



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE GSR EM INDIVÍDUOS PRESENTES EM UMA CENA DE
CRIME POR MEIO DA ANÁLISE DE PARTÍCULAS LUMINESCENTES**

Discente: Fernanda Feitosa de Souza Oliveira

Orientadora: Profª Drª Ingrid Távora Weber

Co-Orientadora: Drª Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

Brasília, DF.
2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE INORGÂNICA E MATERIAIS - LIMA

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE GSR EM INDIVÍDUOS PRESENTES EM UMA CENA DE CRIME
POR MEIO DA ANÁLISE DE PARTÍCULAS LUMINESCENTES**

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Química.

Discente: Fernanda Feitosa de Souza Oliveira

Orientadora: Prof^a Dr^a Ingrid Távora Weber

Co-Orientadora: Dr^a Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

Brasília, DF.
2020

“Tudo é possível se você se dedicar de cabeça e coração”.

Bel Pesce

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui e vencer todas as dificuldades que apareceram no caminho.

Agradeço a minha mãe, Sônia Feitosa, por toda força e compreensão, que mesmo estando longe sempre esteve ao meu lado.

A Divina Reis, minha enorme gratidão por todo seu apoio, carinho, conselhos, sem sua ajuda tudo seria mais difícil.

Ao João Lucas Venâncio, por todo apoio e carinho, principalmente nos momentos mais difíceis.

Sou muito grata pelos ensinamentos da profa. Dra. Ingrid Távora Weber, que além de orientadora, cativou mais uma admiradora. A senhora é sensacional.

Marcella Lucena, muito obrigada por tudo, seus conselhos, críticas, pela sua amizade, sei que tudo foi para o meu melhor.

Obrigada a todos os colegas do laboratório LIMA (Carol, Aline, Idio, André, Mariana, Taís, Carime, Rogério, Bárbara) pelo carinho, amizade e aprendizado.

Agradeço a UnB por toda a infraestrutura disponibilizada, em particular, para central analítica do IQ e FINEP.

Meus agradecimentos a Polícia Federal e ao perito Márcio Talhavini, por toda atenção e colaboração com a pesquisa, sua ajuda foi essencial.

Agradeço também, a todos os professores do IQ, no qual, direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e também ao PROFORENSE.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Resíduos de Tiro	16
2.2 Munição Ambiental	18
2.3 Marcadores Luminescentes	19
2.4 Deposição e Transferência de GSR	21
3. OBJETIVOS GERAIS	24
3.1 Objetivos específicos	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Síntese do Marcador Luminescente ∞ [Eu(BTC)]	25
4.2 Caracterizações do Marcador	25
4.2.1 DRX	25
4.2.2 Fotoluminescência	25
4.2.3 Adição do marcador à pólvora	26
4.2.4 Comparador Video Espectral (VSC)	26
4.2.5 MEV/EDS	26
4.3 Experimentos de realização dos disparos	27
4.3.1 Experimento 1: Distinção dos personagens com uso de munição NTA	27
4.3.2 Experimento 2: Estudo de contaminações propositais	29
4.3.3 Experimento 3: Comparação do padrão de deposição de partículas de LGSR de munições convencionais e NTA	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Análise do marcador luminescente ∞ [Eu(BTC)]	30
5.2 Experimentos de realização dos disparos	32
5.2.1 Análise do experimento 1: distinção dos personagens com uso de munição NTA	32
5.2.2 Análise do experimento 2: estudo de contaminações propositais	40
5.2.3 Análise do experimento 3: Comparação do padrão de deposição de partículas LGSR de munições convencionais e NTA	42
6. CONCLUSÃO	47
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	49
8. REFERÊNCIAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico do número de homicídios por uso de arma de fogo e por outros meios, no Brasil, entre os anos de 1980 e 2017. Adaptada do Atlas da Violência de 2019¹.

Figura 2. Composição de uma munição. Adaptado de Arouca⁸.

Figura 3. Mecanismo de formação da nuvem de gases gerados da combustão da munição. Adaptado de *Discovery*¹².

Figura 4. Regiões de coleta de GSR em armas de menor porte: a. Palmar, b. Dorsal, c. Pinça-palmar e d. Pinça-dorsal. Adaptado de Reis *et al*¹³.

Figura 5. Materiais utilizados na coleta de GSR.

Figura 6. Ligante H₃BTC utilizado na síntese dos marcadores de munições (esquerda) e modos de coordenação da MOF ∞[Eu(BTC)] (direita). Adaptado de Serre *et al*³⁶.

Figura 7. Esquema de adição do marcador à munição. (I) abertura da munição com o martelo de inércia; (ii) adição da mistura, marcador e pólvora, no cartucho; (iii) prensa de recarga para fechar a munição. Adaptado de Arouca⁸.

Figura 8. Esquema da realização do experimento #1 em um *stand* de tiros fechado.

Figura 9. Difratoograma do marcador ∞[Eu(BTC)].

Figura 10. Espectro de excitação do marcador ∞[Eu(BTC)] (de 200 a 550 nm) **Figura 11.** Espectro de emissão do marcador ∞[Eu(BTC)] (de 550 a 775 nm) **Figura 12.** Imagens obtidas por VSC sob radiação UV (254 nm) das mãos dos indivíduos participantes da simulação. A coluna 1 refere-se a primeira réplica e a coluna 2, a duplicata. As siglas P1, P2, P3 e P4, referem-se respectivamente ao atirador, indivíduo ao lado do atirador, indivíduo atrás do atirador e manuseador.

Figura 13. Comparação das palmas e dorso das mãos de P1 (linha 1) e P4 (linha 2).

Figura 14. Comparação dos dedos indicadores entre os indivíduos P1 e P4. **Figura 15.** Comparação das imagens obtidas no VSC das mãos do atirador (P1) e do indivíduo incriminado (P5) com a munição NTA marcada, em duplicata. Cada linha da imagem representa a réplica.

Figura 16. Comparação das imagens obtidas no VSC das mãos do atirador (P1) e do indivíduo incriminado (P5) com a munição convencional +P+ em duplicata. Cada linha da imagem representa a réplica.

Figura 17. Amostras de pólvora contidas dentro de uma munição convencional +P+ (lado esquerdo) e uma munição NTA (lado direito)

Figura 18. Imagens obtidas das mãos dos atiradores de cada disparo efetuado com a munição convencional +P+

Figura 19. Imagens obtidas das mãos dos atiradores utilizando munição convencional +P+ (linha 1) e munição NTA (linha 2).

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Resumo das observações visuais relativas ao padrão de distribuição de partículas de LGSR feitas nos dois testes realizados com munição NTA

Tabela II. Quantidade de partículas do marcador coletadas nas mãos dos indivíduos P2 e P3 identificadas por MEV/EDS com o uso de munições NTA.

ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AGSR – Resíduos de tiro suspenso no ar (do inglês *Airborne gunshot residue*) **ASTM** – Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials*)

BSE – Elétrons retroespalhados (do inglês *Backscattered electrons*) **CBC®** – Companhia Brasileira de Cartuchos

CIF – Arquivo de Informação Cristalográfica, do inglês *Crystallographic Information File*

DRX – Difração de Raios X

EuBTC – Rede metalorgânica benzeno-1,3,5-tricarboxilato de európio(III) **FBSP** – Fórum Brasileiro de Segurança Pública

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)

GSR – Resíduos de tiro (do inglês *Gunshot residue*)

H₃BTC – Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico

INC/PF – Instituto Nacional de Balística da Polícia Federal

LGSR – Resíduo de Tiro Luminescente (do inglês *Luminescent Gunshot*

LMOF – rede metalorgânica contendo lantanídeo (do inglês *Lanthanide Metal-Organic Framework*)

MEV/EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia

NTA – Munição não tóxica (do inglês *Non-toxic ammunition*)

PV – Ponto de vaporização

Residue)

VSC – Comparador Vídeo Espectral (do inglês *Video Spectral Comparator*)

RESUMO

A análise dos resíduos de tiro (GSR, *Gunshot Residue*) é uma parte importante do processo investigatório de casos que fizeram uso de armas de fogo. No entanto, os peritos criminais encontram grandes dificuldades para a caracterização de forma rápida e precisa, em especial quando o GSR é gerado por munição livre de chumbo (NTA, *Non-toxic ammunition*). Este trabalho estudou o padrão de deposição de resíduos de tiro contendo marcadores luminescentes (LGSR, *luminescent gunshot residue*) nas mãos de atiradores e em pessoas que se contaminaram com GSR, com o objetivo de avaliar se é possível distinguir entre estes indivíduos com base no padrão de deposição dos resíduos. Para tal foi utilizado o marcador luminescente [Eu(BTC)] e foram avaliados diferentes “personagens” presentes em uma cena de crime: o atirador, pessoas que se encontravam próximas ao atirador (ao lado e atrás), pessoa que apenas manuseou a arma e, por fim, uma pessoa em que foi gerado um resultado positivo deliberadamente. Após disparos com munições marcadas foram obtidas imagens das mãos dos indivíduos em um Comparador Espectral de Vídeo (VSC). Observou-se que nos personagens próximos ao atirador não foi possível visualizar partículas luminescentes. Estas foram observadas apenas no atirador, manuseador e no indivíduo contaminado propositalmente. De forma geral, não foi possível distinguir entre o atirador e o manuseador, pois o padrão de deposição foi, em linhas gerais, similar. Contudo, chama a atenção a presença de uma marca em forma de traço no dedo indicador do atirador que pode vir a ser associada ao uso do gatilho. Também, foi avaliado o padrão de deposição de partículas luminescentes nas mãos dos atiradores utilizando munição convencional. Os padrões observados com o uso de munição convencional foram diferentes daqueles encontrados utilizando munições NTA. Com o uso de munição convencional, o número de partículas nas mãos do atirador aparenta ser menor. Adicionalmente, foram coletadas amostras nas mãos dos personagens que estavam próximos ao atirador e estas foram analisadas por MEV/EDS. Apesar de nenhuma partícula luminescente ter sido observada, algumas partículas foram identificadas por MEV/EDS o que pode levar a um resultado falso-positivo.

Palavras-chave: resíduos de tiro, marcador luminescente, munição NTA.

ABSTRACT

Gunshot Residue (GSR) analysis is an important part of the investigation process of cases that have made use of firearms. However, criminal experts say characterizing GSR quickly and accurately is not an easy task, especially when the GSR is generated by non-toxic ammunition (NTA). In this work is presented a study about the pattern of deposition of gunshot residues containing luminescent markers (LGSR, luminescent gunshot residue) on the hands of shooters and on people who were contaminated with GSR, in order to evaluate whether it is possible to distinguish between these individuals based on the pattern of deposition of these residues. For this purpose, the luminescent marker [Eu(BTC)] was used and several "characters" present at a simulated crime scene were evaluated: the shooter, people who were close to the shooter (beside and behind him), a person who handled the gun and, finally, a person in which a positive result was deliberately generated. After firing with marked ammunition, images were obtained from the hands of the individuals in a Video Spectral Comparator (VSC). It was observed that in the characters close to the shooter it was not possible to visualize any luminescent particle. Luminescent particles were observed only in the shooter, the handler and intentionally contaminated individual. Generally, it was not possible to distinguish between the shooter and the handler, since the deposition pattern was quite similar. However, it is noteworthy the presence of a trace mark on the shooter's index finger that may be associated with the use of the trigger. Additionally, the pattern of deposition of luminescent particles in the hands of the shooters using conventional ammunition was evaluated and compared to those observed using NTA. With conventional ammunition a different pattern was found. Using conventional ammunition, the concentration of luminescent particles on shooters' hands seems to be lower. Finally, samples were collected from the hands of the characters who were close to the shooter and analyzed by MEV/EDS. Despite, no LGSR particle was observed, SEM/EDS identified several particles, what should be considered as a false positive.

