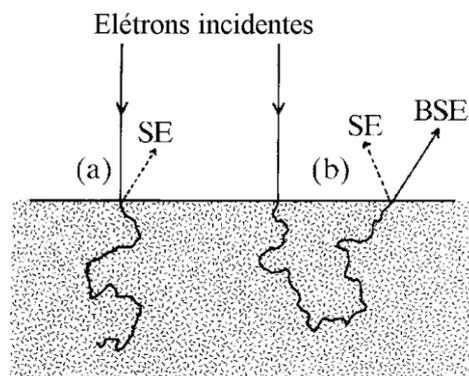
---

<sup>1</sup>Em pistolas a câmara integra o corpo do cano e em revólveres as perfurações do tambor que recebem os cartuchos fazem as vezes da câmara (BRASIL, 2000).

elementar de pontos específicos de espécime, por meio de sinais convertidos em imagens aumentadas e em espectros. A aquisição de tais dados executa-se pela incidência de um feixe de elétrons no material em estudo, e dessa interação resulta a emissão de elétrons secundários – em referência aos primários do bombardeio –, retroespalhados, Auger, a emissão de raios X característicos, entre outras radiações (WALLACE, 2008).

Elétrons incidentes que sofrem deflexões simples ou múltiplas por efeito de interações elásticas com os núcleos atômicos da amostra e cuja modificação em sua trajetória é bastante para abandonarem o espécime ditam-se por retroespalhados (*backscattered electrons* – BSE). A imagem formada por esses sinais traduz informação de heterogeneidade composicional, tendo em vista que a parcela de elétrons do feixe incidente que experimentam essa modalidade de espalhamento relaciona-se em alto grau, e diretamente, com o número atômico (REED, 2005). Do que decorre o mecanismo de contraste de composição, no qual tonalidades mais claras correspondem a regiões de maior número atômico médio que aquelas com tonalidades escuras (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

No que lhe concerne, os elétrons secundários (*secondary electrons* – SE) tratam-se daqueles pertencentes a camadas externas dos átomos constituintes da região irradiada que são removidos como consequência da captação de energia cinética liberada no espalhamento inelástico de elétrons primários, bem como de elétrons retroespalhados quando escapam, segundo ilustra a Figura 1.5. Dada sua baixa energia, somente os elétrons secundários originados a curta distância da superfície são capazes de emergir e, portanto, passíveis de detecção. Esses sinais exibem-se na imagem gerada, que porta informação de topografia (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).



**Figura 1.5:** Produção de elétrons secundários (SE) (a) por elétrons incidentes e (b) por elétrons retroespalhados (BSE) em retorno à superfície (REED, 2005).

O instrumento em foco propicia, ainda, a análise química local com base na emissão de raios X característicos. Os princípios relativos à sua produção e detecção por dispersão de energia abordados na seção 1.3.5, por aplicáveis, invocam-se nesta. Importa referir que a distinção repousa na forma de excitação, que aqui se dá por elétrons acelerados, os mesmos do feixe.

Existem relatos de estudos em que se fez uso da técnica em apreço com fito de investigar a ocorrência ambiental e ocupacional dos resíduos inorgânicos provenientes de descarga de munição por arma de fogo em populações selecionadas e aleatória (LINDSAY *et al.*, 2011a; BROŽEK-MUCHA, 2014a; LUCAS *et al.*, 2016), permanência nas mãos, face, cabelos e vestes do atirador (BROŽEK-MUCHA, 2011), dispersão da nuvem mediante a quantidade com que se deposita nas adjacências do disparo (FOJTÁŠEK *et al.*, 2003; LINDSAY *et al.*, 2011b), transferência secundária<sup>2</sup> – ao suspeito sob custódia policial, em circunstância de algemamento por exemplo (FRENCH; MORGAN, 2015; ALI *et al.*, 2016; LUCAS *et al.*, 2019).

Consoante a mais recente norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2017), os critérios para classificar partículas em exame como GSR por SEM-EDX fundamentam-se na morfologia e na composição elementar. Partículas não cristalinas frequentemente esferoidais, com diâmetro que varia comumente de 0,5 a 5,0 µm, são consideradas “características” ou “consistentes com GSR” (ASTM, 2017), uma vez que tal morfologia traduz a cinética dos processos que se desenvolvem no decorrer de um disparo, em que as partículas de IGSR se formam pelo resfriamento rápido, a partir de temperaturas extremas e altas pressões, das gotículas de metais fundidos presentes na nuvem de produtos da detonação da mistura iniciadora e da combustão da carga propulsora. A maioria das partículas de IGSR assume forma esférica porque assim minimiza-se sua área superficial (BROZEK-MUCHA, 2014; MENG; CADDY, 1997).

Por seu turno, a composição elementar permite classificar partículas como “características”, “consistentes com” ou “comumente associadas a GSR”, de acordo com a Tabela 1.1. Se uma partícula contiver chumbo, bário e antimônio, sincronicamente, considera-se que seja característica de GSR. Ao passo que, o porte de apenas dois desses elementos enseja a classificação como consistente com GSR e de um único, como comumente associada a GSR. Cálcio, silício, estanho, alumínio e enxofre também se mostram nas composições.

---

<sup>2</sup>A precipitação de material particulado em um suporte expressa-se por transferência primária. A secundária materializa-se na remoção dos sedimentos para outra superfície (BROŽEK-MUCHA, 2014a).

Tabela 1.1: Classificação de partículas detectadas por SEM-EDX de acordo com a composição elementar (ASTM, 2017)

Característica de GSR	Consistente com GSR	Comumente associada a GSR
a) Chumbo, bário, antimônio	a) Chumbo, bário, cálcio, silício	a) Chumbo
b) Chumbo, bário, cálcio, silício, estanho	b) Bário, cálcio, silício	b) Antimônio
	c) Antimônio, bário	c) Bário (enxofre pode estar presente)
	d) Chumbo, antimônio	
	e) Bário, alumínio	
	f) Chumbo, bário	

Apesar de a SEM-EDX ocupar posição de destaque na análise de IGSR por identificar características morfológicas e elementares de cada partícula, apresenta o inconveniente de alto custo de instrumentação e procedimentos longos que requerem analistas especializados (MENG; CADDY, 1997; WALLACE, 2008). Nessa perspectiva, outras técnicas têm sido empregadas, como a Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy – GFAAS*), utilizada pela Seção Técnica de Física e Química Legal (STFQL) do Instituto de Criminalística (IC) da Polícia Civil do estado de Minas Gerais (PCMG).

Aksoy e colaboradores (2015) estudaram a possibilidade de reduzir resultados falso positivos em razão da contaminação de tecidos de assento de automóveis por antimônio, quando GFAAS é empregada, o que se estende a outras técnicas de análise total (*bulk analysis*). Além dessa, pontuam-se outras limitações da técnica para análise de GSR, tais como custo relativamente alto dos tubos de grafite e análise monoelementar, que conduz a baixa frequência analítica. Antimônio é encontrado em tintas, ligas, esmaltes, misturas de pirotecnia e é utilizado como retardadores de chama em fibras de algodão e poliéster (THORNTON, 1994; ROMOLO; MARGOT, 2001). Os autores constataram que, de fato, fibras de poliéster são a fonte de Sb e propuseram a identificação da matéria-prima do tecido por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy – ATR-FTIR*) antes da análise elementar por GFAAS. Isso porque essa técnica não considera a morfologia das partículas individuais e a determinação da fonte da amostra é primordial para a prevenção de falso positivos.

Sob a mesma ótica, chumbo e bário podem ter origem em diversas fontes ambientais. Chumbo pode estar presente em pavios de vela, pesos para balanceamento de roda, nas emissões de gasolina com chumbo, materiais de encanamento, placas de bateria, solda, vidro, tintas. Bário é encontrado em borracha, fotocélulas, protetor solar, fogos de artifício, tintas, graxa de carro e papel (como sulfato de bário) (THORNTON, 1994; ROMOLO; MARGOT, 2001).

### 1.3.2 Fontes ambientais e ocupacionais de partículas similares a GSR

A possibilidade da combinação desses três elementos, Pb, Ba e Sb, em partículas similares a GSR provenientes de outros processos ou ocupações – diversos do disparo por arma de fogo – inspira cuidado, porquanto o valor probatório de tais partículas diminuiria consideravelmente (DALBY *et al.*, 2010). Essa questão tem sido objeto de estudo de pesquisadores desde a década de 1970 (WOLTEN *et al.*, 1979; GAROFANO *et al.*, 1999; CARDINETTI *et al.*, 2004). Dentre os materiais que podem produzir partículas que contêm combinações de Pb, Ba e Sb, e resultar em falsos positivos, destacam-se lonas de freio (TORRE *et al.*, 2002), pastilhas de freio (TUCKER *et al.*, 2017), fogos de artifício (GRIMA *et al.*, 2012) e ferramentas industriais operadas por cartucho (WALLACE; McQUILLAN, 1984).

Com o fim de evitar resultados falso positivos, alguns autores recomendam fortemente que na análise por SEM-EDX as partículas sejam consideradas em conjunto, a população de partículas, e não isoladamente, visto que mesmo se partículas individuais semelhantes a partículas de GSR forem encontradas em uma amostra, se estiverem associadas a grande quantidade de partículas inconsistentes com GSR, quanto a ambos critérios – de composição e de morfologia –, então seria mitigada a hipótese de origem em disparo de arma de fogo e reforçada a hipótese de contaminação ambiental ou ocupacional. Outra recomendação aponta para que sejam reunidas informações referentes ao caso concreto, tais como ocupação e atividades extraoficiais (de lazer) do suspeito (GAROFANO *et al.*, 1999, TUCKER *et al.*, 2017). Ademais, a ASTM (2017) preconiza que a composição elementar das partículas detectadas seja comparada com itens de origem conhecida do caso específico, como a arma apreendida, estojos ou itens relacionados à vítima.

Além de SEM-EDX e AAS, a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS) tem sido aplicada para análise de IGSR.

### 1.3.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado é uma técnica multielementar de alta sensibilidade e se revela apropriada para análises de GSR. O plasma é formado por descarga elétrica aplicada a um gás (argônio – Ar) que passa por uma tocha de quartzo envolta por bobina de indução eletromagnética submetida a radiofrequência (Figura

1.6). A oscilação da corrente alternada estabelece campos elétrico e magnético no topo da tocha e, com a descarga elétrica promovida por uma bobina de Tesla, elétrons são removidos de alguns átomos de Ar. O campo magnético acelera os elétrons, que colidem com átomos neutros de Ar, novos elétrons são removidos e se instaura um processo em cadeia. Essa sucessão de colisões determina a alta temperatura do plasma, que consiste, por consequência, em átomos neutros de argônio, íons positivamente carregados e elétrons. A temperatura do plasma, que atinge 6000 a 10000 K, é suficiente para promover a dessolvatação, vaporização, atomização e ionização do aerossol da amostra (GINÉ-ROSIAS, 1999; NELMS, 2005). Isso posto, ICP pode operar como fonte de íons.

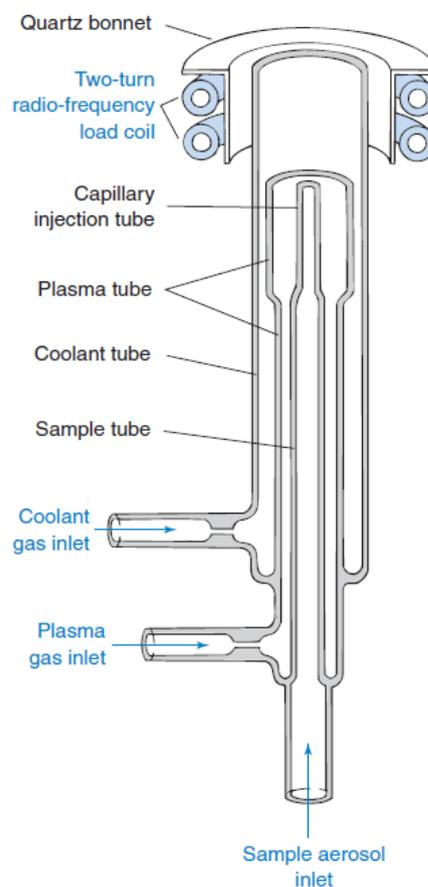
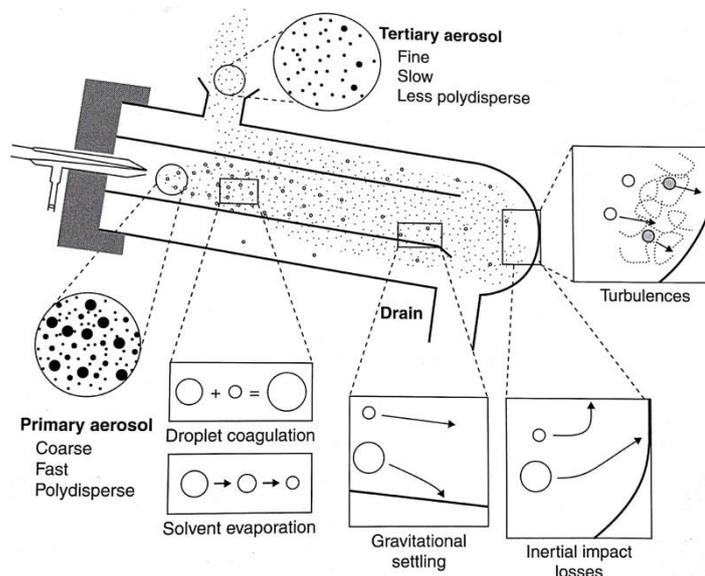


Figura 1.6: Diagrama esquemático de uma tocha de plasma (HARRIS, 2007).

O sistema mais frequente de introdução de amostras líquidas no ICP baseia-se na geração de um aerossol, por meio de um nebulizador, e na sequência, na filtração das gotículas maiores, que se condensam em uma câmara de nebulização. À vista disso, constitui-se uma nuvem mais homogênea de gotículas menores que alcançam o plasma. A combinação mais usual envolve um nebulizador pneumático concêntrico, que recebe as soluções bombeadas por

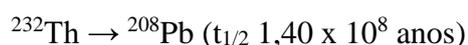
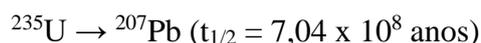
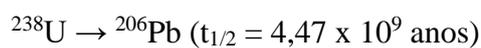
bombas peristálticas, acoplado a uma câmara de nebulização de dupla passagem (Figura 1.7) (GINÉ-ROSIAS, 1999; NELMS, 2005).



**Figura 1.7: Sistema convencional de introdução de amostras líquidas composto por nebulizador pneumático concêntrico e câmara de nebulização de dupla passagem (NELMS, 2005).**

A técnica de ICP-MS oferece atrativos como ampla faixa linear, que compreende oito ordens de grandeza – enquanto GFAAS opera com faixa linear de duas ordens de grandeza –, baixos limites de detecção (LD), entre  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$  ng g<sup>-1</sup> – enquanto LD de GFAAS está entre  $10^{-2}$  e 1 ng g<sup>-1</sup> –, alta frequência analítica e possibilidade de determinar diferentes isótopos (HARRIS, 2007).

Há trabalhos na literatura que descrevem o emprego de ICP-MS para análises de GSR. Zeichner e colaboradores (2006) exploraram a variação na composição isotópica de chumbo entre munições de diferentes fabricantes. A existência de chumbo na natureza se dá como uma mistura de quatro isótopos estáveis, sendo três deles provenientes do decaimento radioativo do urânio e tório (GINÉ-ROSIAS, 1999).



O quarto, de número de massa 204, ocorre naturalmente como um isótopo não radiogênico. Analisaram-se amostras de projéteis, estojos e de GSR do cano das pistolas utilizadas para os disparos e dos orifícios de entrada dos projéteis. Os autores obtiveram como resultado que o efeito memória de disparos anteriores exerce influência considerável na composição isotópica dos resíduos do disparo subsequente, o que diminui o grau de associação que se poderia alcançar

por meio da comparação entre a arma, a munição deflagrada (projétil e estojo) e o orifício de entrada do projétil no alvo. No entanto, quando as marcas de munições diferiam substancialmente, foi possível distinguir os alvos atingidos por projéteis de fabricantes diferentes (ZEICHNER *et al.*, 2006).

Em estudo mais recente, Santos e coautores (2015) estabeleceram relação linear entre a distância de disparo e o logaritmo neperiano ( $\ln$ ) da concentração de Pb, Ba e Sb, expressa em microgramas do elemento por grama do material da superfície de impacto ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), tomado em posições radiais definidas a partir do orifício de entrada do projétil. Obtiveram os melhores resultados com amostras coletadas entre distâncias radiais de 2,0 a 3,0 cm, com que foi possível estimar com precisão ( $\pm 6$  cm) a distância de disparo no intervalo de 20 a 90 cm do alvo.

A análise de GSR por meio da detecção de Pb, Ba e Sb não supre, entretanto, a demanda que surge com a inserção de munições isentas de metais tóxicos no mercado.

#### 1.3.4 Munição não tóxica

A preocupação com a poluição atmosférica e com os riscos à saúde de atiradores esportivos, instrutores, policiais e militares trazidos pela exposição a altos níveis de chumbo e outros metais tóxicos suscitou o desenvolvimento de munição denominada “não tóxica” (*non toxic ammunition* – NTA), “livre de chumbo”, “livre de metal pesado”, “verde” ou “limpa” (MARTINY *et al.*, 2008). Essa proposta é concretizada mediante recobrimento da base ou de todo o projétil de chumbo com liga de cobre e zinco, fabricação de projétil com metal sinterizado sem chumbo (OOMMEN; PIERCE, 2006), e substituição de estifnato de chumbo, nitrato de bário e sulfeto de antimônio da mistura iniciadora convencional por outros componentes, quais sejam, DDNP e tetrazeno, utilizados como explosivos iniciadores/sensibilizantes; peróxido de zinco e titânio metálico em pó, utilizados como combustível; nitrato de estrôncio ou de potássio, como agente oxidante (GUNARATNAM; HIMBERG, 1994; CHARPENTIER; DESROCHERS, 2000; HALES, 2011).

Nesse cenário, a norma da ASTM (2017) para análises de GSR por SEM-EDX também versa a respeito de composição elementar característica e consistente com GSR obtido a partir desse tipo de munição, conforme exposto na Tabela 1.2. Contudo, o critério para classificar partículas características apoia-se em análise de munição “dopada” com elementos de ocorrência rara – gadolínio e gálio – com o propósito de identificar GSR associado a armas funcionais da polícia alemã em casos envolvendo disparos de armas de fogo (NIEWOEHNER

*et al.*, 2006; SWGGSR, 2011; ABREGO *et al.*, 2014; POLOVKOVÁ *et al.*, 2015). Contexto bastante específico, portanto.

**Tabela 1.2: Classificação de partículas de NTA detectadas por SEM-EDX de acordo com a composição elementar (ASTM, 2017)**

<b>Característica de GSR</b>	<b>Consistente com GSR</b>	<b>Eventuais elementos associados*</b>
a) Gadolínio, titânio, zinco	a) Titânio, zinco	Alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, potássio, cálcio, ferro, níquel, cobre, zinco, zircônio, estanho
b) Gálio, cobre, estanho	b) Estrôncio	

\*As partículas podem conter um ou mais desses elementos.

Na realidade do Brasil, a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) produz NTA – comercializada pela MagTech nos Estados Unidos e na Europa sob o nome CleanRange® – cuja mistura iniciadora compõe-se por diazodinitrofenol, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), alumínio em pó, vidro moído e goma tragacanto (CBC, 2013). Essa composição constitui a CleanRange® de segunda geração, produzida desde 2002 até os dias atuais. A mistura iniciadora de primeira geração, produzida de 1998 a 2002, trazia como componentes DDNP, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de estrôncio e goma tragacanto (MARTINY *et al.*, 2008).

Pesquisadores brasileiros estudaram ambas gerações de CleanRange® por SEM-EDX e constataram que as partículas de GSR da primeira geração exibem morfologia esférica e estrôncio como único elemento detectado. A segunda geração forneceu partículas irregulares compostas sobretudo por potássio, alumínio, silício e cálcio. Em vista disso, nem a morfologia nem a composição elementar das partículas podem ser usadas como parâmetro para identificação de resíduos liberados pela deflagração de NTA com mistura iniciadora de segunda geração, posto que não são exclusivas do processo em tela. Por alternativa, os autores sugeriram a incorporação de marcador metálico na formulação da mistura iniciadora pelo fabricante (MARTINY *et al.*, 2008).

Em entendimento diverso mais atual, pesquisadores do Espírito Santo (COSTA *et al.*, 2016) apontaram alumínio, zinco, cobre e estrôncio a serem tomados como “novos marcadores”, já que foram os elementos detectados mais abundantes. Ressalta-se que os autores não especificaram qual geração de mistura iniciadora investigaram. Em outros trabalhos a inserção de marcadores luminescentes tem sido amplamente avaliada (WEBER *et al.*, 2014; DESTEFANI *et al.*, 2016; LUCENA *et al.*, 2017).

Diante do que foi relatado, fica manifesta a relevância de se dedicar ao desenvolvimento de métodos que avaliem o perfil elementar de amostras suspeitas, e não apenas

uma ou outra combinação característica de elementos, tanto para a questão relativa à contaminação ambiental e ocupacional quanto para a referente à NTA. A análise do perfil espectral proporciona, ainda, a possibilidade de discriminação entre munições utilizadas em disparos no que concerne a diferentes calibres e diferentes fabricantes. Uma técnica multielementar com potencial para tanto é a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total Reflection X Ray Fluorescence – TXRF*).

### 1.3.5 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

A Fluorescência de Raios X (XRF) fundamenta-se na emissão de raios X característicos pelos elementos constituintes da amostra excitada por partículas aceleradas (elétrons, prótons ou íons), por raios X, partículas alfa, beta ou raios gama (SILVA *et al.*, 2004). As intensidades dos raios X característicos relacionam-se com a concentração dos elementos na amostra. Quando da excitação, um elétron de nível mais interno do átomo é ejetado e, para que se restaure a estabilidade, um elétron de nível mais externo preenche a vacância. Essa transição do elétron de reposição é acompanhada de perda de energia, que é emitida na forma de raios X característicos de cada elemento. Se um elétron da camada L ocupar o espaço deixado por um elétron da camada K, emite-se a radiação  $K_{\alpha}$ . A seu turno, se o preenchimento da vacância na mesma camada K se der por um elétron da camada M, tem-se a radiação  $K_{\beta}$ . A transição  $M \rightarrow L$  corresponde à linha  $L_{\alpha}$  (Figura 1.8) (NASCIMENTO FILHO, 1999; BRUKER, 2011).

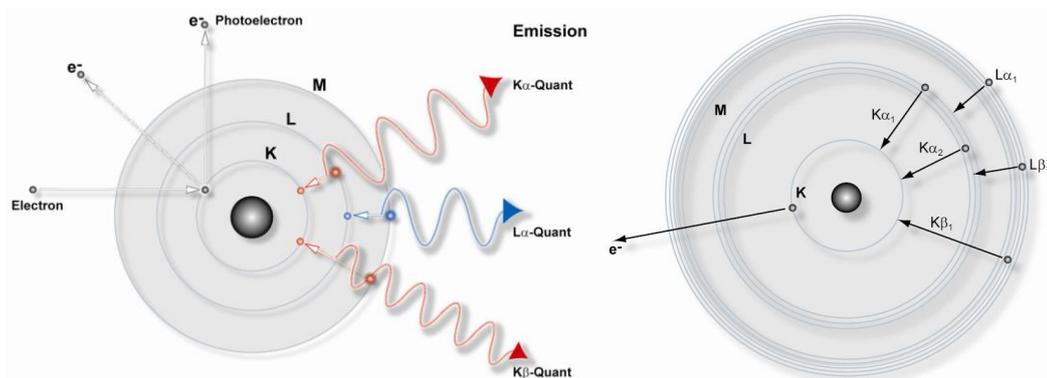


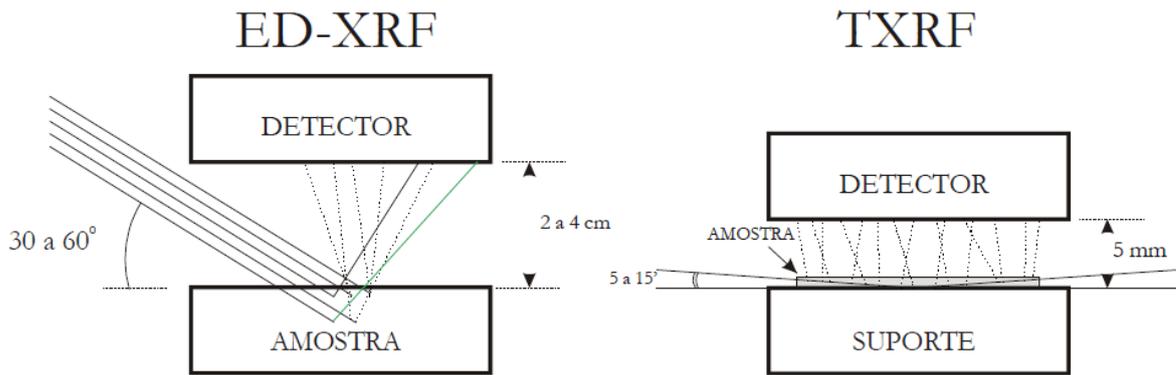
Figura 1.8: Transições eletrônicas com emissão de radiação característica. Representação simplificada à esquerda e com subníveis à direita (BRUKER, 2011).

Sob uma perspectiva de mais minúcias, tendo em conta a distribuição dos elétrons em subníveis, a radiação  $K_{\alpha}$  divide-se em  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , a radiação  $K_{\beta}$ , em  $K_{\beta 1}$  e  $K_{\beta 2}$  e assim

sucessivamente (Figura 1.8, à direita). Todavia, a diferença entre as energias dos raios X produzidos pela transição de elétrons de diferentes subníveis dentro da mesma camada é muito pequena e não é possível separá-los, ainda que se use um detector de alta resolução. Desse modo, tem-se por hábito reunir tais transições em uma, com energia média (NASCIMENTO FILHO, 1999; BRUKER, 2011).

A XRF subdivide-se nas modalidades por Dispersão de Comprimento de Onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence* – WD-XRF) e por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* – ED-XRF). Na primeira a seleção dos raios X característicos é executada por um cristal difrator consoante seus comprimentos de onda e é preciso que se tenha um movimento de rotação do detector sincronizado com a rotação do cristal, o que torna a instrumentação mais dispendiosa. No que lhe concerne, na ED-XRF a seleção dos raios X ocorre por meio de pulsos eletrônicos em um detector adequado, pulsos esses diretamente proporcionais às energias dos raios X. Essa segunda modalidade dispensa a rotação em sincronia entre detector e cristal de difração, mesmo porque este não há no espectrômetro de ED-XRF, sendo menos onerosa e de utilização mais prática (NASCIMENTO FILHO, 1999; SILVA *et al.*, 2004).

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total é uma subvariante da ED-XRF, em que é usual a utilização de raios X gerados por tubos com elementos alvo – molibdênio, ródio, e outros (SILVA *et al.*, 2004). Pequena quantidade de amostra (da ordem de  $\mu\text{L}$  ou  $\mu\text{g}$ ) é depositada em um suporte de quartzo, de maneira a formar um filme fino, e em seguida excitada por radiação que incide em ângulo menor que o ângulo crítico (rasante), o que determina que ocorra a reflexão, com ângulo de raio emergente igual ao do raio incidente (NASCIMENTO FILHO, 1999; SILVA *et al.*, 2004). O detector é instalado de forma perpendicular ao suporte da amostra com distância menor que 2 mm do filme fino, o que amplia o ângulo de recepção e permite registrar a fluorescência com alta eficiência (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 1992; BRUKER, 2011). As condições geométricas de excitação e detecção definem a TXRF e a diferenciam da ED-XRF (Figura 1.9) (SILVA *et al.*, 2004; NASCIMENTO FILHO, 1999; BRUKER, 2011).



**Figura 1.9:** Geometria de excitação e detecção de ED-XRF e TXRF. Linhas contínuas representam raios X incidentes e espalhados e linhas tracejadas, raios X característicos (SILVA *et al.*, 2004).

A quantidade reduzida de amostra em filme fino assegura que não haja efeitos de absorção e reforço da radiação de fluorescência pela matriz e que a quantificação possa se proceder por padronização interna, com dispensa de correção do efeito de matriz. Concentrações incógnitas de elementos a serem determinados podem ser calculadas por comparação entre intensidade líquida do elemento e intensidade líquida e concentração do padrão interno, em consonância com a equação 1.1 (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 1992; BRUKER, 2011; NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot s_i \cdot C_p \quad \text{Equação 1.1}$$

em que  $i$  representa o elemento a ser determinado,  $p$  o elemento utilizado como padrão interno,  $C$  a concentração,  $s$  a sensibilidade relativa elementar (adimensional, em relação ao elemento utilizado como padrão interno) e  $I$  a intensidade dos raios X característicos, em contagens por segundo (*counts per second – cps*) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Em retomada, TXRF ostenta-se vantajosa porque proporciona análise multielementar em nível de traço (ordem de partes por bilhão – ppb,  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), requer quantidades mínimas de amostra (cerca de 10  $\mu\text{L}$  ou 10  $\mu\text{g}$ ), admite calibração simples com padrão interno isenta de correção do efeito de matriz, maior sensibilidade em razão da menor distância entre detector e amostra – que aumenta a eficiência de detecção dos raios característicos e diminui o *background* – e da “dupla excitação” da amostra, pelo feixe primário e pelo refletido, que duplica a intensidade de fluorescência (WOBRAUSCHEK, 1998; KLOCKENKÄMPER, 1989; NASCIMENTO FILHO, 1999, SILVA *et al.*, 2004).

Na esfera forense, pesquisadores serviram-se da técnica em comento para investigar elementos traço em amostras de metanfetamina, anfetamina, 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA), cocaína, heroína, maconha e ópio (MURATSU *et al.*, 2002), para identificar falsificações de uísque escocês (SHAND *et al.*, 2017) e para diferenciar documentos impressos com tintas marcadas e não marcadas com terras raras (DHARA *et al.*, 2010). Para análise da amostra que é razão deste projeto de pesquisa, não foram encontrados trabalhos na literatura que recorressem à TXRF.

Outra possibilidade para vencer as limitações relativas à origem não específica de partículas de IGSR e à análise de resíduos derivados de NTA é a combinação com a análise de OGSR, que fornece informação complementar (TAUDTE, 2016).

#### **1.4 Resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo**

Os compostos orgânicos têm origem precípua na carga propulsora (WALLACE, 2008). Na atualidade, a pólvora sem fumaça exerce a função de propelente e se apresenta em três modalidades: pólvora de base simples, de base dupla e de base tripla. A primeira contém nitrocelulose (NC) como único explosivo, a segunda contém nitrocelulose e nitroglicerina (NG) e a última consiste de NC, NG e nitroguanidina (NGU). São também incorporados aditivos com o intento de aumentar a estabilidade e melhorar algumas características do propelente. Citam-se estabilizantes, plastificantes, inibidores de chama, moderadores, lubrificantes e aditivos antidesgaste (MENG; CADDY, 1997).

Difenilamina (*diphenylamine* – DPA), etilcentralite (EC) e resorcinol são estabilizantes frequentes e aumentam a estabilidade da pólvora na medida em que reagem com produtos da decomposição espontânea da nitrocelulose ou nitroglicerina, como óxidos nítrico (NO<sub>2</sub>) e nitroso (NO), que atuam como autocatalisadores (TAUDTE, 2016; ESPINOZA; THORNTON, 1994). Como consequência, formam-se nitro- e nitroso-DPA derivados, tais como 2,4-dinitrodifenilamina (2,4-DNDPA), 4,4'-dinitrodifenilamina (4,4'-DNDPA), 2-nitrodifenilamina (2-NDPA), 4-nitrodifenilamina (4-NDPA) e N-nitrosodifenilamina (N-NDPA) (Figura 1.10).

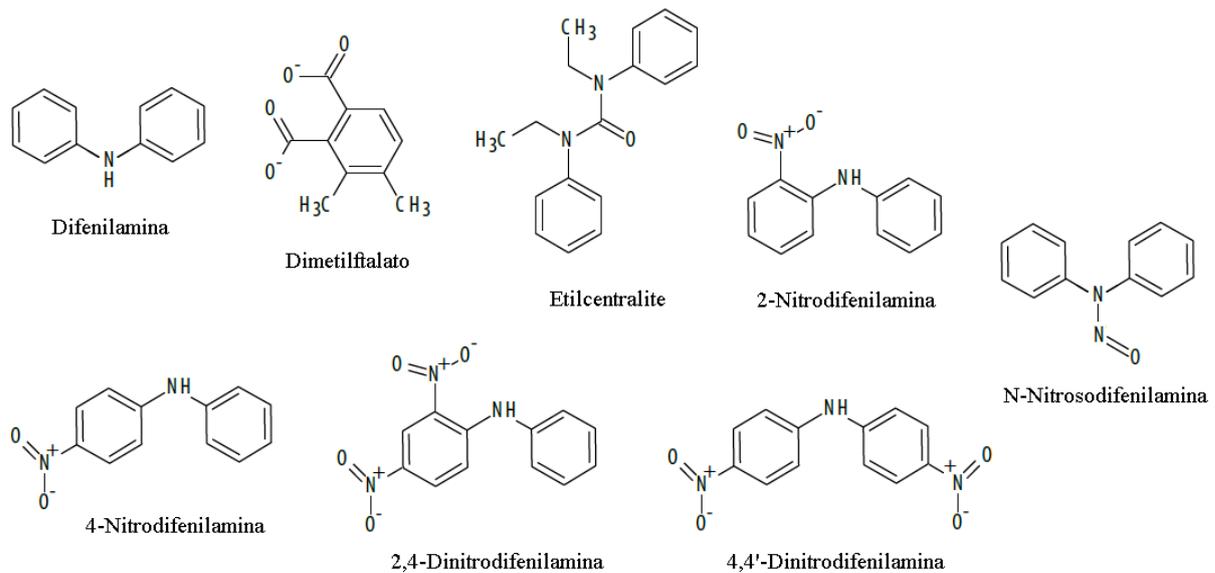


Figura 1.10: Estruturas moleculares de DPA e seus nitro- e nitroso-derivados, EC e DMP (adaptado de FTCoE, 2015).