Keywords: gunshot residue, luminescent marker, NTA ammunition.

1. INTRODUÇÃO

A violência por armas de fogo no Brasil tem crescido consideravelmente nos últimos anos, tornando-se uma preocupação tanto para a sociedade quanto para os órgãos da segurança pública. Isso porque, além dos impactos sociais, um número elevado de crimes resulta em um acúmulo de amostras para serem analisadas, o que dificulta a resolução dos casos criminais e, por sua vez, aumenta a impunidade¹.

O aumento da violência armada no Brasil pode ser observado na figura 1. Como tendência geral, observa-se um aumento nos casos de homicídios por armas de fogo, enquanto que o número de homicídios provocados por outros meios permaneceu praticamente constante¹.

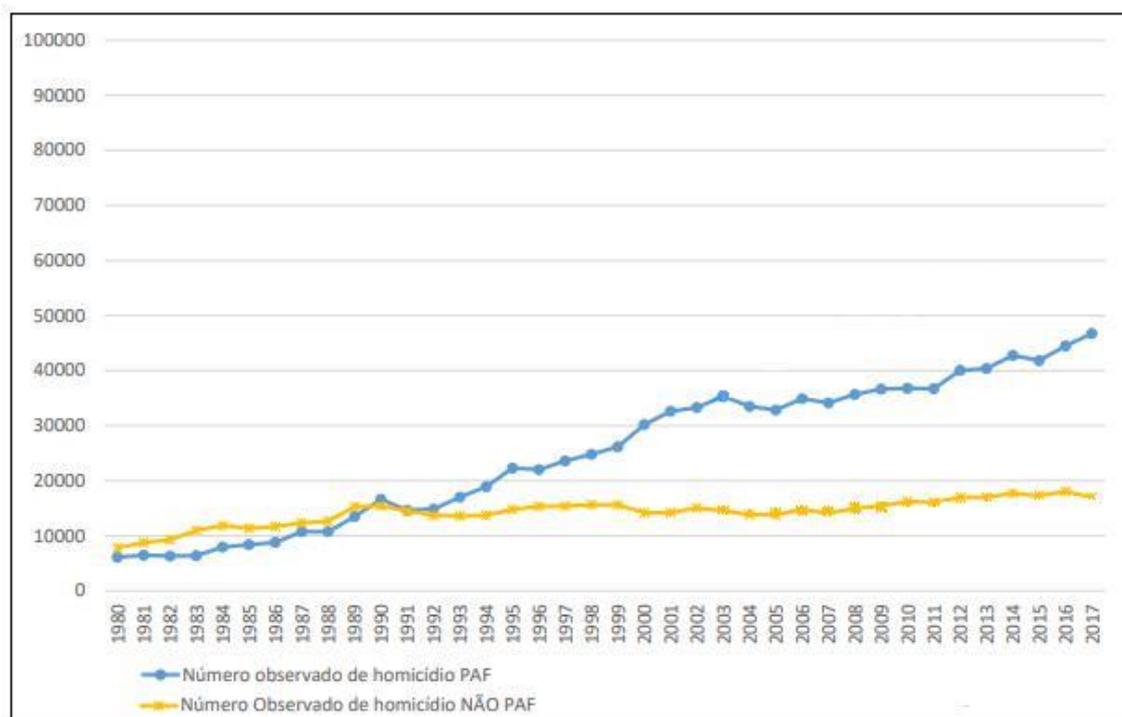


Figura 1. Gráfico do número de homicídios com uso de arma de fogo e com outros meios, no Brasil, entre os anos de 1980 e 2017. Adaptada do Atlas da Violência de 2019¹.

De acordo com o Atlas da Violência de 2019, divulgado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) e pelo Fórum Brasileiro de Segurança

Pública (FBSP), entre as décadas de 80 e 90 houve um aumento na taxa de violência por armas de fogo no Brasil¹ de 225%. Além disso, a pesquisa mostra que a difusão de armas de fogo traz graves consequências sociais porque quando as armas de fogo estão presentes em domicílios, a probabilidade de ocorrer mortes violentas é maior. Por exemplo, há maior probabilidade de haver o uso de armas de fogo em conflitos entre vizinhos ou membros do mesmo domicílio, um maior risco de suicídios e de acidentes domésticos¹.

Como forma de diminuir a circulação de armas, foi criado, em 2003, o Estatuto do Desarmamento¹. Ainda que este não tenha sido uma solução definitiva para os problemas de homicídios por armas de fogo¹, o mesmo acarretou em um desaceleramento do aumento das taxas de mortes violentas nos anos seguintes à sua vigência. No entanto, o relaxamento nas restrições à posse e ao porte de armas (Decreto 9.847/2019²) observado nos últimos anos pode levar a um aumento no número de armas em circulação e, conseqüentemente, a um aumento da violência armada.

É importante mencionar que muitas das armas usadas em crimes no Brasil têm origem legal e foram desviadas até chegar aos criminosos¹. A CPI das Armas realizada pela Assembleia Legislativa do Estado do Rio de Janeiro mostrou que, em 10 anos, mais de 17 mil armas foram extraviadas ou roubadas das empresas de vigilância ou segurança privada¹. Adicionalmente, uma pesquisa realizada pelo Instituto Sou da Paz² mostrou que 64% das 7 mil armas industriais^{3,2} apreendidas no estado de Goiás entre os anos de 2016 e 2017 tinham sua numeração preservada (podiam ser rastreadas) e, destas, 43% estavam registradas no Sistema Nacional de Armas (SINARM) - onde são cadastradas as armas de pessoa física, de forças de segurança civis e de empresas de segurança privada. Além disso, a maior parte das armas apreendidas (73%) foi produzida antes da aprovação do Estatuto do Desarmamento, quando havia uma maior facilidade para a compra de armas.

Considerando este cenário, faz-se necessário um olhar cuidadoso para os procedimentos que auxiliam peritos na investigação de crimes envolvendo

¹ Lei Federal nº 10.826/2003 de 22 de dezembro de 2003.

² Decreto nº 9.847/2019 de 25 de junho de 2019.

³ O termo "armas industriais", nesse contexto, foi utilizado para diferenciar de armas que são produzidas de forma artesanal.

armas de fogo. Neste tipo de crime, uma ferramenta muito importante é a identificação dos resíduos de tiro, também chamados de GSR (*gunshot residues*)³. O GSR é um conjunto de partículas formadas durante a descarga de uma arma de fogo e que se deposita nas imediações do local do disparo, incluindo o atirador³. Desse modo, a análise dos resíduos de tiro pode, de forma geral, fornecer informações sobre os personagens envolvidos na cena do crime. No entanto, apesar da sua importância, observam-se muitas dificuldades na identificação do GSR. Os métodos tradicionais de análise, como por exemplo, os métodos colorimétricos, apresentam baixa sensibilidade e seletividade. Outros métodos, como por exemplo, Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (MEV/EDS), tem alto custo e baixa disponibilidade nos laboratórios forenses do Brasil⁴.

Um dos principais problemas na identificação de GSR é a limitação da coleta. Por se tratar de partículas submicrométricas, a coleta é feita às cegas, e, portanto, não há garantia de que a amostra foi efetivamente coletada. Em geral, os peritos coletam as partículas em locais considerados como tendo maior probabilidade de conter partículas de GSR, como as mãos dos suspeitos⁴.

Atualmente, o método instrumental mais recomendado para a análise de GSR é o MEV/EDS uma vez que este apresenta uma elevada sensibilidade. No entanto, deve ser considerado o elevado tempo de análise para cada amostra o que, por vezes, pode acarretar dificuldade em resolver casos criminais⁴, além da baixa disponibilidade nos laboratórios forenses do país.

Outro entrave apresentado na análise de resíduo de tiro está relacionado à introdução das munições livres de metais pesados (NTA, *non-toxic ammunition*). Diferente da munição convencional em que são gerados resíduos que apresentam partículas esféricas contendo Sb, Ba e Pb, considerados *únicos de GSR*, nas munições NTA não há elementos químicos que possam ser considerados como *únicos de GSR* e que permitam a sua identificação de forma indubitável³. Portanto, novas abordagens que possibilitam a análise de GSR são altamente requeridas.

Duas abordagens diferentes têm se destacado no que se refere à análise de resíduos de tiro de NTA. Uma trabalha com o desenvolvimento de métodos analíticos para a identificação dos compostos orgânicos de GSR (OGSR)⁵. A outra consiste no uso de marcadores químicos inorgânicos que sejam capazes de atuar de modo semelhante ao Sb, Ba e Pb nas munições convencionais, facilitando assim a identificação efetiva dos resíduos de munição NTA. A utilização de marcadores químicos inorgânicos tem se mostrado promissora, e um bom exemplo são as munições marcadas com gadolínio ou gálio produzidas na Alemanha e Suíça⁶.

Pesquisas desenvolvidas por nosso grupo^{7,8,9} têm focado no uso de marcadores químicos inorgânicos com propriedades luminescentes como uma alternativa para a análise de GSR, principalmente para munições do tipo NTA. Estes marcadores luminescentes adicionam uma série de vantagens à análise de GSR, uma vez que é possível visualizar as partículas utilizando uma lâmpada UV. Isto os torna atrativos para a identificação de GSR tanto de munições convencionais como de NTA.

Pensando na dinâmica das investigações, outro desafio que precisa ser superado é a identificação correta do atirador, principalmente quando mais de um indivíduo esteve presente na cena do crime. Como o GSR se deposita nas superfícies próximas ao disparo, estes podem se depositar nas demais pessoas presentes na cena do crime¹⁰. Portanto, tecnicamente, encontrar GSR em um suspeito não permite garantir que este tenha sido o autor do disparo, e o laudo pericial apontará apenas como positivo para a presença de GSR.

É possível que diferentes padrões de deposição do GSR sejam formados dependendo da forma como ocorreu a deposição (a partir do escape de gases da arma, pela deposição lenta de partículas maiores, manuseio de objetos contendo as partículas de GSR, etc). Neste caso, o uso de munições contendo marcadores luminescentes se mostra uma opção bastante interessante para observar se há realmente uma diferença no padrão de deposição e se esta é suficiente para permitir a diferenciação entre o atirador e os demais indivíduos presentes em uma cena de crime.

Neste sentido, o presente trabalho apresenta geral o estudo da avaliação do padrão de distribuição de LGSR em diferentes indivíduos

presentes em uma cena de crime simulada, buscando identificar se é possível diferenciar os papéis exercidos por esses indivíduos em função do padrão de distribuição do LGSR.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Resíduos de Tiro

A munição utilizada em armas de fogo é dividida em quatro partes: estojo, projétil, carga de projeção (ou pólvora) e cápsula de espoletamento (ou espoleta), onde é acondicionada a massa iniciadora (ou *primer*)¹¹, conforme mostra a figura 2. O mecanismo do disparo se inicia quando a cápsula de espoletamento é acionada e faz com que a massa iniciadora se inflame, provocando um aumento da pressão e da temperatura dentro da espoleta que leva à vaporização dos metais presentes na massa iniciadora, como o chumbo (PV: 1620°C), o bário (PV: 1140°C) e o antimônio (PV: 1380°C). Este calor é transmitido à carga propelente que rapidamente entra em combustão e leva ao aumento da pressão e temperatura dentro do estojo, responsável por expulsar o projétil da arma. Os gases gerados pela queima do *primer* e da pólvora escapam através dos orifícios da arma e, ao entrarem em contato com a pressão e a temperatura externa, se condensam (normalmente adquirindo uma morfologia esferóide)¹¹. A figura 3 mostra a formação dos gases gerados após o disparo.