A despeito da ampla aplicação da DPA, em virtude de seu caráter antioxidante, em corantes, explosivos, plásticos, produtos farmacêuticos e borracha (LAZA *et al.*, 2007), sua presença associada à de seus derivados nitrados tem valor expressivo para confirmação de que houve disparo de arma de fogo, em razão de essas espécies traduzirem não apenas a formulação original, mas também o processo de degradação ao qual foi submetida a pólvora sem fumaça, além de que o emprego industrial e ambiental da DPA não se vincula a agentes de nitração (ESPINOZA; THORNTON, 1994). Centralites têm aplicação rara, em princípio é restrita a munição (BENITO *et al.*, 2015), e são recomendados como compostos mais característicos encontrados em pólvora sem fumaça (MACH *et al.*, 1978). Etilcentralite é utilizado como aditivo em propulsores para foguetes (LEGGETT; LOTT, 1989), contudo não se conhece nenhuma informação adicional a respeito de sua ocorrência no ambiente (LAZA *et al.*, 2007).

Os plastificantes conferem reforço à flexibilidade dos grãos de pólvora. Exemplificam essa classe de aditivos triacetina (ou triacetato de glicerina), dimetilftalato (*dimethylphthalate* – DMP), dietilftalato (DEP) e dibutilftalato (DBT) (MENG; CADDY, 1997). Ftalatos encontram aplicação em produtos como plásticos, cosméticos, repelentes de insetos e pesticidas, o que os faz sem importância como compostos alvo para GSR (STEVENS *et al.*, 2016). Supressores de chama incluem dinitrotolueno (DNT) e nitroguanidina. O primeiro reduz o calor da explosão como forma de cumprir seu propósito na formulação, enquanto esta o faz por meio da produção de nitrogênio gasoso e consequente diluição dos gases combustíveis na saída do cano da arma (WALLACE, 2008).

Diversas técnicas analíticas têm sido empregadas no desenvolvimento de métodos para análise de OGSR. A sensibilidade exige avaliação cuidadosa para escolha da técnica, dado que alguns compostos de interesse, a exemplo da DPA, compõem a pólvora sem fumaça em concentração de apenas 1% (MENG; CADDY, 1997), ou de 0,6 a 4,5%, como o EC (WALLACE, 2008). Tarifa e Almirall (2015) serviram-se da técnica de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry – GC-MS*) para detectar a presença de NG, 2,4-DNT, DPA e EC em GSR coletado das mãos de suspeitos e, desse modo, fornecer informação complementar à análise de IGSR. GC-MS é comum em outros trabalhos (MORAN; BELL, 2014; STEVENS *et al.*, 2016). Entretanto, traz consigo o inconveniente de provocar a decomposição térmica de componentes como ésteres de nitrato e N-NDPA, que é denitrosada a DPA (MENG; CADDY, 1997).

Cromatografia Líquida (*Liquid Chromatography – LC*) acoplada a MS também ocupa lugar nesse cenário (BENITO *et al.*, 2015; THOMAS *et al.*, 2013; LAZA *et al.*, 2007) e possibilita a inclusão de compostos não voláteis, como a NC (MENG; CADDY, 1997), no exame e de termolábeis. Outras técnicas analíticas aplicadas à identificação de OGSR incluem Eletroforese Capilar Eletrocinética Micelar (*Micellar Electrokinetic Capillary Electrophoresis – MECE*) (NORTHROP, 2001), Espectroscopia Raman (ABREGO *et al.*, 2014; BUENO; LEDNEV, 2014), Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*) (SHARMA; LAHIRI, 2009) e MS com Ionização por Dessorção com Eletrospray (*Desorption Electrospray Ionization – DESI*) (MORELATO *et al.*, 2012). DESI é exemplo de técnica de ionização branda (*soft ionization*) – processo em que pequena quantidade de energia é transferida para a amostra –, o que é desejável para análise de OGSR, visto que as substâncias explosivas dos propelentes têm relativa instabilidade e são tendentes a sofrer fragmentação (TAUDTE *et al.*, 2014).

Técnicas de ionização ambiente ou ionização direta em MS são ideais para análise forense porque trouxeram o benefício de não requerer preparo de amostra às emblemáticas vantagens de MS, quais sejam, velocidade, especificidade, baixos limites de detecção e aplicabilidade a misturas complexas via MS sequencial (MS/MS) (COOKS *et al.*, 2006). Ademais, o exame da amostra em seu estado original promove o aumento da sensibilidade (HARRIS *et al.*, 2008). A ionização por *Paper Spray* (PS), variante de ESI, é uma das técnicas mais recentes de ionização ambiente aplicada à análise de compostos em matrizes complexas (ESPY *et al.*, 2012; MANICKE *et al.*, 2011).

### 1.4.1 Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray*

A técnica *Paper Spray* foi desenvolvida em 2010 por Wang e colaboradores e consiste da geração de íons do analito pela aplicação de alta voltagem em uma das extremidades de um pedaço de papel cromatográfico, cortado em formato de triângulo isósceles, umedecido com uma solução, cuja escolha norteia-se pelo favorecimento da ionização. Sendo assim, são tomados diferentes sistemas de solventes, como metanol, água e acetonitrila, puros ou em misturas, adicionados ou não de ácidos ou bases, que promovam a protonação, desprotonação ou formação de adutos do analito. Há três possibilidades de aplicação da amostra no papel, a saber, deposição prévia, junto com a solução umidificante – dissolvida nesta – ou por transferência a partir de uma superfície, servindo-se do triângulo de papel como um lenço (LIU *et al.*, 2010). Na sequência, no momento em que é estabelecida a diferença de potencial, tem-se a indução do spray de gotículas carregadas no vértice oposto à base do triângulo posicionado na entrada do espectrômetro de massas (Figura 1.11) (WANG *et al.*, 2011).



Figura 1.11: Análise direta de um tecido de biópsia por PS-MS (WANG *et al.*, 2011).

Do exposto depreende-se que a eficiência da técnica depende da capacidade de transferência dos compostos em exame pela superfície do papel e da capacidade do solvente aplicado em formar o spray. Quantidade de amostra depositada e distância entre o vértice do triângulo e a entrada do MS também exercem influência no desempenho do PS (ZHANG *et al.*, 2014).

Dentre as características da técnica às quais se atribui sua larga aplicação, ressaltam-se simplicidade, rapidez, baixo gasto de amostra e de consumíveis (ZHANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2011), possibilidade de reunir em um único dispositivo coleta, armazenamento, extração, separação rudimentar e derivatização do analito caso exigidas, e ionização (LIU *et al.*, 2010; MANICKE *et al.*, 2011). Além disso, um inconveniente que se manifesta sobretudo em matrizes complexas, os interferentes, em sua maioria, ficam retidos pelo papel e se dá uma consequente redução da supressão iônica (DE PAULA *et al.*, 2015).

No contexto forense, PS-MS tem tido aplicação para análise de tintas de caneta esferográfica (FERREIRA *et al.*, 2015; AMADOR *et al.*, 2017), discriminação de marcas de cerveja (PEREIRA *et al.*, 2016), identificação e quantificação de anfetaminas em sangue (TEUNISSEN *et al.*, 2017), discriminação de amostras autênticas e falsificadas de perfumes e de uísques escoceses (TEODORO *et al.*, 2017), detecção de cocaína em amostras simuladas que reproduzem amostras de casos reais apreendidas no Brasil (DE PAULA *et al.*, 2015), análise de resíduos de incêndio (PRIETO, 2017), dentre outras aplicações. Não há, entretanto, trabalhos que reportem o emprego dessa técnica para identificação de OGSR.

### 1.5 Análise multivariada

A profusão de dados a exemplo da obtida por técnicas multielementares, que fornecem intensidades do sinal analítico em função da energia de inúmeras transições eletrônicas em cada um dos espectros correspondentes a múltiplas amostras, impõe que se apliquem ferramentas de análise multivariada (FERREIRA *et al.*, 1999).

Quimiometria conceitua-se por disciplina química que faz uso de métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar condições experimentais ótimas e captar o quanto for possível de informação química por meio da análise de dados (FRANK; KOWALSKI, 1982). Sublinham-se, pois, as subáreas planejamento de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. Na segunda buscam-se agrupamentos de amostras que carregam semelhanças e, com isso, revelar tendências no conjunto de dados (SOUZA; POPPI, 2012). Os métodos de reconhecimento de padrões dividem-se em dois grupos, a saber, supervisionados e não supervisionados. Os métodos supervisionados requerem que haja informação adicional no que concerne à formação das classes de amostras, ao passo que nos métodos não supervisionados, ainda que se detenha tal informação, a construção dos modelos se dá sem ela, somente com informações espectrais – se for esse o caso, de medidas espectrais – e a separação de classes acontece de modo natural. Como exemplos de uma e de outra espécie de método citam-se Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* – PCA) e Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis* – HCA), Análise Discriminante Linear (*Linear Discriminant Analysis* – LDA) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Square Discriminant Analysis* – PLS-DA), respectivamente (FERREIRA, 2015).

### 1.5.1 Análise de Componentes Principais

O método de Análise de Componentes Principais projeta as amostras (objetos) em um espaço de menor dimensão, de forma que reduz a dimensionalidade do espaço original do conjunto de dados e favorece, por consequência, a percepção das informações relevantes pela inspeção ocular. Executa-se essa compressão dos dados por meio de combinações lineares das variáveis originais (comprimento de onda em espectroscopia ou tempo de retenção em cromatografia, por exemplo), que são os eixos do sistema de coordenadas. As novas variáveis denominam-se por componentes principais (*Principal Components* – PC) e são ortogonais entre si (FERREIRA, 2015). As coordenadas das amostras no espaço definido pelas PC são os chamados *scores*, enquanto os coeficientes da combinação linear que forma cada PC são os *loadings*. O conjunto de dados, organizado em uma matriz **X** de forma que as amostras fiquem dispostas nas linhas e as variáveis, nas colunas, pode ser representado como o produto de duas matrizes, **T** (*scores*) e **P** (*loadings*), ao lado de uma matriz de resíduos, **E**, parte dos dados não explicada pelo modelo de componentes principais, de acordo com a equação 1.2 (WOLD *et al.*, 1987).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1.2}$$

A primeira componente principal (PC1) é tomada na direção que contempla o máximo de variância do conjunto de dados, a segunda (PC2), ortogonal à primeira, é traçada na direção da maior porcentagem de variância não descrita por PC1 e assim sucessivamente (SOUZA; POPPI, 2012; FERREIRA, 2015).

Sarraguça e colaboradores (2016) recorreram à PCA para discriminar OGSR de duas marcas de munição deflagrada pela mesma arma por análise direta da superfície de impacto do projétil com Espectroscopia no Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Near Infrared* – FT-NIR). PC1, que explica 25,9% da variância total dos dados, capturou informação suficiente para separar os dois tipos de munição. Os autores construíram, ainda, modelos de calibração multivariada pelo método de Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* – PLS) para estimar a distância de disparo entre 20 e 90 cm, com erros inferiores a 11 cm.

Terry *et al.* (2017) concentraram-se nos resíduos da espoleta – continente da mistura iniciadora – e aplicaram SEM-EDX e PCA não apenas para identificar quais elementos poderiam ter uso para diferenciar misturas iniciadoras isentas de chumbo (*Lead-Free Primers*

– LFP) de convencionais (*Lead-Based Primers* – LBP), mas também quais elementos seriam exclusivos de diferentes amostras de LFP, em especial se esses elementos fossem gerados a partir do estojo em si. Além dos componentes tradicionais de GSR, isto é, Pb, Ba e Sb, estarem presentes ou ausentes, os componentes que, com frequência, substituem os metais tóxicos nas misturas iniciadoras, a exemplo de Si, K, Ca e Sn, proporcionaram uma informação a mais para a separação das amostras de LFP. Metais provenientes do estojo foram encontrados nos dois tipos de amostras. Outros trabalhos com PCA para análise multivariada de GSR têm sido reportados (CASTELLANOS *et al.*, 2016; GALLIDABINO *et al.*, 2015).

### 1.5.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

Na Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais, o conhecimento prévio a respeito das classes a que são atribuídas as amostras é incluído para que o modelo busque relação entre a resposta analítica e a propriedade causadora do agrupamento. Os dados espectrais, representados pela matriz  $\mathbf{X}$  – tal como em PCA (confira-se seção 1.5.1), e as propriedades de interesse, pela matriz  $\mathbf{Y}$ , são modeladas pelas mesmas variáveis latentes, consoante as equações 1.2 e 1.3 (ALMEIDA *et al.*, 2013).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{R} \quad \text{Equação 1.2}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TQ}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 1.3}$$

Em que  $\mathbf{T}$  é a matriz de escores,  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{Q}$  são as matrizes de pesos,  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{F}$  são as matrizes de resíduos de  $\mathbf{X}$  e de  $\mathbf{Y}$ , respectivamente. Os resíduos  $\mathbf{F}$  de  $\mathbf{Y}$  exprimem o desvio entre os valores de referência e previstos. Os escores  $\mathbf{T}$  são estimados como uma combinação linear das variáveis originais com fatores-peso, compreendidos pela matriz  $\mathbf{W}^*$  (equação 1.4), que guardam informação sobre como as variáveis se associam para estabelecer a relação quantitativa entre  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

$$\mathbf{T} = \mathbf{XW}^* \quad \text{Equação 1.4}$$

Equação 1.3 pode ser reescrita como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XW}^*\mathbf{Q}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 1.5}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\beta + \mathbf{F} \quad \text{Equação 1.6}$$

O coeficiente de regressão,  $\beta$ , pode ser escrito como:

$$\beta = \mathbf{W}^*\mathbf{Q}^t \quad \text{Equação 1.7}$$

$$\mathbf{W}^* = \mathbf{W}(\mathbf{P}^t\mathbf{W})^{-1} \quad \text{Equação 1.8}$$

em que  $\mathbf{W}$  é definido em termos de um conjunto de coeficientes de ponderação que maximizam a covariância descrita entre  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , e podem ser transformados em  $\mathbf{W}^*$ , que se relaciona diretamente com  $\mathbf{X}$ , por meio da equação 1.4 acima (MARTENS, H.; MARTENS, M., 2000; ALMEIDA *et al.*, 2013; WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001; FERREIRA, 2015).

Dada a multiplicidade e correlação das variáveis, existe um risco substancial de sobreajuste, isto é, a inclusão de excesso de informação no modelo, que pode restar com potencial preditivo diminuto ou nulo. Nesse sentido, deve-se aplicar um teste para verificar a significância de cada variável latente. O método de validação cruzada é empregado para indicar o número de variáveis latentes a ser escolhido. Baseia-se em um procedimento de reamostragem (PEREIRA, 2013) e aponta o modelo de menor erro de classificação de validação cruzada (*Cross-Validation Classification Error*) (PEREIRA *et al.*, 2010; MOBARAKI; HEMMATEENEJAD, 2011), em que não se incluem variáveis latentes não significativas (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001; FERREIRA, 2015).

Pesquisadores desenvolveram modelos de PLS-DA para detectar a presença de GSR em fitas adesivas, em que foram coletados espectros por Microespectroscopia Raman (BUENO; LEDNEV, 2014), e para discriminar três diferentes marcadores luminescentes baseados em *metal-organic frameworks* (MOF), que foram produzidos e inseridos em munições não tóxicas, de acordo com suas estruturas moleculares, que contêm o mesmo emissor, mas diferentes conectores orgânicos (CARNEIRO *et al.*, 2019).

# **CAPÍTULO 2 IDENTIFICAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE IGSR POR TXRF E PCA**

## CAPÍTULO 2 IDENTIFICAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE IGSR POR TXRF E PCA

### 2.1 Introdução

Procedimentos para coleta de IGSR na pele incluem, com frequência, *stubs*, dispositivos de alumínio em formato de pino cuja superfície é coberta por adesivo dupla face, utilizados para análise por SEM-EDX (MARTINY *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2016; BROZEK-MUCHA, 2014), e *swabs*, hastes flexíveis com pontas de algodão, embebidos em ácido nítrico diluído (5 ou 10% v/v), solução diluída de ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) ou água deionizada (DALBY *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2003; YAÑEZ *et al.*, 2012).

Diante da escassez de amostra e impossibilidade de coleta subsequente em caso real, é patente o valor de se combinar em um único dispositivo a coleta de IGSR e OGSR, por mais que precisem ser separados para que se possam proceder suas respectivas análises. Protocolos desenvolvidos nesse sentido normalmente envolvem adaptações em *stubs*, pela cobertura da metade da superfície com politetrafluoretileno (PTFE), de maneira que a metade não revestida pudesse ser analisada por SEM-EDX e a metade revestida fosse extraída com metanol e analisada por LC-MS com analisador Quadrupolo acoplado a Tempo de Voo (*Quadrupole Time-of-Flight* – QToF) (BENITO *et al.*, 2015), ou pelas técnicas de Ablação a Laser (*Laser Ablation* – LA) associada a ICP-MS e Microespectroscopia Raman, respectivamente (ABREGO *et al.*, 2014).

No mesmo compasso, Tarifa e Almirall (2015) avaliaram a coleta com *swabs* umedecidos com água deionizada para possibilitar a análise de IGSR por Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy* – LIBS) posterior à análise de OGSR com extração de compostos orgânicos voláteis por *headspace* com acessório de microextração capilar de voláteis (*Capillary Microextraction of Volatiles* – CMV) seguida de detecção por GC-MS. Os elementos foram extraídos com HNO<sub>3</sub> 10% v/v para análise por LIBS dos mesmos *swabs* submetidos previamente a CMV-GC-MS.

Por motivo de a coleta de GSR na STFQL do IC-PCMG se processar com *swabs*, tomou-se por base este último trabalho ao se optar por esses utensílios, umedecidos com água deionizada, em detrimento de outros, como *stubs*. A extração líquida de componentes inorgânicos se procedeu com adição de HNO<sub>3</sub> 5% v/v aos *swabs* acondicionados em tubos e sonicação por cinco minutos.

A pesquisa registrada neste capítulo concentrou-se na elaboração de método para caracterizar e distinguir resíduos de disparo de munições convencionais de seis diferentes

calibres e de um calibre de munição não tóxica por TXRF e reconhecimento de padrões não supervisionado por PCA.

## 2.2 Materiais e métodos

### 2.2.1 Reagentes e materiais

Preparou-se uma solução de 50 mg L<sup>-1</sup> do padrão interno, Ga (Sigma-Aldrich® Fluka Analytical), a partir de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup> (Milli-Q - Millipore® DirectQ3). Para extração de componentes inorgânicos preparou-se uma solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) a 5% v/v a partir da solução concentrada a 65% m/v (EMSURE®).

### 2.2.2 Coleta de amostras

Com a finalidade de reproduzir as características das amostras de casos reais encaminhadas para análise na STFQL, amostras de GSR foram coletadas, em triplicata, das mãos de atiradores voluntários com *swabs* (Absorve®, J.Prolab®, Labor Import®, Global®) umedecidos com água deionizada (TARIFA; ALMIRALL, 2015) nas regiões do dorso e da palma próximas à prega interdigital (Figura 2.1), imediatamente após um e três disparos. Também foram coletadas amostras controle da água, da arma, da mão do atirador antes do(s) disparo(s) e do corpo (região posterior do pescoço), que totalizam 36 amostras para cada tipo de munição avaliada neste estudo. A coleta de amostra do corpo teve por objetivo controlar eventuais contaminações ambientais e ocupacionais. Foram tomadas algumas providências anteriores à coleta, quais sejam, as armas foram submetidas a um procedimento de limpeza com água potável seguida de álcool etílico absoluto P.A. (EMSURE®), e os atiradores voluntários foram instruídos a lavar as mãos com sabonete em água corrente antes de cada replicata de experimento com o propósito de evitar contaminação pelos disparos anteriores. Os voluntários efetuaram os disparos segurando as armas apenas com a mão direita.

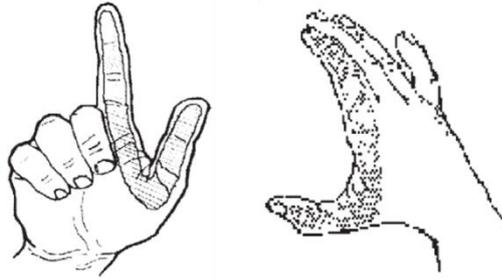


Figura 2.1: Regiões de coleta com *swabs* embebidos em água deionizada (REIS *et al.*, 2003).

Os seis calibres de munição convencional avaliados neste estudo foram CBC 9 mm Luger encamisada deflagrada por pistola Taurus 9 mm 24/7 G2, CBC .38 SPL chumbo deflagrada por revólver Taurus .38 SPL RT 82, S&WL, .32 semi-encamisada deflagrada por revólver S&WL .32, CBC .380 +P ARC 15 ponta oca encamisada *gold* deflagrada por pistola IMBEL .380, CBC .40 SW AWX72 ponta plana encamisada deflagrada por pistola IMBEL .40 e Sellier & Bellot .308 WIN. deflagrada por fuzil Galil e fuzil IMBEL AGLC .308. Também se avaliou NTA CBC CR 9 mm encamisada deflagrada por pistola Glock 9 mm G17.

### 2.2.3 Preparo das amostras para análise por TXRF

Os *swabs* foram armazenados em tubos de polietileno de 5,0 mL com tampa, nos quais se promoveu a extração líquida de componentes inorgânicos por meio da adição de 490  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico a 5% v/v e de 10  $\mu\text{L}$  de Ga a 100  $\text{mg L}^{-1}$  como padrão interno (concentração final do PI de 2  $\text{mg L}^{-1}$ ) e posterior submissão a banho de ultrassom por cinco minutos. Depositaram-se 10  $\mu\text{L}$  da solução resultante em discos de quartzo (porta amostra), previamente descontaminados, para análise subsequente por TXRF, e em seguida submeteram-se os discos a secagem na estufa a 60 °C por 15 minutos.

### 2.2.4 Instrumentação e condições

As amostras foram submetidas a banho de ultrassom UNIQUE modelo Ultracleaner 1400 A e as alíquotas depositadas em discos de quartzo foram secas em estufa TECNAL modelo TE-394/I. Amostras de casos reais, cedidas pela Seção Técnica de Física e Química Legal (STFQL) do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do estado de Minas Gerais, foram centrifugadas, quando necessário em virtude da dissolução do algodão do *swab*, em centrífuga

para tubos AWEL<sup>®</sup>, modelo MF 20-R, ou centrífuga para microtubos QUIMIS<sup>®</sup>, modelo Q222E24.

#### **2.2.4.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total**

As determinações dos componentes inorgânicos foram conduzidas em um espectrômetro de fluorescência de Raios X por reflexão total BRUKER<sup>®</sup> modelo S2 PICOFOX<sup>™</sup>. O tubo de molibdênio (17,5 keV) foi operado a 50 kV e 600  $\mu$ A. Os raios X emitidos foram detectados por meio de um detector de silício (*Silicon-Drift Detector*) de 10 mm<sup>2</sup> de área, em atmosfera de ar. A resolução (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) foi <160 eV para Mn K $\alpha$  10 kcps, enquanto a janela de berílio tinha 100  $\mu$ m de espessura. O tempo de excitação foi de 250 segundos. A análise dos espectros e a quantificação de elementos foram executadas no *software* PICOFOX da BRUKER<sup>®</sup>, de acordo com o método de quantificação com padrão interno, detalhado na seção 1.3.5.

#### **2.2.4.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado**

O instrumento de ICP-MS da Agilent Technologies<sup>®</sup> modelo 7700 Series foi utilizado para determinar componentes inorgânicos de amostras de casos reais para que se pudessem comparar com resultados obtidos por GFAAS na STFQL do IC-PCMG e por TXRF. Essas amostras foram diluídas e centrifugadas a 12000 rpm para evitar entupimento do nebulizador. Soluções estoque multielementar (10  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> em 2% de HNO<sub>3</sub>) de Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se, Ag, Na, Sr, Tl, U, V, Zn (Elemental Scientific) e monoelementar de Sb (para AAS) a 1000 mg L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich<sup>®</sup> Fluka Analytical) foram diluídas em HNO<sub>3</sub> 1% v/v obtido a partir de um sistema de purificação e água deionizada para construir uma curva analítica de nove pontos (0; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 30; 40 e 50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). As condições de operação do instrumento são expostas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Condições de operação e parâmetros do ICP-MS

Parâmetro	Configuração
Câmara de nebulização	Dupla passagem
Nebulizador	Pneumático concêntrico
Energia de radiofrequência	1550 W
Fluxo de gás auxiliar	6 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás de plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás de nebulização	1,09 L min <sup>-1</sup>
Replicatas	3
Isótopos	<sup>121</sup> Sb, <sup>137</sup> Ba, <sup>208</sup> Pb

### 2.2.5 Análise quimiométrica

As concentrações dos elementos Al, S, Ca, K, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Sb, Ba e Pb, em mg L<sup>-1</sup>, foram importadas para o *software* MATLAB<sup>®</sup> 7.12 (versão R2011a) e as etapas de pré-processamento e PCA foram executadas utilizando o pacote PLS Toolbox<sup>®</sup> (versão 6.7.1) da Eigenvector Technologies. Não se utilizaram as respostas instrumentais para análise quimiométrica pelo fato de que os valores de concentração já contemplam correções, como da irregularidade de dispersão da amostra no disco de quartzo, quando se utiliza a calibração com padrão interno (RIBEIRO *et al.*, 2014).

Para todas as análises, os dados foram pré-processados por autoescalamiento, uma vez que os valores de concentração de cada elemento (variável) pertencem a distribuições diferentes, ainda que estejam na mesma unidade, mg L<sup>-1</sup>. Autoescalar equivale a centrar os dados na média e dividi-los pelo desvio padrão correspondente (FERREIRA *et al.*, 1999). Centralização na média consiste em subtrair a média das concentrações para cada elemento (coluna) de cada um dos valores de concentração. Isso permite perceber a variação das concentrações relativas dos elementos com maior facilidade, visto que desloca as coordenadas para o centro dos dados (SOUZA; POPPI, 2012). Ao se executar o autoescalamiento, os dados são divididos pelo desvio padrão de cada coluna em seguida, com o intuito de atribuir mesmo peso a todas variáveis.

Os dados faltantes foram preenchidos com zero, o que se autoriza pelo fato de estarem abaixo do limite de detecção. O número de componentes principais usadas nos modelos de PCA foi determinado com base nos gráficos de autovalores *versus* número de PCs e também no conhecimento dos analistas acerca do sistema estudado. A detecção e exclusão de *outliers* (amostras anômalas) procederam-se pela análise do gráfico de resíduos Q *versus* T<sup>2</sup> de Hotelling. Amostras com alto resíduo Q (mal modeladas) e alto T<sup>2</sup> de Hotelling (alta influência no modelo) foram excluídas e o modelo, reconstruído (FERREIRA *et al.*, 1999).

## 2.3 Resultados e discussão

### 2.3.1 Amostras reproduzidas

De início, para avaliar a eficiência do método em diferenciar amostras brancas de amostras simuladas, construíram-se modelos de PCA separados para cada arma com os grupos dorso, palma e controles de água, arma, corpo e mão (antes dos disparos). Os valores de concentração foram dispostos na matriz  $\mathbf{X}$ , de modo que nas colunas ficassem os elementos (variáveis) e nas linhas ficassem as amostras (objetos). Era esperado que as amostras de dorso, palma e controle da arma ficassem agrupados nos gráficos de *scores* e separados das amostras dos controles de água, corpo e mão, o que seria natural posto que aquelas são supostamente positivas e estas, negativas.

Expõem-se os gráficos *biplot* dos modelos construídos para cada tipo de munição, em que se representam *scores* e *loadings* simultaneamente. A Figura 2.2 refere-se à munição de calibre .40, na qual se percebe a separação, ainda que pouco expressiva, das amostras de dorso (representadas por triângulos vermelhos invertidos), palma (representadas por asteriscos verdes) e arma (representadas por cruces azuis) das amostras de água (representadas por quadrados azuis), corpo (representadas por losangos vazados) e mão (representadas por triângulos pretos com contorno vermelho) em PC2, que traz Pb, Cu, Ba, Ni e K como elementos (variáveis) de maiores *loadings*. Cobre e níquel são constituintes do estojo e da camisa do projétil, e potássio, do propelente e da mistura iniciadora (DALBY *et al.*, 2010, WALLACE, 2008). As quatro primeiras componentes principais explicaram 80,29% da variância dos dados. As amostras de palma terem ficado próximas das brancas (água, corpo e mão) sugere que a limpeza do punho da pistola foi suficiente para atenuar a transferência de resíduos já existentes – decorrentes do uso da arma prévio ao trabalho – à palma pelo mero contato, e que a deposição de GSR deu-se em menor quantidade que no dorso por impedimento da própria empunhadura, aproximando o perfil espectral de tais amostras ao perfil dos controles de água, corpo e mão.

As linhas L do Sb são sobrepostas pelas linhas K do Ca (Figura 2.3), o que dificulta sua distinção por essas transições, já que Ca é um elemento abundante e Sb está presente em quantidade substancialmente menor e, por consequência, é mascarado pela presença do primeiro. Interferências semelhantes há com Ti e Ba e com Pb e S. No entanto, selecionam-se outros picos não sobrepostos, mesmo que de menor intensidade, para se realizar a quantificação (MATRICARDI; KILTY, 1977). Uma alternativa é a excitação com tubo de tungstênio, que fornece energia de 35 keV, dos elétrons da camada K dos elementos que sofrem interferência



A Figura 2.4 corresponde à munição de calibre 9 mm convencional. O comportamento desse conjunto de dados foi similar ao conjunto de .40, com separação das amostras de dorso (representadas por triângulos vermelhos invertidos) das amostras brancas de corpo (representadas por losangos vazados) e de água (representadas por quadrados azuis) em PC2, cujos elementos de maiores *loadings* são Pb, Ba, Sb e Cu. As seis primeiras PCs explicaram 85,56% da variância dos dados. A observação acerca das amostras de palma na fronteira entre amostras de dorso e brancas ajusta-se igualmente aqui.

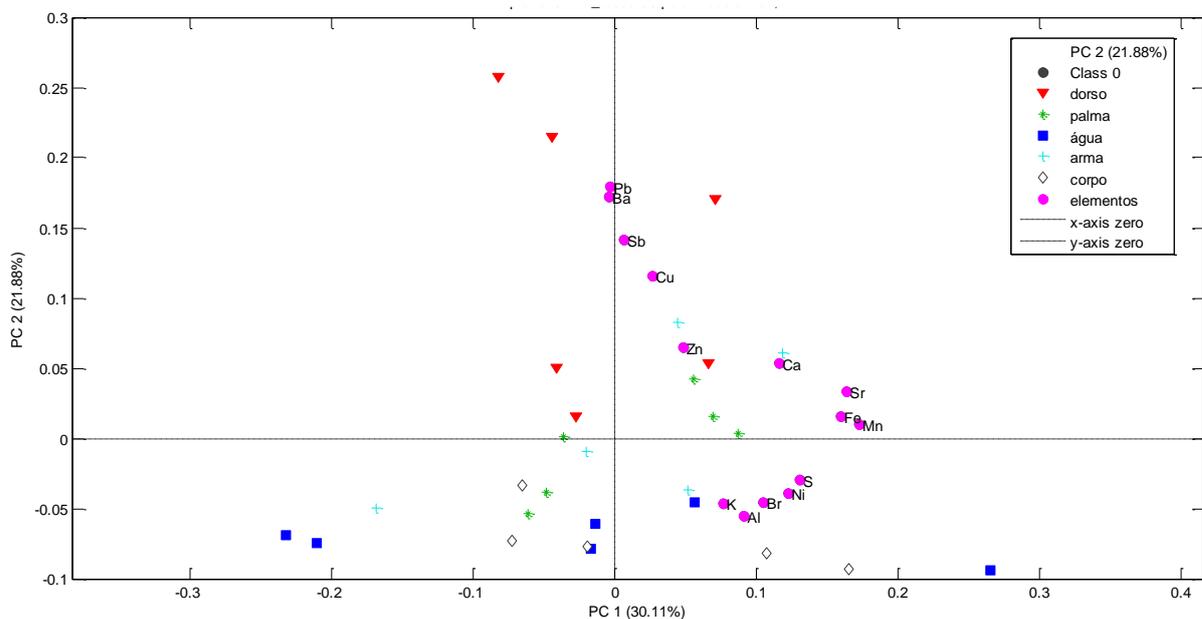


Figura 2.4: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para munição de calibre 9 mm.

Os resultados da munição de calibre .380 (Figura 2.5) mostraram-se coerentes com os de .40 e 9 mm convencional. O modelo foi construído com quatro PCs, que explicaram 73,13% da variância desse conjunto de dados. As baixas porcentagens de variância explicada, por vezes até mesmo com mais PCs no modelo do que seria de se supor, decorrem da natureza altamente heterogênea de amostras de GSR, congruente com o que foi tratado na seção 1.2. Àqueles fatores que afetam a probabilidade de detecção dos resíduos, sobre os quais não se tem controle, aditam-se outros como eficiência da coleta de amostras, extração dos analitos a partir dos *swabs* e limitações instrumentais (MORAN; BELL, 2014; TAUDTE, 2016; TAUDTE; ROUX; BEAVIS, 2017). O domínio sobre a quantidade de GSR coletados é impraticável, pode-se dizer, porquanto os parâmetros são subjetivos, por exemplo, praticar 20 toques (leves batidas) com *stubs* na região de interesse (ZEICHNER, 2003; BENITO *et al.*, 2015, ABREGO *et al.*, 2014), proceder da mesma forma mas com o limite sendo a extinção da aderência do adesivo do *stub*

– e não o número de toques (REID *et al.*, 2010; MORELATO *et al.*, 2012) ou esfregar lenços umedecidos até estarem quase secos (TAUDTE *et al.*, 2015; TAUDTE *et al.*, 2016).