Figura 2. Composição de uma munição. Adaptado de Arouca⁸.



Figura 3. Mecanismo de formação da nuvem de gases gerados da combustão da munição.
Adaptado de *Discovery*¹².

Logo após o tiro, as partículas de GSR se condensam e se depositam em locais próximos do disparo, como por exemplo, nas regiões próximas ao atirador, suas vestimentas, na arma, ou do alcance do projétil, como por exemplo, na vítima. Dessa forma, a análise pericial de um suspeito é baseada na coleta de partículas de GSR, principalmente, nas mãos, pois é a região de maior probabilidade de se encontrar GSR tendo em vista a proximidade com a arma de fogo. As regiões das mãos de coleta podem ser divididas em quatro partes: região da palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal¹³, conforme mostra a figura 4.

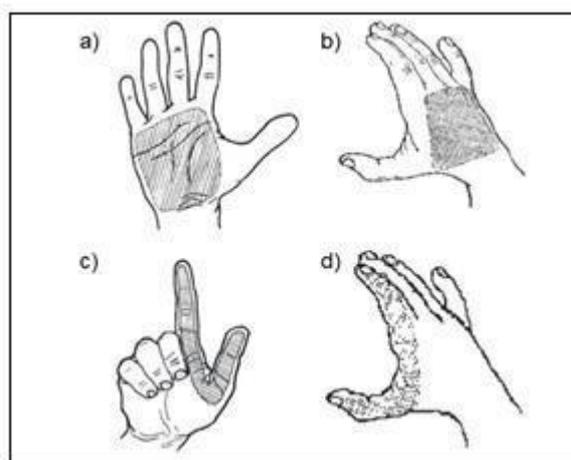


Figura 4. Principais regiões de coleta de GSR em armas de menor porte: a. Palmar, b. Dorsal, c. Pinça-palmar e d. Pinça-dorsal. Adaptado de Reis *et al*¹³.

As técnicas mais comuns descritas na literatura¹⁴⁻¹⁸ para a identificação

e caracterização de GSR podem ser divididas em duas grandes áreas: métodos clássicos e as técnicas instrumentais. Os métodos clássicos mais utilizados na identificação de GSR são por via úmida, em que se utiliza o (i) reativo de Griess modificado para identificar compostos de nitritos¹⁹ e (ii) o rodizonato de sódio para detectar compostos de chumbo^{20,21}. No entanto, essas técnicas não possuem seletividade, ou seja, detectam os compostos advindos de qualquer fonte sendo ela gerada de GSR ou não. Há também as técnicas instrumentais utilizadas: (i) espectrofotometria de absorção atômica, a qual detecta chumbo, bário e antimônio¹⁸, (ii) espectrometria de massas com fonte de plasma induzido, que possui alta sensibilidade e é multi-elementar²² e a (iii) microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS)²³⁻²⁵.

No cenário atual, o método recomendado para a análise de GSR é por MEV/EDS, o qual fornece informações sobre a morfologia e a composição química das partículas²³⁻²⁵. A coleta de GSR pode ser feita utilizando fitas adesivas (em geral, suportadas em *stubs*) ou *swabs* (figura 5). No entanto, o mais indicado para a análise no MEV/EDS é o stub de aço recoberto com fita adesiva dupla face condutora de carbono.

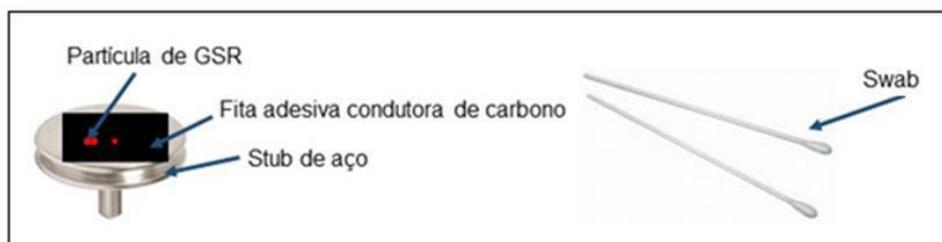


Figura 5. Materiais utilizados na coleta de GSR.

2.2 Munição Ambiental

A característica do GSR é a presença de partículas contendo simultaneamente Sb, Ba e Pb em uma partícula esferoide²⁶. No entanto, sabe-se que o organismo humano não elimina metais pesados do corpo. Dessa forma, a exposição crônica a partículas de GSR pode causar intoxicação³. Esse problema foi evidenciado em um estudo feito pelo NIOSH²⁷ (inglês *National*

Institute for Occupational Safety and Health) que mostrou que instrutores de tiro apresentavam taxa de chumbo no sangue acima daquela permitida pela Administração de Segurança e Saúde Ocupacional, OSHA (do inglês *Occupational Safety and Health Administration*)²⁷. Estas observações resultaram no desenvolvimento de composições não tóxicas para primers de munições.

Além disso, alguns fabricantes de munições, como a CBC[®], vêm desenvolvendo munições cujos projéteis são totalmente encamisados (núcleo de chumbo recoberto por uma liga de cobre, latão, etc.). A esse tipo de munição dá-se o nome de NTA, munições limpas ou ainda munições ambientais²⁸. Nestas munições, há uma grande variedade de elementos (Sr, K, Si, Ti, etc.). Contudo, não há uma composição que possa ser considerada característica de GSR – a composição do GSR proveniente de NTA pode ser facilmente confundida com outros resíduos²⁸.

Se por um lado o uso de munições livres de metais pesados trouxe benefícios à saúde dos atiradores, por outro dificultou a identificação do GSR. Estudos realizados com munições CleanRange[®] CBC demonstraram que não há composição característica encontrada no GSR produzido por estas munições⁴. Portanto, o uso de munição não tóxica oferece novos desafios à identificação de GSR^{4,28}.

2.3 Marcadores Luminescentes

Como mencionado, uma alternativa para identificação de partículas provenientes de munição NTA é a inserção de marcadores. Nosso grupo tem se dedicado nos últimos 14 anos ao desenvolvimento de marcadores luminescentes para detecção de GSR^{3,5,7,26,29-32}. Diversos marcadores já foram sintetizados e testados, mostrando resultados bastante promissores. Por exemplo, com o uso de marcadores luminescentes foi possível identificar a posição do atirador em uma cena de crime simulada³⁰. Também foi possível avaliar se os disparos partiram da posição do motorista ou do passageiro de um carro³¹ ou ainda avaliar a persistência de LGSR de munições NTA sobre diferentes tecidos³². Em todos os casos, apenas uma lâmpada UV foi

necessária para a identificação visual do LSGR, o qual teve sua presença confirmada por técnicas instrumentais não destrutivas como MEV/EDS, Espectroscopia Raman ou Espectrometria de Fluorescência.

A maioria dos marcadores desenvolvidos é baseada em redes metal-orgânicas contendo íons lantanídeos (LMOF, *Lanthanide Metal-Organic Framework*)^{5,7-9,29-32}. As LMOFs podem ser definidas como estruturas bi- ou tri-dimensionais formadas por íons lantanídeos coordenados a ligantes orgânicos multidentados^{33,34}. Em geral, as LMOFs apresentam alta estabilidade térmica e química, característica que as tornaram ótimas candidatas para o uso como marcadores de munição, devido ao fato do disparo de uma arma de fogo atingir um pico de temperatura de cerca de 2500 °C, que dura poucos segundos⁷. Dentre os ligantes orgânicos que podem ser utilizados em uma LMOF, encontram-se aqueles que contêm anéis aromáticos, tais como policarboxilatos, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas (imidazol, triazol, tetrazol, pirimidina)³⁵.

Estudos realizados em 2016^{7,8} mostraram que a MOF ∞[Eu(BTC)] apresentou estabilidade térmica e propriedades luminescentes, além de não se mostrar tóxica em estudos em ratos, tendo, portanto características básicas para a marcação de munição. Para sintetizar a MOF ∞[Eu(BTC)] utiliza-se o ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico (H₃BTC), figura 6, para coordenar o Eu³⁺. Essa síntese pode ser realizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, o que traz a vantagem de ser uma síntese muito rápida⁷. A MOF ∞[Eu(BTC)] apresenta uma estrutura na qual cada íon Eu³⁺ está ligado a oito oxigênios provenientes, exclusivamente, do ácido trimésico, como mostra a figura 6, formando um arranjo tridimensional³⁶.

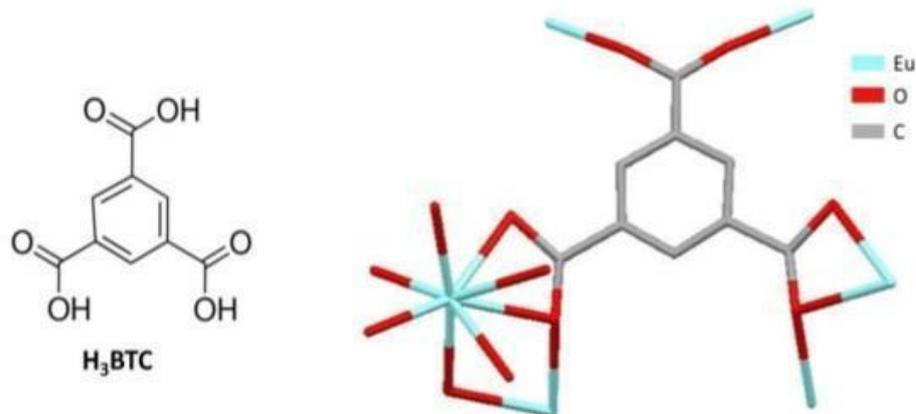


Figura 6. Ligante H3BTC utilizado na síntese dos marcadores de munições (esquerda) e modos de coordenação da MOF ∞ [Eu(BTC)] (direita). Adaptado de Serre *et al*³⁶.

O íon Eu^{3+} quando irradiado com luz UV (entre 200 e 400 nm) apresenta uma luminescência característica na região do vermelho, com linhas espectrais bastante estreitas e espectro de emissão característico. Quando coordenado por ligantes orgânicos carboxilados com duplas conjugadas é possível intensificar as propriedades luminescentes desse íon, em decorrência do efeito antena. No efeito antena, os ligantes atuam absorvendo a energia e, posteriormente, transferem-na ao íon lantanídeo, o qual emite sua luminescência⁸.

2.4 Deposição e Transferência de GSR

A presença de GSR em um indivíduo não é uma prova de que este tenha efetuado um disparo com arma de fogo³⁷. Investigações têm destacado a possibilidade de o GSR ser transferido de forma secundária e até mesmo terciária para o indivíduo³⁷, e também a potencial contaminação com partículas de GSR ao caminhar por uma área onde houve disparos recentemente³⁷.