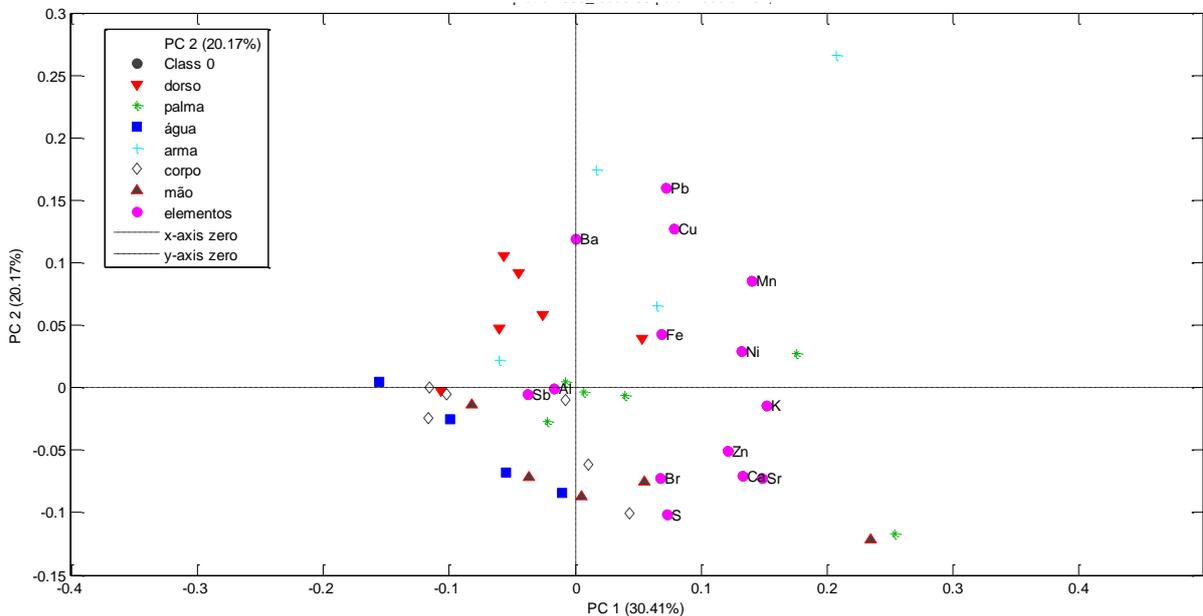


Figura 2.5: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para munição de calibre .380.

As Figura 2.6 e Figura 2.7 referem-se aos modelos construídos para munição de calibre .38 com cinco PCs, que explicaram 83,22% da variância dos dados, e de calibre .32 com seis PCs, que explicaram 89,51% da variância, respectivamente. Pela observação das figuras percebe-se que a distribuição das amostras nos novos sistemas de coordenadas exibiu diferença em relação aos resíduos coletados por deflagração de munição pelas pistolas de calibre .40, 9 mm e .380. As PCs que melhor separaram as amostras de dorso para a munição .38 (Figura 2.6) foram PC2 e PC4. Ao passo que para a munição .32 (Figura 2.7), o modelo separou apenas as replicatas de três disparos de dorso, palma e arma, destacadas<sup>3</sup> no gráfico *biplot*. As replicatas de um disparo de dorso ficaram agrupadas às amostras de mão e de corpo, de onde se infere que o método não ofereceu sensibilidade bastante para discriminar amostras de GSR de um disparo das amostras que se presumem brancas, para a combinação de munição e arma estudada.

Essas variações de comportamento dos conjuntos de dados de .32 e .38 constatadas em comparação com os dados de .40, 9 mm e .380 exteriorizam a influência da arquitetura da arma, que determina formação distinta da nuvem de GSR por revólveres e por pistolas. Enquanto estas liberam GSR pela janela de ejeção, naqueles escapam pelo espaço entre o tambor e a

<sup>3</sup> Não se rotularam as amostras nos gráficos dos outros modelos porque não se fez importante, no que se optou por não saturar as figuras, que já trazem pontos bastantes.

entrada do cano. Ambos gêneros de arma expõem resíduos pela saída do cano, conquanto pequena porção alcance as mãos do atirador, a depender do comprimento do cano e do tipo de pólvora, por exemplo (DITRICH, 2012).

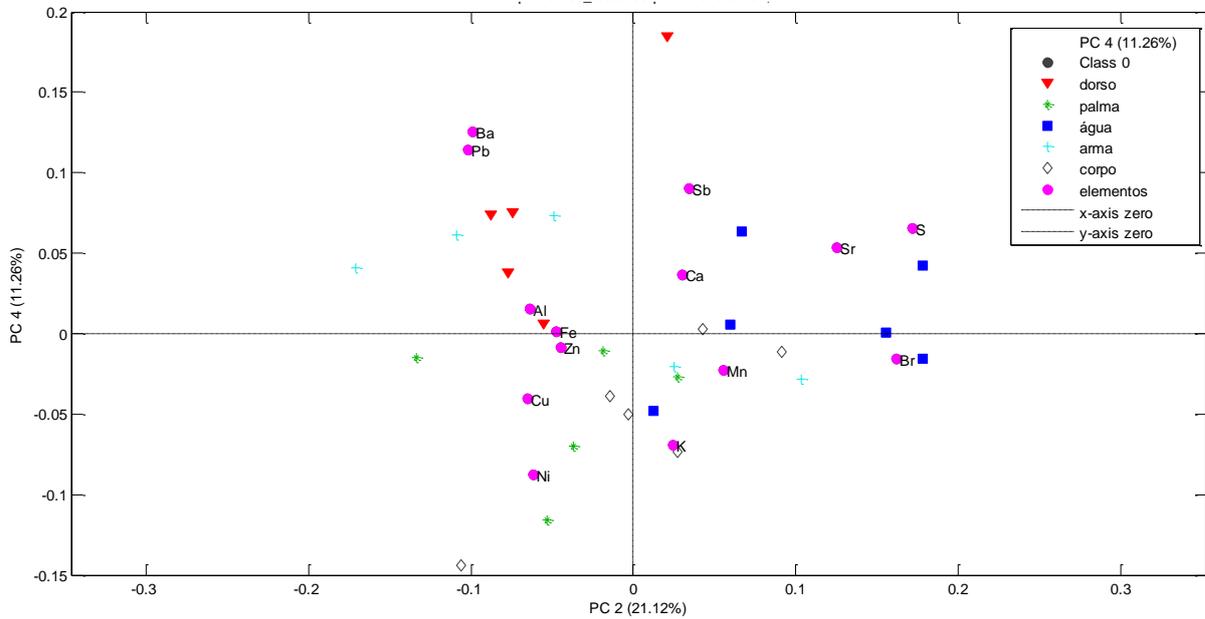


Figura 2.6: Gráfico *biplot* de PC2xPC4 para munição de calibre .38.

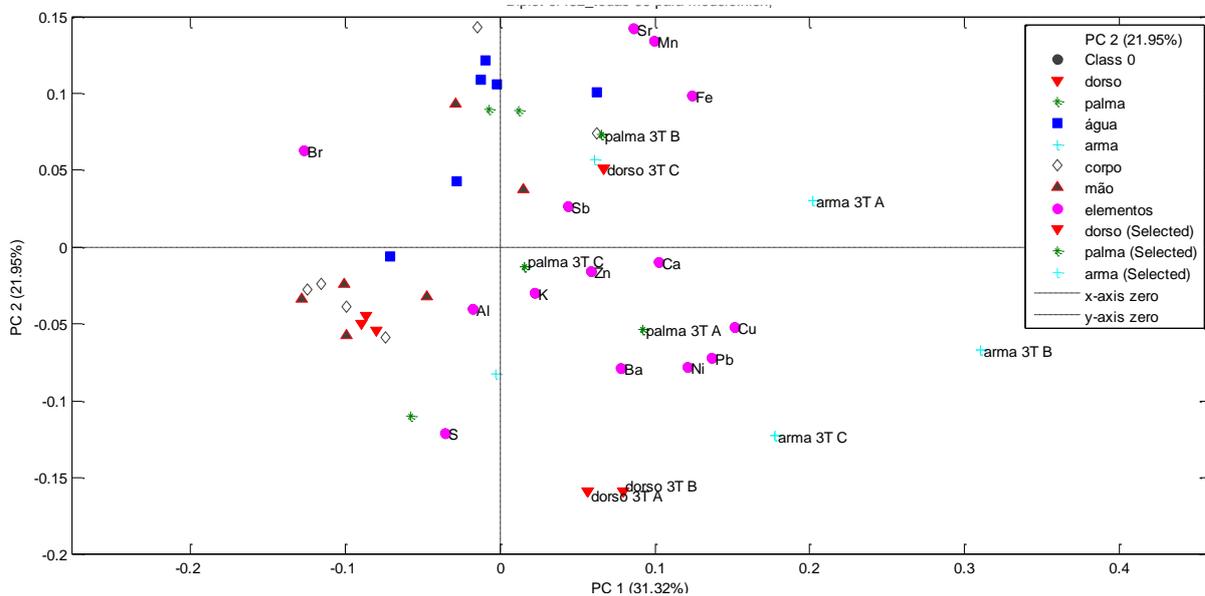
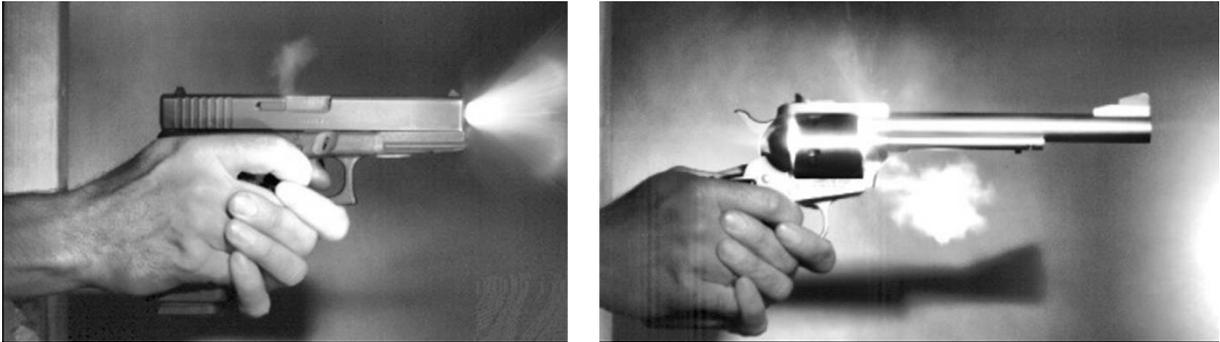


Figura 2.7: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para munição de calibre .32.

O agrupamento das replicatas de dorso coletadas após um disparo da munição .32 às amostras de mão e de corpo contraria o que era de se esperar em virtude de a emissão de GSR dar-se em maior proporção e mais próximo às mãos do atirador em revólveres do que em pistolas (Figura 2.8) (DITRICH, 2012).



**Figura 2.8:** Formação da nuvem de GSR influenciada pela arquitetura da arma. À esquerda, jato vertical que ascende da janela de ejeção de pistola Glock 17 e à direita, forte emissão pelo espaço entre tambor e cano de revólver Casull 454 (DITRICH, 2012).

Por seu turno, não houve separação entre as amostras de dorso e as de mão pelo modelo referente à 9 mm NTA (Figura 2.9), com seis PCs que explicaram 84,71% da variância. Em oposição aos resultados apresentados em trabalho destacado na seção 1.3.4 (COSTA *et al.*, 2016), não se cria no Sr como promissor para caracterizar as amostras de NTA avaliadas, por serem de segunda geração, e essa expectativa (ou sua falta) se confirmou, porquanto esse elemento não contribuiu para a separação das amostras de dorso. Da mesma forma, Ca e K, que está presente na formulação da CleanRange® de segunda geração como KNO<sub>3</sub>, não foram relevantes para a discriminação e, caso o tivessem feito, não poderiam ser tomados para fins de identificação, já que não são exclusivos, constam do suor e são solúveis em água, o que configura óbice à sua manutenção nas mãos (MARTINY *et al.*, 2008). Outros potenciais elementos separadores seriam Cu e Zn, constituintes do estojo e da camisa do projétil (WALLACE, 2008, DALBY *et al.*, 2010), segundo o que obtiveram Costa *et al.* (2016), mas também não tiveram efeito suficiente. Por fim, Al teria valia por estar na mistura iniciadora de NTA da CBC, não fosse seu baixo rendimento de fluorescência, próprio de elementos leves, que se conceitua por número de raios X de fato emitidos em relação ao número de vacâncias formadas em determinada camada<sup>4</sup> (NASCIMENTO FILHO, 1999). Fato que ficou atestado pela localização do elemento próxima à origem dos gráficos *biplot*, isto é, com baixos *loadings* nas PCs em exame, baixa contribuição na combinação linear.

<sup>4</sup>Isso porque, por vezes, raios X característicos podem relacionar-se com elétrons mais externos, que são emitidos em lugar daqueles. São os chamados elétrons Auger (NASCIMENTO FILHO, 1999).

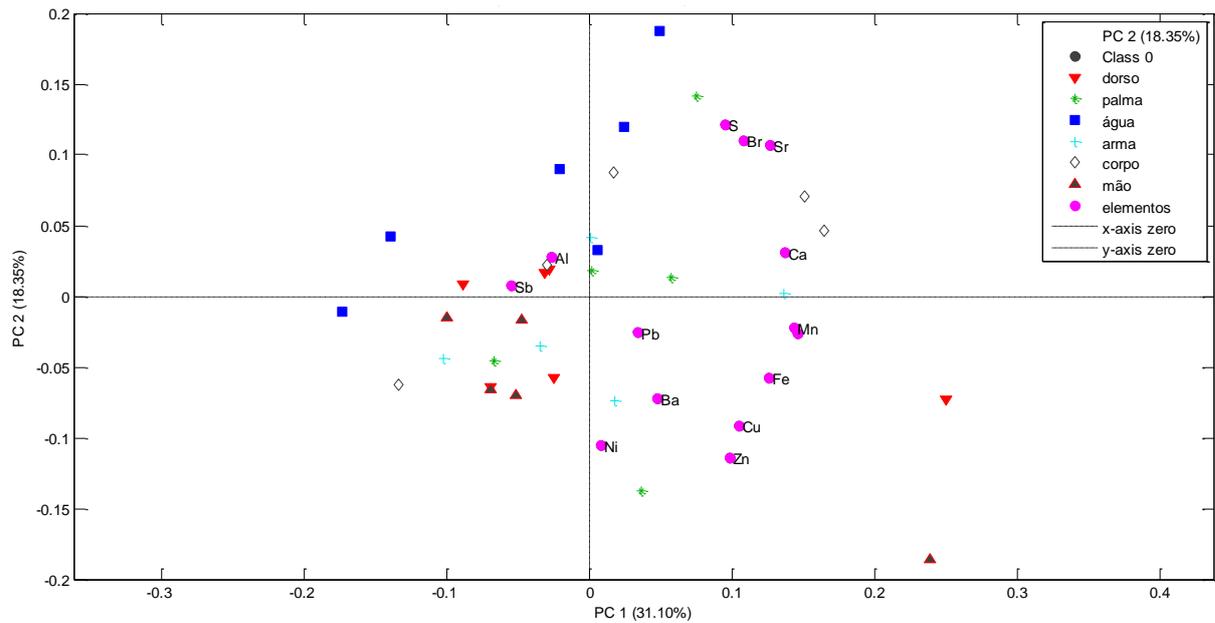


Figura 2.9: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para 9 mm NTA.

Por força de circunstância, entenda-se, falta de estrutura para promover limpeza adequada das mãos dos voluntários e dos fuzis .308, correspondente à que foi realizada nas coletas com as armas curtas, presumia-se que as amostras de dorso (representadas por asteriscos verdes), palma (representadas por quadrados azuis) e mão (representadas por triângulos invertidos vermelhos) desse conjunto de dados, únicas que se puderam obter dessa munição, não seriam diferenciadas pelo modelo. Em contraste com o que se supunha, o modelo separou com nitidez os três grupos (Figura 2.10), com quatro PCs e 84,77% da variância explicada.

O fato de as amostras de palma terem ficado mais afastadas das de mão do que as de dorso ficaram encontra explicação em duas fontes, sendo uma a falta de limpeza das armas, que traziam resíduos de inúmeros disparos anteriores, e outra a construção da arma longa, da qual a saída do cano fica distante do atirador e os GSR emitidos pela janela de ejeção depositam-se, em sua maior parte, na face, ombro e braço (DITRICH, 2012). Não obstante, foi possível distinguir as amostras de dorso das amostras controle de mão (coletadas apenas antes de todos os experimentos desse calibre, pela impossibilidade já relatada de se obterem controles de mão antes de cada replicata, como feito para todas as armas curtas).

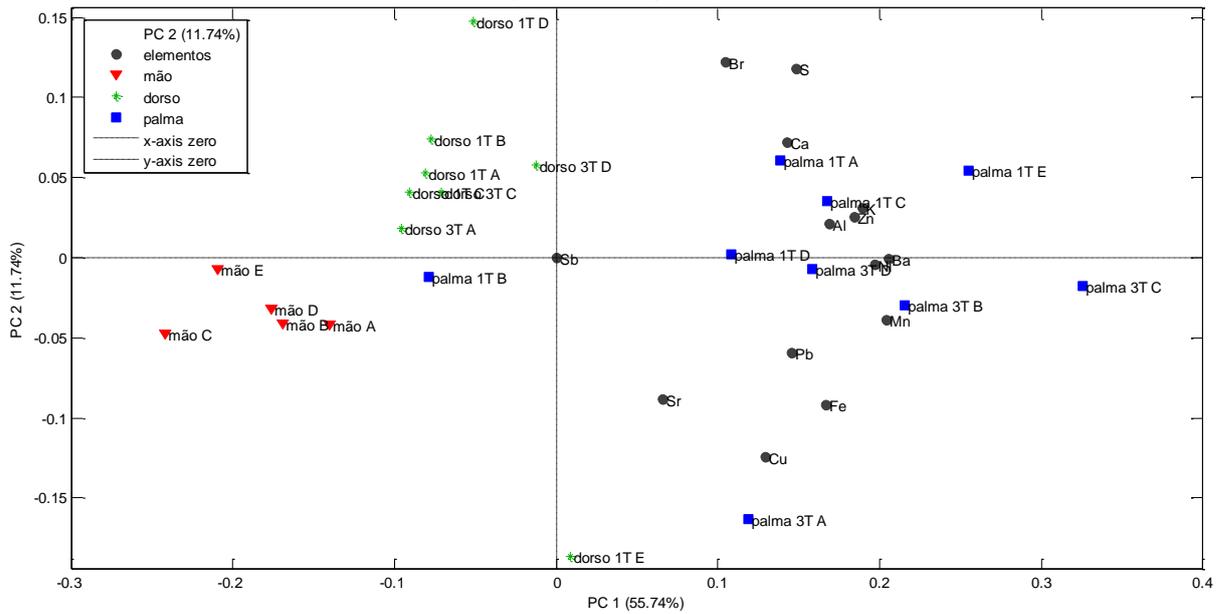


Figura 2.10: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para munição de calibre .308.

Com o fim de não apenas identificar GSR, como também investigar a capacidade do método em discriminar os resíduos em função das associações de arma e munição, que no trabalho se resumem a calibre, dado que só se combinaram uma arma com uma munição, sem variar fabricante nem modelo, por exemplo, construiu-se um modelo de PCA com as amostras de dorso de todos os calibres estudados. Não se incluíram as amostras de 9 mm NTA e as replicatas de um disparo de .32 pelo fato de seus respectivos modelos não terem feito diferença entre essas amostras e as brancas. O modelo com quatro PCs explicou 83,85% da variância dos dados, agrupou as amostras de .40 (representadas por triângulos vermelhos invertidos), 9 mm (representadas por asteriscos verdes), .380 (representadas por quadrados azuis) e .38 (representadas por cruzeiros azuis), e separou as amostras de .32 (representadas por losangos vazados) e .308 (representadas por triângulos pretos com contorno vermelho) no gráfico *biplot* de PC1xPC2 (Figura 2.11). Os elementos K, Ni, Zn e Cu têm maior contribuição nas amostras de .308, enquanto S, Ca, Sr e Pb contribuem mais em .32.

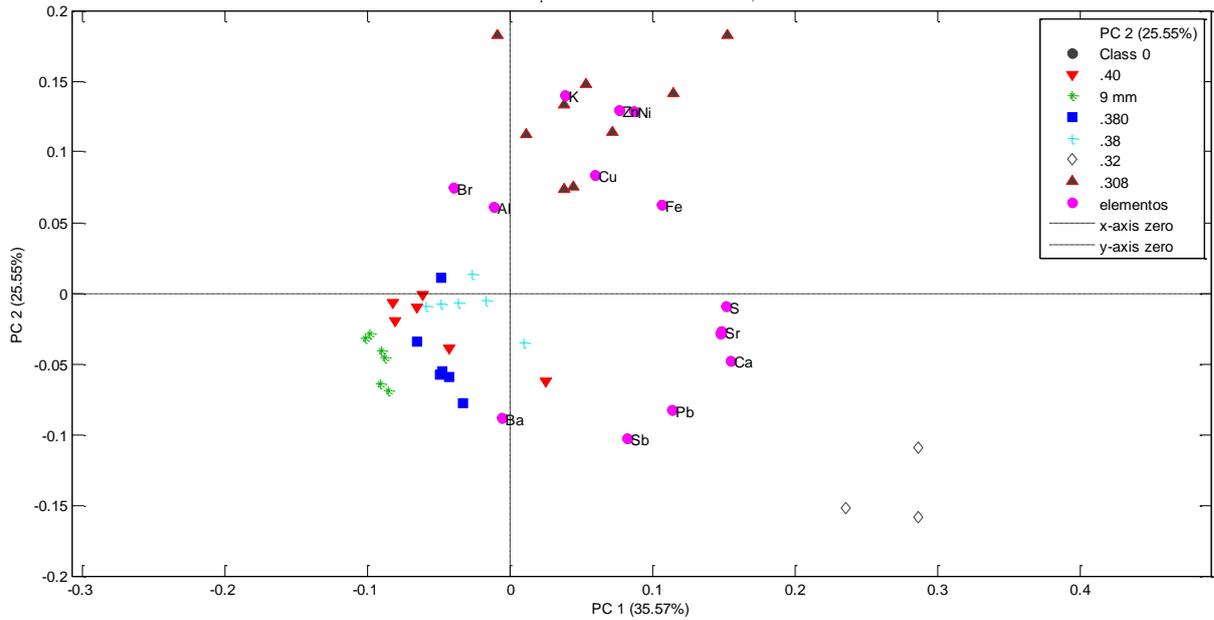


Figura 2.11: Gráfico *biplot* de PC1xPC2 para munições de calibre .40, 9 mm, .380, .38, .32 e .308.

Construiu-se, ainda, um modelo com apenas as armas curtas, sem calibre .308. PC1 separou .32, em que Ca, S, Sr e Pb contribuem mais, PC3 separou as amostras de .380, em que Ba tem maior contribuição, das amostras de .38, em que Ni e K contribuem mais (Figura 2.12), e PC2 separou .308 e .38 dos outros três calibres (.40, 9 mm e .32) (Figura 2.13). Da observação das Figura 2.12 e Figura 2.13, percebe-se também que as replicatas de um disparo de .40 ficaram mais próximas de .38 e que as replicatas de três disparos ficaram mais próximas de .380 e de 9 mm. Descarta-se a hipótese de a separação pronunciada das amostras de .32 ter origem em variações entre *swabs* de fabricantes diversos ou entre voluntários pelo fato de que as amostras de armas curtas foram coletadas com *swabs* de uma única marca após disparos efetuados por um único voluntário, além de os experimentos de .32, .40 e .380 terem se cumprido em um mesmo dia.



visto que não se sabe se disparou com as duas ou com apenas uma das mãos nem se é destro ou canhoto, amostras controle do corpo e do ácido nítrico 5% v/v utilizado para umedecer os *swabs*, para avaliar possíveis contaminações. Tais amostras foram recebidas já diluídas em 3 mL de HNO<sub>3</sub> 5% v/v, o que foi considerado para o cálculo das concentrações dos extratos e quantidades correspondentes por amostra, em µg. Os limites adotados no laboratório forense em questão para que uma amostra seja classificada como positiva para GSR são Pb ≥ 1,0 µg, Ba ≥ 0,5 µg e Sb ≥ 0,1 µg.

### 2.3.2.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

As concentrações de Pb e Ba obtidas por TXRF e as respectivas classificações obtidas por GFAAS informadas constam da Tabela 2.2. Quando não tiver sido fornecida a informação quanto à qualificação como positivo ou negativo, inseriu-se um traço (-). Houve apenas uma amostra, “276 ácido”, em que foi encontrada inconsistência entre Pb e Ba, isto é, em que a concentração de Pb esteve acima de 1,0 µg e a de Ba, abaixo de 0,5. Sobre esse conjunto de amostras, ressalta-se ainda que os valores de Pb e Ba estiveram abaixo dos respectivos limites no controle de corpo, em contraste com a informação fornecida, qual seja, “controles contaminados”. Da mesma forma, a amostra “537 ácido” apresentou valores dos dois elementos abaixo dos limites, ao passo que o resultado pela técnica de absorção atômica foi “altos valores de Pb inclusive nos controles”.

Houve apenas uma amostra divergente, “369 mão esquerda”, que o método por TXRF não classificou como positiva, com valor de Pb igual a 0,934 µg, e o por GFAAS, sim. Sob outra perspectiva, o método por TXRF revelou-se mais sensível que o outro em dez amostras (“088 mão esquerda”, “348 mão esquerda”, “988 mão direita, esquerda e corpo”, “901 mão direita e esquerda”, “317 mão esquerda”, “332 mão esquerda” e “941 mão esquerda”), posto que as qualificou como positivas enquanto o método por GFAAS não o fez. Isso pode decorrer do fato de que algumas amostras já continham menor volume, por eventual evaporação, por exemplo. Sendo assim, a alíquota analisada por TXRF estaria mais concentrada que a analisada por GFAAS em momento prévio. Essa questão se contorna com facilidade com a escolha de tubos mais resistentes e com vedação mais eficiente, e com a análise sem demora após a coleta. Em sendo 13 classificações divergentes em um todo de 188 amostras, são 6,91% de divergência.

Tabela 2.2: Resultados de Pb e Ba obtidos por TXRF e as respectivas classificações obtidas por GFAAS

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação
mossa	<b>291*</b>	<b>0,52</b>	positivo	C
mossa - controle porta	0,056	0,27	negativo	C
mossa - ácido	0,034	<b>0,86</b>	negativo	C
518 mão direita	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	positivo	C
518 mão esquerda	0,050	0,38	negativo	C
518 corpo	0,028	<b>0,55</b>	negativo	C
518 ácido	0,056	<b>0,64</b>	negativo	C
537 mão direita	<b>3,3</b>	<b>1,3</b>	altos valores de Pb inclusive nos controles	C
537 mão esquerda	<b>4,8</b>	<b>1,5</b>		C
537 corpo	<b>1,4</b>	<b>0,68</b>		C
537 ácido	0,70	0,39		D
898-1 mão direita	0,056	<b>0,64</b>	negativo	C
898-1 mão esquerda	0,031	0,40	negativo	C
898-1 corpo	< LD	0,35	negativo	C
898-1 ácido	0,0063	0,31	negativo	C
966 mão direita	0,088	<b>0,72</b>	negativo	C
966 mão esquerda	0,072	<b>0,58</b>	negativo	C
966 corpo	0,081	0,17	negativo	C
966 ácido	0,022	0,21	negativo	C
898-2 mão direita	0,059	0,43	negativo	C
898-2 mão esquerda	0,025	0,32	negativo	C
898-2 corpo	< LD	0,40	negativo	C
898-2 ácido	0,0062	0,23	negativo	C
898-3 mão direita	0,019	0,24	negativo	C
898-3 mão esquerda	0,019	0,17	negativo	C
898-3 corpo	0,041	0,31	negativo	C
898-3 ácido	0,019	0,14	negativo	C
780 mão direita	0,078	<b>0,60</b>	negativo	C
780 mão esquerda	0,091	<b>0,77</b>	negativo	C
780 corpo	0,022	0,16	negativo	C
780 ácido	< LD	0,28	negativo	C
298 mão direita	0,11	0,21	-	-
298 mão esquerda	0,14	0,45	-	-
298 corpo	0,022	0,33	-	-
298 ácido	0,019	0,18	-	-
607 mão direita	0,094	<b>0,74</b>	negativo	C
607 mão esquerda	0,12	<b>0,87</b>	negativo	C
607 corpo	0,069	<b>0,58</b>	negativo	C
448-1 mão direita	0,097	<b>0,62</b>	negativo	C
448-1 mão esquerda	0,069	0,44	negativo	C
448-1 corpo	0,016	0,17	negativo	C
448-1 ácido	0,016	0,42	negativo	C
448-2 dorso direito	0,056	<b>0,94</b>	-	-
448-2 dorso esquerdo	0,028	<b>0,57</b>	-	-
448-2 palma direita	0,26	<b>4,7</b>	-	-

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação
448-2 palma esquerda	0,044	<b>1,3</b>	-	-
448-2 controle	< LD	<b>1,8</b>	-	-
088 mão direita	<b>2,0</b>	<b>1,6</b>	positivo	C
088 mão esquerda	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>	negativo	D
088 ácido	< LD	<b>1,2</b>	negativo	C
088 corpo	0,013	<b>0,73</b>	negativo	C
276 mão direita	<b>1,4</b>	<b>2,9</b>		C
276 mão esquerda	<b>2,1</b>	<b>4,2</b>	controles	C
276 ácido	<b>1,3</b>	0,25	contaminados	C
276 corpo	0,30	< LD		D
288 mão direita	<b>2,0</b>	<b>4,5</b>	positivo	C
288 mão esquerda	0,88	<b>2,9</b>	negativo	C
288 ácido	0,016	<b>2,4</b>	negativo	C
288 corpo	0,088	<b>0,86</b>	negativo	C
348 mão direita	<b>46</b>	<b>13</b>	positivo	C
348 mão esquerda	<b>1,9</b>	<b>2,8</b>	negativo	D
348 ácido	< LD	0,49	negativo	C
348 corpo	< LD	0,26	negativo	C
598 mão direita	0,37	<b>0,51</b>	negativo	C
598 mão esquerda	<b>7,9</b>	<b>2,0</b>	positivo	C
598 ácido	0,0062	<b>1,3</b>	negativo	C
598 corpo	< LD	<b>1,0</b>	negativo	C
988 mão direita	<b>4,7</b>	<b>8,0</b>	negativo	D
988 mão esquerda	<b>2,8</b>	<b>5,9</b>	negativo	D
988 ácido	0,33	<b>1,2</b>	negativo	C
988 corpo	<b>1,1</b>	<b>0,72</b>	negativo	D
701 mão direita	0,42	<b>1,4</b>	negativo	C
701 mão esquerda	0,53	<b>0,98</b>	negativo	C
701 ácido	< LD	0,32	negativo	C
701 corpo	< LD	0,20	negativo	C
453 mão direita	0,059	<b>1,3</b>	negativo	C
453 mão esquerda	0,066	<b>1,9</b>	negativo	C
453 ácido	< LD	<b>0,68</b>	negativo	C
453 corpo	0,11	<b>1,1</b>	negativo	C
813 mão direita	0,031	0,49	negativo	C
813 mão esquerda	0,063	<b>0,61</b>	negativo	C
813 ácido	< LD	0,47	negativo	C
813 corpo	0,016	<b>0,68</b>	negativo	C
901 mão direita	<b>1,08</b>	<b>1,3</b>	negativo	D
901 mão esquerda	<b>1,04</b>	<b>0,67</b>	negativo	D
901 ácido	0,022	<b>1,5</b>	negativo	C
901 corpo	0,0094	<b>0,52</b>	negativo	C
944 mão direita	0,15	<b>11</b>	negativo	C
944 mão esquerda	0,059	<b>2,8</b>	negativo	C
944 ácido	< LD	0,34	negativo	C
944 corpo	< LD	0,28	negativo	C

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação
149 mão direita	0,088	0,32	negativo	C
149 mão esquerda	0,034	< LD	negativo	C
149 ácido	0,0094	0,23	negativo	C
149 corpo	< LD	0,13	negativo	C
300 mão direita	0,24	<b>1,0</b>	negativo	C
300 mão esquerda	0,14	<b>1,0</b>	negativo	C
300 ácido	< LD	0,49	negativo	C
300 corpo	0,081	<b>0,87</b>	negativo	C
317 mão direita	0,68	<b>2,0</b>	negativo	C
317 mão esquerda	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	negativo	D
317 ácido	< LD	0,12	negativo	C
317 corpo	0,16	0,21	negativo	C
332 mão direita	0,53	<b>2,8</b>	negativo	C
332 mão esquerda	<b>1,5</b>	<b>1,6</b>	negativo	D
332 ácido	0,019	<b>0,53</b>	negativo	C
332 corpo	0,43	<b>0,85</b>	negativo	C
514 mão direita	0,23	<b>2,0</b>	negativo	C
514 mão esquerda	0,15	<b>1,3</b>	negativo	C
514 ácido	< LD	0,27	negativo	C
514 corpo	0,0063	0,45	negativo	C
369 mão direita	<b>1,5</b>	<b>1,0</b>	positivo	C
369 mão esquerda	0,93	<b>1,2</b>	positivo	D
369 ácido	0,016	<b>1,6</b>	negativo	C
369 corpo	0,025	<b>1,1</b>	negativo	C
644 mão direita	<b>4,8</b>	<b>0,79</b>	positivo	C
644 mão esquerda	0,14	0,34	negativo	C
644 ácido	< LD	0,25	negativo	C
644 corpo	< LD	0,30	negativo	C
125 mão direita	<b>38</b>	<b>2,0</b>	positivo	C
125 mão esquerda	0,29	<b>0,88</b>	negativo	C
125 ácido	0,47	0,34	negativo	C
125 corpo	0,40	<b>0,54</b>	negativo	C
293 mão direita	<b>3,0</b>	<b>1,4</b>	positivo	C
293 mão esquerda	<b>2,9</b>	<b>1,4</b>	positivo	C
293 ácido	< LD	0,11	negativo	C
293 corpo	0,30	0,29	negativo	C
302 mão direita	0,069	<b>1,6</b>	negativo	C
302 mão esquerda	0,050	<b>1,6</b>	negativo	C
302 ácido	< LD	0,20	negativo	C
302 corpo	0,0094	<b>0,52</b>	negativo	C
742 mão direita	0,38	<b>1,2</b>	negativo	C
742 mão esquerda	0,35	<b>1,6</b>	negativo	C
742 ácido	0,019	<b>0,64</b>	negativo	C
742 corpo	0,025	0,26	negativo	C
676 mão direita	0,11	<b>0,70</b>	negativo	C
676 mão esquerda	0,047	0,27	negativo	C

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação
676 ácido	< LD	0,13	negativo	C
676 corpo	0,053	<b>3,3</b>	negativo	C
941 mão direita	0,24	0,38	negativo	C
941 mão esquerda	<b>1,5</b>	<b>0,55</b>	negativo	D
941 ácido	< LD	<b>0,69</b>	negativo	C
941 corpo	0,025	0,22	negativo	C
768 mão direita	0,28	0,35	negativo	C
768 mão esquerda	0,58	0,24	negativo	C
768 ácido	0,11	< LD	negativo	C
768 corpo	0,028	0,088	negativo	C
750 mão direita	0,36	0,42	negativo	C
750 mão esquerda	0,42	0,35	negativo	C
750 ácido	0,0094	0,49	negativo	C
750 corpo	0,40	0,16	negativo	C
330 dorso direito	0,12	<b>0,76</b>	negativo	C
330 dorso esquerdo	0,066	<b>0,66</b>	negativo	C
330 palma direita	0,041	<b>0,56</b>	negativo	C
330 palma esquerda	0,066	<b>0,56</b>	negativo	C
330 controle	< LD	0,15	negativo	C
176 mão direita	0,14	0,38	negativo	C
176 mão esquerda	0,16	0,24	negativo	C
176 ácido	0,0094	< LD	negativo	C
176 corpo	< LD	0,38	negativo	C
180 mão direita	0,23	<b>0,82</b>	negativo	C
180 mão esquerda	0,18	<b>0,50</b>	negativo	C
180 ácido	< LD	0,47	negativo	C
180 corpo	0,016	0,23	negativo	C
179 mão direita	0,88	<b>3,2</b>	negativo	C
179 mão esquerda	0,98	<b>3,1</b>	negativo	C
179 ácido	< LD	<b>0,53</b>	negativo	C
179 corpo	< LD	0,44	negativo	C
595 mão direita	0,10	<b>0,53</b>	negativo	C
595 mão esquerda	0,12	<b>0,82</b>	negativo	C
595 ácido	< LD	0,12	negativo	C
595 corpo	0,0063	0,21	negativo	C
092 mão direita	0,14	<b>0,73</b>	negativo	C
092 mão esquerda	0,26	<b>2,7</b>	negativo	C
092 ácido	< LD	0,28	negativo	C
092 corpo	0,034	0,29	negativo	C
693-1 mão direita	0,031	<b>0,63</b>	negativo	C
693-1 mão esquerda	0,11	<b>0,98</b>	negativo	C
693-1 ácido	0,012	0,20	negativo	C
693-1 corpo	0,041	0,21	negativo	C
693-2 mão direita	0,044	<b>1,2</b>	negativo	C
693-2 mão esquerda	0,025	0,36	negativo	C
693-2 ácido	0,013	0,30	negativo	C

Amostra	Pb/ $\mu\text{g}$	Ba/ $\mu\text{g}$	classificação GFAAS	comparação
693-2 corpo	0,031	0,41	negativo	C
069 mão direita	0,12	<b>1,4</b>	negativo	C
069 mão esquerda	0,14	<b>1,6</b>	negativo	C
069 ácido	0,0031	0,34	negativo	C
069 corpo	0,016	<b>0,54</b>	negativo	C

\*Valores em negrito estão acima da quantidade estabelecida pelo IC-PCMG como limite para amostras positivas. C = coincidente e D = divergente.

### 2.3.2.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

As concentrações de Pb, Ba e Sb obtidas por ICP-MS, as respectivas classificações obtidas por GFAAS informadas e os resultados de TXRF constam da Tabela 2.3. As amostras ausentes justificam-se pela falta de volume suficiente para análise por ICP-MS após terem sido submetidas a GFAAS e TXRF. Com base em sua maior abundância relativa e ausência de interferências isobáricas, selecionaram-se os isótopos  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  (SANTOS *et al.*, 2015).

Houve seis amostras, “518 CC”, “898-1 MD”, “448-1 CA”, “901 MD”, “901 ME” e “941 ME”, em que foi encontrada inconsistência entre Pb e Ba, isto é, em que a quantidade de Pb esteve acima de 1,0  $\mu\text{g}$  e a de Ba, abaixo de 0,5  $\mu\text{g}$ . Do mesmo modo que por TXRF, os valores de Pb e Ba estiveram abaixo dos respectivos limites na amostra “276 CC”, em oposição ao resultado fornecido por GFAAS, qual seja, “controles contaminados”. Sob a mesma ótica, houve uma amostra divergente, “518 mão direita”, que o método por ICP-MS não classificou como positiva e o por GFAAS, sim. No entanto, o método por ICP-MS qualificou como positivas seis amostras (“607 ME”, “088 ME”, “288 ME”, “988 MD”, “317 ME” e “332 ME”) enquanto o método por GFAAS as classificou como negativas. Destas, as quatro amostras “088 ME”, “988 MD”, “317 ME”, “332 ME” foram classificadas da mesma forma, positivas, pelas técnicas de TXRF e ICP-MS. Do exposto, calcula-se 4,79% de divergência entre os resultados de ICP-MS e GFAAS, sendo oito classificações divergentes no total de 167 amostras, e a mesma porcentagem de divergência entre ICP-MS e TXRF, sendo as oito classificações divergentes dadas às amostras “518 MD”, “607 ME”, “448-2 DE”, “288 ME”, “901 MD e ME”, “369 ME” e “941 ME” nas 167 amostras.

Tabela 2.3: Resultados de Pb, Ba e Sb obtidos por ICP-MS e as respectivas classificações obtidas por GFAAS e TXRF

Amostra	Pb/ $\mu\text{g}$	Ba/ $\mu\text{g}$	Sb/ $\mu\text{g}$	classificação GFAAS	comparação GFAAS	classificação TXRF	comparação TXRF
518 MD	0,090	<b>0,95</b>	0,00051	positivo	D	positivo	D
518 ME	0,042	0,42	#VALOR!	negativo	C	negativo	C
518 CA	0,098	0,079	#VALOR!	negativo	C	negativo	C
518 CC	<b>5,6</b>	0,37	0,0064	negativo	C	negativo	C
898-1 MD	<b>1,9</b>	0,29	0,0029	negativo	C	negativo	C
898-1 ME	0,054	0,18	0,0013	negativo	C	negativo	C
898-1 CA	0,031	0,13	0,0012	negativo	C	negativo	C
898-1 CC	0,0058	0,00096	0,00082	negativo	C	negativo	C
898-2 MD	0,13	0,21	0,0017	negativo	C	negativo	C
898-2 ME	0,86	0,144	0,0011	negativo	C	negativo	C
898-2 CA	0,076	0,12	0,00045	negativo	C	negativo	C
898-2 CC	0,028	0,13	0,00062	negativo	C	negativo	C
898-3 MD	0,053	0,25	0,00071	negativo	C	negativo	C
898-3 ME	0,048	0,31	0,00077	negativo	C	negativo	C
898-3 CA	0,047	0,27	0,00055	negativo	C	negativo	C
898-3 CC	0,056	0,21	0,00049	negativo	C	negativo	C
780 MD	0,22	0,41	0,0053	negativo	C	negativo	C
780 ME	0,11	0,18	0,0029	negativo	C	negativo	C
780 CA	0,024	0,18	0,00051	negativo	C	negativo	C
298 MD	0,12	0,35	0,0030	-	-	negativo	C
298 ME	0,14	0,40	0,0032	-	-	negativo	C
298 CA	0,047	0,26	0,00091	-	-	negativo	C
298 CC	0,052	0,32	0,0013	-	-	negativo	C
448-1 MD	0,12	0,34	0,0064	negativo	C	negativo	C
448-1 ME	0,14	0,30	0,0053	negativo	C	negativo	C
448-1 CA	<b>3,1</b>	0,47	0,0019	negativo	C	negativo	C
448-1 CC	0,024	0,18	0,0016	negativo	C	negativo	C
607 MD	1,00	<b>0,60</b>	0,015	negativo	C	negativo	C
607 ME	<b>2,2</b>	<b>0,74</b>	0,013	negativo	D	negativo	D
607 CC	0,088	<b>0,60</b>	0,0045	negativo	C	negativo	C
448-2 DD	0,065	<b>0,88</b>	0,0016	-	-	negativo	C
448-2 DE	<b>5,7</b>	<b>1,1</b>	0,0011	-	-	negativo	D
448-2 PD	0,11	<b>2,2</b>	0,0038	-	-	negativo	C
448-2 PE	0,073	<b>1,9</b>	0,0035	-	-	negativo	C
448-2 CC	0,052	<b>1,1</b>	0,00072	-	-	negativo	C
088 MD	<b>1,21</b>	<b>0,55</b>	0,039	positivo	C	positivo	C
088 ME	<b>64</b>	<b>0,59</b>	0,023	negativo	D	positivo	C
088 CA	0,041	0,10	2,6E-06	negativo	C	negativo	C
088 CC	0,028	0,10	0,025	negativo	C	negativo	C
276 MD	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	0,0095		C	positivo	C
276 ME	<b>2,2</b>	<b>1,6</b>	0,0080	controles	C	positivo	C
276 CA	<b>1,4</b>	<b>0,50</b>	4,2E-05	contaminados	C	positivo	C
276 CC	0,39	0,23	#VALOR!		D	negativo	C
288 MD	<b>1,7</b>	<b>2,0</b>	0,018	positivo	C	positivo	C
288 ME	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>	0,013	negativo	D	negativo	D

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	Sb/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação GFAAS	classificação TXRF	comparação TXRF
288 CA	0,046	0,29	#VALOR!	negativo	C	negativo	C
288 CC	0,14	0,36	0,0012	negativo	C	negativo	C
598 MD	0,46	0,34	0,024	negativo	C	negativo	C
598 ME	<b>8,5</b>	<b>0,75</b>	<b>0,14</b>	positivo	C	positivo	C
598 CA	0,028	0,17	0,0023	negativo	C	negativo	C
598 CC	0,026	0,15	0,0014	negativo	C	negativo	C
988 MD	<b>3,5</b>	<b>1,4</b>	0,032	negativo	D	positivo	C
988 ME	0,20	0,10	0,00089	negativo	C	positivo	C
988 CA	0,00066	0,00019	0,0015	negativo	C	negativo	C
988 CC	0,99	0,20	0,0012	negativo	C	positivo	C
701 ME	0,52	0,32	0,0092	negativo	C	negativo	C
701 CA	0,016	0,15	0,0015	negativo	C	negativo	C
701 CC	0,012	0,12	0,00085	negativo	C	negativo	C
453 MD	0,076	0,28	0,0030	negativo	C	negativo	C
453 ME	0,078	0,28	0,0037	negativo	C	negativo	C
453 CA	0,020	0,13	0,00053	negativo	C	negativo	C
453 CC	0,069	0,33	0,0029	negativo	C	negativo	C
813 MD	0,058	0,36	0,0020	negativo	C	negativo	C
813 ME	0,075	0,26	0,0044	negativo	C	negativo	C
813 CA	0,017	0,13	0,00051	negativo	C	negativo	C
813 CC	0,031	0,18	0,0014	negativo	C	negativo	C
901 MD	<b>1,1</b>	0,29	0,020	negativo	C	positivo	D
901 ME	<b>1,0</b>	0,25	0,017	negativo	C	positivo	D
901 CA	0,0025	0,020	0,00090	negativo	C	negativo	C
901 CC	0,042	0,15	0,0013	negativo	C	negativo	C
944 MD	0,14	<b>1,8</b>	<b>2,0</b>	negativo	C	negativo	C
944 ME	0,061	<b>1,9</b>	<b>2,5</b>	negativo	C	negativo	C
944 CA	0,015	0,13	0,00068	negativo	C	negativo	C
944 CC	0,014	0,098	0,0051	negativo	C	negativo	C
149 MD	0,11	0,20	0,0033	negativo	C	negativo	C
149 ME	0,052	0,16	0,0023	negativo	C	negativo	C
149 CA	0,043	0,14	0,0012	negativo	C	negativo	C
149 CC	0,027	0,14	0,00089	negativo	C	negativo	C
300 MD	0,29	<b>0,73</b>	0,012	negativo	C	negativo	C
300 ME	0,18	0,42	0,0071	negativo	C	negativo	C
300 CA	0,019	0,064	0,00041	negativo	C	negativo	C
300 CC	0,13	0,17	0,039	negativo	C	negativo	C
317 ME	<b>2,7</b>	<b>0,78</b>	0,057	negativo	D	positivo	C
317 CA	0,019	0,064	0,0018	negativo	C	negativo	C
332 MD	0,59	<b>0,93</b>	0,015	negativo	C	negativo	C
332 ME	<b>1,0</b>	<b>0,65</b>	0,019	negativo	D	positivo	C
332 CA	0,80	<b>0,52</b>	0,018	negativo	C	negativo	C
332 CC	0,023	0,10	0,00058	negativo	C	negativo	C
514 MD	0,011	0,040	0,011	negativo	C	negativo	C
514 ME	0,17	0,49	0,0067	negativo	C	negativo	C
369 MD	<b>1,9</b>	<b>0,85</b>	0,071	positivo	C	positivo	C

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	Sb/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação GFAAS	classificação TXRF	comparação TXRF
369 ME	<b>1,4</b>	<b>0,55</b>	0,0089	positivo	C	negativo	D
369 CA	0,43	0,14	0,00089	negativo	C	negativo	C
369 CC	0,47	0,35	0,0017	negativo	C	negativo	C
644 MD	<b>4,7</b>	<b>0,91</b>	<b>0,15</b>	positivo	C	positivo	C
644 ME	0,63	0,24	0,0071	negativo	C	negativo	C
644 CA	0,46	0,16	0,00071	negativo	C	negativo	C
644 CC	0,50	0,17	0,00080	negativo	C	negativo	C
125 MD	<b>36</b>	<b>2,1</b>	<b>0,77</b>	positivo	C	positivo	C
125 ME	0,31	0,25	0,0088	negativo	C	negativo	C
125 CA	0,91	0,15	0,017	negativo	C	negativo	C
125 CC	0,94	0,19	0,020	negativo	C	negativo	C
293 MD	<b>3,3</b>	<b>1,4</b>	0,068	positivo	C	positivo	C
293 ME	<b>3,0</b>	<b>1,2</b>	0,073	positivo	C	positivo	C
293 CA	0,48	0,12	0,00089	negativo	C	negativo	C
293 CC	0,91	0,14	0,0049	negativo	C	negativo	C
302 MD	0,55	0,28	0,0073	negativo	C	negativo	C
302 ME	0,53	0,27	0,0070	negativo	C	negativo	C
302 CA	0,27	0,10	0,0026	negativo	C	negativo	C
302 CC	0,27	0,12	0,00098	negativo	C	negativo	C
742 MD	0,69	0,30	0,017	negativo	C	negativo	C
742 ME	0,62	0,26	0,017	negativo	C	negativo	C
742 CA	0,29	0,082	0,0025	negativo	C	negativo	C
742 CC	0,31	0,16	0,0013	negativo	C	negativo	C
676 MD	0,37	0,21	0,0062	negativo	C	negativo	C
676 ME	0,31	0,21	0,0039	negativo	C	negativo	C
676 CA	0,26	0,11	0,0012	negativo	C	negativo	C
676 CC	0,41	0,23	0,015	negativo	C	negativo	C
941 MD	0,55	0,31	0,0073	negativo	C	negativo	C
941 ME	<b>1,8</b>	0,41	0,021	negativo	C	positivo	D
941 CA	0,11	0,12	0,00072	negativo	C	negativo	C
941 CC	0,13	0,17	0,0022	negativo	C	negativo	C
768 MD	0,44	0,20	0,029	negativo	C	negativo	C
768 ME	0,77	0,16	0,014	negativo	C	negativo	C
768 CA	0,23	0,13	0,035	negativo	C	negativo	C
768 CC	0,13	0,13	0,0026	negativo	C	negativo	C
750 MD	0,51	0,32	0,041	negativo	C	negativo	C
750 ME	0,58	0,27	0,017	negativo	C	negativo	C
750 CA	0,12	0,15	0,00058	negativo	C	negativo	C
750 CC	0,49	0,18	0,0035	negativo	C	negativo	C
330 DD	0,26	0,26	0,0034	negativo	C	negativo	C
330 DE	0,17	0,17	0,0038	negativo	C	negativo	C
330 PD	0,12	0,18	0,0019	negativo	C	negativo	C
330 PE	0,15	0,25	0,0054	negativo	C	negativo	C
330							
CONTR.	0,086	0,13	0,0016	negativo	C	negativo	C
176 MD	0,22	0,21	0,0044	negativo	C	negativo	C

Amostra	Pb/ $\mu$ g	Ba/ $\mu$ g	Sb/ $\mu$ g	classificação GFAAS	comparação GFAAS	classificação TXRF	comparação TXRF
176 ME	0,22	0,23	0,0035	negativo	C	negativo	C
176 CA	0,067	0,14	0,00053	negativo	C	negativo	C
176 CC	0,075	0,16	0,00048	negativo	C	negativo	C
180 MD	0,31	0,20	0,0050	negativo	C	negativo	C
180 ME	0,24	0,18	0,0048	negativo	C	negativo	C
180 CA	0,070	0,13	0,00052	negativo	C	negativo	C
180 CC	0,068	0,10	0,0016	negativo	C	negativo	C
179 MD	0,79	<b>1,5</b>	0,014	negativo	C	negativo	C
179 ME	0,94	<b>1,2</b>	0,016	negativo	C	negativo	C
179 CA	0,044	0,12	0,00059	negativo	C	negativo	C
179 CC	0,040	0,12	0,00097	negativo	C	negativo	C
595 MD	0,16	0,19	0,0026	negativo	C	negativo	C
595 ME	0,17	0,23	0,0034	negativo	C	negativo	C
595 CA	0,037	0,12	0,00036	negativo	C	negativo	C
595 CC	0,041	0,12	0,00057	negativo	C	negativo	C
092 MD	0,19	0,21	0,0053	negativo	C	negativo	C
092 ME	0,31	0,32	0,010	negativo	C	negativo	C
092 CA	0,040	0,10	0,00035	negativo	C	negativo	C
092 CC	0,069	0,13	0,00075	negativo	C	negativo	C
693-1 MD	0,16	0,22	0,0080	negativo	C	negativo	C
693-1 ME	0,16	0,42	0,074	negativo	C	negativo	C
693-1 CA	0,042	0,13	0,0013	negativo	C	negativo	C
693-1 CC	0,086	0,19	0,0037	negativo	C	negativo	C
693-2 CC	0,074	0,19	0,019	negativo	C	negativo	C
693-2 CC	0,064	0,13	0,0041	negativo	C	negativo	C
693-2 CC	0,037	0,18	0,00091	negativo	C	negativo	C
693-2 CC	0,063	0,14	0,0033	negativo	C	negativo	C
069 MD	0,13	0,37	0,0062	negativo	C	negativo	C
069 ME	0,19	<b>0,54</b>	0,0085	negativo	C	negativo	C
069 CA	0,040	0,10	0,00046	negativo	C	negativo	C
069 CC	0,043	0,12	0,00093	negativo	C	negativo	C

\*Valores em negrito estão acima da quantidade estabelecida pelo IC-PCMG como limite para amostras positivas. C = coincidente e D = divergente.

## 2.4 Conclusão

O método desenvolvido para detecção de resíduos de disparo de arma de fogo nas mãos de atiradores por TXRF mostrou-se adequado não apenas para identificar componentes inorgânicos, mas também para discriminar as amostras em função dos calibres de munição convencional estudados. Para apenas um deles, .32, o modelo de PCA não foi capaz de separar amostras simuladas com um disparo – relevante no âmbito forense em hipótese de suicídio, por exemplo – das amostras brancas. A coleta, simples e segura, procedeu-se com água deionizada,

que possibilitaria a análise de IGSR e de OGSR na mesma amostra. O perfil elementar dos resíduos liberados pela deflagração da munição não tóxica avaliada não foi suficiente para identificá-los como tal. De onde se deposita na detecção dos componentes orgânicos o encargo.

Compararam-se os resultados obtidos para amostras de casos reais por TXRF com outras duas técnicas, quais sejam, GFAAS, utilizada na rotina do IC-PCMG, e ICP-MS. Outra vez, o método proposto revelou-se satisfatório, dado que houve uma coincidência de 93,09% e de 95,21%, respectivamente, entre as classificações das amostras como positivas ou negativas segundo os limites de Pb, Ba e Sb adotados pelo laboratório forense.

**CAPÍTULO 3 DESENVOLVIMENTO DE  
MÉTODO PARA ANÁLISE COMBINADA DE  
OGSR E IGSR A PARTIR DE UMA ÚNICA  
AMOSTRA**

## CAPÍTULO 3 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA ANÁLISE COMBINADA DE OGSR E IGSR A PARTIR DE UMA ÚNICA AMOSTRA

### 3.1 Introdução

A concepção de método que oportunize o exame dos componentes orgânicos e inorgânicos de GSR, reunidos em amostra única, amplia o valor probante do vestígio nos casos em que os inorgânicos mostram-se com larga escala, por oferecer informação complementar para distinguir de resíduos de fontes ambientais. Enquanto nos casos em que estes não se manifestam ou o fazem em níveis baixos, o subsídio da análise de OGSR é incontestado, notadamente quando se envolve munição não tóxica (GOUDSMITS *et al.*, 2019; DALBY; BIRKETT, 2010).

Para tanto, deve-se ter em conta aspectos como a diluição das amostras simuladas e a eventual coleta e extração de interferentes da pele pelos solventes orgânicos (ZEICHNER; ELDAR, 2004; DALBY *et al.*, 2010). O método de coleta de OGSR com *swabs* e extração com solvente impõe que seja adicionado menor volume quanto for possível (MENG; CADDY, 1997). Por alternativa, há relatos de etapas de pré-concentração e *clean-up* (GOUDSMITS *et al.*, 2015). A primeira pode se proceder por evaporação do solvente orgânico com fluxo de nitrogênio até próximo da secagem total, conforme propuseram Zeichner e Eldar (2004), que executaram a extração de OGSR de fitas adesivas dupla face aderidas em *stubs* com solução água/etanol 80:20 seguida de extração adicional com diclorometano, concentrado por evaporação.

De outra forma, a evaporação pode se dar por completo com reconstituição da amostra em menor volume de solvente, consoante o protocolo recomendado por Taudte *et al.* (2016), em que a amostragem é realizada com *stubs*, que são submetidos a análise por SEM-EDX e, na sequência, prossegue-se à extração líquida com acetona por cinco minutos em ultrassom e à pré-concentração por evaporação sob fluxo de nitrogênio até a secagem com reconstituição em 196 µL de metanol/acetona 1:1 e 4 µL de padrão interno. Por fim, o extrato é filtrado com filtro de seringa de 0,2 µm antes da análise por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (*Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography* – UHPLC) com detecção UV e MS-QqQ (confirmação).

Outra possibilidade é a extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE), que promove a pré-concentração e o *clean up* da amostra. Lloyd e King (1990) reportaram um método de coleta com *swabs* umedecidos com isopropanol/água 8:2 v/v e SPE nos mesmos

recipientes em que são enviados ao laboratório. Isso reduz as perdas de material e riscos de contaminação por transferência. Partículas de IGSR permanecem no *swab* após a extração de OGSR, o que possibilita a recuperação subsequente dos componentes inorgânicos para análise por SEM-EDX pela sonicação do *swab* em solvente orgânico e filtração do extrato por membrana.

Laza e colaboradores (2007) também incluíram a técnica de SPE como etapa de concentração e purificação das amostras. Utilizaram uma solução de álcool isopropílico/água 75/25% v/v para coleta e extração de DPA, N-NDPA, 2-NDPA, 4-NDPA, EC, metilcentralite (MC) e akardite II (AKII) para análise por LC-MS/MS. Os extratos foram diluídos em água deionizada e carregados em cartuchos de SPE com sorvente de fase de octadecil ( $C_{18}$ ) ligada à sílica. Os analitos foram eluídos em 200  $\mu$ L de acetonitrila/água/metanol 80:10:10% v/v. O método mostrou-se bastante sensível para os centralites, mas não para AKII, o que se associou à má retenção desse composto pelos cartuchos  $C_{18}$ . Além de problemas de redução da recuperação (GOUDSMITS *et al.*, 2015), a inserção de passos adicionais no preparo de amostra amplia o risco de contaminação durante a manipulação (BENITO *et al.*, 2015).

O estudo apresentado neste capítulo orientou-se pelo desenvolvimento de protocolo para aproveitamento de todo potencial de espécimes únicos, coletados das mãos de um atirador com tradicionais *stubs*, por meio das técnicas de SEM-EDX para análise de IGSR e MS com ionização por Eletrospray e por *Paper Spray* para OGSR.

## 3.2 Materiais e métodos

### 3.2.1 Reagentes e padrões

A partir da solução padrão de 2,4-dinitrodifenilamina (2,4-DNDPA), 4,4'-dinitrodifenilamina (4,4'-DNDPA), 2,2'-dinitrodifenilamina (2,2'-DNDPA), 2,4'-dinitrodifenilamina (2,4'-DNDPA), 2-nitrodifenilamina (2-NDPA) e 4-nitrodifenilamina (4-NDPA) a 50 mg L<sup>-1</sup>, de difenilamina (*diphenylamine* – DPA) e dimetilftalato (*dimethylphthalate* – DMP) a 200 mg L<sup>-1</sup>, e de N-nitrosodifenilamina (N-NDPA) a 75 mg L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich®) preparou-se uma solução diluída 50 vezes com metanol grau LC-MS (LiChrosolv®), à qual se adicionou etilcentralite (EC) (Sigma-Aldrich®) de modo que sua concentração final fosse igual a 1 mg L<sup>-1</sup>. A solução padrão mista destinou-se à seleção das condições instrumentais ótimas por ESI-MS/MS e à construção da curva analítica, em triplicata, com concentrações de 1,00; 5,00; 10,0; 25,0; 50,0 e 120  $\mu$ g L<sup>-1</sup> para os nitroderivados da DPA

e EC, de 4,00; 20,0; 40,0; 100; 200 e 480  $\mu\text{g L}^{-1}$  para DPA e DMP, e de 1,50; 7,50; 15,0; 37,5; 75,0 e 180  $\mu\text{g L}^{-1}$  para N-NDPA. Os reagentes foram consumidos tal como adquiridos, sem purificação complementar, e as soluções padrão, originais e diluídas, foram mantidas sob refrigeração.

### 3.2.2 Produção das amostras

Com a finalidade de reproduzir as características das amostras de casos reais, sessões de disparo de arma de fogo foram conduzidas em estande fechado com exaustor desligado. Entre as sequências, foi acionado para remover potenciais contaminantes remanescentes suspensos no ar. Foram avaliados dez tipos de munição e sete armas diferentes, relacionadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Relação de munições e respectivas armas utilizadas para descarregá-las**

Calibre	Fabricante e características do projétil	Arma
<b>.40 S&amp;W</b>	CBC <sup>®</sup> encamisada total ponta plana (ETPP)	Pistola IMBEL <sup>®</sup> .40
	CBC <sup>®</sup> NTA ETPP	
	Aguila <sup>®</sup>	
	PMC <sup>®</sup>	
	CBC <sup>®</sup> NTA ETPP	
	CBC <sup>®</sup> NTA ETPP	
<b>9 mm Luger</b>	CBC <sup>®</sup> encamisada total ogival (ETOG)	Pistola Taurus <sup>®</sup> 9 mm 24/7 G2
	PMC <sup>®</sup>	
	A USA <sup>®</sup>	
<b>.380 Auto</b>	CBC <sup>®</sup> expansiva ponta oca (EXPO) +P	Pistola IMBEL <sup>®</sup> .380
<b>.38 SPL</b>	CBC <sup>®</sup> chumbo ogival (CHOG)	Revólver Taurus <sup>®</sup> .38 SPL RT 82
<b>.32 S&amp;W Long</b>	CBC <sup>®</sup> semiencaimada EXPO	Revólver Smith & Wesson <sup>®</sup> Long .32

Tomaram-se algumas providências anteriores ao início dos experimentos, quais sejam, cada arma foi submetida a um procedimento de limpeza com água potável seguida de álcool isopropílico 100° INPM (EMFAL Ltda.), e após cada série a empunhadura foi limpa com papel toalha umedecido com o mesmo álcool, a fim de se evitar qualquer contaminação por contato. Outra pessoa foi incumbida de carregar as armas para que o atirador voluntário não tocasse outra superfície que não a empunhadura e o gatilho apenas para efetuar os disparos. Em específico, a limpeza a que se submeteu a pistola .40 IMBEL para que se procedessem os experimentos de NTA consistiu de banho de ultrassom em ácido clorídrico 1 % v v<sup>-1</sup> (EMSURE<sup>®</sup>) por 20 minutos, imersão em hidróxido de sódio 1 % m v<sup>-1</sup> (Cromato Produtos

Químicos Ltda.), enxágue com água deionizada com resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  (Milli-Q - Millipore® DirectQ3) e aplicação de desengripante (Onyx Plus ON-031) na sequência. Justificativa para o tratamento dispara acha-se no fato de que essa seria a única arma tomada para produção de amostras de munição não tóxica a serem analisadas por SEM-EDX.

O atirador foi instruído a lavar as mãos com sabonete em água corrente antes de cada replicata de experimento, com o propósito de eliminar contaminação pelos disparos anteriores, e a empunhar as armas com a mão direita para descarregar três cartuchos.

### 3.2.3 Coleta de amostras

Tomaram-se amostras controle da mão limpa – por suposição, negativas – em instante subsequente à lavagem das mãos e prévio ao início dos experimentos para cada combinação de arma e munição. De imediato a cada série de disparos, foram coletadas amostras de GSR, em triplicata, da mão direita do atirador com *stubs* (Ted Pella, Inc.) na região do dorso próximo à prega interdigital, em ambiente exterior ao estande. Esses dispositivos de coleta compõem-se por um disco de alumínio de 12 mm de diâmetro, em cuja superfície é fixado um adesivo dupla face de carbono, com uma pequena haste cilíndrica que emana do centro. A face livre do adesivo é aplicada para transferir os resíduos de área que se deseja examinar. Em atendimento a recomendações de Zeichner e Levin (1993), praticaram-se 50 toques (leves batidas) com os *stubs* na região da pele supramencionada, conquanto tenha-se confirmado a percepção de que a aderência finda em torno de 20 repetições. Os *stubs* foram armazenados em envelopes individuais de celofane ao abrigo de luz até a etapa de extração.

### 3.2.4 Protocolo de extração

Depositaram-se os *stubs* em tubos de ensaio de vidro de 10 mL, de forma que ficassem com o adesivo voltado para o fundo, com 500  $\mu\text{L}$  de metanol. Tal volume de solvente requereu-se para contemplar a integralidade do disco do dispositivo de coleta. A extração de OGSR finalizou-se com banho de ultrassom por 15 minutos (GASSNER *et al.*, 2019). Transferiram-se os extratos para *vials* de cromatografia para que se procedessem as análises por ESI ou PS-MS/MS. Essa etapa de disponibilização dos analitos orgânicos deu-se em momento posterior à pesquisa de partículas de IGSR e caracterização química por SEM-EDX para as amostras de munição 9 mm (CBC, PMC e A USA) e .40 CBC convencional e NTA descarregadas pela

pistola IMBEL. Por igual procedimento, foi preparado um extrato branco do material de amostragem para averiguar a presença de interferentes eventuais.

Com o intento de direcionar a busca pelos compostos orgânicos nos resíduos, inclusive no que tange a efeito de memória, removeram-se pólvoras não deflagradas de cartuchos, abertos com martelo de inércia, que ejeta o projétil do estojo. Adicionou-se 1 mL de metanol a 1 mg dos grânulos, em microtubos, que foram agitados com vórtex.

### 3.2.5 Instrumentação e condições

#### 3.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A detecção de partículas de IGSR e a determinação de sua composição elementar foram executadas em um SEM-EDX de bancada Thermo Scientific™ Phenom XL equipado com fonte de elétrons de hexaboreto de cério ( $\text{CeB}_6$ ), que operou com voltagem de aceleração de 20 kV, e detector de elétrons retroespalhados (*backscatter detector* – BSD) para formação das imagens com faixa de ampliação de 80 a 100000 vezes e resolução de 14 nm. As análises se processaram com busca manual por partículas, com limite arbitrário de três por amostra, o que é coerente com a diretriz de que seja estabelecida nos procedimentos operacionais padrão do laboratório a quantidade que atenda às exigências do caso particular (ASTM, 2017). Os critérios para reconhecimento de partículas foram seu tom claro, indicativo de alto número atômico médio, e seu formato esferoidal, com preferência, mas não só.

Para identificar os elementos constituintes de partículas individuais, a mesma fonte de  $\text{CeB}_6$  assume a excitação da amostra, que emite raios X característicos, captados pelo detector de silício (*Silicon Drift Detector* – SDD) de 25 mm<sup>2</sup> de área e resolução  $\leq 137$  eV para Mn  $K_{\alpha}$ .

#### 3.2.5.2 Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray

As análises por ESI-MS/MS foram conduzidas em um espectrômetro de massas com analisador triplo quadrupolo Shimadzu® modelo LCMS-8030, da STFQL, nos modos positivo e negativo de ionização. Para confirmação dos analitos e diferenciação de isômeros, foi promovida sua fragmentação com nitrogênio como gás de colisão (*Collision-Induced Dissociation Gas* – CID Gas). As configurações dos parâmetros estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições instrumentais da fonte ESI

Parâmetro	Configuração
Temperatura da interface	300 °C
Temperatura da linha de dessolvatação	250 °C
Fluxo do gás de nebulização	3 L min <sup>-1</sup>
Temperatura do bloco	400 °C
Fluxo do gás secante	15 L min <sup>-1</sup>
Voltagem da interface	4,5 kV
Pressão do gás de colisão	230 kPa

As condições de ionização dos analitos foram otimizadas para maximizar a sensibilidade, por intermédio do *software* de interface LabSolutions da Shimadzu® ou de forma manual, com injeção de 1 µL da solução padrão mista diretamente no MS pela fonte ESI. Os espectros foram registrados em modo *full scan* na faixa de 100 a 300 *m/z* e no modo *multiple reaction monitoring* (MRM), em que se selecionaram os íons mais específicos e de maior intensidade (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Íons precursores com respectivos íons produto de cada analito

Analito	Íon precursor/ <i>m/z</i>	Íon produto 1/ <i>m/z</i>	Íon produto 2/ <i>m/z</i>
Dimetilftalato	163	77	92
Etilcentralite	269	148	120
Difenilamina	170	93	66
2,4-Dinitrodifenilamina	258	198	165
2-Nitrodifenilamina	215	180	179
4-Nitrodifenilamina	215	198	167
N-Nitrosodifenilamina	199	169	66

### 3.2.5.3 Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray*

As análises por PS-MS foram conduzidas naquele mesmo espectrômetro de massas com analisador triplo quadrupolo Shimadzu® modelo LCMS-8030, da STFQL, utilizado nos exames de ESI. As condições de ionização estabelecidas por aquela fonte, descritas na seção 3.2.5.2, foram igualmente adotadas nesta. Os espectros foram registrados em modo *full scan* na faixa de 150 a 270 *m/z* e no modo MRM.