Após um disparo de uma arma de fogo, as partículas de GSR tendem a ser depositadas em superfícies próximas^{38,39}. A arma, por ser a primeira superfície a ter contato com os gases, tende a ter um número elevado de partículas depositadas. Algumas dessas partículas podem ser transferidas da arma para as mãos do atirador. Esta transferência é denominada primária

quando se dá no momento do disparo e é decorrente da empunhadura da arma.

Caso outra pessoa que não seja o atirador manuseie a arma, ela poderá adquirir partículas de GSR. Este processo é chamado de transferência secundária³⁹. A transferência secundária também pode ocorrer por meio do toque do atirador em outra superfície – por exemplo, um aperto de mãos entre o atirador e uma pessoa qualquer. Essa pessoa contaminada em uma transferência secundária também pode contaminar outra pessoa, numa transferência terciária.

É esperado que à medida que se caminha na cadeia de transferências o número de partículas de GSR diminua. Ou seja, espera-se encontrar mais partículas no atirador que na pessoa que sofreu transferência secundária.

Também se espera que a mão que segura a arma (mão de apoio) tenha um número de partículas maior que a outra mão^{40, 41}. Assim como se espera que na parte dorsal da mão dominante do atirador tenha o maior número de partículas. Se as partículas forem oriundas de contaminação (ex: manuseio da arma ou aperto de mão) é mais provável que se concentre apenas na palma da mão⁴².

Apesar desta expectativa, isso nem sempre ocorre. Alguns autores demonstraram que, em alguns casos, os indivíduos próximos ao disparo podem ter concentrações de GSR semelhantes à do atirador¹⁰. Segundo Gerard, não é possível distinguir seguramente entre um atirador e um indivíduo próximo ao caminho do projétil ou uma vítima de tiros usando apenas contagem de partículas⁴³. Isso porque a quantidade de partículas de GSR em um atirador poderá variar, por exemplo, com as condições de transferência e de ambiente.

Alguns autores destacam ainda que a movimentação de indivíduos após o disparo da arma de fogo poder ser mais importante na distribuição do GSR do que o posicionamento dos indivíduos durante o disparo³⁸. Foi observado que quando um indivíduo caminha através de uma nuvem de gases imediatamente após a realização dos disparos é possível que se encontre um número de partículas maior neste indivíduo do que no próprio atirador, especialmente se o atirador saiu imediatamente da cena⁴⁴.

Além disso, as condições ambientais podem influenciar na quantidade de partículas de GSR encontradas. O número de partículas encontradas em superfícies em um ambiente aberto é aproximadamente dez vezes menor do que em um ambiente fechado⁴⁵. Portanto, o tipo de munição e de arma, as condições ambientais e o tempo de disparo precisam ser considerados na avaliação dos padrões de distribuição do GSR e, portanto, é necessária cautela durante a interpretação dos dados⁴⁶.

French *et al.*³⁹ mostraram que o processo de transferência secundária também pode originar um resultado positivo para GSR. Por exemplo, policiais já contaminados com GSR (devido às atividades pertinentes ao cargo), assim como as viaturas que transportam os suspeitos podem ser fontes de transferência de GSR para os suspeitos, que podem gerar, então, resultados positivos. Portanto, para uma correta análise de GSR, é importante considerar a potencial contaminação de um indivíduo neutro através de processos de transferência.

Dentro dessa perspectiva, surgem diversas indagações a respeito da análise de GSR em um evento que envolva disparos de arma de fogo, tais como:

- Usando munição marcada, é possível diferenciar entre os indivíduos presentes durante o disparo da arma?
- Com esta munição, é possível identificar uma pessoa que tenha sido contaminada propositalmente com a intenção de incriminá-la (positivo proposital)?
- É possível diferenciar o padrão de deposição do LGSR proveniente de munições 9mm convencionais do padrão da NTA?

Na tentativa de responder a essas questões, avaliou-se neste trabalho o padrão de dispersão dos marcadores luminescentes incorporados às munições. Foram utilizadas munições NTA e convencional 9mm do tipo +P+, ambas fabricadas pela empresa CBC®. A munição convencional 9mm do tipo +P+ (em que +P+: *pressão ainda maior* são munições que desenvolvem pressão de disparo maior do que o normal) contém mais pólvora em sua composição proporcionando mais potência no disparo do projétil⁴⁷.

3. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo da avaliação do padrão de distribuição de LGSR em diferentes indivíduos presentes em uma cena de crime simulada, buscando identificar se é possível diferenciar os papéis exercidos por esses indivíduos em função do padrão de distribuição do LGSR.

As etapas para alcançar este objetivo consistem em (i) síntese do marcador luminescente [Eu(BTC)]; (ii) adição do marcador em munições convencionais e NTA; (iii) na simulação de um crime contendo 5 indivíduos presentes e a utilização de munição marcada; (iii) na obtenção de imagens das mãos dos participantes utilizando VSC, (iv) na coleta e análise por MEV de partículas de LGSR;

3.1 Objetivos específicos

- ❖ Avaliar do possível padrão de distribuição de LGSR entre os indivíduos que apresentam resíduos de tiro visíveis;
- ❖ Diferenciar os papéis exercidos por esses indivíduos com base no padrão de distribuição do LGSR;
- ❖ Analisar da deposição de LSGR, a partir de munições convencionais, nas mãos do atirador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do Marcador Luminescente ∞ [Eu(BTC)]

Na preparação do marcador luminescente ∞ [Eu(BTC)] foram utilizados 1,05 mmol (0,370 g) de óxido de európio (Eu_2O_3) e 2,1 mmol (0,441 g) de ácido trimésico (H_3BTC). Foram adicionados a estes compostos 15 mL de H_2O destilada. Em seguida, a mistura foi transferida para um reator de quartzo e foi colocada em forno micro-ondas, modelo Anton Paar Monowave 300, a 150°C (com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) e mantida por 20 min. Em seguida, resfriou-se até 55°C . O material obtido foi filtrado e lavado com acetona. Obteve-se um sólido branco com rendimento médio de $80,6\% \pm 8,8\%$ após 3 sínteses.

4.2 Caracterizações do Marcador

4.2.1 DRX

Os padrões de difração dos marcadores foram obtidos em um difratômetro de raios X de pó (Bruker/Modelo D8 Discover) do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal. Os parâmetros utilizados foram: intervalos 2θ de 5° a 50° com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $1,5^\circ/\text{min}$. Este procedimento foi realizado apenas para MOF recém sintetizada.

4.2.2 Fotoluminescência

Foram obtidos espectros de excitação e emissão a temperatura ambiente do marcador ∞ [Eu(BTC)] utilizando o espectrofluorímetro (Fluorolog Horiba Scientific) da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. O espectro de excitação foi obtido com a varredura entre 200 nm a 550 nm, monitorando a emissão em 615 nm.

O espectro de emissão foi obtido entre 550 nm a 775 nm com excitação em 301 nm, fendas com 1 nm e tempo de integração de 0,1 s.

4.2.3 Adição do marcador à pólvora

O marcador sintetizado foi adicionado à pólvora de munições 9mm NTA e convencionais (+P+) da CBC[®], seguindo o esquema mostrado na figura 7. Com o auxílio de um martelo de inércia (I), as munições foram abertas, e em seguida foi adicionado o marcador à pólvora das munições (II). Para munições 9mm NTA foram adicionados 30 mg do marcador (~7,5% em peso). Para munições 9mm convencionais (+P+) foram adicionados 20 mg do marcador (~5% em peso). Em seguida, as munições foram devidamente fechadas utilizando uma prensa de recarga (III).

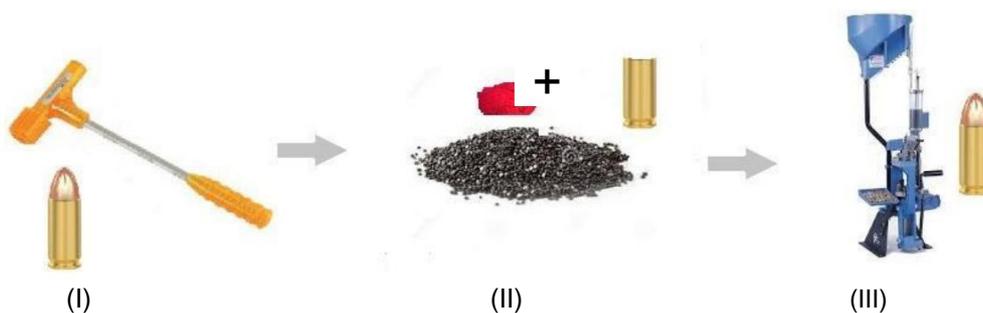


Figura 7. Esquema de adição do marcador à munição. (I) abertura da munição com o martelo de inércia; (II) adição da mistura, marcador e pólvora, no cartucho; (III) prensa de recarga para fechar a munição. Adaptado de Arouca⁸.

4.2.4 Comparador Video Espectral (VSC)

As imagens das mãos e/ou objetos de cada experimento foram obtidas no VSC (VSC 6000 / HS Foster & Freeman), utilizando como fonte de irradiação a luz UV ($\lambda = 254$ nm). Os equipamentos de VSC foram disponibilizados pelo Setor de Documentoscopia do INC/DPF.

4.2.5 MEV/EDS

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e espectros por Dispersão de Energia (MEV/EDS) (FEI Modelo Quant 3D) foram obtidos no Setor da Balística do Instituto Nacional de Criminalística do Departamento da Polícia Federal (INC/DPF) utilizando *software* comercial automatizado, INCA-GSR, com modificação de rotina para mapear elementos terras raras. Com isso, foi possível quantificar o número de partículas contendo marcador nas mãos de cada indivíduo do experimento com munições NTA.

Cada análise foi conduzida sob vácuo, sem a necessidade de metalização da amostra. Foram adquiridos espectros EDS pontuais de forma manual após a varredura automática. O detector de elétrons retroespalhados (BSE) foi utilizado nas análises. Para a calibração utilizou-se os metais cobalto e ouro. Esta análise foi utilizada, conforme descrito a seguir: para os participantes P2 e P3 dos experimentos com munições NTA 9mm. Para isso, foram coletadas partículas com *stub* recoberto com fita condutora dupla face de carbono, pressionando 50 vezes na mão de cada indivíduo.

4.3 Experimentos de realização dos disparos

4.3.1 Experimento 1: Distinção dos personagens com uso de munição NTA

Com o intuito de verificar se é possível diferenciar os papéis desempenhados por diferentes indivíduos em uma cena de crime simulada, em local fechado, foi realizado este primeiro experimento. Quatro indivíduos (P1 a P4) participaram dos experimentos, os quais foram realizados no *stand* de tiro do INC/DPF. Cada experimento foi realizado seguindo as etapas: (i) inicialmente, todos os participantes lavaram suas mãos para evitar contaminação. As mãos dos participantes foram observadas sob luz UV (254 nm) antes da realização dos disparos para garantir que não haviam partículas luminescentes; (ii) em seguida, conforme mostra a figura 8, o indivíduo P1 se colocou a aproximadamente 3 m do alvo (em frente ao alvo), P2 se posicionou 30

cm ao lado de P1. Enquanto P3 e P4 aguardaram a realização dos disparos fora do *stand*.