Para os experimentos de PS-MS, depositaram-se 10 µL de amostra em pedaços de papel cromatográfico Whatman™ recortado em formato de triângulo isósceles com 10 mm de altura e 5 mm de base, que foram posicionados, um para cada análise, a aproximadamente 5 mm de distância da entrada do espectrômetro por meio de clip de metal preso a uma plataforma

móvel de ajuste manual. Em seguida, depositaram-se 15 µL de metanol e aplicou-se uma voltagem de aproximadamente 4,5 kV na base do papel para promover a formação de um spray de gotículas carregadas no vértice oposto do triângulo. A temperatura da linha de dessolvatação (*desolvation line* – DL) durante as análises com PS foi ajustada em 250 °C.

### 3.2.6 Métodos quimiométricos

A Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais foi executada por meio do software MATLAB® e do pacote PLS Toolbox®. Os dados espectrais, constituídos por abundância relativa em função da razão massa-carga, foram arranjados na matriz X, de modo que nas colunas ficassem os valores de  $m/z$  (variáveis) e nas linhas ficassem as amostras (objetos). Para todas as análises, os dados foram pré-processados por centralização na média.

Para construção dos modelos PLS-DA, inseriram-se as informações codificadas de atribuição de classe na matriz Y. O algoritmo Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969) foi aplicado a cada classe em separado para seleção sistemática das amostras de treinamento mais representativas, de sorte que cerca de dois terços compusessem esse conjunto e um terço, o conjunto teste. O número de variáveis latentes foi determinado com base no menor erro de classificação de validação cruzada (*Cross Validation Classification Error* – CVCE) (BRERETON, 2007) obtido pelo método de subconjuntos aleatórios (*random subsets*), com número de divisões e iterações conforme tamanho do conjunto de treinamento. Os espectros com altos valores de resíduo Q e de  $T^2$  de Hotelling foram assinalados como *outliers* e descartados do conjunto de treinamento.

### 3.3 Resultados e discussão

Com vista à captação de ambos resíduos orgânicos e inorgânicos em um mesmo utensílio, desenvolveu-se um protocolo centrado em *stubs*, que admitisse a análise direta por SEM-EDX e extrações subsequentes para MS. Ajusta-se, por conseguinte, aos recursos variados de laboratórios forenses e se anuncia com expectativa de aceitação, posto o dispositivo de coleta ser o mesmo exigido como suporte para processamento de amostras dessa natureza pela técnica de excelência.

### 3.3.1 Exame de partículas individuais por SEM-EDX

Por não destrutiva e direta – sem preparo de amostra – a análise por SEM-EDX foi anteposta, e se cumpriu com procura manual por partículas claras nas imagens de BSE. A calibração do detector de elétrons retroespalhados correlaciona o conteúdo elementar em escala de cinza, sendo que as estruturas de número atômico médio maior revelam-se em matizes mais suaves (SWGSR, 2011). O aspecto esferoidal foi observado com prioridade, ainda que sem exclusão de formas irregulares, decorrentes da distorção experimentada por gotículas de material fundido que colidem com a superfície alvo e solidificam (BURNETT, 1989). Tais corpúsculos fazem coro com os globulares em dois atributos, tanto na composição quanto na morfologia não cristalina (WOLTEN *et al.*, 1977).

Com confirmação do previsto, as munições convencionais, de calibre 9 mm dos três fabricantes estudados, a saber, CBC, PMC e A USA, e a de calibre .40 da fabricante nacional produziram partículas características, consistentes com e comumente associadas a GSR. As Figura 3.1 a Figura 3.4 expõem exemplos de partículas características, esferoidais e irregulares detectadas.

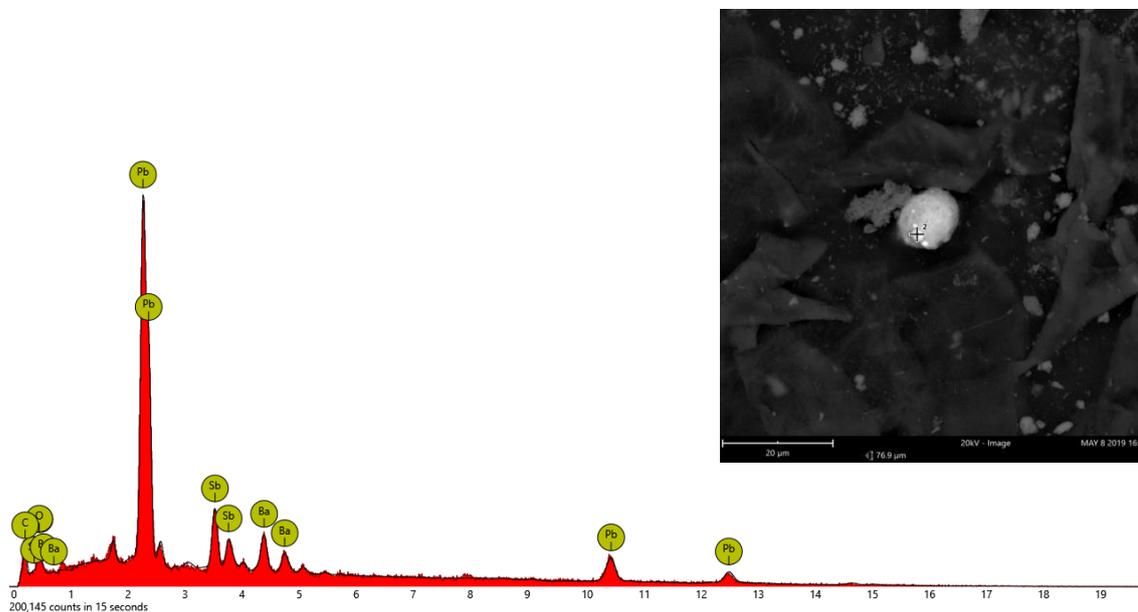


Figura 3.1: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional A USA.

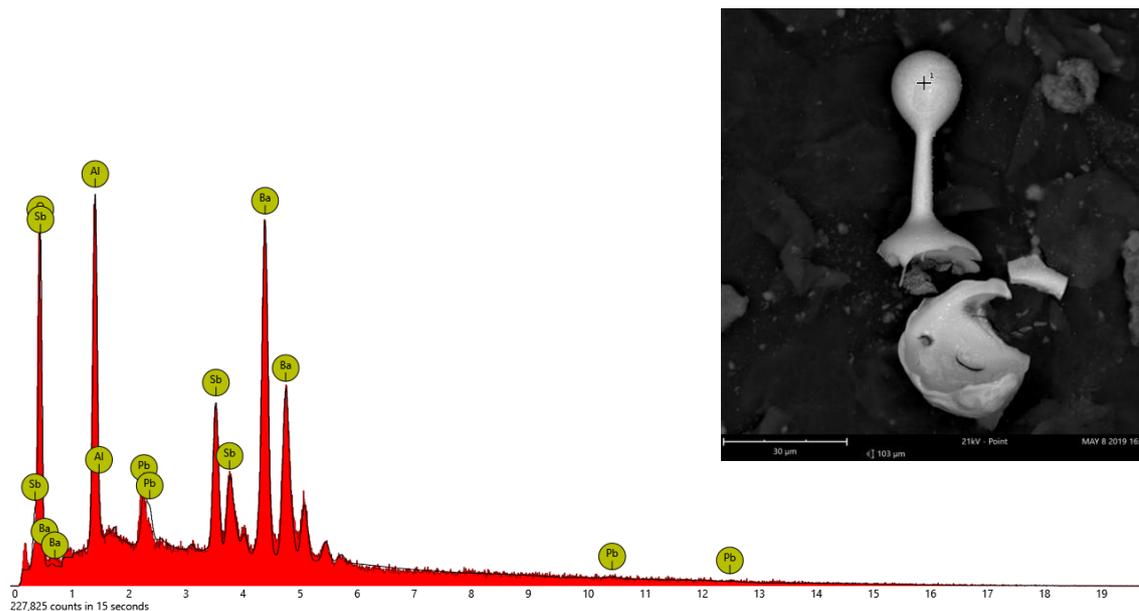


Figura 3.2: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional PMC.

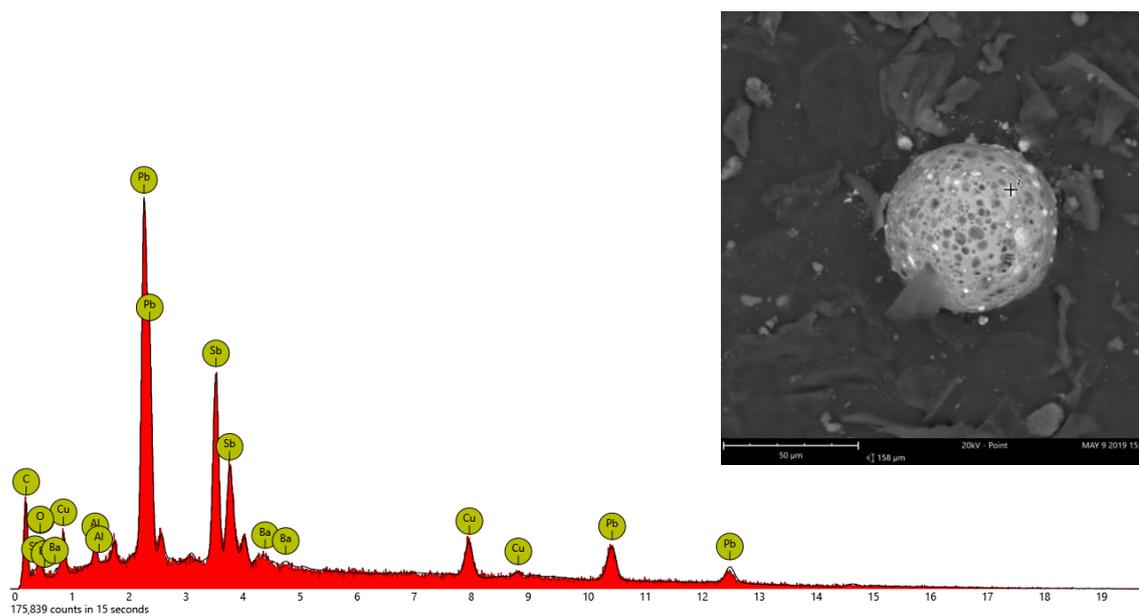


Figura 3.3: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição 9 mm convencional CBC.

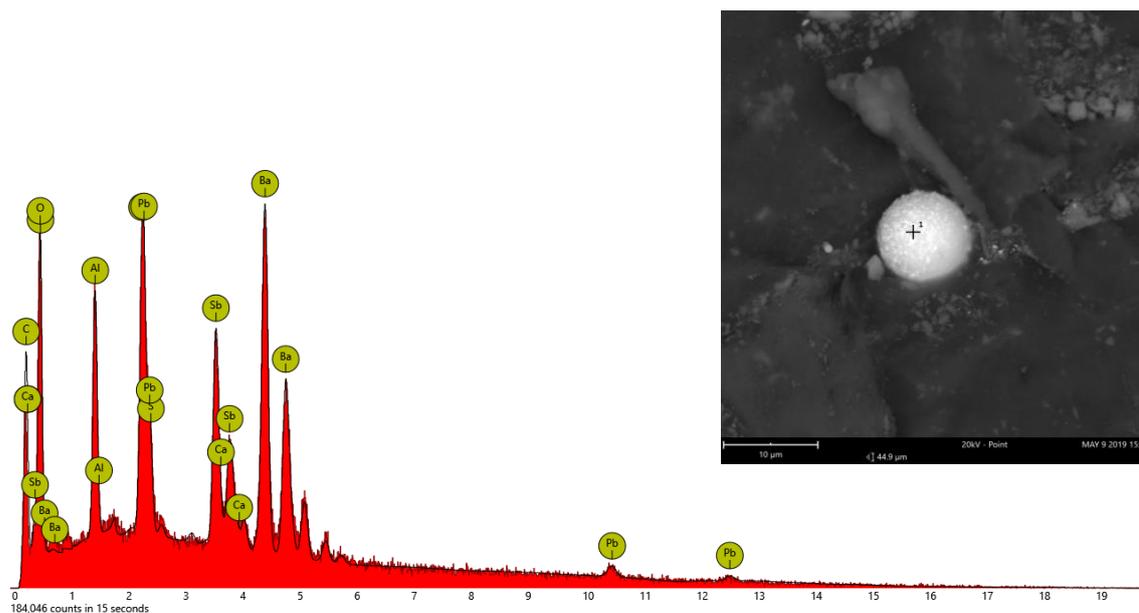


Figura 3.4: Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição .40 convencional CBC.

A presença de elementos incorporados às partículas, diversos dos três de maior valia para fins de identificação de GSR, é recorrente (ASTM, 2017). Apontam-se alumínio (Al) (espectro de EDX da Figura 3.2), enxofre (S) e cálcio (Ca) (Figura 3.4), que integram a formulação da mistura iniciadora, sob as formas de alumínio em pó, sulfeto de antimônio ( $Sb_2S_5$ ) e siliceto de cálcio ( $CaSi_2$ ), e atuam tanto como combustível quanto como friccionador, e cobre (Cu) (Figura 3.3), originário do estojo e da camisa do projétil (WALLACE, 2008; SWGGSR, 2011). Rejeita-se a hipótese de o Al provir do estojo (SCHWOEBLE; EXLINE, 2000; SWGGSR, 2011) ou da camisa do projétil (DIMAIO, 1999; WALLACE, 2008), com fundamento nos espectros colhidos nesses dois itens de cartuchos dos três fabricantes em tela, que indicaram como elementos formadores apenas cobre para os projéteis, e cobre e zinco associados para os estojos, conforme exemplificam as Figura 3.5 e Figura 3.6, respectivamente.

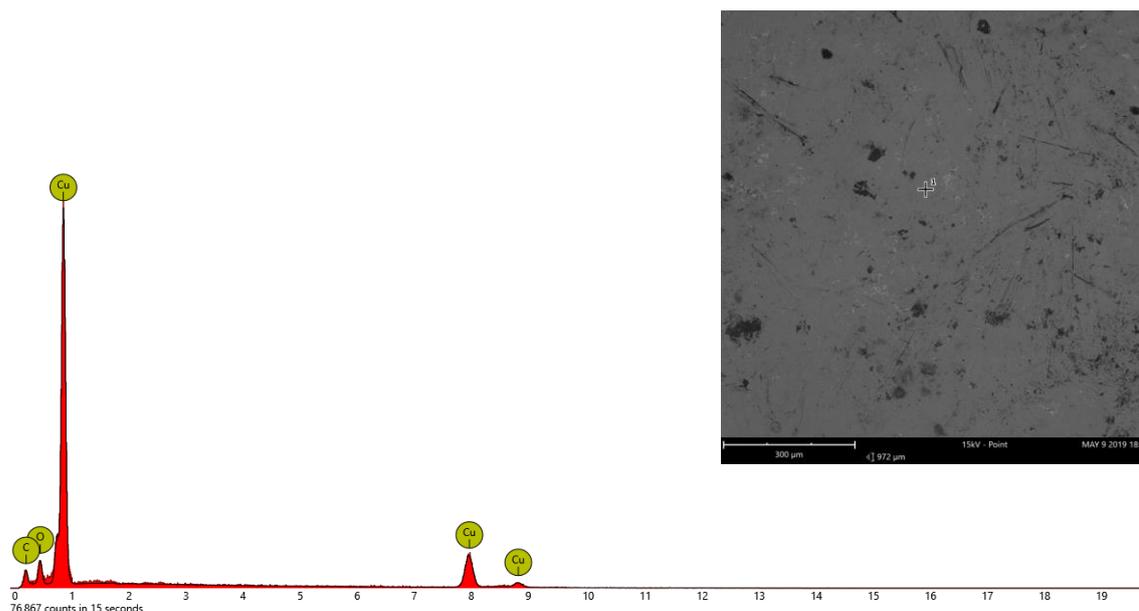


Figura 3.5: Imagem formada por BSE e espectro de EDX do projétil de cartucho CBC.

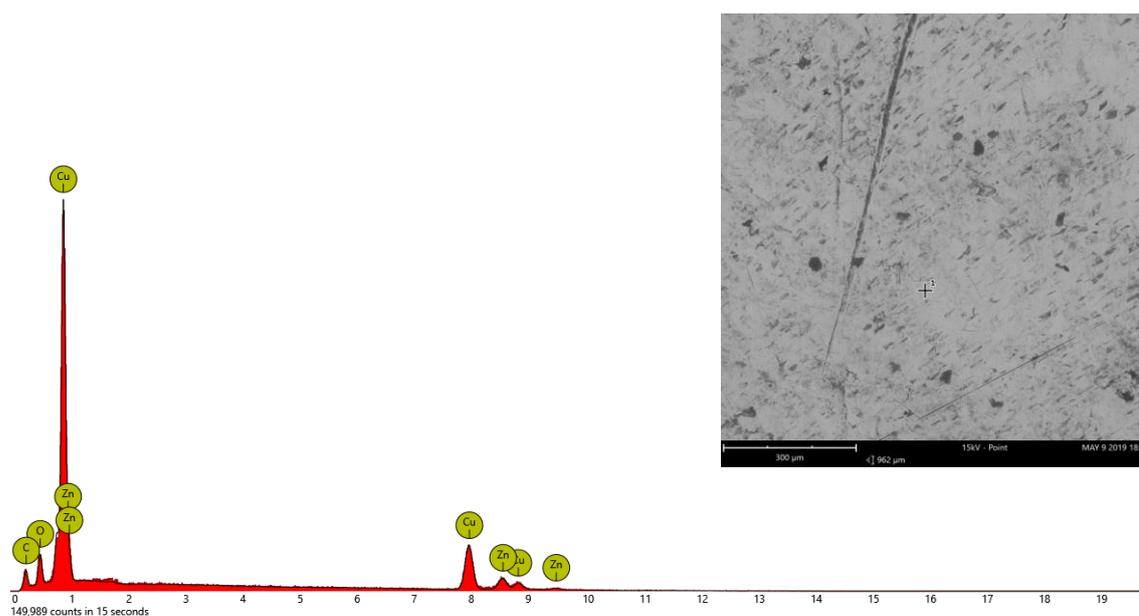


Figura 3.6: Imagem formada por BSE e espectro de EDX da base do estojo de cartucho PMC.

Foram observados, ainda, silício, potássio, ferro, zinco, cloro e zircônio. A ocorrência dos elementos em função das respectivas munições está registrada na Tabela 3.4. O ferro emana do cano da arma, que sofre erosão por ação dos gases propelentes quentes (WALLACE, 2008). Silício (Si) toma parte na origem do Ca, assim como em outra, qual seja, no vidro moído, por mais que na mesma formulação da mistura iniciadora e em ingrediente que serve a mesmo de um dos propósitos, de friccionador (SWGSR, 2011). Nesse ingrediente, o elemento se apresenta sob a forma de sílica (dióxido de silício –  $\text{SiO}_2$ ) (BANSAL; DOREMUS, 1986).

À semelhança do Cu, zinco integra o estojo e a camisa do projétil, enquanto potássio (K) e cloro (Cl) provêm do clorato de potássio (KClO<sub>3</sub>), e o primeiro também do nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), ambos adicionados ao conteúdo da espoleta como agentes oxidantes (WALLACE, 2008; DALBY *et al.*, 2010; SWGGSR, 2011). Ademais, cloro pode derivar de produtos aplicados para tratar, promover acabamento à superfície de armas, nos quais figura como cloretos ou cloratos (WALLACE, 2008). De igual maneira a Al, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> e CaSi<sub>2</sub>, inclui-se zircônio (Zr) em pó ou em ligas metálicas para que sirva de combustível na mistura iniciadora (WALLACE, 2008; SWGGSR, 2011). A presença dominante de partículas desse elemento em comparação com a quantidade de partículas de GSR detectadas em amostras de casos reais impõe a ressalva de que sua fonte possa ser um conjunto de substâncias empregado para dar início à reação de expansão de *airbags* (BERK, 2009; ASTM, 2017).

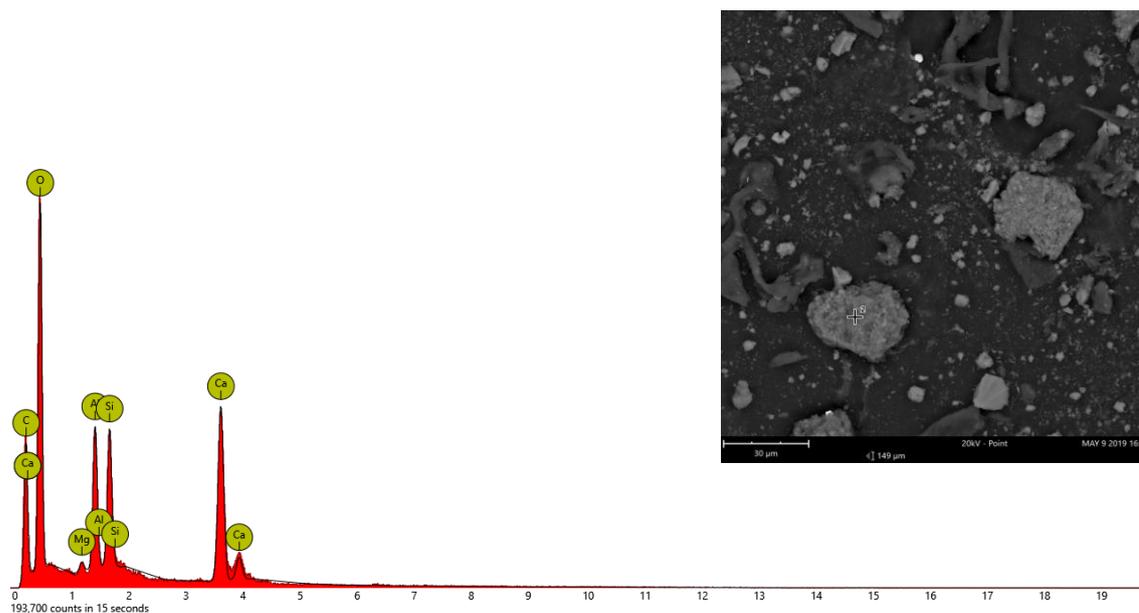
Sem tardar, introduzem-se os resultados referentes à munição não tóxica de calibre .40, constantes da mesma Tabela 3.4. As origens dos elementos sobreditos aplicam-se, e se adita magnésio, que se assemelha a Al e Zr na apresentação – pó ou liga – e na finalidade – combustível (WALLACE, 2008; SWGGSR, 2011).

**Tabela 3.4: Elementos adicionais detectados nas partículas de GSR geradas pela descarga da munição indicada**

Munição	Al	Ca	S	Cu	Cl	Fe	Si	Zr	K	Zn	Mg
9 mm CBC	✓	✓	✓	✓	✓		✓*	✓*	✓	✓*	
9 mm PMC	✓		✓		✓		✓*	✓*			
9 mm A USA		✓	✓	✓	✓*	✓*	✓				
.40 CBC conv.	✓	✓	✓	✓							
.40 CBC NTA	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓*	✓	✓	✓

\*Ocorrência única.

A munição isenta de Pb, Ba e Sb de fabricação da CBC, sob o nome CleanRange<sup>®</sup>, produz partículas sem formato definido (MARTINY *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2016), pelo que se adotou apenas o critério de tonalidade nas imagens de BSE para seleção daquelas a serem submetidas a análise por EDX, como se pode ver no exemplo da Figura 3.7. Também por essa razão, examinou-se número maior de partículas para .40 NTA. Os elementos mais frequentes foram Ca, Al, Si, Mg e K, em combinações de pelo menos dois deles, que estiveram presentes em mais de 90% das partículas consideradas atípicas pela classificação convencional. As composições de partículas individuais com maior ocorrência foram Ca-Al-Si-Mg e Ca-Al-Si, seguidas por Ca-Al-Si-Mg-K, Al-Si-K-Ca e Ca-Al, e logo depois, Si-Al-K, Ca-Al-Mg, Ca-Si e Ca-Mg. Esses resultados corroboram os obtidos por cientistas brasileiros que avaliaram quatro calibres de NTA da CBC, dentre os quais, .40 S&W (MARTINY *et al.*, 2008).



**Figura 3.7:** Imagem formada por BSE e espectro de EDX de partícula encontrada em GSR de munição não tóxica (NTA) .40 CBC.

Afeta realçar que a despeito da limpeza meticulosa da pistola IMBEL .40, que precedeu os experimentos com a munição não tóxica, os espectros de raios X correspondentes revelaram a existência de Pb, Ba e Sb. Em face do que foi verificado em pesquisas com armas de uso não exclusivo para NTA, o efeito de memória era expectável. Os resíduos fixam-se fortemente na superfície interna do cano e na câmara, com intensidade tal que nem a limpeza mecânica de rotina – com escovas de cobre e hastes com retalhos de tecido – nem a limpeza química – com soluções ácidas – bastam para eliminar na totalidade os depósitos (GUNARATNAM; HIMBERG, 1994; HARRIS, 1995; ABREGO *et al.*, 2014). Zeichner e coautores (2006) reportaram o emprego de ácido acético glacial diluído (1:5 e 1:20), ácido fosfórico a 85% diluído (1:5) ou ácido sulfâmico a 15% para preencher canos de calibres .22 e 9 mm desmontados de armas usadas, fechados com torneira em uma das extremidades. Ainda assim, a concentração de Pb reduziu apenas de 36 para 23  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , após primeiro e segundo ciclos de dissolução em ácido acético diluído 1:5 por uma hora cada um.

Dos resquícios de munição convencional descarregada dantes, infere-se, de mais a mais, que os resíduos de disparos de munição sem Pb, Ba e Sb não são forçosamente livres de partículas tri-componentes (HARRIS, 1995). E é razoável supor que não raro o referido efeito de memória se materializa, como na rotina policial do país, em que se praticam disparos com ambas espécies de munição, convencional e limpa (COSTA *et al.*, 2016), ou em circunstância de teste de armas novas pelo fabricante (HARRIS, 1995).

Por fim, não se pode furta do comentário de que não houve pretensão de se servir dos dados de SEM-EDX para discriminação das munições, mas tão somente para atestar a eficácia do método em detectar IGSR e OGSR de amostra singular. Isso posto, informa-se que não se aterá a discussões acerca de ausência ou presença exclusiva de elementos, visíveis na Tabela 3.4, o que só se faria possível com busca automatizada de partículas por toda a área do adesivo de carbono do *stub*.

### 3.3.2 Análise de OGSR por Espectrometria de Massas

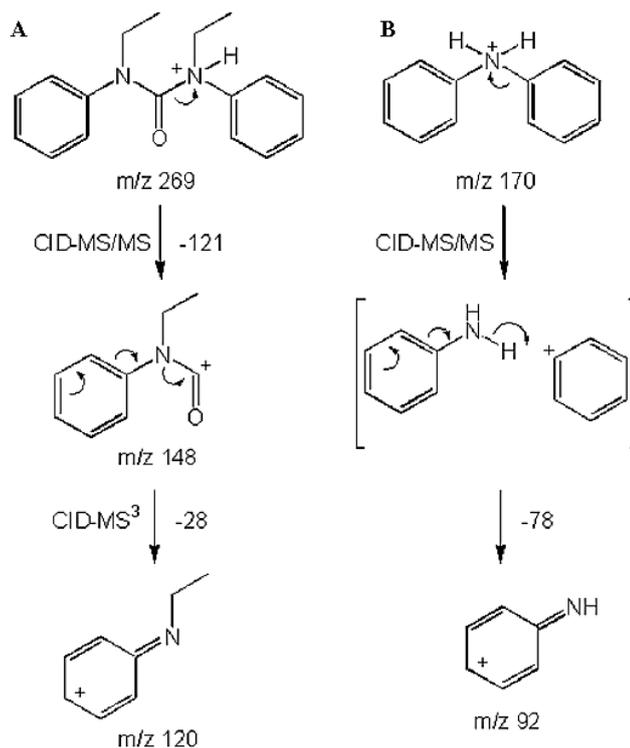
#### 3.3.2.1 Ionização por Eletrospray

Soluções padrão da curva analítica e extratos de amostras coletadas com adesivo dupla face de carbono foram introduzidos de forma direta no espectrômetro de massas, o que expressa conveniências quando se compara com a inclusão de etapas de separação cromatográfica. Sem embargo de as técnicas de cromatografia gasosa e líquida hifenizadas à espectrometria de massas atenderem à seletividade e sensibilidade requeridas, a termolabilidade de compostos como DPA e a variação de polaridade de moléculas que se acham potencialmente em misturas propelentes exprimem óbice para utilização de GC e LC, nessa ordem. Ademais, destaca-se a economia de tempo que proporciona a infusão direta (SCHERPEREL; REID; SMITH, 2009; MENG; CADDY, 1997). Há publicações em que se favoreceram do sistema de injeção em fluxo e da espectrometria de massas sequencial, com analisador triplo quadrupolo (QqQ) (WU *et al.*, 1999; TONG *et al.*, 2001) e quadrupolo-armadilha de íons (*Quadrupole-Ion Trap* – QIT) (SCHERPEREL; REID; SMITH, 2009), para identificação de centralites, difenilamina e seus nitroderivados.

A solução padrão mista foi analisada para otimização dos parâmetros instrumentais de ESI-MS de maneira a elevar quanto possível a intensidade dos sinais dos moléculas protonadas. As espécies iônicas foram detectadas por meio da varredura das razões massa-carga ( $m/z$ ) (*full scan*) na faixa de 100 a 300, que contempla os íons precursores. Os analitos DMP, DPA, isômeros nitro-derivados 2-NDPA e 4-NDPA, e nitroso-derivado N-NDPA foram identificados, respectivamente, com  $m/z$  de 163, 170, 215 e 199 no modo positivo de ionização, e 2,4-DNDPA, com  $m/z$  de 258 no modo negativo. DMP ioniza-se por perda neutra de metanol (BENITO *et al.*, 2015) e os outros compostos ionizam-se por protonação (LAZA *et al.*, 2007; THOMAS *et al.*, 2013; TONG *et al.*, 2001) ou desprotonação (2,4-DNDPA) (BENITO *et al.*, 2015).

Os íons precursores foram fragmentados por dissociação induzida por colisão (*Collision-Induced Dissociation* – CID) e os espectros foram adquiridos no modo MRM. A seleção dos íons produto para conferência da identidade dos íons expostos nos espectros de *full scan* e diferenciação dos isômeros foi promovida com base na literatura e nas mais altas intensidades dos sinais. Os valores de  $m/z$  de 77, 93, 180 e 198, 198, 169 e 148 foram atribuídos, respectivamente, aos íons produto dos precursores DMP, DPA, 2-NDPA e 4-NDPA, 2,4-DNDPA, N-NDPA e EC (BENITO *et al.*, 2015; LAZA *et al.*, 2007; THOMAS *et al.*, 2013; TONG *et al.*, 2001).

A dissociação do íon protonado  $[M+H]^+$  de EC ( $m/z$  269) originou o íon produto característico primário de  $m/z$  148 com perda neutra de N-etilanilina e o secundário de  $m/z$  120 com perda subsequente de CO (ZHAO *et al.*, 2008; FEDICK; BAIN, 2017). A fragmentação do íon precursor  $[M+H]^+$  de DPA ( $m/z$  170) ensejou a formação do íon dominante  $[M-C_6H_5+H]^+$  de  $m/z$  93 com perda de íon benzílico de  $m/z$  77 (TONG *et al.*, 2001). Scherperel, Reid e Smith (2009) propuseram mecanismos para fragmentação de ambos aditivos (Figura 3.8), sendo que o fragmento de DPA mais abundante observado pelo grupo foi o de  $m/z$  93, em detrimento do de  $m/z$  92. A proposta de explicação reportada reside no tempo de fragmentação experimentado pelas espécies iônicas no espectrômetro de massas com armadilha de íons confrontado com o triplo quadrupolo. Um intervalo mais longo oportuniza rearranjos e transferências de prótons, etapas da geração do íon produto de  $m/z$  92.



**Figura 3.8:** Mecanismos propostos por Scherperel, Reid e Smith (2009 – adaptado) para fragmentação em multiestágios de (A) EC protonado ( $m/z$  269) para formação dos íons produto de  $m/z$  148 e 120, e de (B) DPA protonada ( $m/z$  170) para formação do íon produto de  $m/z$  92.

Em tempo, sublinha-se o valor que tem a fragmentação (MS/MS) na distinção de isômeros de posição como 2-NDPA e 4-NDPA, ambos com  $m/z$  215, que apresentam respectivamente fragmentos de  $m/z$  180 (perda de  $H_2O$  e  $NH_3$ ) e 198.

### 3.3.2.1.1 Avaliação da linearidade

A linearidade foi verificada para as curvas analíticas, construídas em solvente puro. Os valores anômalos detectados pelo teste de resíduos padronizados Jackknife foram eliminados, com obediência ao limite de quatro, que corresponde a 22,2% do número original de dados, e à manutenção do mínimo de uma replicata por nível de concentração. A premissa de normalidade dos resíduos da regressão foi confirmada pelo teste de Ryan-Joiner, cujos coeficientes de correlação, maiores que os valores críticos correspondentes, indicaram que o desvio da normalidade não foi significativo ( $p > 0,10$ ). Homogeneidade das variâncias dos resíduos da regressão restou demonstrada pelo teste de Brown-Forsythe e sua independência, pelo teste de Durbin-Watson. A ratificação das premissas de homocedasticidade e independência apontou adequado o uso do MMQO para estimativa dos parâmetros da regressão. Foi constatada significância da regressão e não houve desvio da linearidade, de onde se infere ajuste ao modelo

linear nas faixas de concentração pesquisadas. A Tabela 3.5 registra as curvas analíticas com as respectivas equações de reta e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (SOUZA, 2007).

**Tabela 3.5: Equações da reta e coeficientes de determinação das curvas analíticas construídas para cada analito em solvente**

<b>Analito</b>	<b>Equação da reta</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>Etilcentralite</b>	$y = 997,3x - 527,3$	0,9991
<b>Dimetilftalato</b>	$y = 101,1x + 79,76$	0,9973
<b>Difenilamina</b>	$y = 11,15x + 151,7$	0,9928
<b>2-Nitrodifenilamina</b>	$y = 66,95x + 125,6$	0,9889
<b>4-Nitrodifenilamina</b>	$y = 744,0x + 1163$	0,9948
<b>N-Nitrosodifenilamina</b>	$y = 303,6x - 239,0$	0,9985
<b>2,4-Dinitrodifenilamina</b>	$y = 37,64x - 59,61$	0,9917

Como exemplo, apresentam-se no Anexo 1 os dados do tratamento estatístico da linearidade para a curva analítica do etilcentralite preparada em solvente puro.

### 3.3.2.1.2 Limite de detecção

Determinou-se o limite de detecção (LD) instrumental com base no desvio padrão da resposta e na inclinação da curva analítica, por meio da equação 3.1 (SHABIR, 2003; SOUZA, 2007).

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \quad \text{Equação 3.1}$$

em que  $s$  é o desvio padrão dos resíduos da regressão e  $b$  o coeficiente angular da curva analítica. Os resultados calculados para os compostos monitorados constam da Tabela 3.6.

**Tabela 3.6: Limites de detecção obtidos para cada analito**

<b>Analito</b>	<b>LD/<math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
<b>Etilcentralite</b>	4,05
<b>Dimetilftalato</b>	23,5
<b>Difenilamina</b>	46,2
<b>2-Nitrodifenilamina</b>	11,9
<b>4-Nitrodifenilamina</b>	10,2
<b>N-Nitrosodifenilamina</b>	7,94
<b>2,4-Dinitrodifenilamina</b>	10,0

O ressaltado do valor de LD obtido para DPA em relação aos demais ressoa relatos de trabalhos com detecção de OGSR por MS/MS em analisador de massas do tipo triplo

quadrupolo (GASSNER; WEYERMANN, 2016; GASSNER *et al.*, 2016; HOFSTETTER *et al.*, 2007). A ionização menos expressiva desse estabilizante exige concentrações mais elevadas para que se alcance razão sinal/ruído passível de comparação (SCHERPEREL; REID; SMITH, 2009).

### 3.3.2.1.3 Análise dos extratos de GSR

Amostras de GSR coletadas com adesivo dupla face de carbono foram extraídas com 500 µL de metanol, sonicadas por 15 minutos a seguir, e analisadas por ESI-MS/MS com as condições instrumentais otimizadas suprarreferidas. As concentrações dos analitos nos extratos, determinadas para cada replicata, encontram-se na Tabela 3.7. Decidiu-se pela exibição dos valores em separado, dada a variabilidade própria da amostra em pauta, que compreende tanto fatores de formação e dispersão dos resíduos quanto os relativos à superfície de deposição, tais como pilosidade e presença de cosméticos na situação em que o substrato for a pele humana (HOFSTETTER *et al.*, 2007; BROZEK-MUCHA, 2014). Por tal razão, não se pode cogitar que a variância notável entre replicatas de experimento seja resultante do método analítico (LAZA *et al.*, 2007).

Tabela 3.7: Concentrações dos analitos nos extratos de GSR, determinadas por ESI-MS/MS, em função das combinações de arma e munição

Arma, fabricante e tipo de munição	Amostra/ replicata	Concentração/µg L <sup>-1</sup>						
		EC	DPA	N-nDPA	2-NDPA	4-NDPA	2,4-DNDPA	DMP
IMBEL .40, CBC convencional	CN	0,598	ND	ND	ND	ND	ND	3,35
	A	<b>13,4</b>	2,45	0,899	ND	ND	ND	8,85
	B	<b>51,5</b>	ND	1,36	ND	ND	ND	7,26
	C	<b>45,2</b>	ND	1,18	ND	ND	ND	15,3
IMBEL .40, CBC NTA	CN	0,606	ND	ND	ND	ND	2,11	8,38
	A	<b>16,9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	9,56
	B	<b>90,8</b>	ND	1,03	ND	ND	ND	12,7
IMBEL .40, Aguila convencional	C	<b>84,9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	5,69
	CN	0,668	7,29	ND	ND	ND	ND	<b>64,7</b>
	A	<b>4,06</b>	28,4	<b>8,77</b>	2,92	ND	ND	13,0
IMBEL .40, PMC convencional	B	<b>11,9</b>	<b>170</b>	<b>54,5</b>	<b>14,3</b>	1,64	4,77	15,2
	C	1,32	34,6	2,51	1,32	ND	3,89	17,3
	CN	0,604	8,10	ND	ND	ND	ND	<b>34,4</b>
Taurus .40, CBC NTA	A	3,90	<b>228</b>	<b>46,9</b>	<b>16,3</b>	1,15	5,30	<b>35,3</b>
	B	0,700	<b>291</b>	<b>51,8</b>	<b>22,0</b>	2,38	6,02	<b>23,9</b>
	C	<b>4,13</b>	<b>442</b>	<b>65,9</b>	<b>27,1</b>	3,48	6,20	<b>23,7</b>
Taurus .40, CBC NTA	CN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18,4
	A	<b>14,5</b>	9,89	ND	ND	ND	ND	19,2
	B	0,860	4,69	ND	ND	ND	ND	<b>56,5</b>
	C	1,32	ND	ND	ND	ND	ND	20,8

Arma, fabricante e tipo de munição	Amostra/ replicata	Concentração/ $\mu\text{g L}^{-1}$						
		EC	DPA	N-nDPA	2-NDPA	4-NDPA	2,4-DNDPA	DMP
<b>Glock .40, CBC NTA</b>	CN	0,663	24,5	1,07	0,320	ND	ND	<b>37,2</b>
	A	0,811	ND	0,952	ND	ND	ND	18,4
	B	1,71	ND	0,853	ND	ND	ND	<b>27,0</b>
	C	<b>60,3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	20,8
<b>Taurus 9 mm, CBC convencional</b>	CN	0,618	ND	ND	ND	ND	ND	4,09
	A	<b>5,71</b>	12,8	0,965	ND	ND	ND	6,72
	B	<b>5,52</b>	ND	ND	ND	ND	ND	11,1
	C	<b>4,36</b>	ND	0,853	ND	ND	ND	3,30
<b>Taurus 9 mm, PMC convencional</b>	CN	0,639	ND	ND	ND	ND	ND	16,8
	A	0,840	26,8	1,64	ND	ND	ND	12,9
	B	0,645	7,83	1,10	ND	ND	ND	14,9
	C	0,654	ND	1,12	ND	ND	2,49	9,30
<b>Taurus 9 mm, A USA convencional</b>	CN	0,716	ND	ND	ND	ND	ND	15,8
	A	<b>8,06</b>	16,3	3,49	ND	ND	2,30	16,0
	B	<b>19,2</b>	<b>67,7</b>	6,91	ND	ND	4,24	12,8
	C	<b>5,98</b>	ND	2,46	ND	ND	3,02	16,5
<b>IMBEL .380, CBC convencional</b>	CN	0,569	9,89	ND	ND	ND	ND	<b>51,2</b>
	A	2,87	4,60	1,44	ND	ND	ND	<b>28,2</b>
	B	<b>12,3</b>	5,41	1,20	ND	ND	ND	<b>27,1</b>
	C	<b>279</b>	ND	1,01	ND	ND	2,49	<b>43,1</b>
<b>Taurus .38, CBC convencional</b>	CN	0,997	ND	ND	ND	ND	ND	<b>30,2</b>
	A	ND	3,97	ND	ND	ND	ND	20,1
	B	1,05	10,1	ND	ND	ND	ND	17,6
	C	0,944	4,78	0,965	ND	ND	ND	<b>47,6</b>
<b>Smith &amp; Wesson .32, CBC convencional</b>	CN	0,729	25,1	ND	0,918	ND	ND	<b>32,8</b>
	A	0,629	1,10	0,899	ND	ND	ND	<b>38,2</b>
	B	0,563	ND	ND	ND	ND	ND	<b>24,8</b>
	C	2,75	0,922	0,985	ND	ND	2,30	<b>41,4</b>

\*Valores acima dos limites de detecção estão marcados em negrito. CN = controle negativo. ND = não detectado.

Os valores de concentração determinados sustentam o prenúncio de que a liberação dos resíduos de disparo vincula-se tanto à munição quanto à arma. A detecção de etilcentralite nos extratos de amostras produzidas pela deflagração de cartuchos da fabricante nacional CBC de calibres .40, 9 mm e .380 e da fabricante A USA ilustra tal afirmação, no que tange à parcela da munição. De fato, a análise qualitativa dessas pólvoras não deflagradas trouxe que são estabilizadas por EC, pela presença do sinal de  $m/z$  269 nos espectros de massas (*mass spectrum* – MS) obtidos por PS-MS em modo *full scan* (Figura 3.9 a Figura 3.13) e dos sinais de  $m/z$  148 e 120 nos espectros obtidos pela varredura de íons produto (*product ion scan* – PIS) (Figura 3.14). Difenilamina ( $m/z$  170) também constitui a mistura propelente removida de cartuchos A USA (Figura 3.13).

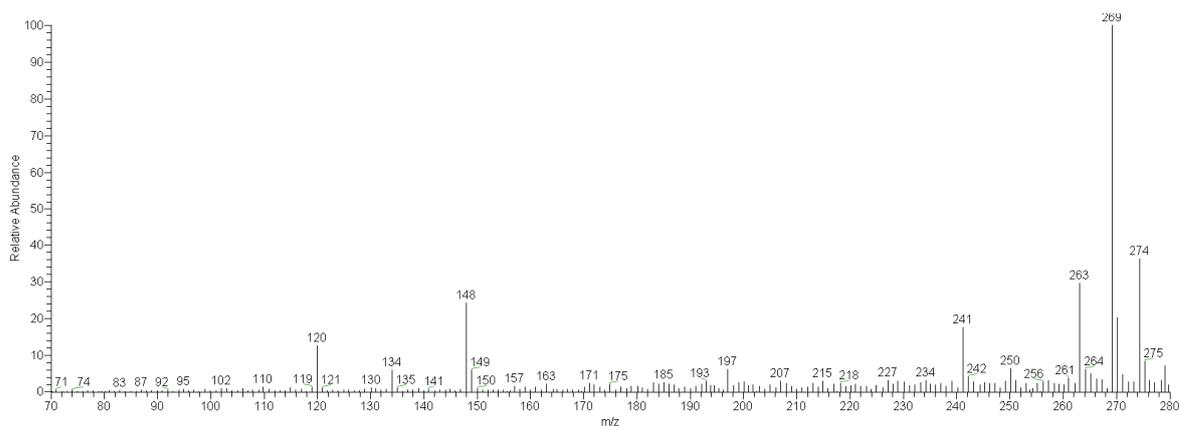


Figura 3.9: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .40, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

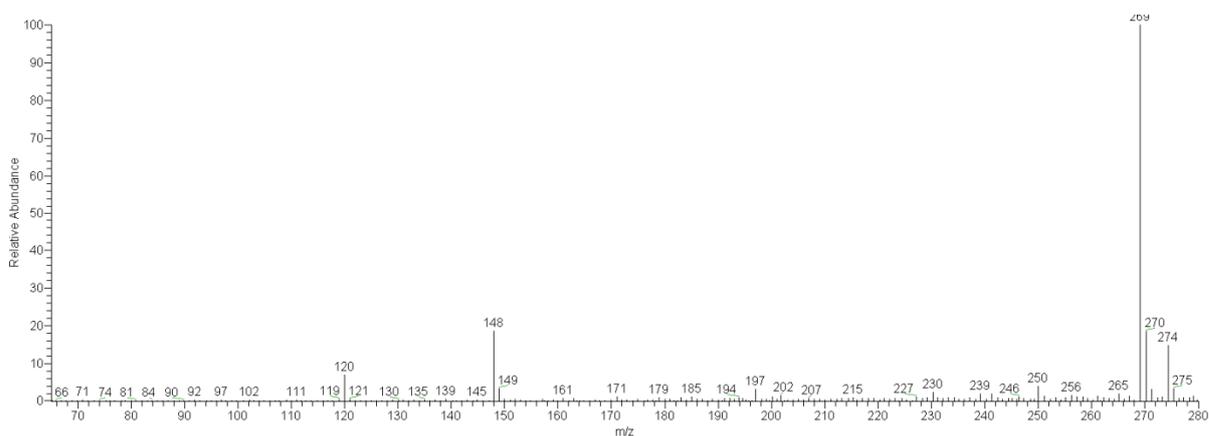


Figura 3.10: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição não tóxica da CBC, de calibre .40, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

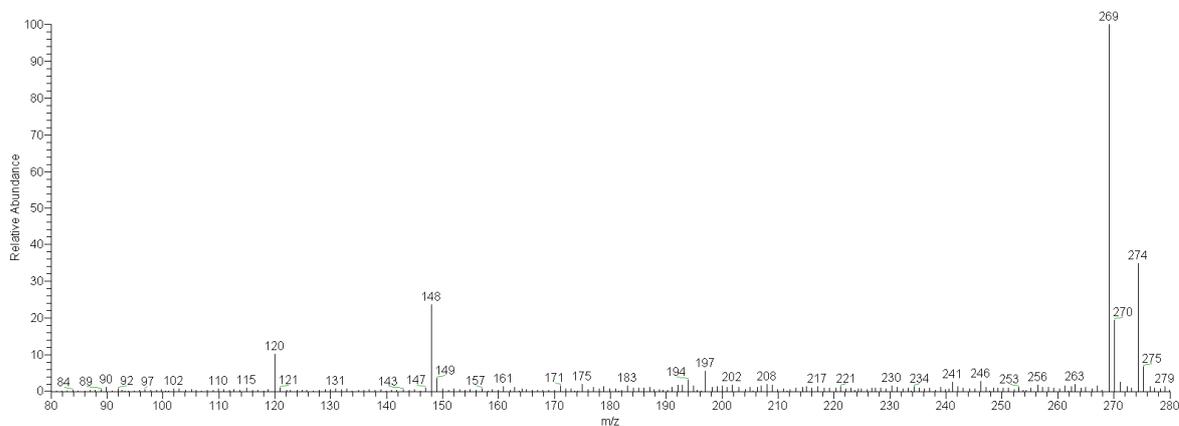


Figura 3.11: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre 9 mm, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

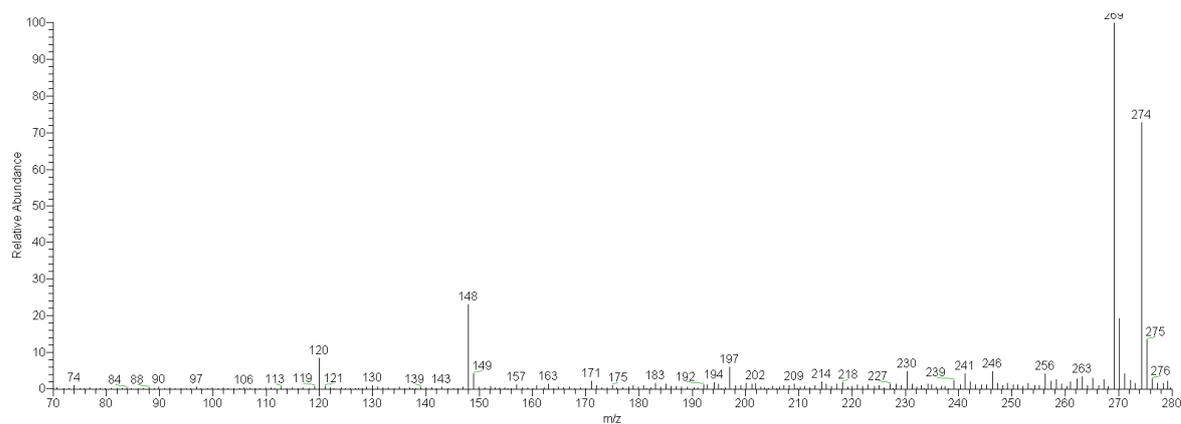


Figura 3.12: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .380, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

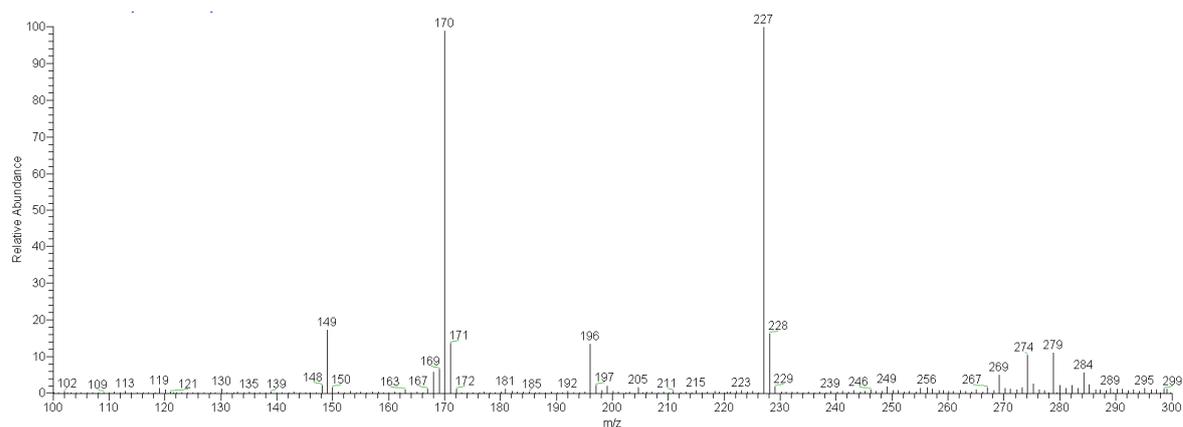


Figura 3.13: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da A USA, de calibre 9 mm, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

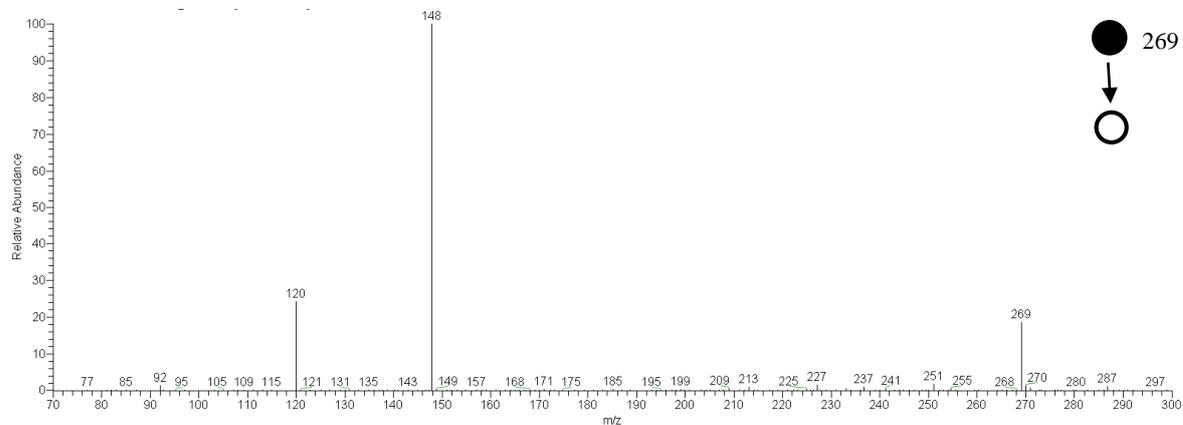


Figura 3.14: PS(+)-MS/MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da A USA, de calibre 9 mm, obtido pela varredura de íons produto do precursor de EC, de  $m/z$  269,  $[M+H]^+$ .

Passa-se à apreciação acerca da influência das armas. A presença de EC nas três replicatas de munição convencional e não tóxica descarregadas pela pistola de calibre .40 da IMBEL e em duas das amostras geradas pela pistola de calibre .380 dessa mesma fabricante, com valores de concentração consideravelmente mais altos que o limite de detecção, sinaliza sejam armas que favorecem a dissipação dos resíduos, por apresentarem folgas em maior número e extensão, supõe-se. O fato de esse analito ter-se revelado em apenas uma replicata das combinações de .40 Taurus e Glock com NTA da CBC sugere que essas pistolas impeçam em certo grau a dispersão dos vapores e partículas. Tais observações são congruentes com a inspeção visual de partículas macroscópicas realizada no momento da coleta. Importa exaltar o mérito da detecção de OGSR de munição isenta de metais tóxicos pelo método proposto, que provê informação, mormente nos casos em que a análise de IGSR não se faz suficiente. No que lhe diz respeito, a descarga de munição convencional de calibre 9 mm da CBC por pistola Taurus forneceu baixas concentrações nos extratos, próximas ao LD de etilcentralite, enquanto os valores referentes aos disparos por revólveres .38 da Taurus e .32 da Smith & Wesson não o alcançaram. Atribuem-se esses resultados ao tipo de arma, que implica fabricante, calibre e se é pistola ou revólver, na medida em que EC foi detectado com altas concentrações quando se descarregou munição da CBC por pistolas IMBEL .40 e .380, e não quando se utilizaram revólveres (.32 e .38) e pistola Taurus 9 mm. Destaca-se que revólveres não ejetam os estojos e, com isso, expõem menos resíduos.

Difenilamina foi detectada em conjunto com N-nitrosodifenilamina e 2-nitrodifenilamina nas amostras de resíduos de munição PMC convencional deflagrada pela pistola IMBEL de calibre .40, e na replicata B de experimento com munição Aguila convencional e pistola IMBEL .40, em concentrações substancialmente superiores aos limites de detecção respectivos. E, embora os valores correspondentes a 4-nitrodifenilamina e 2,4-dinitrodifenilamina encontrados para essas amostras tenham estado abaixo de seus LD, foram os mais altos dentre todas exploradas. Exclui-se a hipótese de efeito de memória por contaminação cruzada na pistola IMBEL com base nos dados reunidos das análises das pólvoras não deflagradas, que atestam a existência dos compostos nas formulações. Expõem-se os espectros de massas de PS registrados em *full scan* e PIS do extrato de pólvora Aguila (Figura 3.15 a Figura 3.18) como exemplo. Outra vez, fica evidente a intervenção da arma nos ensaios com munição PMC, que, quando disparada por pistola Taurus 9 mm não produziu resíduos detectáveis pelo método desenvolvido.

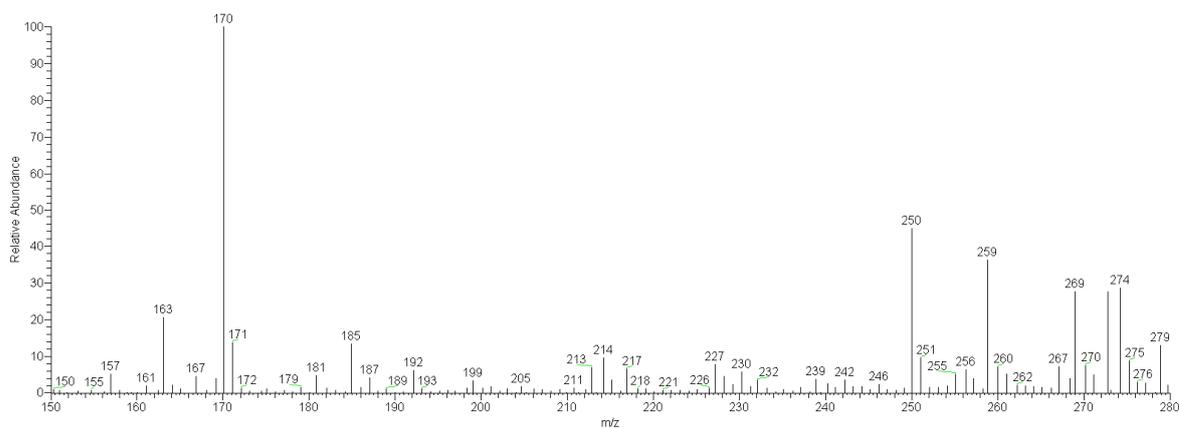


Figura 3.15: PS-MS do extrato de pólvora Aguilá obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

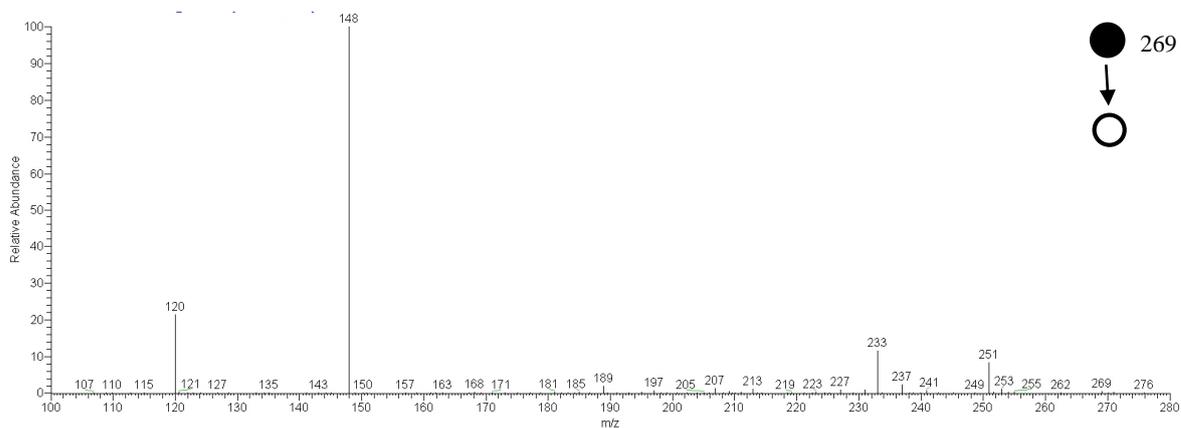


Figura 3.16: PS(+)-MS/MS do extrato de pólvora Aguilá obtido pela varredura de íons produto do precursor de EC, de  $m/z$  269,  $[M+H]^+$ .

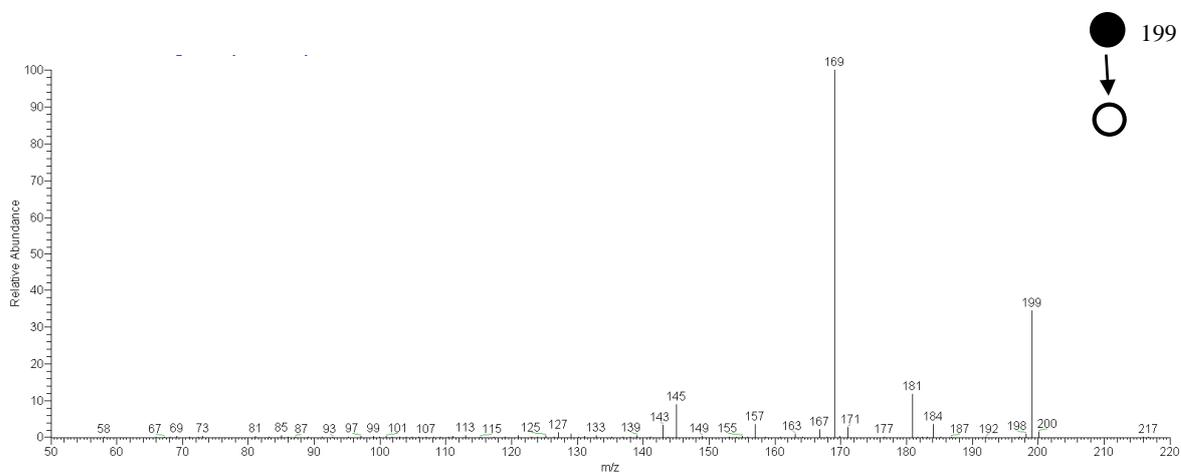
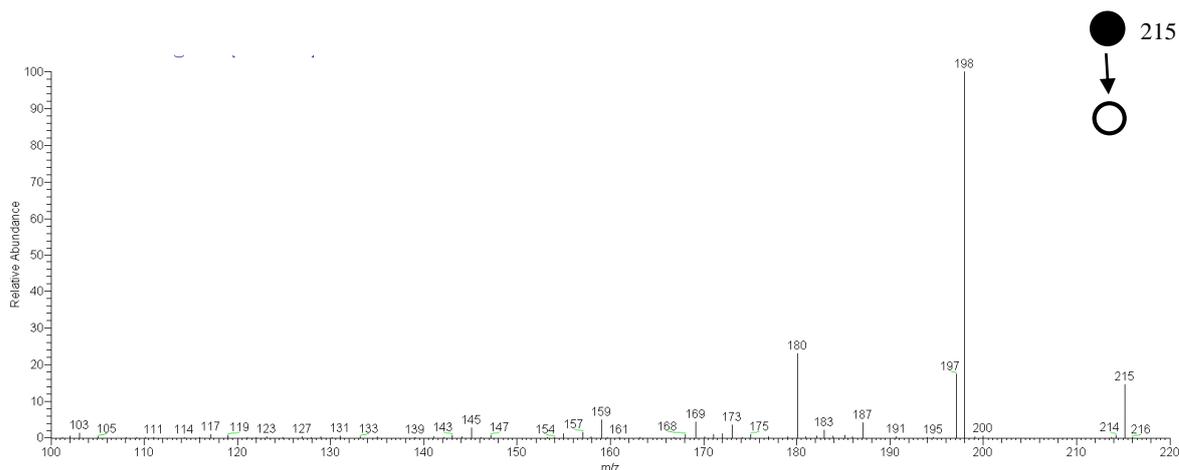


Figura 3.17: PS(+)-MS/MS do extrato de pólvora Aguilá obtido pela varredura de íons produto do precursor de N-NDPA, de  $m/z$  199,  $[M+H]^+$ .



**Figura 3.18:** PS(+)-MS/MS do extrato de pólvora *Aguila* obtido pela varredura de íons produto dos precursores de 2-NDPA e 4-NDPA, de  $m/z$  215,  $[M+H]^+$ .

### 3.3.2.2 Ionização por *Paper Spray*

Com intuito de investigar a possibilidade de distinção entre as amostras de GSR produzidas pelas associações de arma e munição estudadas, geraram-se modelos de PLS-DA com fixação de uma fonte de variação por vez. No modelo em que se fixou o calibre .40, selecionaram-se as classes “CBC” e “outras” para a matriz Y, com suporte na informação prévia de que a munição do referido calibre fabricada pela CBC contém etilcentralite como estabilizante da carga propulsora e a munição das outras duas fabricantes, quais sejam, *Aguila* e PMC, apresentam, além desse composto, difenilamina e derivados, conforme descrito na seção 3.3.2.1.3. Incluíram-se, por natural, ambos tipos de munição, convencional e não tóxica.

Os conjuntos de treinamento e teste foram formados por intermédio do algoritmo Kennard-Stone para as amostras de cada classe à parte. Cinco variáveis latentes (LV) foram consideradas para descrever 88,53% da variância da matriz X e 85,82% da variância da matriz Y. A Figura 3.19 expõe as previsões pelo modelo dos extratos das amostras de GSR produzidas pela descarga de munição CBC, *Aguila* e PMC por pistolas de calibre .40, e aponta que apenas uma amostra CBC do conjunto teste foi classificada incorretamente como pertencente à classe “outras”.

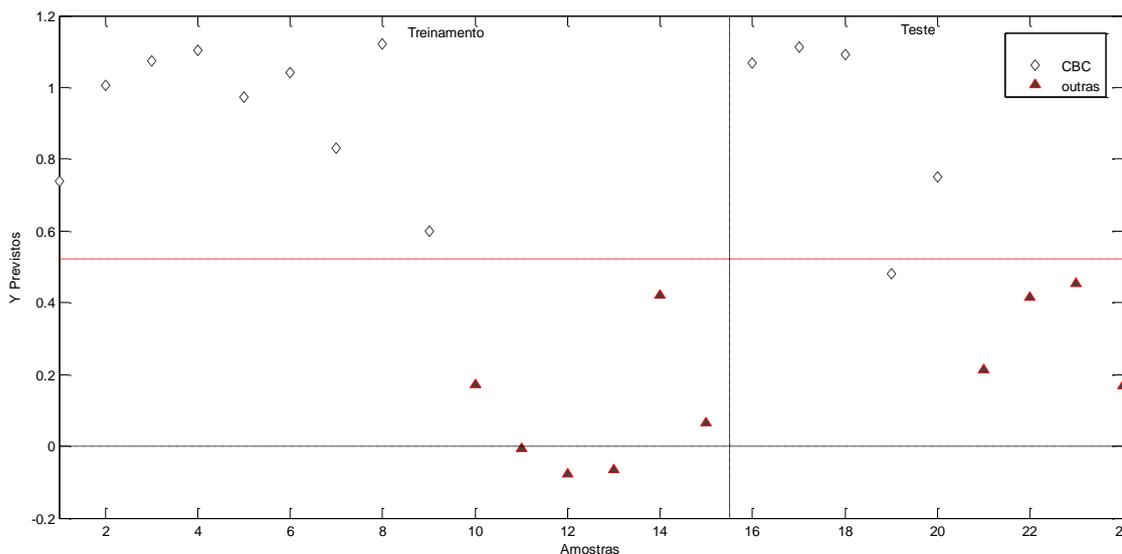


Figura 3.19: Valores previstos pelo modelo PLS-DA para amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC, Aguila e PMC por pistolas de calibre .40.

O vetor de regressão constante da Figura 3.20 revela que o sinal do íon protonado de etilcentralite ( $m/z$  269) detectado por PS-MS no modo positivo de ionização contribui para a discriminação das amostras incluídas no modelo entre ser ou não da classe “CBC”. Destaca-se, ainda, a relevância de outros sinais não elucidados para a previsão, como os de  $m/z$  192, 239, 242, 251, 187. Tais sinais não se mostram nos espectros dos extratos das pólvoras correspondentes (Figura 3.9 a Figura 3.12, Figura 3.15 e Figura 3.21) com intensidade considerável nem têm relação aparente com os analitos. Não se pode inferir que o sinal de  $m/z$  192 seja o aduto de sódio da difenilamina, uma vez que não se obteve seu perfil de fragmentação e, se o fosse, presumir-se-ia que tivesse contribuição negativa para classe “CBC”, isto é, positiva para a classe “outras”, e não o contrário visto na Figura 3.20, dado que o sinal desse analito protonado ( $m/z$  170) não se apresenta nos espectros das pólvoras da fabricante nacional.