O experimento iniciou-se com P1 realizando 2 disparos com uma pistola do tipo Glock G17. Imediatamente após os disparos, P1 permaneceu com as mãos empunhadas na direção do alvo enquanto P3 adentrou no local e se posicionou 30 cm atrás de P1. Passados 10 minutos, P4 entrou no *stand* e manuseou a arma. Em seguida, foram obtidas imagens das mãos de todos os participantes do experimento (P1 a P4), sob radiação UV (254 nm), utilizando o VSC, para verificar a presença de LGSR. Este experimento foi realizado em duplicata.

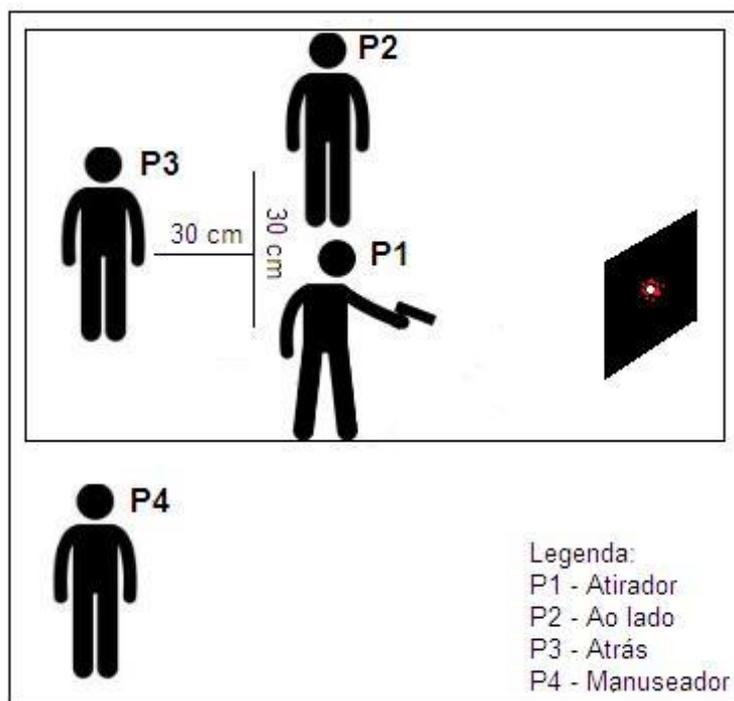


Figura 8. Esquema da realização do experimento #1 em um *stand* de tiros fechado.

Posteriormente, foram coletadas amostras das mãos dos participantes P2 e P3 pressionando 50 vezes o stub recoberto com fita de carbono condutora dupla face, seguindo as recomendações da ASTM²³ e da Polícia Federal Brasileira⁴⁸. Os *stubs* foram analisados por MEV/EDS utilizando o *software* comercial automatizado INCA GSR (com a rotina modificada para detecção de terras raras). Com isso, foi

possível quantificar o número de partículas contendo marcador nas mãos destes indivíduos.

4.3.2 Experimento 2: Estudo de contaminações propositalis

Este experimento consistiu na análise de LGSR em 2 indivíduos que foram contaminados propositalmente com GSR com a intenção de imputá-los a função de atiradores (o que corresponderia a incriminá-los em uma situação real). Para alcançar este objetivo foram realizados 2 testes, sendo um com munição NTA e outro com munição convencional +P+. Todas as munições continham marcadores luminescentes. Os indivíduos propositalmente contaminados não foram os mesmos que efetuaram os disparos. Após cada teste, os cartuchos foram esfregados nas mãos dos dois indivíduos com o objetivo de transferir resíduos para estas (positivos propositalis). Em seguida, foram obtidas imagens das mãos dos indivíduos sob radiação UV utilizando o VSC.

4.3.3 Experimento 3: Comparação do padrão de deposição de partículas de LGSR de munições convencionais e NTA

Com a intenção de verificar se existe diferença no padrão de deposição das partículas de LGSR em função da munição usada, foi realizado um teste variando o tipo de munição. Além das munições 9mm NTA, testou-se munições convencionais +P+. Foram utilizadas 4 munições convencionais, cada uma contendo aproximadamente 5% (20 mg) de marcador.

Após cada disparo, foram obtidas imagens das mãos dos atiradores com uma câmera fotográfica profissional, sob irradiação de luz UV (254 nm). Este procedimento foi realizado quatro vezes para cada tipo de munição. Entre cada disparo o atirador lavou as mãos e a arma foi limpa para evitar contaminações. Após a obtenção das imagens foi feito a comparação com os resultados obtidos do experimento 1, utilizando munições NTA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do marcador luminescente ∞ [Eu(BTC)]

O primeiro momento do trabalho consistiu na síntese e caracterização do marcador luminescente ∞ [Eu(BTC)]. Como já mencionado, a MOF utilizada já é conhecida e estudada pelo grupo e demonstra potencial aplicação como marcador químico para munições NTA, auxiliando na identificação de resíduos de tiro^{5,7}. Inicialmente, obteve-se um sólido branco com rendimento médio de 80,6 % \pm 8,8 % após 3 sínteses.

O padrão de difração de raios X da amostra sintetizada foi comparado ao padrão de difração calculado através do arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) conforme demonstrado na figura 9.

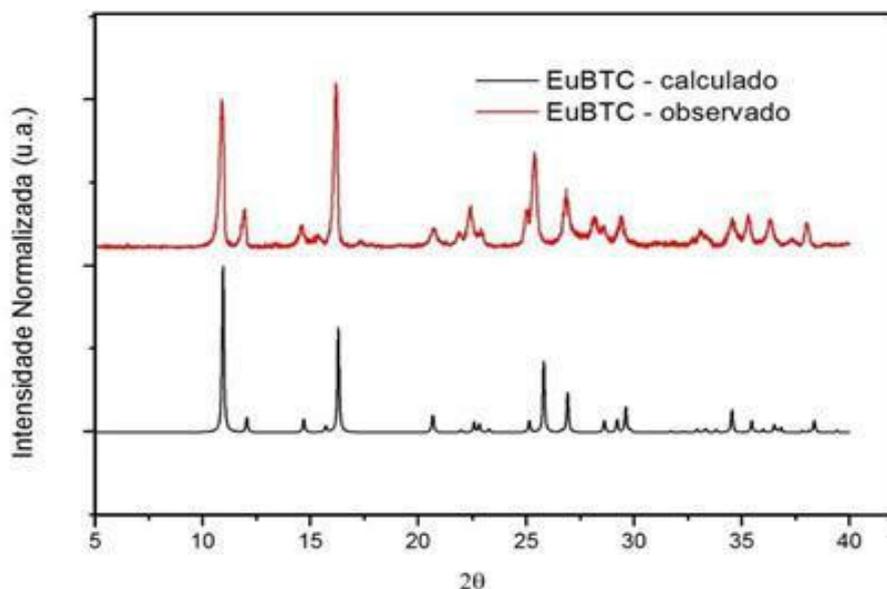


Figura 9. Difratoograma de raios X calculado através do arquivo CIF (em preto) e observado (em vermelho) do marcador ∞ [Eu(BTC)].

O DRX do marcador ∞ [Eu(BTC)] mostrou-se consistente com o padrão calculado. No entanto, é possível observar nos picos 20,5°, 22,5°, 25°, 27,5° e 29° pequenas discordâncias entre o padrão utilizado para comparação e a amostra sintetizada, a saber, diferença na intensidade relativa e alargamento dos picos. Essa variação na intensidade relativa pode ser atribuída à orientação preferencial da estrutura, e o alargamento dos picos à menor cristalinidade destas.

Para analisar a fotoluminescência foi adquirido espectro de excitação, figura 10, monitorando a emissão em 615 nm - que equivale ao valor do comprimento de onda correspondente a transição de mais intensidade do Eu^{3+} - e varrendo na região entre 200 e 550 nm.

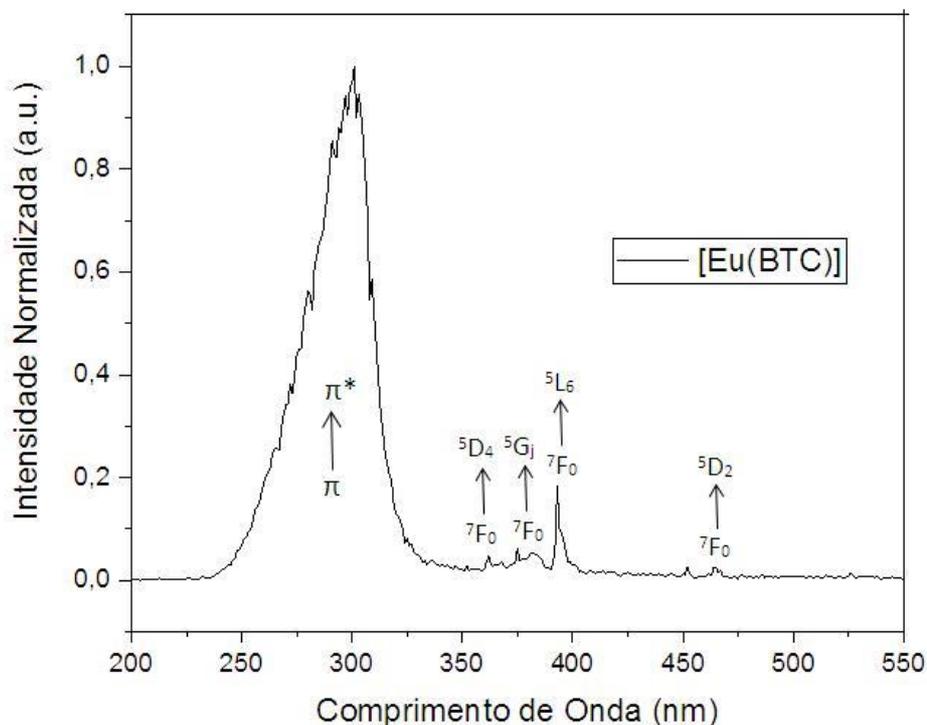


Figura 10. Espectro de excitação do marcador ∞ [Eu(BTC)] (de 200 a 550 nm), monitorando a emissão em 615 nm.

No espectro de excitação do marcador luminescente, figura 10, é possível observar uma banda larga centrada em 301 nm correspondente à transição eletrônica \rightarrow^* do ligante. Como esta é mais intensa do que a excitação direta do Eu^{3+} (transições $7F_0 \rightarrow 5D_4$, $7F_0 \rightarrow 5G_J$, $7F_0 \rightarrow 5L_6$, $7F_0 \rightarrow 5D_2$) pode-se dizer que o efeito antena é o principal mecanismo de excitação dessa amostra. O efeito antena ocorre quando o ligante absorve a radiação eletromagnética incidente e, após a excitação, transfere a energia absorvida para um nível excitado do íon Eu^{3+} (normalmente o $5D_1$ ou superior). Este, por sua vez, sofre decaimentos não radiativos até atingir seu estado emissor $5D_0$, seguido de decaimentos radiativos e não radiativos até atingir seu estado fundamental ($7F_0$). Através dos decaimentos radiativos é que se observa a luminescência na região do vermelho típica dos compostos contendo Eu^{3+} 7, 9,49.

Já o espectro de emissão, figura 11, foi obtido monitorada a excitação

em 301 nm e varrendo na região de 550 a 775 nm.