No tocante a outro sinal importante para classificar amostras como integrantes da classe “outras”, o de  $m/z$  227, entende-se que seja do íon protonado de akardite II. Esse estabilizante encontra-se na formulação de pólvoras como a produzida pela PMC, o que se atesta nos espectros obtidos do extrato nos modos *full scan* (Figura 3.21) e varredura de íons produto (Figura 3.22), com fragmento de  $m/z$  170 característico (HOFSTETTER *et al.*, 2007).

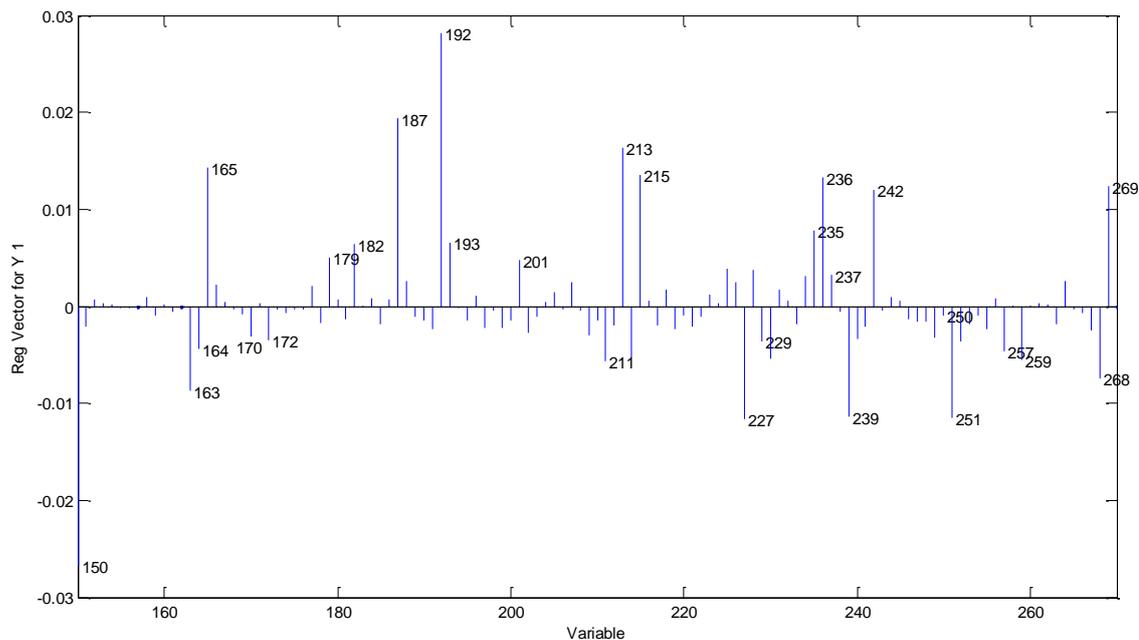


Figura 3.20: Gráfico do vetor de regressão do modelo PLS-DA construído com amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC, Aguila e PMC por pistolas de calibre .40.

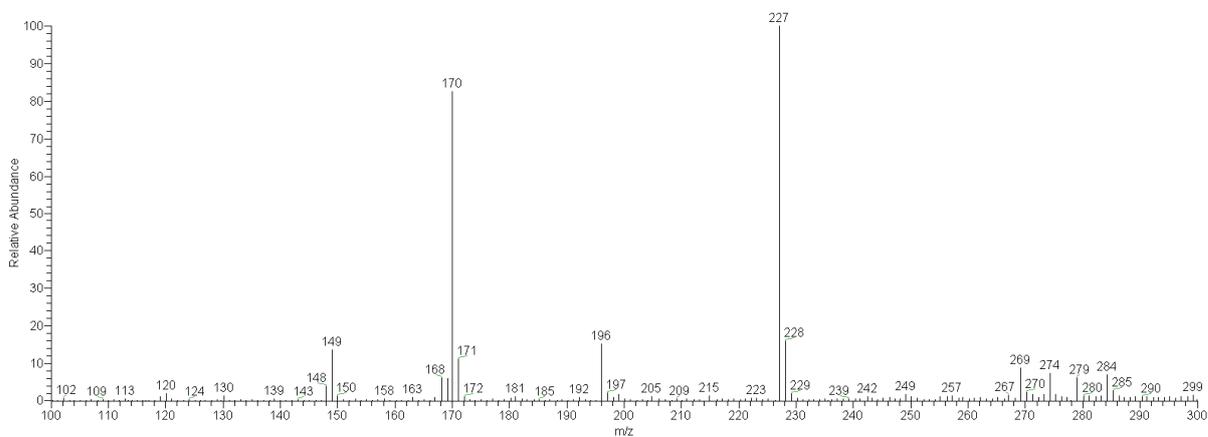


Figura 3.21: PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da PMC, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

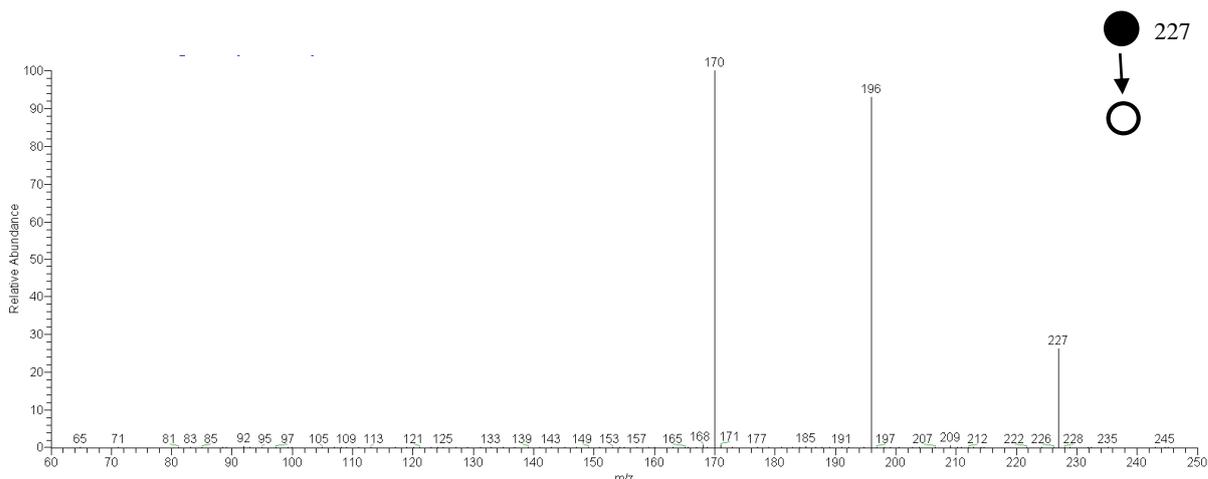


Figura 3.22: PS(+)-MS/MS do extrato de pólvora PMC obtido pela varredura de íons produto do precursor de akardite II (AKII), de  $m/z$  227,  $[M+H]^+$ .

Por seu lado, construiu-se um modelo em que se fixou a CBC para fabricante da munição como critério para escolha das amostras, a saber, as produzidas pela descarga desses cartuchos – convencionais ou de NTA – com as pistolas IMBEL, Taurus e Glock de calibre .40, Taurus 9 mm e IMBEL .380, e com os revólveres Taurus .38 e Smith & Wesson .32. Selecionaram-se as classes “pistola” e “revólver” para a matriz Y. As cinco primeiras variáveis latentes explicaram 82,58% da variância total dos dados (matriz X) e 61,02% da variância da matriz Y. A Figura 3.23 traz o gráfico de valores previstos pelo modelo, com três erros de classificação no conjunto de treinamento, sendo um para amostra de pistola e dois para amostras de revólver, e três erros no conjunto teste para amostras de revólver.

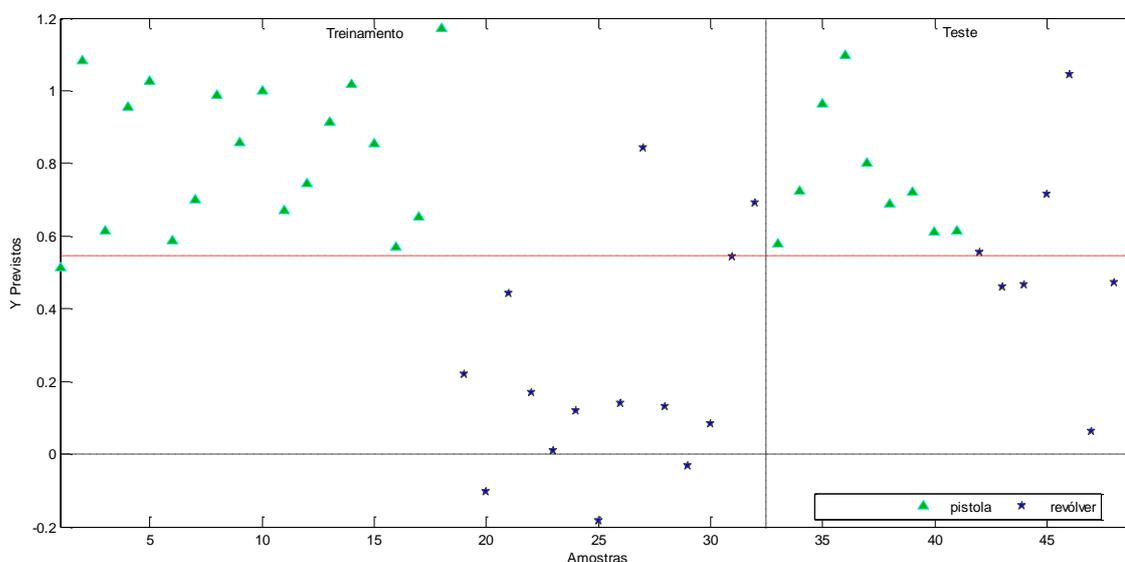
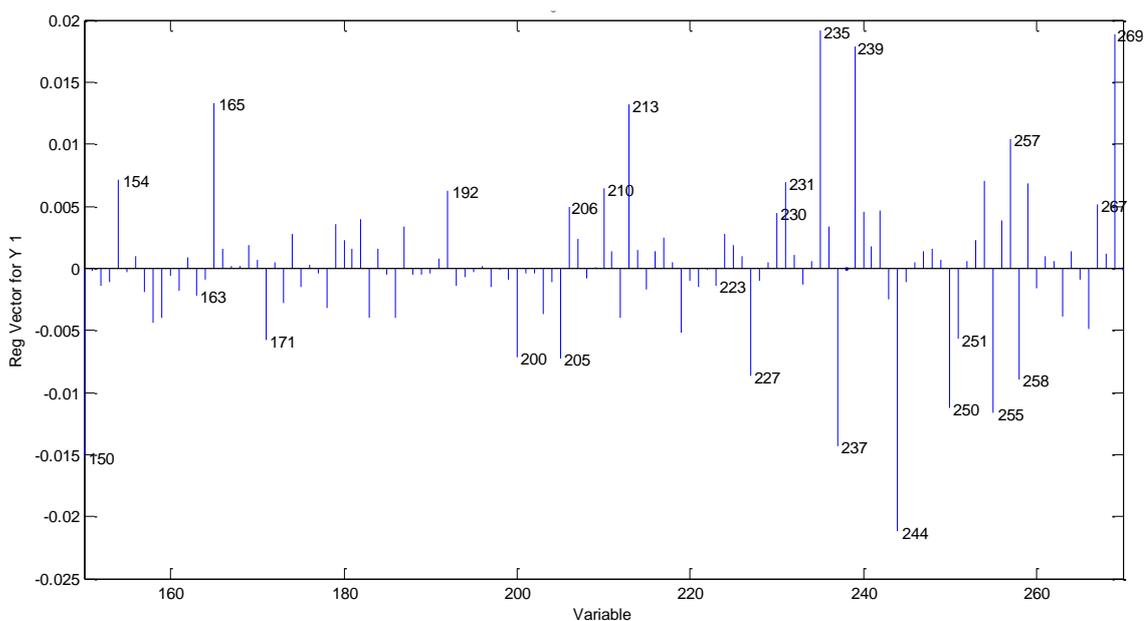
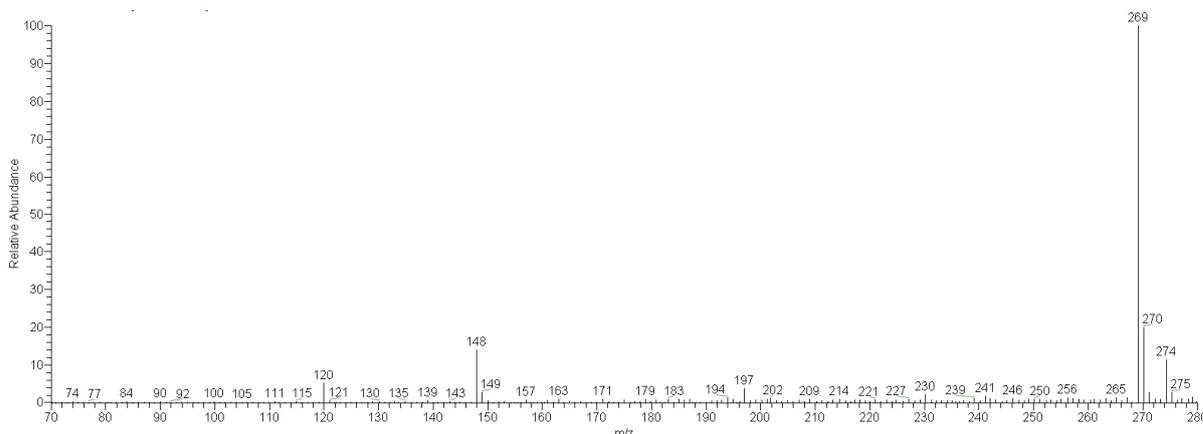


Figura 3.23: Valores previstos pelo modelo PLS-DA para amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC pelas pistolas IMBEL, Taurus e Glock de calibre .40, Taurus 9 mm e IMBEL .380, e pelos revólveres Taurus .38 e Smith & Wesson .32.

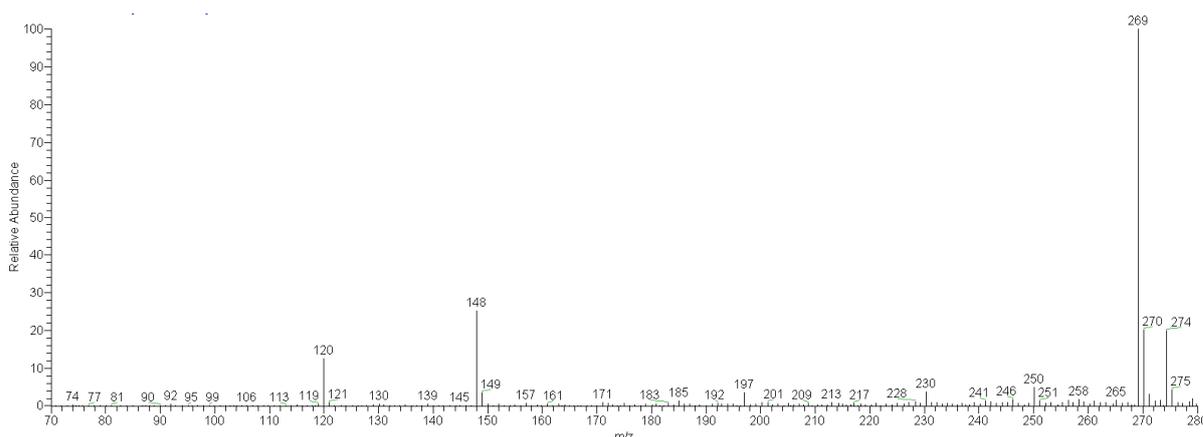
O gráfico do vetor de regressão (Figura 3.24) ilustra que junto ao sinal de EC protonado ( $m/z$  269) outros incógnitos foram expressivos para a classificação das amostras entre pistolas ou revólveres, tais como os de  $m/z$  244, 235, 250, 205 e 230. Quando presentes nos espectros dos extratos das pólvoras, com baixa intensidade, frise-se, esses sinais o fizeram sem distinção qualitativa entre as classes. A exemplo dos sinais de  $m/z$  230 e 250, observados tanto nos extratos de pólvora retirada de cartuchos .40, 9 mm e .380 (Figura 3.9 a Figura 3.12) – calibres de pistola –, quanto nos de pólvora retirada de cartuchos .32 e .38 (Figura 3.25 e Figura 3.26) – calibres de revólver. Entretanto, no momento do disparo, as condições de temperatura e pressão podem favorecer a emissão de alguns íons em detrimento de outros e a consequente formação de resíduo orgânico com composição quantitativa diversa da pólvora geradora. Isso, na hipótese de os sinais visualizados nos espectros adquiridos dos extratos de GSR e de pólvora provirem, de fato, dos mesmos íons, e não de produto de degradação, por exemplo.



**Figura 3.24:** Gráfico do vetor de regressão do modelo PLS-DA construído com amostras de GSR produzidas pela deflagração de munição CBC pelas pistolas IMBEL, Taurus e Glock de calibre .40, Taurus 9 mm e IMBEL .380, e pelos revólveres Taurus .38 e Smith & Wesson .32.



**Figura 3.25:** PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .32, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.



**Figura 3.26:** PS-MS do extrato de pólvora removida de cartuchos de munição convencional da CBC, de calibre .38, obtido em *full scan* no modo positivo de ionização.

### 3.4 Conclusão

A determinação da composição química total a partir de uma única amostra de resíduos de disparo de arma de fogo foi cumprida pela associação das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia e Espectrometria de Massas com Ionização por *Paper Spray*. A coleta com adesivo dupla face de carbono aderido em *stubs* favorece a implementação do método pela comunidade forense.

A detecção dos constituintes orgânicos reforça o valor probatório de amostras provenientes de munição convencional e torna exequível a inclusão na investigação criminal

daquelas provenientes de munição não tóxica, porquanto a análise de IGSR é inconclusiva para espécimes dessa natureza.

O modelo de PLS-DA desenvolvido com amostras produzidas pela deflagração de munição de calibre .40 foi capaz de discriminá-las entre pertencentes ou não à classe CBC, com apenas um erro de classificação. Enquanto o modelo construído com amostras produzidas pela descarga de munição CBC forneceu maior número de falhas ao distingui-las entre pistolas e revólveres, o que se pode solucionar com a ampliação dos conjuntos de treinamento e teste, tanto em número quanto em variedade, de forma que o modelo resulte mais representativo e robusto.

## CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

A análise de resíduos de disparo de arma de fogo permanece como desafio, dada sua variabilidade – que tem causa em aspectos inúmeros, referentes a formação e distribuição, tais quais arquitetura da arma, munição, circunstâncias ambientais, superfície de deposição –, dada a dificuldade em coletar e disponibilizar tais analitos para o exame, e ainda, em determinar se o indivíduo em cujas mãos forem detectados GSR era de fato o atirador ou alguém que se contaminou por transferência primária ou secundária.

Posto isso, as estratégias experimentais descritas nos capítulos 2 e 3 para coleta de GSR orgânicos e inorgânicos adequam-se à rotina de laboratórios forenses na medida em que os dispositivos de amostragem (*swabs* ou *stubs*) são acessíveis e as etapas são descomplicadas e não oferecem risco a quem executa nem a quem é submetido ao procedimento.

O método desenvolvido para análise de IGSR por TXRF atende à proposição, com destaque para alguns atributos da técnica, a saber, quantidades mínimas de amostra requeridas, calibração simples com padrão interno, dispensa do uso de gás. E a impossibilidade de avaliação do antimônio, que sofre interferência do cálcio na configuração instrumental disponível neste estudo, resolve-se com utilização de tubo de tungstênio, para promover a excitação dos elétrons da camada K do Sb.

A infusão direta, escolhida para pesquisa de OGSR, compreende particularidades que a exaltam quando se contrapõe à incorporação de passos de separação cromatográfica. Apontam-se o tempo de análise reduzido, simplicidade e baixo gasto de amostra e de consumíveis. Quanto às variações a que a técnica de ionização por *Paper Spray* é suscetível, corrigem-se com calibração por padrão interno e, até mesmo, com uniformização das fontes mais críticas de inconstância, como corte e posição exatos do triângulo de papel.

**REFERÊNCIAS**

ABREGO, Z.; GRIJALBA, N.; UNCETA, N.; MAGUREGUI, M.; SANCHEZ, A.; FERNÁNDEZ-ISLA, A.; GOICOLEA, M. A.; BARRIO, R. J. 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 microspectroscopy. *Analyst*, v. 139, 6232-6241, 2014.

AKSOY, Ç.; BORA, T.; SENOCAK, N.; AYDIN, F. A new method to reduce false positives due to antimony in detection of gunshot residues. *Forensic Science International*, v. 250, 87-90, 2015.

ALI, L.; BROWN, K.; CASTELLANO, H.; WETZEL, S. J. 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, 928-938, 2016.

ALMEIDA, M. R.; CORREA, D. N.; ROCHA, W. F. C.; SCAFI, F. J. O.; POPPI, R. J. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. *Microchemical Journal*, v. 109, 170-177, 2013.

AMADOR, V. S.; PEREIRA, H. V.; SENA, M. M.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Paper Spray Mass Spectrometry for the Forensic Analysis of Black Ballpoint Pen Inks. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 28, 1965-1976, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, E1588-17, *Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

Artigo nº: 231071. MEN – 5,56 mm x 45 – LFI - Lead-free Indoor – Lead-free trainings cartridge for Indoor and Outdoors shooting ranges. Disponível em: <[http://www.men-defencetec.de/uploads/tx\\_men/231071\\_LFI\\_556x45\\_E.pdf](http://www.men-defencetec.de/uploads/tx_men/231071_LFI_556x45_E.pdf)>. Acesso em: 02 nov. 2017.

BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H. *Handbook of Glass Properties*. Orlando: Academic Press, 1986.

BENITO, S.; ABREGO, Z.; SÁNCHEZ, A.; UNCETA, N.; GOICOLEA, M. A.; BARRIO, R. J. Characterisation 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, 79-85, 2015.

BERK, R. E. Automated SEM/EDS Analysis of Airbag Residue. II: Airbag Residue as a Source of Percussion Primer Residue Particles. *Journal of Forensic Sciences*, v. 54, 69-76, 2009.

BRASIL. Decreto nº 3.665, de 20 de novembro de 2000. Dá nova redação ao Regulamento para a Fiscalização de Produtos Controlados (R-105). Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/d3665.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d3665.htm)>. Acesso em: 19 abr. 2017.

BRASIL. Decreto-lei nº 2.848, de 7 de dezembro de 1940. Código Penal. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto-lei/Del2848compilado.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del2848compilado.htm)>. Acesso em: 17 abr. 2017.

BRASIL. Decreto-lei nº 3.689, de 3 de outubro de 1941. Código de Processo Penal. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto-lei/Del3689.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del3689.htm)>. Acesso em: 17 abr. 2017.

BRASIL. Lei nº 10.826, de 22 de dezembro de 2003. Estatuto do Desarmamento. Dispõe sobre registro, posse e comercialização de armas de fogo e munição, sobre o Sistema Nacional de Armas – Sinarm, define crimes e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/2003/L10.826.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/L10.826.htm)>. Acesso em: 16 abr. 2017.

BRERETON, R. G. *Applied Chemometrics for Scientists*. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

BROŽEK-MUCHA, Z. Chemical and Morphological Study of Gunshot Residue Persisting on the Shooter by Means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. *Microscopy and Microanalysis*, v. 17, 972-982, 2011.

BROZEK-MUCHA, Z. Distribution and properties of gunshot residue originating from a Luger 9 mm ammunition in the vicinity of the shooting gun. *Forensic Science International*, v. 183, 33-44, 2009.

BROŽEK-MUCHA, Z. On the prevalence of gunshot residue in selected populations - An empirical study performed with SEM-EDX analysis. *Forensic Science International*, v. 237, 46-53, 2014a.

BROZEK-MUCHA, Z. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis for Chemical and Morphological Characterization of the Inorganic Component of Gunshot Residue: Selected Problems. *BioMed Research International*, v. 2014, Article ID 428038, 2014.

BRUKER. S2 PICOFOX™, TXRF Spectrometer for element analysis. *User Manual*. Order no. DOC-M81-EXX001 V2. © 2011, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany.

BUENO, J.; LEDNEV, K. Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 406, 4595-4599, 2014.

BURNETT, B. The Form of Gunshot Residue is Modified by Target Impact. *Journal of Forensic Sciences*, v. 34, 808-822, 1989.

CARDINETTI, B.; CIAMPINI, C.; D'ONOFRIO, C.; ORLANDO, G.; GRAVINA, L.; FERRARI, F.; DI TULLIO, D.; TORRESI, L. X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Science International*, v. 143, 1-19, 2004.

CARNEIRO, C. R.; SILVA, C. S., CARVALHO, M. A.; PIMENTEL, M. F.; TALHAVINI, M.; WEBER, I. T. Identification of Luminescent Markers for Gunshot Residues: Fluorescence, Raman Spectroscopy, and Chemometrics. *Analytical Chemistry*, v. 91, 12444-12452, 2019.

CASTELLANOS, A.; BELL, S.; FERNANDEZ-LIMA, F. Characterization of firearm discharge residues recovered from skin swabs using sub-micrometric mass spectrometry imaging. *Analytical Methods*, v. 8, 4300-4305, 2016.

CBC. Companhia Brasileira de Cartuchos. Munições NTA - *Non Toxic Ammunition*. Informativo técnico nº 61 – emitido em maio de 2013. Disponível em: <<http://www.cbc.com.br/upload/informativos/23.pdf>> . Acesso em: 21 abr. 2017.

CHARPENTIER, B.; DESROCHERS, C. Analysis of primer residue from lead free ammunition by X-ray microfluorescence. *Journal of Forensic Sciences*, v. 45, 447-452, 2000.

COOKS, R. G.; OUYANG, Z.; TAKATS, Z.; WISEMAN, J. M. Ambient Mass Spectrometry. *Science*, v. 311, 1566-1570, 2006.

COSTA, R. A.; MOTTA, L. C.; DESTEFANI, C. A.; RODRIGUES, R. R. T.; ESPÍRITO SANTO, K. S.; AQUIJE, G. M. F. V.; BOLDRINI, R.; ATHAYDE, G. P. B.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ROMÃO, W. 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, 339-347, 2016.

CR45A – Product Summary – Magtech/CBC – 45 Auto 230 Grain Fully Encapsulated Bullet CR45A – MagTech Ammunition Company, Inc. Disponível em: <[http://www.magtechammunition.com/index.php/tools/print\\_image/property\\_pdf?pID=162](http://www.magtechammunition.com/index.php/tools/print_image/property_pdf?pID=162)>. Acesso em: 02 nov. 2017.

DALBY, O.; BIRKETT, J. W. The evaluation of solid phase micro-extraction fibre types for the analysis of organic components in unburned propellant powders. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, 7183-7188, 2010.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials – A Review. *Journal of Forensic Sciences*, v. 55, 924-943, 2010.

DE PAULA, C. C. A.; LORDEIRO, R. A.; PICCIN, E.; AUGUSTI, R. Paper spray mass spectrometry applied to the detection of cocaine in simulated samples. *Analytical Methods*, v. 7, 9145-9149, 2015.

DESTEFANI, C. A.; MOTTA, L. C.; COSTA, R. A.; MACRINO, C. J.; BASSANE, J. F. P.; FILHO, J. F. A.; SILVA, E. M.; GRECO, S. J.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ENDRINGER, D. C.; ROMÃO, W. Evaluation of acute toxicity of europium–organic complex applied as a luminescent marker for the visual identification of gunshot residue. *Microchemical Journal*, v. 124, 195-200, 2016.

DHARA, S.; MISRA, N. L.; MAIND, S. D.; KUMAR, S. A.; CHATTOPADHYAY, N.; AGGARWAL, S. K. Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 65, 167-170, 2010.

DIMAIO, V. J. M. *Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.

- DITRICH, H. Distribution of gunshot residues--the influence of weapon type. *Forensic Science International*, v. 220, 85-90, 2012.
- ESPINOZA, E. O'N.; THORNTON, J. I. Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives. *Analytica Chimica Acta*, v. 288, 57-69, 1994.
- ESPY, R. D.; MULIADI, A. R.; OUYANG, Z.; COOKS, R. G. Spray mechanism in paper spray ionization. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 325, 167-171, 2012.
- FEDICK, P. W.; BAIN, R. M. Swab touch spray mass spectrometry for rapid analysis of organic gunshot residue from human hand and various surfaces using commercial and fieldable mass spectrometry systems. *Forensic Chemistry*, v. 5, 53-57, 2017.
- FERREIRA, M. M. C. Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações. São Paulo: Editora da Unicamp, 2015.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v. 22, 724-731, 1999.
- FERREIRA, P. S.; SILVA, D. F. A.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry. *The Analyst*, v.140, 811-819, 2015.
- FOJTÁŠEK, L.; VACÍNOVÁ, J.; KOLÁŘ, P.; KOTRLÝ, M. Distribution of GSR particles in the surroundings of shooting pistol. *Forensic Science International*, v. 132, 99-105, 2003.
- FRANK, I. E.; KOWALSKI, B. R. Chemometrics. *Analytical Chemistry*, v. 54, 232 R-243 R, 1982.
- FRENCH, J.; MORGAN, R. An experimental investigation of the indirect transfer and deposition of gunshot residue: Further studies carried out with SEM-EDX analysis. *Forensic Science International*, v. 247, 14-18, 2015.
- FTCoE – Forensic Technology Center of Excellence. *In-Brief: Organic Gunshot Residue Analysis for Potential Shooter Determination*. U.S. Department of Justice, National Institute of Justice, Office of Investigative and Forensic Sciences, 2015. Disponível em: <<https://rti.connectsolutions.com/p3txhgzg1v55/>>. Acesso em: 30 set. 2017.
- GALLIDABINO, M.; ROMOLO, F. S.; WEYERMANN, C. Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 407, 7123-7134, 2015.
- GAROFANO, L.; CAPRA, M.; FERRARI, F.; BIZZARO, G. P.; DI TULLIO, D.; DELL'OLIO, M.; GHITTI, A. Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Science International*, v. 103, 1-21, 1999.
- GASSNER, A.-L. C. RIBEIRO, J. KOBYLINSKA, A. ZEICHNER, C. WEYERMANN. Organic gunshot residues: observations about sampling and transfer mechanisms. *Forensic Science International*, v. 266, 369-378, 2016.

- GASSNER, A-L.; MANGANELLI, M.; WERNER, D.; RHUMORBARBE, D.; MAITRE, M.; BEAVIS, A.; ROUX, C. P.; WEYERMANN, C. Secondary transfer of organic gunshot residues: Empirical data to assist the evaluation of three scenarios. *Science & Justice*, v. 59, 58-66, 2019.
- GASSNER, A-L; WEYERMANN, C. LC-MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues. *Forensic Science International*, v. 264, 47-55, 2016.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma*. Piracicaba: CENA, 1999.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- GOUDSMITS, E.; BLAKEY, L. S.; CHANA, K.; SHARPLES, G. P.; BIRKETT, J. W. The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample. *Forensic Science International*, v. 299, 168-173, 2019.
- GOUDSMITS, E.; SHARPLES, G. P.; BIRKETT, J. W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 74, 46-57, 2015.
- GRIMA, M.; BUTLER, M.; HANSON, R.; MOHAMEDEN, A. Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue. *Science and Justice*, v. 52, 49-57, 2012.
- GUNARATNAM, L.; HIMBERG, K. The identification of gunshot residue particles from lead-free Sintox ammunition. *Journal of Forensic Sciences*, v. 39, 532-536, 1994.
- HALES, S. *Improving Forensic Casework Analysis and Interpretation of Gunshot Residue (GSR) Evidence*. Thesis (Doctor of Philosophy) – University of Technology, Sydney, 2011.
- HARRIS, A. Analysis of Primer Residue from CCI Blazer® Lead Free Ammunition by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray. *Journal of Forensic Sciences*, v. 40, 27-30, 1995.
- HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 7. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.
- HARRIS, G. A.; NYADONG, L.; FERNANDEZ, F. M. Recent developments in ambient ionization techniques for analytical mass spectrometry. *Analyst*, v. 133, 1297-1301, 2008.
- HOFSTETTER, C.; MAITRE, M.; BEAVIS, A.; ROUX, C. P.; WEYERMANN, C.; GASSNER, A-L. A study of transfer and prevalence of organic gunshot residues. *Forensic Science International*, v. 277, 241-251, 2017.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. *Technometrics*, v. 11, 137-148, 1969.