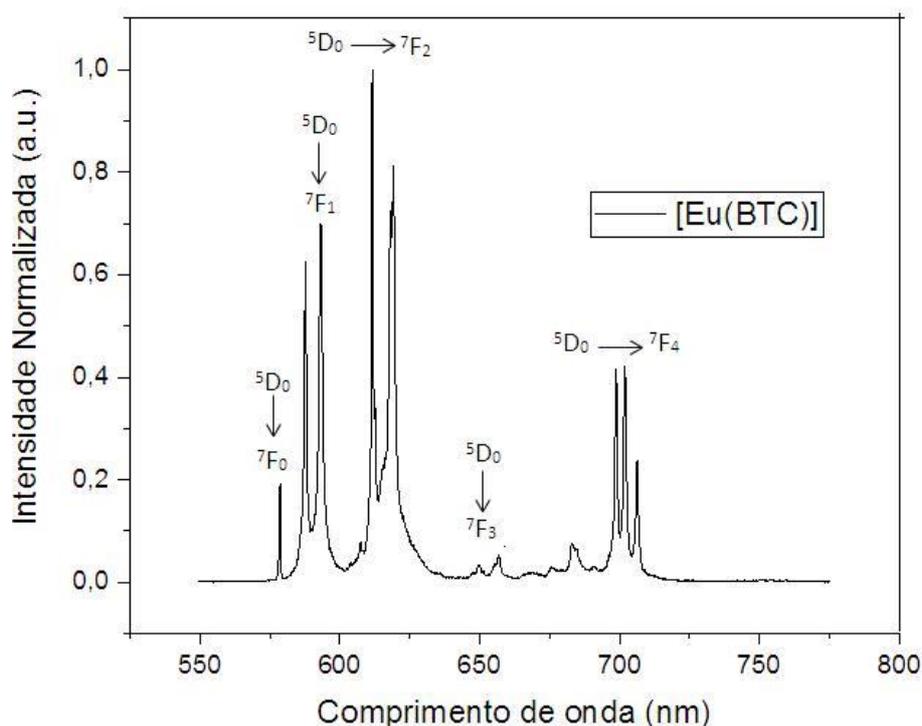


Figura 11. Espectro de emissão do marcador $\infty[\text{Eu}(\text{BTC})]$ (de 550 a 775 nm), com excitação em 301 nm.

No espectro de emissão do marcador $\infty[\text{Eu}(\text{BTC})]$, figura 11, é possível observar as transições características do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com J variando de 0 a 4. Nesse marcador, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ exibem intensidades aproximadas indicando que o íon európio está em um ambiente de elevada simetria, semelhante ao encontrado em outros trabalhos^{7, 9, 49}.

Considerando os resultados de DRX e da espectroscopia de emissão conclui-se que a estrutura sintetizada é o $\infty[\text{Eu}(\text{BTC})]$, descrito por Serré³⁶ e utilizado por Lucena⁷ como marcador de munições. Uma vez confirmada a obtenção da estrutura desejada, partiu-se para os experimentos de observação de padrões de deposição de LGSR.

5.2 Experimentos de realização dos disparos

5.2.1 Análise do experimento 1: distinção dos personagens com uso de munição NTA

Como mencionado anteriormente, a presença de GSR nas mãos de um indivíduo não caracteriza que ele efetuou um disparo, pois há possibilidades de transferências de partículas. Esta transferência pode ser involuntária, como no caso de uma pessoa que apertou a mão de outra que continha GSR³⁹, ou voluntária, como no caso de um resultado positivo produzido deliberadamente para, por exemplo, fazer um assassinato parecer um suicídio. Por isso, para peritos criminais seria extremamente relevante diferenciar as pessoas que efetivamente efetuaram um disparo de outras que tenham sido contaminadas. Se forem considerados os métodos tradicionais de identificação de GSR é possível determinar apenas a presença ou ausência de resíduos de tiro.

Nesse contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos que, além de serem efetivas na identificação de resíduos de tiro, possibilitem a identificação de um padrão de distribuição do GSR entre os indivíduos que apresentam resíduos de tiro, de modo a diferenciar os papéis exercidos por eles. Dentro dessa perspectiva, a utilização de munições contendo marcadores luminescentes pode ser uma alternativa promissora uma vez que permite visualizar mais facilmente se há um padrão de distribuição dos resíduos em função de sua origem (realização do disparo, manuseio da arma ou contaminação cruzada).

Com base nesta possibilidade, foi realizado um estudo sistemático buscando avaliar se há diferentes padrões de distribuição de partículas de LGSR nas mãos de atiradores e não atiradores a partir de munição NTA marcada. Para tal, foi estudada a distribuição do LGSR nas mãos de 4 personagens, os quais desempenharam diferentes papéis no experimento: P1 (atirador), P2 (pessoa ao lado do atirador – expectador), P3 (pessoa que se posicionou atrás do atirador após o disparo) e P4 (manuseador da arma). Após os disparos, foram obtidas imagens das mãos de todos os indivíduos sob radiação UV (254 nm) com o uso do VSC, figura 12, e analisado a dispersão das partículas de LGSR. Todo experimento foi realizado em duplicata.

NTA

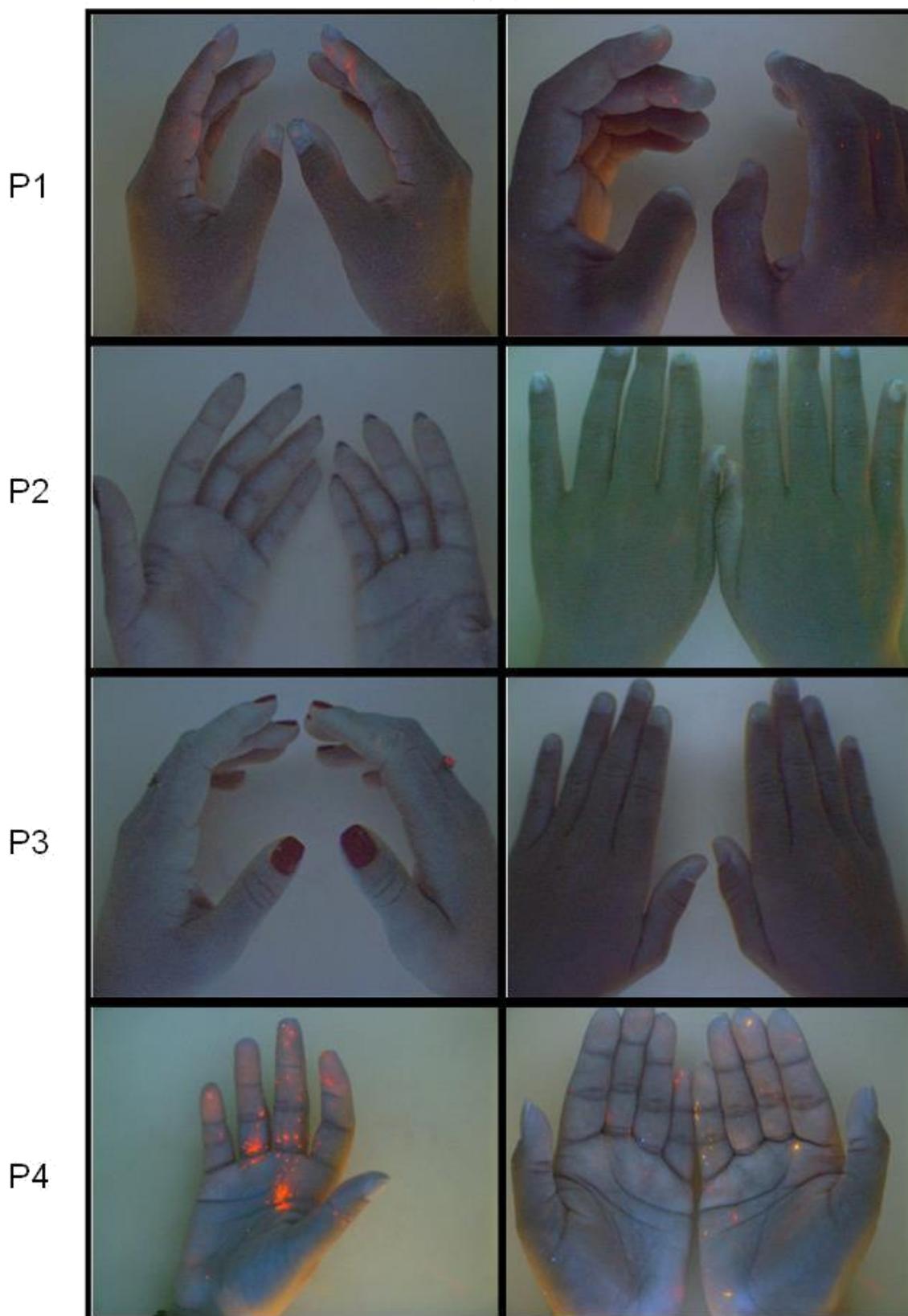


Figura 12. Imagens obtidas por VSC sob radiação UV (254 nm) das mãos dos indivíduos participantes da simulação. A coluna 1 refere-se a primeira réplica e a coluna 2, a segunda. As siglas P1, P2, P3 e P4, referem-se respectivamente ao atirador, indivíduo ao lado do atirador, indivíduo atrás do atirador e manuseador.

Como demonstrado nas imagens acima apenas os indivíduos que tiveram contato direto com a arma (P1 e P4) apresentaram resíduos de tiro luminescentes observáveis na região das mãos, sendo facilmente diferenciados daqueles que estavam próximos ao atirador, mas não tiveram contato com a arma. As imagens sugerem que estes últimos personagens (P2 e P3) dificilmente dariam origem a um resultado positivo baseado na observação visual da deposição do LGSR. Cabe destacar que, embora não identificados visualmente, resultados positivos para LGSR podem ser obtidos por MEV/EDS e estes serão analisados posteriormente.

Para analisar a possibilidade de diferenciação dos indivíduos P1 e P4, imagens das pinças e palmas das mãos são apresentadas na figura 13.

Comparação entre o P1 e P4



Figura 13. Comparação das palmas e dorso das mãos de P1 (linha 1) e P4 (linha 2).

É possível observar que ambos os indivíduos (P1 e P4) apresentaram manchas de formas difusas, as quais remetem ao atrito entre a arma e a mão. No entanto, diferentemente do que poderiam ser esperadas, manchas puntiformes e características da deposição direta das partículas (sem o contato com uma segunda superfície que geraria deformações nas manchas) foram observadas não apenas em P1, mas também em P4.

Este padrão de manchas puntiformes em P1 teria sua origem justificada através da deposição de partículas diretamente da nuvem de resíduos sobre o atirador durante o disparo. No entanto, sua presença no indivíduo P4 seria justificada apenas se, ao entrar no *stand* de tiro, ainda houvessem partículas suspensas no ar. Esta hipótese é pouco provável, uma vez que P4 esperou 10 minutos para entrar no *stand*, tempo em que ocorre a maior quantidade de sedimentação de partículas¹⁰, ou ainda se, ao manusear a arma, partículas se desprendessem desta e se depositassem de forma puntiforme nas mãos do indivíduo. De qualquer forma, tais resultados demonstram que estes dois padrões de manchas não permitem a diferenciação entre o atirador e o indivíduo que apenas manuseou a arma, e exige uma avaliação cuidadosa por parte dos especialistas para a atribuição das responsabilidades.

No entanto, um terceiro padrão pode ser observado na parte interna dos dedos indicadores dos atiradores, figura 14. Estas manchas são importantes uma vez que caracterizam o contato do dedo com o gatilho da arma, o que por si só pode ser importante para confrontar as versões apresentadas pelos suspeitos. Além disso, estas manchas podem ter sido geradas pela ação de escape dos gases através dos orifícios presentes na região do gatilho, o que só aconteceria no momento do disparo. É importante mencionar que durante os experimentos foi solicitado aos manuseadores (P4) para tocar em toda a arma, incluindo o gatilho, e ainda assim não foi gerado um padrão semelhante ao observado nos dedos indicadores dos atiradores.

Ainda que um estudo com um número maior de indivíduos seja necessário, este tipo de padrão pode ser importante para ajudar a diferenciar o atirador do indivíduo que apenas manuseou a arma. É importante mencionar que embora a presença destes traços possa indicar o contato do indivíduo com

o gatilho da arma, a sua ausência não deve ser usada como forma de eliminar a possibilidade de que um suspeito seja o atirador.



Figura 14. Comparação dos dedos indicadores entre os indivíduos P1 e P4.

Um resumo dos resultados obtidos para indivíduos envolvidos nesta simulação são apresentados na tabela I.

Tabela I: Resumo das observações visuais relativas ao padrão de distribuição de partículas de LGSR feitas nos dois testes realizados com munição NTA

NTA				
Indivíduos				
Região/Tipo de mancha	P1	P2	P3	P4
Dorso	Menor concentração	-	-	Menor concentração
Palma	Maior concentração	-	-	Maior concentração
Dedo indicador	Maior concentração	-	-	Menor concentração
Difusa	Menor concentração	-	-	Maior concentração
Puntiforme	Maior concentração	-	-	Menor concentração

De acordo com a tabela 1, os indivíduos P1 e P4 apresentaram semelhança quanto à concentração de partículas na região de deposição das mãos, ou seja, na palma da mão. Entretanto, as características do tipo de mancha foram diferentes, como se pode observar na figura 14. No indivíduo P1 foram observadas partículas puntiformes em maior quantidade, em relação a

quantidade encontrada em P4. No indivíduo P4 observaram-se partículas difusas em maior quantidade, em relação a quantidade encontrada em P1. Cabe destacar que todos os testes foram realizados com a mesma arma e que esta foi limpa imediatamente antes do início de cada teste.

Resumindo, os resultados apresentados até aqui mostram uma clara diferenciação visual entre os indivíduos que tiveram contato direto com a arma daqueles que apenas estavam próximos do local do disparo (observadores). Para os observadores, não foi possível observar nenhuma partícula de LGSR. Já entre o atirador e o manuseador da arma, perfis de distribuição de LGSR semelhantes foram encontrados, baseado no perfil visual em que apresentaram partículas tanto puntiformes quanto difusas. No entanto, a presença de manchas que se assemelham ao formato do gatilho nos dedos indicadores foi encontrada apenas nas mãos dos atiradores, e sugerem que possam ser usadas para a diferenciação destes indivíduos.

Como destacado anteriormente, os indivíduos P2 e P3 não apresentaram partículas luminescentes visíveis ao olho nu em nenhum dos experimentos realizados. Contudo, é possível que partículas muito pequenas tenham se depositado em suas mãos. Com intuito de verificar se houve a contaminação destes indivíduos, amostras coletadas das mãos de ambos foram analisadas por MEV/EDS. Por se tratar de munição NTA, a identificação das partículas foi feita com base na presença de Eu^{3+} (advindo do marcador). Para tal, uma modificação na rotina de *autosearch* do programa INCA GSR foi feita, conforme descrito no item 4.2.5. A tabela II mostra o número de partículas de LSGR encontrados em cada amostra.

Tabela II: Quantidade de partículas do marcador coletadas nas mãos dos indivíduos P2 e P3 identificadas por MEV/EDS com o uso de munições NTA.

NTA				
	P2		P3	
Teste 1	Total de partículas analisadas	Partículas contendo európio	Total de partículas analisadas	Partículas contendo európio
	280	21 (7,5%)	504	14 (2,8%)

Apesar de não ter sido possível detectar visualmente partículas luminescentes nos indivíduos P2 e P3, a presença de partículas contendo Eu foi identificada por MEV/EDS, como demonstrado na tabela II. Ou seja, mesmo

que não tenham tido qualquer contato com a arma, e ainda que não tenha sido possível visualizar as partículas de LGSR, estas foram encontradas em ambos os personagens ainda que em proporções aparentemente pequenas (21 partículas contendo Eu^{3+} no indivíduo P2 e 14 partículas no indivíduo P3, o que corresponde a 7,5% e 2,8% do total de partículas analisadas, respectivamente).

Lucena *et al.*⁵, com o uso de munições marcadas com $\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{BTC}$, identificaram aproximadamente 28% (de 3500 partículas coletadas das mãos dos atiradores) contendo elementos terras raras característicos dos marcadores em sua composição. Comparando com os indivíduos P2 e P3 há de se esperar que estes personagens tenham um percentual de partículas LSGR abaixo daquele encontrado em um atirador. Em números relativos, isto representa uma proporção 3,7 vezes maior do que o observado nas mãos de P2 e até 10 vezes maior do que o observado nas mãos de P3. Sendo assim, é possível concluir que ambos os indivíduos P2 e P3 apresentaram de fato um baixo percentual de partículas de LGSR. É importante ressaltar ainda que o indivíduo que entrou no local apenas após o disparo (P3) apresentou uma quantidade ainda menor de partículas do que aquele que já estava no local observando o disparo (P2), provavelmente devido ao menor contato de P3 com a nuvem de resíduos. Esse resultado é coerente e importante, pois mostra uma concentração de partículas muito maior nas mãos dos atiradores, ao ponto de serem visualmente detectáveis.

É importante ressaltar que, em uma situação real, caso apenas a análise por MEV/EDS fosse realizada, um resultado positivo seria obtido. Vale ressaltar que este resultado foi obtido com o auxílio da rotina *autosearch*, o que possibilita a análise de um grande número de partículas. O programa INCA GSR não é frequentemente encontrado em laboratórios de perícia ou pesquisa. A busca manual por partículas de GSR pode ser bastante morosa. Portanto, não é raro obter um resultado “positivo para GSR” com base em poucas partículas – o que torna ainda mais delicada a questão de possíveis falso positivos.

Trimpe *et al.*⁵⁰ afirmam que a detecção de um limite mínimo de 3 partículas de GSR sugere que o indivíduo pode ter estado presente na cena de crime. Dessa forma, os resultados obtidos mostram que os indivíduos P2 e P3

apresentaram quantidades de partículas luminescentes que possam indicar que os mesmos estiveram próximos ao local do disparo, de acordo com os critérios determinados pelo referido autor. Os resultados obtidos também estão de acordo com os relatos de Lindsay *et. al.*¹⁰, que afirmam que a maior quantidade de partículas observadas se concentra nas mãos do atirador, tendo os espectadores uma variação de 0 - 10 partículas de GSR com a pistola Glock 22 e 0 - 4 partículas com a arma Gun Toys (drilled-out starter's pistol). Além disso, Lucena *et. al.*⁵ mostraram que o marcador luminescente $\text{Eu}_{0,05}\text{Y}_{0,95}\text{BTC}$ e o GSR são encontrados na mesma partícula, portanto, é razoável esperar o mesmo comportamento para as partículas de GSR estudadas por Trimpe e Lindsay e as partículas de LGSR estudadas neste trabalho.

A possibilidade de encontrar partículas de LGSR por MEV/EDS, mesmo quando não é possível observá-las em imagens de VSC, alerta para pontos importantes. Em primeiro lugar, as análises por MEV/EDS feitas com o programa de *autosearch* INCA GSR demonstraram maior sensibilidade que as avaliações das imagens. Além disso, a literatura^{8,10,30,50} relata que é necessário avaliar os dados de MEV/EDS com cautela, pois a presença de partículas de GSR não deve ser interpretada como sinônimo de que o indivíduo efetuou o disparo - ou seja, possibilidade de contaminação deve ser levada em conta por peritos. Os resultados aqui apresentados corroboram esta premissa.

5.2.2 Análise do experimento 2: estudo de contaminações propositais

Em situações reais, não é incomum casos em que o autor de um homicídio altera a cena do crime de modo a atrapalhar as investigações. Um exemplo relativamente comum é a tentativa de fazer crer que um homicídio foi um suicídio. Casos delicados como esses precisam ser avaliados com muita cautela, levando-se sempre em conta as diversas evidências da investigação.

Novamente, a identificação de um resultado positivo para GSR é de grande importância no contexto forense e a possibilidade de diferenciar um “positivo real” e um “positivo proposital” (forjado para ser positivo) seria de muita valia. Neste estudo, o personagem contaminado propositalmente (P5) foi tratado como o indivíduo que está sendo incriminado deliberadamente por

outro. A contaminação deliberada de um indivíduo, *stricto sensu*, não pode ser considerada como falso-positivo, pois há de fato partículas de GSR no indivíduo. Portanto, não é uma limitação da técnica analítica ou má interpretação do resultado. Por isso, neste contexto este caso será denominado de “positivo proposital” no sentido de que o indivíduo não teve participação ativa na ação (realizar disparo, manusear a arma, etc.). As partículas de GSR foram “trazidas” até ele sem que ele tivesse qualquer envolvimento com a situação-problema.

Foram utilizados os cartuchos tanto de munições NTA como munições convencionais marcadas para preparar as mãos de P5 com partículas de LGSR. O resultado positivo proposital foi obtido passando o cartucho deflagrado sobre as mãos de P5. As figuras 15 e 16 mostram a dispersão dessas partículas tanto nas mãos do atirador, para efeito de comparação, quanto das mãos do indivíduo incriminado, com munições NTA e convencional +P+.

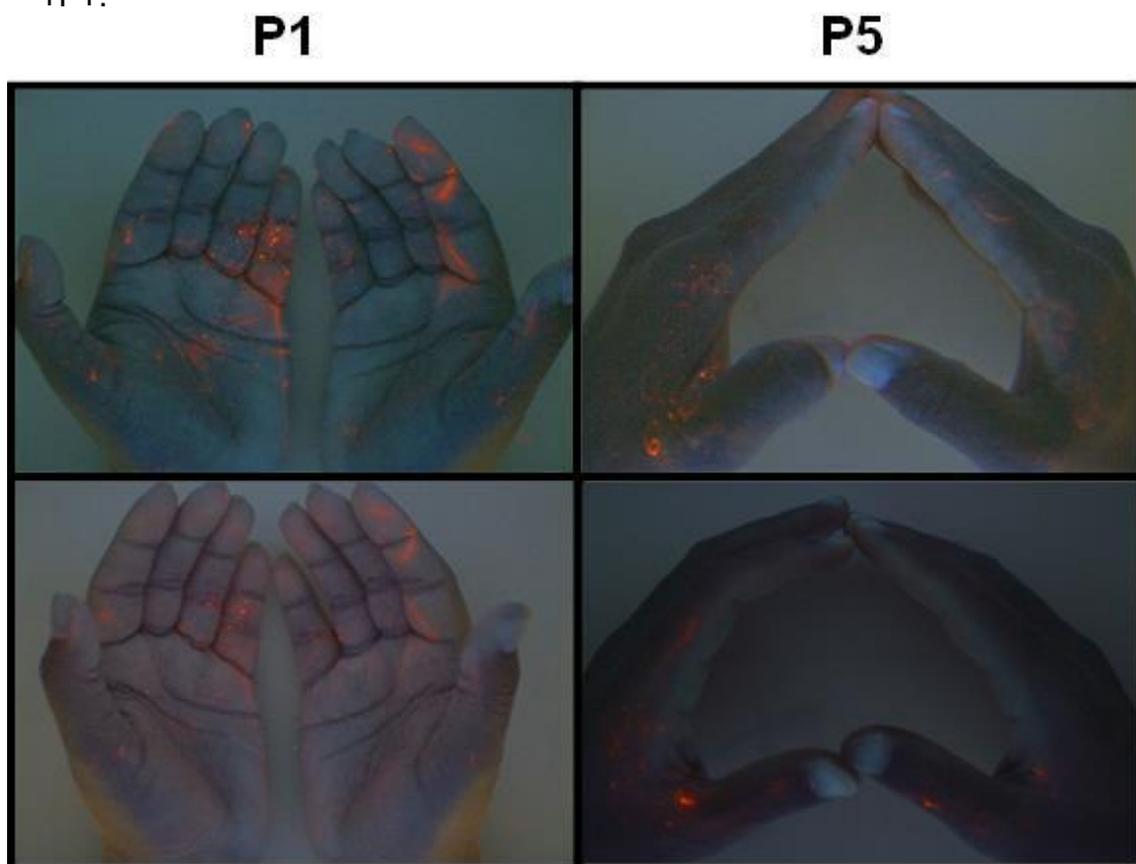


Figura 15: Comparação das imagens obtidas no VSC das mãos do atirador (P1) e do indivíduo incriminado (P5) com a munição NTA marcada, em duplicata. Cada linha da imagem representa a réplica.