- KLOCKENKÄMPER, R. PREFACE, TXRF-Workshop at Dortmund, Federal Republic of Germany. *Spectrochimica Acta*, v. 44B, 433-435, 1989.
- KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 64, 1115-1123 A, 1992.
- LAZA, D.; NYS, B.; KINDER, J. D.; MESMAEKER, A. K. D.; MOUCHERON, C. Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residue. *Journal of Forensic Sciences*, v. 52, 842-850, 2007.
- LEGGETT, L. S.; LOTT, P. E. Gunshot residue analysis via organic stabilizers and nitrocellulose. *Microchemical Journal*, v. 39, 76-85, 1989.
- LINDSAY, E.; MCVICAR, M. J.; GERARD, R. V.; RANDALL, E. D. Observations of GSR on the Hands of Employees at Firearms Manufacturing Facilities. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, v. 44, 105-109, 2011a.
- LINDSAY, E.; MCVICAR, M. J.; GERARD, R. V.; RANDALL, E. D.; PEARSON, J. Passive Exposure and Persistence of Gunshot Residue (GSR) on Bystanders to a Shooting: Comparison of Shooter and Bystander Exposure to GSR. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, v. 44, 89-96, 2011b.
- LIU, J.; WANG, H.; MANICKE, N. E.; LIN, J.-M.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Development, Characterization, and Application of Paper Spray Ionization. *Analytical Chemistry*, v. 82, 2463-2471, 2010.
- LLOYD, J. B. F.; KING, R. M. One-pot processing of swabs for organic explosives and firearms residue traces. *Journal of Forensic Sciences*, v. 35, 956-959, 1990.
- LUCAS, N.; BROWN, H.; COOK, M.; REDMAN, K.; CONDON, T.; WROBEL, H.; KIRKBRIDE, K. P.; KOBUS, H. A study into the distribution of gunshot residue particles in the random population. *Forensic Science International*, v. 262, 150-155, 2016.
- LUCAS, N.; COOK, M.; KIRKBRIDE, K. P.; KOBUS, H. Gunshot residue background on police officers: Considerations for secondary transfer in GSR evidence evaluation. *Forensic Science International*, v. 297, 293-301, 2019.
- LUCENA, M. A. M.; OLIVEIRA, M. F. L.; AROUCA, A. M.; TALHAVINI, M.; FERREIRA, E. A.; ALVES JR., S.; VEIGA-SOUZA, F. H.; WEBER, I. T. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, 4684-4691, 2017.
- LYONS, P. What are the effects of a gunshot residue on your health. *The GSR*, 2016. Disponível em: <<http://www.thegsr.org/what-are-the-effects-of-a-gunshot-residue/>>. Acesso em: 22 abr. 2017.
- MACH, M. H.; PALLOS, A.; JONES, P. F. Feasibility of gunshot residue detection via its organic constituents. Part 1: Analysis of smokeless powders by combined gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, v. 23, 433-445, 1978.

- MAITRE, M.; KIRKBRIDE, K. P.; HORDER, M.; ROUX, C.; BEAVIS, A. Current perspectives in the interpretation of gunshot residues in forensic science: A review. *Forensic Science International*, v. 270, 1-11, 2017.
- MANICKE, N. E.; YANG, Q.; WANG, H.; ORADU, S.; OUYANG, Z.; COOKS, R. G. Assessment of paper spray ionization for quantitation of pharmaceuticals in blood spots. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 300, 123-129, 2011.
- MARTENS, H.; MARTENS, M. Modified jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR). *Food Quality and Preference*, v. 11, 5-16, 2000.
- MARTINY, A.; CAMPOS, A. P. C.; SADER, M. S.; PINTO, A. L. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Science International*, v. 177, e9–e17, 2008.
- MATRICARDI, V. R.; KILTY, J. W. Detection of gunshot residue particles from the hands of a shooter. *Journal of Forensic Sciences*, v. 22, 725-738, 1977.
- MENG, H. H.; CADDY, B. Gunshot residue analysis - A review. *Journal of Forensic Sciences*, v. 42, 553-570, 1997.
- MERRIAM-WEBSTER. *Firing mechanism of a gun*, 2006. Disponível em: <<https://s-media-cache-ak0.pinimg.com/originals/7e/89/d1/7e89d16683ae48e4adbd0896f7684920.jpg>>. Acesso em: 22 abr. 2017.
- MORAN, J. W.; BELL, S. Skin permeation of organic gunshot residue: implications for sampling and analysis. *Analytical Chemistry*, v. 86, 6071-6079, 2014.
- MORELATO, M.; BEAVIS, A.; OGLE, A.; DOBLE, P.; KIRKBRIDE, P.; ROUX, C. Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation–mass spectrometry (DESI–MS). *Forensic Science International*, v. 217, 101-106, 2012.
- MURATSU, S.; NINOMIYA, T.; KAGOSHIMA, Y.; MATSUI, J. Trace elemental analysis of drugs of abuse using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF). *Journal of Forensic Sciences*, v. 47, 944-949, 2002.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF), 1999. Disponível em: <[http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF\\_TXRF.pdf](http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf)>. Acesso em: 26 set. 2017.
- NELMS, S. M. *ICP Mass Spectrometry Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- NIWEOEHNER, L.; BUCHHOLZ, N.; EICHNER, S.; MERKEL, J. New Ammunitions for the German Police Forces Technical Guideline: Cartridge 1 mm X 19, Pollutant Reduced. *The 4th European Academy of Forensic Science Conference*. Helsinki, Finland, 2006. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/306055277\\_New\\_Ammunitions\\_for\\_the\\_German\\_](https://www.researchgate.net/publication/306055277_New_Ammunitions_for_the_German_)

Police\_Forces\_-\_Technical\_Guideline\_cartridge\_9mm\_x\_19\_pollutant\_reduced>. Acesso em: 16 set. 2017.

Nontox cartridges – Sellier & Bellot. Disponível em: <<http://www.sellierbellot.cz/en/product/pistol-and-revolver-ammunition/nontox-cartridges/products/>>. Acesso em: 02 nov. 2017.

NORTHROP, D. M. Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: assessment for application to casework. Part II. *Journal of Forensic Sciences*, v. 46, 560-72, 2001.

NUCCI, G. S. *Código de Processo Penal comentado*. 12. ed. rev., atual. e ampl. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2013.

OOMMEN, Z.; PIERCE, S. M. Lead-Free Primer Residues: A Qualitative Characterization of Winchester WinClean™, Remington/UMC LeadLess™, Federal BallistiClean™, and Speer Lawman CleanFire™ Handgun Ammunition. *Journal of Forensic Sciences*, v. 51, 509 -519, 2006.

PEREIRA, H. V.; AMADOR, V. S.; SENA, M. M.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. Paper spray mass spectrometry and PLS-DA improved by variable selection for the forensic discrimination of beers. *Analytica Chimica Acta*, v. 940, 104-112, 2016.

POLOVKOVÁ, J.; SIMONIC, M.; SZEGÉNYI, I. Study of gunshot residues from Sintox ammunition containing marking substances. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, v. 5, 174-179, 2015.

PRIETO, A. R. V. *Avaliação de Acelerantes de Incêndio Empregando Espectrometria de Massas com Ionização Paper-Spray e Ferramentas Quimiométricas*. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. [Orientadora: Profa. Dra. Clésia Cristina Nascentes].

REED, S. J. B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2005.

REID, L.; CHANA, K.; BOND, J. W.; ALMOND, M. J.; BLACK, S. Stubs versus swabs? A comparison of gunshot residue collection techniques. *Journal of Forensic Sciences*, v. 55, 753-756, 2010.

REIS, E. L. T.; SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; RODRIGUES, C.; KAKAZU, M. H.; VIEBIG, S. A new method for collection and identification of gunshot residues from the hands of shooters. *Journal of Forensic Sciences*, v. 48, 1-6, 2003.

RIBEIRO, R. O. R.; MÁRSICO, E. T.; JESUS, E. F. O.; CARNEIRO, C. S.; CONTE JÚNIOR, C. A.; ALMEIDA, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Determination of Trace Elements in Honey from Different Regions in Rio de Janeiro State (Brazil) by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Journal of Food Science*, v. 79, T738-T742, 2014.

ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International*, v. 119, 195-211, 2001.

- SANTOS, A.; RAMOS, P.; FERNANDES, L.; MAGALHÃES, T.; ALMEIDA, A.; SOUSA, A. Firing distance estimation based on the analysis of GSR distribution on the target surface using ICP-MS – An experimental study with a 7.65 mm x 17 mm Browning pistol (.32 ACP). *Forensic Science International*, v. 247, 62-68, 2015.
- SARRAGUÇA, J. M. G.; LIMA, C.; MACHADO, F.; LOPES, J. A.; ALMEIDA, A.; FERNANDES, L.; MAGALHÃES, T.; SANTOS, A. A FT-NIR spectroscopy methodology to estimate firing distance based on the direct analysis of the bullet impact surface. *Analyst*, v. 141, 4410-4416, 2016.
- SATO, E. M. O que é e como funciona o confronto microbalístico? *Revista Perícia Federal*, ano IV, nº 15, setembro/outubro de 2003. Disponível em: <<http://www.apcf.org.br/Portals/0/revistaAPCF/15.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2017.
- SCHERPEREL, G.; REID, G. E.; SMITH, R. W. Characterization of smokeless powders using nanoelectrospray ionization mass spectrometry (nESI-MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 394, 2019-2028, 2009.
- SCHWOEBLE A. J., EXLINE D. L. *Current methods in forensic gunshot residue analysis*. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. *Journal of Chromatography A*, v. 987, 57-6, 2003.
- SHAND, C. A.; WENDLER, R.; DAWSON, L.; YATES, K.; STEPHENSON, H. Multivariate analysis of Scotch whisky by total reflection x-ray fluorescence and chemometric methods: A potential tool in the identification of counterfeits. *Analytica Chimica Acta*, v. 976, 14-24, 2017.
- SHARMA, S. P.; LAHIRI, S. C. A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing. *Science and Justice*, v. 49, 197-204, 2009.
- SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. Fluorescência de raios X por dispersão em energia. *LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada*, v. 08, 2004. Disponível em: <<http://www.uel.br/grupos/gfna/fluorescencia.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2017.
- SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de Quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: um tutorial, Parte I. *Química Nova*, v. 35, 223-229, 2012.
- SOUZA, S. V. *Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais – Brasil, 2007.

STEVENS, B.; BELL, S.; ADAMS, K. Initial evaluation of inlet thermal desorption GC–MS analysis for organic gunshot residue collected from the hands of known shooters. *Forensic Chemistry*, v. 2, 55-62, 2016.

SWGSR – Scientific Working Group for Gunshot Residue. *Guide for Primer Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. 11-29-11.

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, 168-175, 2015.

TAUDTE, R. V. *Development of Procedures for Casework Specimen Collection and Processing for Organic Gunshot Residue Analysis*. Thesis (Doctor of Philosophy) – University of Technology, Sydney, 2016.

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BEAVIS, A. Stability of smokeless powder compounds on collection devices. *Forensic Science International*, v. 270, 55-60, 2017.

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BISHOP, D.; BLANES, L.; DOBLE, P.; BEAVIS, A. Development of a UHPLC method for the detection of organic gunshot residues using artificial neural networks. *Analytical Methods*, v. 7, 7447-7454, 2015.

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BLANES, L.; HORDER, M.; KIRKBRIDE, K. P.; BEAVIS, A. The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 408, 2567-2576, 2016.

TAUDTE, R.V., BEAVIS, A., BLANES, L., COLE, N., DOBLE, P., ROUX, C. Detection of Gunshot Residues using Mass Spectrometry. *BioMed Research International*, v. 2014, Article ID 965403, 2014.

TEODORO, J. A. R.; PEREIRA, H. V.; CORREIA, D. N.; SENA, M. M.; PICCIN, E.; AUGUSTI, R. Forensic discrimination between authentic and counterfeit perfumes using paper spray mass spectrometry and multivariate supervised classification. *Analytical Methods*, v. 9, 4979-4987, 2017.

TEODORO, J. A. R.; PEREIRA, H. V.; SENA, M. M.; PICCIN, E.; ZACCA, J. J.; AUGUSTI, R. Paper spray mass spectrometry and chemometric tools for a fast and reliable identification of counterfeit blended Scottish whiskies. *Food Chemistry*, v. 237, 1058-1064, 2017.

TERRY, M.; FOOKES, B.; BRIDGE, C. M. Determining the effect of cartridge case coatings on GSR using post-fire priming cup residue. *Forensic Science International*, v. 276, 51-63, 2017.

TEUNISSEN, S. F.; FEDICK, P. W.; BERENDSEN, B. J. A.; NIELEN, M. W. F.; EBERLIN, M. N.; COOKS, R. G.; VAN ASTEN, A. C. Novel Selectivity-Based Forensic Toxicological Validation of a Paper Spray Mass Spectrometry Method for the Quantitative Determination of Eight Amphetamines in Whole Blood. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1-12, 2017.

- 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, 609 -615, 2013.
- THORNTON, J. I. The chemistry of death by gunshot. *Analytica Chimica Acta*, v. 288, 71-81, 1994.
- TONG, Y.; WU, Z.; YANG, C.; YU, J.; ZHANG, X.; YANG, S.; DENG, X.; XU, Y.; WEN, Y. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. *Analyst*, v. 126, 480-484, 2001.
- TORRE, C.; MATTUTINO, G.; VASINO, V.; ROBINO, C. Brake linings: A source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony. *Journal of Forensic Sciences*, v. 47, 494-504, 2002.
- TUCKER, W.; LUCAS, N.; SEYFANG, K. E.; KIRKBRIDE, K. P.; POPELKA-FILCOFF, R. S. Gunshot residue and brakepads: Compositional and morphological considerations for forensic casework. *Forensic Science International*, v. 270, 76-82, 2017.
- WALLACE, J. S. *Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue*. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- WALLACE, J. S.; McQUILLAN, J. Discharge Residues from Cartridge-operated Industrial Tools. *Journal of the Forensic Science Society*, v. 24, 495-508, 1984.
- WANG, H.; LIU, J.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Paper Spray for Direct Analysis of Complex Mixtures Using Mass Spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, 877-880, 2010.
- WANG, H.; MANICKE, N. E.; YANG, Q.; ZHENG, L.; SHI, R.; COOKS, R. G.; OUYANG, Z. Direct Analysis of Biological Tissue by Paper Spray Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 83, 1197-1201, 2011.
- WEBER, I. T.; MELO, A. J. G.; LUCENA, M. A. M.; CONSOLI, E. F.; RODRIGUES, M. O.; DE SÁ, G. F.; MALDANER, A. O.; TALHAVINI, M.; ALVES, S. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. *Forensic science international*, v. 244, 276-84, 2014.
- WOBRAUSCHEK, P. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of trace elements in femtogram region: a survey. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, v. 13, 333-337, 1998.
- WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, 37-52, 1987.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 58, 109-130, 2001.
- WOLTEN, G. M.; NESBITT, R. S.; CALLOWAY, A. R.; LOPER, G. L.; JONES, P. F. *Final report on particle analysis for gunshot residue detection*. The Ivan A. Getting Laboratories,

The Aerospace Corporation. El Segundo, CA 90245. September 1977. Report No. ATR-77(7915)-3.

WOLTEN, G. M.; NESBITT, R. S.; GALLOVA, A. R.; LOPER, G. L. Particle Analysis for the Detection of Gunshot Residue. II: Occupational and Environmental Particles. *Journal of Forensic Sciences*, v. 24, 423-430, 1979.

WU, Z.; TONG, Y.; YU, J.; ZHANG, X.; PAN, C.; DENG, X.; XU, Y.; WEN, Y. Detection of N,NA-diphenyl-N,NA-dimethylurea (methyl centralite) in gunshot residues using MS-MS method. *The Analyst*, v. 124, 1563-1567, 1999.

YAÑEZ, J.; FARIÁS, M. P.; ZÚÑIGA, V.; SOTO, C.; CONTRERAS, D.; PEREIRA, E.; MANSILLA, H. D.; SAAVEDRA, R.; CASTILLO, R.; SÁEZ, P. Differentiation of two main ammunition brands in Chile by Regularized Discriminant Analysis (RDA) of metals in gunshot residues. *Microchemical Journal*, v. 101, 43-48, 2012.

ZEICHNER, A. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 376, 1178-1191, 2003.

ZEICHNER, A.; EHRLICH, S.; SHOSHANI, E.; HALICZ, L. Application of lead isotope analysis in shooting incident investigations. *Forensic Science International*, v. 158, 52-64, 2006.

ZEICHNER, A.; ELDAR, B. A novel method for extraction and analysis of gunpowder residue on double-side adhesive coated stubs. *Journal of Forensic Sciences*, v. 49, 1194-1206, 2004.

ZEICHNER, A.; LEVIN, N. Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape. *Journal of Forensic Sciences*, v. 38, 571-584, 1993.

ZHANG, Z-P.; LIU, X-N, ZHENG, Y-J. Ambient Ionization - Paper Spray Ionization and its Application. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 42, 145-152, 2014.

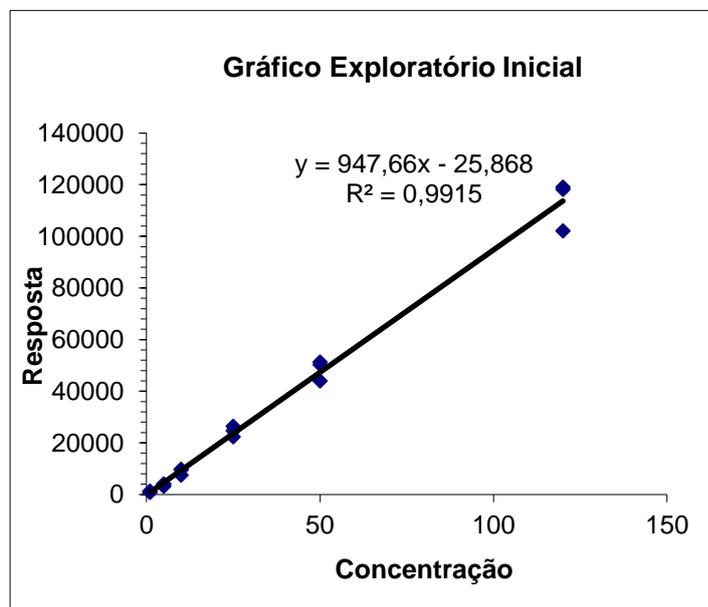
ZHAO, M.; ZHANG, S.; YANG, C.; XU, Y.; WEN, Y.; SUN, L.; ZHANG, X. Desorption Electrospray Tandem MS (DESI-MSMS) Analysis of Methyl Centralite and Ethyl Centralite as Gunshot Residues on Skin and Other Surfaces. *Journal of Forensic Sciences*, v. 53, 807-811, 2008.

## ANEXO 1

### Tratamento estatístico da linearidade para a curva analítica de etilcentralite preparada em solvente puro

Tabela de dados originais

Pontos	Concentração	Resposta
1	1	794
2	1	1267
3	1	924
4	5	3126
5	5	3983
6	5	4061
7	10	7541
8	10	9548
9	10	9776
10	25	26417
11	25	22332
12	25	24711
13	50	43968
14	50	51272
15	50	50326
16	120	118185
17	120	102134
18	120	119036



Teste do Resíduo Padronizado Jacknife - Outliers

Pontos	$x_i$	$y_i$	$e_i$	$J_{ei}$	$r_i$	$h_i$
1	1	794	324,01	0,269	0,279	0,097
2	1	1267	797,01	0,672	0,686	0,097
3	1	924	454,01	0,378	0,391	0,097
4	5	3126	-1333,06	-1,154	-1,141	0,088
5	5	3983	-476,06	-0,395	-0,407	0,088
6	5	4061	-398,06	-0,330	-0,341	0,088
7	10	7541	-1904,41	-1,734	-1,621	0,078
8	10	9548	102,59	0,084	0,087	0,078
9	10	9776	330,59	0,272	0,281	0,078
10	25	26417	2012,56	1,838	1,700	0,063
11	25	22332	-2072,44	-1,908	-1,750	0,063
12	25	24711	306,56	0,250	0,259	0,063
14	50	51272	1935,84	1,774	1,652	0,082
15	50	50326	989,84	0,835	0,844	0,082
16	120	118185	-959,99	-1,041	-1,038	0,429
18	120	119036	-108,99	-0,114	-0,118	0,429

Teste de Ryan-Joiner - Normalidade dos resíduos

Pontos	$p_i$	$q_i$	$e_i$
1	0,0385	-1,7688	-2072,4411
2	0,1000	-1,2816	-1904,40722
3	0,1615	-0,9882	-1333,06259
4	0,2231	-0,7618	-959,989067
5	0,2846	-0,5692	-476,062586
6	0,3462	-0,3957	-398,062586
7	0,4077	-0,2335	-108,989067
8	0,4692	-0,0772	102,5927847
9	0,5308	0,0772	306,5588958
10	0,5923	0,2335	324,013118
11	0,6538	0,3957	330,5927847
12	0,7154	0,5692	454,013118
13	0,7769	0,7618	797,013118
14	0,8385	0,9882	989,8357477
15	0,9000	1,2816	1935,835748
16	0,9615	1,7688	2012,558896

$R_{eq} = 0,9815$   
 Desvio da Normal :  $p > 0,10$

**Conclusão**  
 Os resíduos seguem a Normal

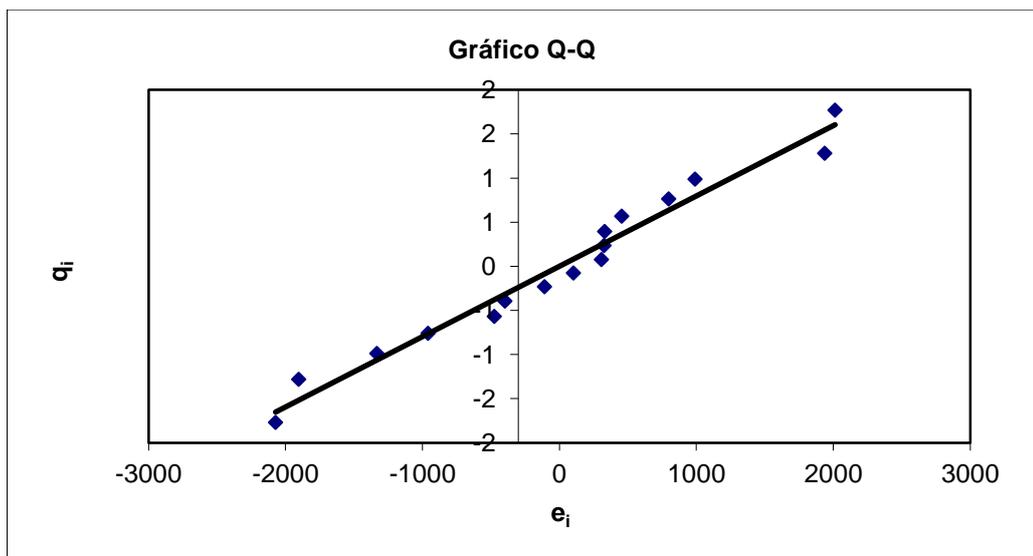
**Valores Críticos de R**

$R_{critico} (a: 0,10) = 0,9529$   
 $R_{critico} (a: 0,05) = 0,9411$   
 $R_{critico} (a: 0,01) = 0,9153$

$S_{eq}$	10674,9028
$S_{ee}$	20955147,6
$S_{qq}$	13,7380
$R_{eq}$	0,6292

Hipóteses

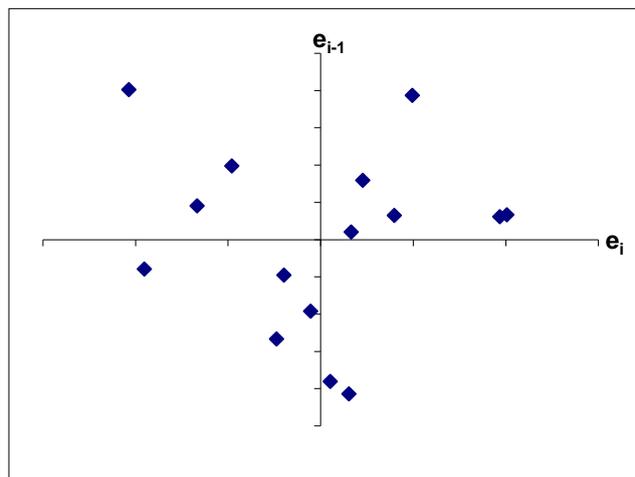
**$H_0$ : os resíduos seguem a distribuição Normal**  
 **$H_a$ : os resíduos seguem outra distribuição de probabilidade**



	Máximo	Mínimo
$e_i$	2012,558896	-2072,44
$q_i$	1,77	-1,77

**Teste de Durbin-Watson - Independência dos resíduos**

Pontos	$e_i$	$e_{i-1}$	$e_i - e_{i-1}$
1	324,01		
2	797,01	324,01	473,00
3	454,01	797,01	-343,00
4	-1333,06	454,01	-1787,08
5	-476,06	-1333,06	857,00
6	-398,06	-476,06	78,00
7	-1904,41	-398,06	-1506,34
8	102,59	-1904,41	2007,00
9	330,59	102,59	228,00
10	2012,56	330,59	1681,97
11	-2072,4411	2012,56	-4085,00
12	306,558896	-2072,44	2379,00
13	1935,83575	306,56	1629,28
14	989,835748	1935,84	-946,00
15	-959,989067	989,84	-1949,82
16	-108,989067	-959,99	851,00



**Hipóteses**

**Ho:** não há autocorrelação entre os resíduos (Há independência)  
**Ha:** há autocorrelação entre os resíduos (Não há independência)

**d = 2,09499342**

**$\alpha = 0,05$**

Correlação Positiva	$d_L$	Não conclusivo	$d_U$	Não há correlação	$4-d_U$	Não conclusivo	$4-d_L$	Correlação Negativa
	1,11		1,370092969		2,629907031		2,89	

**$\alpha = 0,025$**

Correlação Positiva	$d_L$	Não conclusivo	$d_U$	Não há correlação	$4-d_U$	Não conclusivo	$4-d_L$	Correlação Negativa
	0,98		1,276310078		2,723689922		3,02	

**$\alpha = 0,01$**

Correlação Positiva	$d_L$	Não conclusivo	$d_U$	Não há correlação	$4-d_U$	Não conclusivo	$4-d_L$	Correlação Negativa

Teste de Brown-Forsythe ou Levene modificado - Homoscedasticidade dos resíduos

**Ho: As variâncias dos desvios não são diferentes (Há homoscedasticidade)**

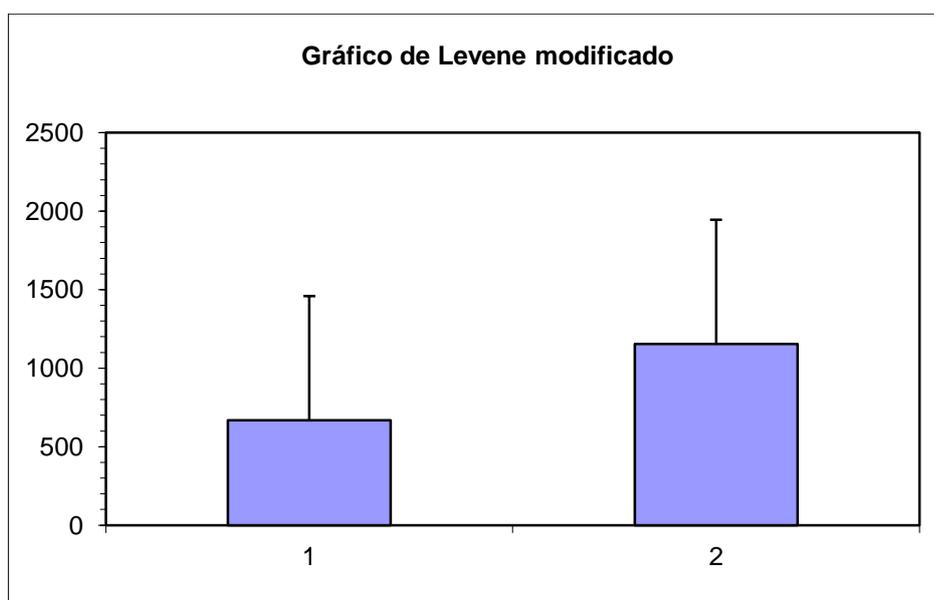
**Ha: As variâncias dos desvios são diferentes (Há heteroscedasticidade)**

Grupo			
k=1	Grupo k=2		
$e_{1j}$	$e_{2j}$	$ d_1 $	$ d_2 $
324,013	2012,5589	221,4203	1706,0000
797,013	-2072,4411	694,4203	2379,0000
454,013	306,558896	351,4203	0,0000
-1333,063		1435,6554	
-476,063	1935,8357	578,6554	1629,2769
-398,063	989,8357	500,6554	683,2769
-1904,407	-959,9891	2007,0000	1266,5480
102,593		0,0000	
330,593	-108,9891	228,0000	415,5480

Estadística	Grupo k=1	Grupo k=2
$n_k$	9	7
$e_k$		
(mediana)	1,0E+02	3,1E+02
$d_k$ (média)	6,69E+02	1,15E+03
$SQD_k$	3,36E+06	4,14E+06
$s^2_p$	5,36E+05	
$t_L$	<b>1,32E+00</b>	
$p$	<b>0,209127</b>	

**Conclusão**

**Não há evidência para rejeitar Ho  
Há homoscedasticidade**



Grupo 1	Grupo 2	$t^*EP$
668,6	1154,2	791,2

**MMQO ou Análise de Regressão Linear (Modelo:  $Y = a + bX$ )****Estimativas dos parâmetros, seus desvios, significância e intervalos de confiança**

<b>Estatísticas da regressão</b>		<b>Estatísticas auxiliares</b>	
$R^2$	0,99907	$S_{xy}$	2,26E+07
		$S_{xx}$	2,27E+04
		$S_{yy}$	2,26E+10
		$t_{critico}$	2,145
$n$	16	$J_{critico}$	2,160

<b>Coefficiente</b>	<b>Valor</b>	<b>s (EP)</b>	<b>Stat t</b>	<b>p</b>	<b>IC95% inf</b>	<b>IC95% sup</b>
Linear (a)	-527,2820	385,8430				
Angular (b)	997,26893	8,12830				

**ANOVA - Teste do desvio da linearidade e significância da regressão**

	<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>Sign.</b>	<b>F<sub>critico</sub></b>
Regressão		1	2,25E+10	2,25E+10	15053,06	1,25E-22		4,60011
Resíduo		14	2,10E+07	1,50E+06				
Desvio da linearidade		4	8,04E+06	2,01E+06	1,557	2,59E-01		3,47805
Entre níveis		5	2,25E+10					
Erro puro (dentro dos níveis)		10	1,29E+07	1,29E+06				
Total		15	2,26E+10					

**Conclusão**

A regressão é significativa

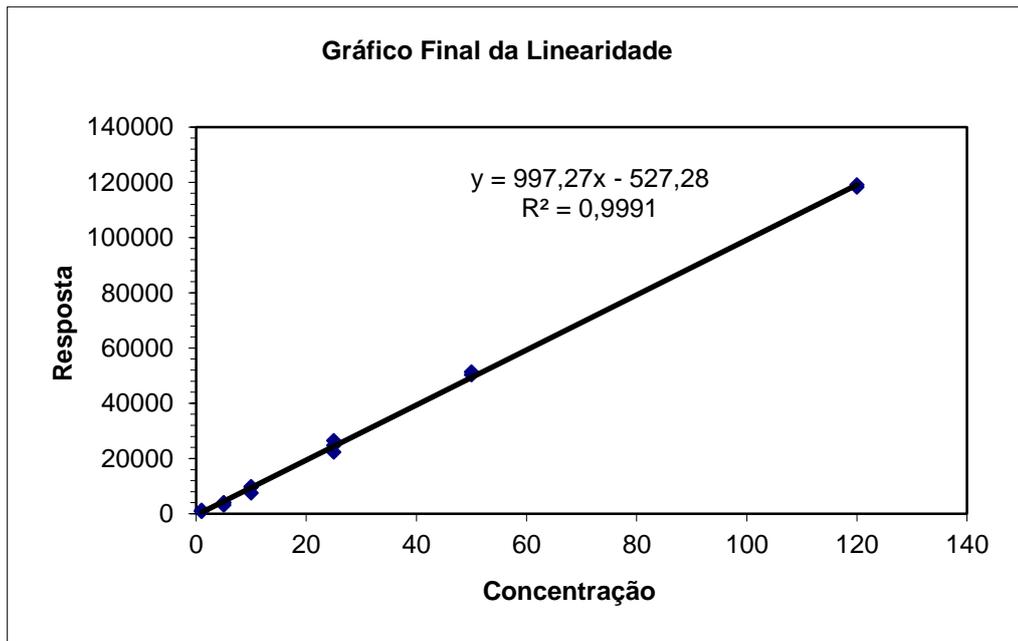
Não há desvio de linearidade

**Hipóteses**

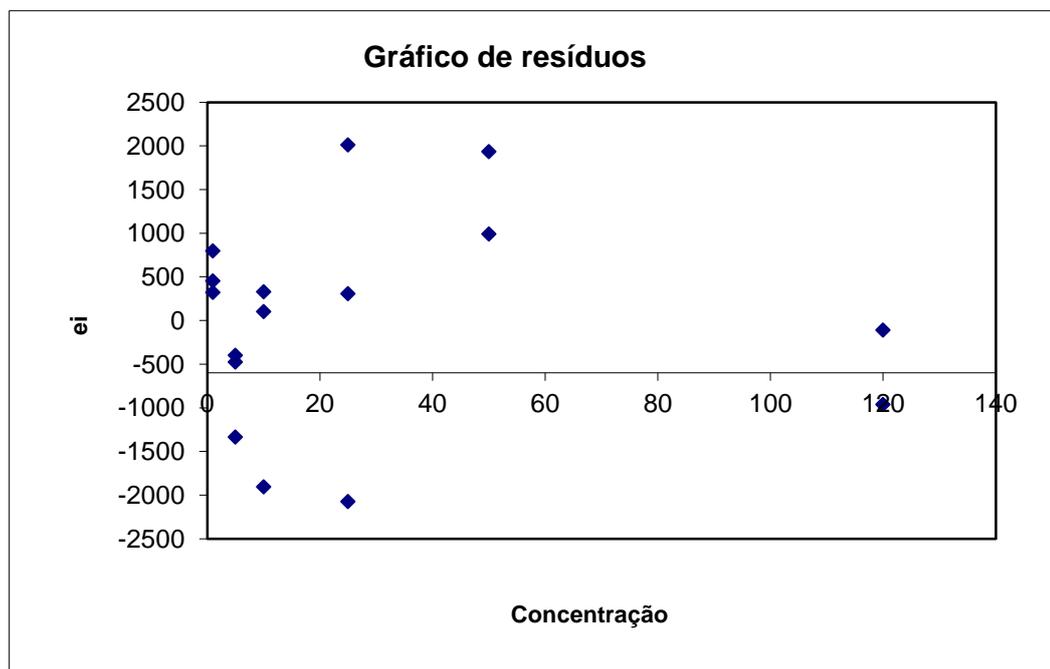
Ho: a regressão não é significativa

Ha: a regressão é significativa

Ho: o modelo linear simples é correto  
(Não há desvio da linearidade)Ha: o modelo linear simples não é correto  
(Há desvio da linearidade)



	Máximo	Mínimo
$x_i$	120	1,00
$y_i$	119036,00	794,00



	Máximo	Mínimo
$x_i$	120	1,00
$e_i$	2012,56	-2072,44