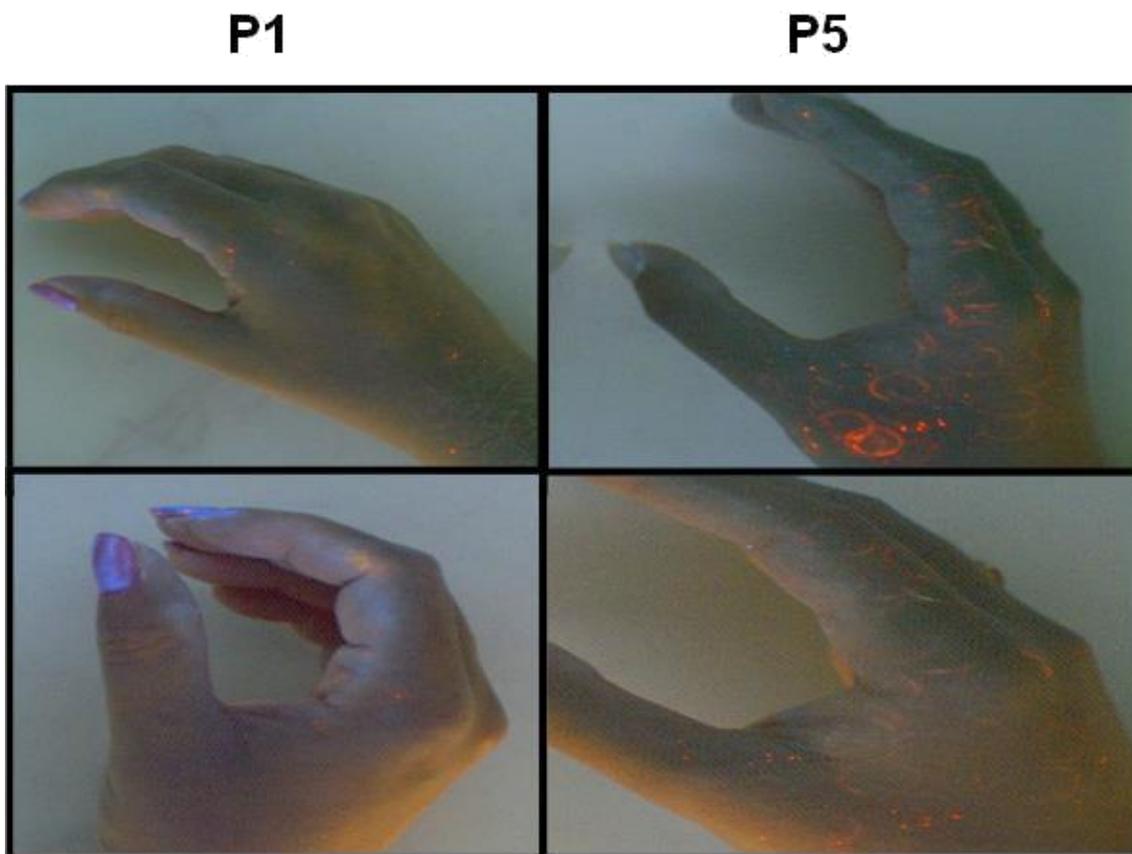


Figura 16: Comparação das imagens obtidas por VSC das mãos do atirador (P1) e do indivíduo incriminado (P5) com a munição convencional +P+ em duplicata. Cada linha da imagem representa a réplica. Imagens obtidas sob radiação UV (254 nm).

Observa-se nos dois testes (figuras 15 e 16) a presença de marcador na região de pinça tanto do atirador (P1) quanto do indivíduo P5. No entanto, no caso do indivíduo marcado propositalmente (P5) é possível observar maiores quantidades de partículas luminescentes no dorso da mão em relação à mão do atirador, no qual houve acúmulo na palma da mão. Além disso, observa-se, também, que a deposição das partículas na mão de P5 teve como característica o formato do estojo da munição em decorrência do atrito gerado entre o cartucho e a mão. Nesse sentido, a presença de tais características dentro desse cenário possibilita a diferenciar o indivíduo P5 do atirador.

5.2.3 Análise do experimento 3: Comparação do padrão de deposição de partículas LGSR de munições convencionais e NTA

Nesse experimento foi avaliado o padrão de dispersão do LGSR proveniente de munições convencionais 9mm do tipo +P+, com o intuito de compará-lo ao padrão de deposição das munições 9mm NTA (experimento 1). Ainda que as munições sejam do mesmo calibre e ambas empreguem pólvora de base simples (nitrocelulósica), estas diferem na quantidade e na morfologia e granulometria da pólvora. Enquanto a da munição +P+ utilizada neste experimento possui formato de disco, a pólvora da munição NTA possui formato granular, como pode ser observado na figura 17. Além disso, a composição dos primers é diferente, o que pode gerar diferença no processo de combustão dos componentes presentes.

CONVENCIONAL +P+

NTA

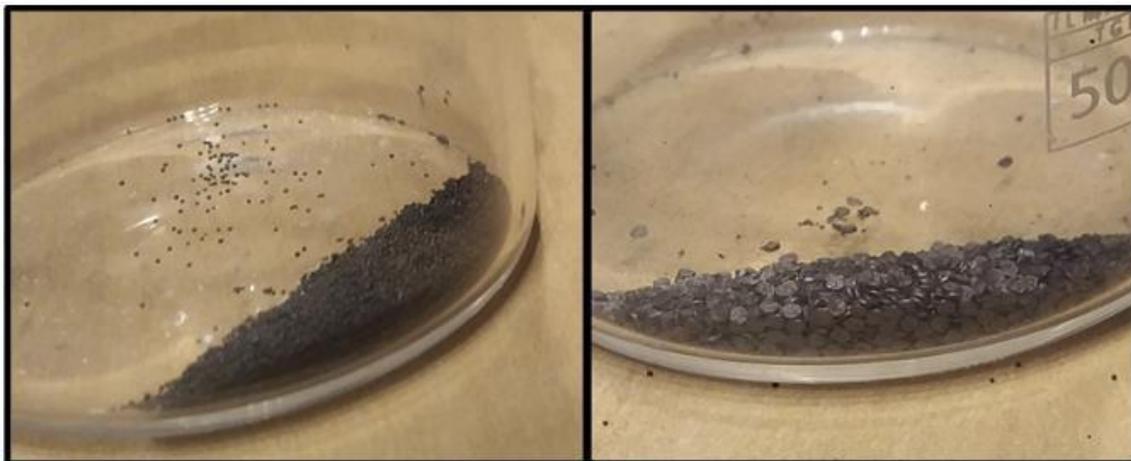


Figura 17. Amostras de pólvora contidas dentro de uma munição convencional +P+ (lado esquerdo) e uma munição NTA (lado direito).

Para a realização dos testes foram efetuados 4 disparos com munições +P+. A figura 18 mostra as imagens das mãos dos atiradores após os disparos, irradiadas com luz UV (254 nm). Assim como observado para as munições NTA, nestas imagens podem ser visualizadas manchas difusas características do atrito com a arma, e manchas puntiformes esperadas para a deposição direta de partículas provenientes da nuvem de resíduos.

+P+



Figura 18. Imagens obtidas das mãos dos atiradores de cada disparo efetuado com a munição convencional +P+.

CONVENCIONAL x NTA



Figura 19. Imagens obtidas das mãos dos atiradores utilizando munição convencional +P+ (linha 1) e munição NTA (linha 2). As imagens com resíduos das munições NTA foram obtidas com o VSC, enquanto as imagens com resíduos de munições convencionais foram adquiridas com uma câmara profissional, ambas sob radiação UV (254 nm).

No que se refere à comparação dos resultados da deposição do LGSR de munições convencionais e de NTA (obtidos no experimento 1), observa-se que as partículas de LGSR da munição convencional +P+ depositaram-se mais sobre o dorso e os dedos do atirador. Já a deposição das partículas da NTA concentrou-se na palma das mãos (figura 19). Isso pode ser justificado por um conjunto de fatores relacionados à munição, como por exemplo, a diferença na quantidade de pólvora de cada munição testada, morfologia diferente do grão da pólvora, etc. Como já mencionado, as munições +P+ são conhecidas por possuírem um maior potencial explosivo, gerando uma quantidade maior de gases e da pressão interna do estojo. Além disso, a composição dos primers é diferente. No entanto, apesar das diferenças sutis nos padrões, estes apresentam semelhanças (como a presença de manchas difusas e puntiformes

nas mãos do atirador) que podem tornar a diferenciação entre os tipos de munição baseados apenas na deposição dos resíduos uma tarefa difícil.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs um estudo utilizando uma cena de crime simulada para avaliar a possibilidade de identificação de padrões de distribuição de LGSR nos diferentes indivíduos presentes na cena, com o objetivo de diferenciar os papéis exercidos por estes. Os testes foram realizados utilizando 5 personagens diferentes para representar os possíveis indivíduos presentes em uma cena de crime, dentre eles o atirador (P1), pessoa ao lado do atirador (P2), pessoa atrás do atirador (P3), manuseador da arma (P4) e o indivíduo marcado propositalmente (P5).

Numa avaliação visual apenas os indivíduos que tiveram contato direto com a arma (P1 e P4) ou o cartucho (P5) apresentaram resíduos de tiro luminescente observáveis na região das mãos. Sendo possível, portanto, diferenciar P1, P4 e P5 daqueles que estavam próximos ao atirador, mas que não tiveram contato com a arma ou com o cartucho (P2 e P3). Os indivíduos P1 e P4 apresentaram partículas de LGSR com formato tanto de manchas difusas provavelmente advindas do atrito entre a mão e a arma, quanto de manchas puntiformes. Ambos os indivíduos apresentaram as manchas nas regiões de pinça e dorso das mãos, apresentando, portanto, um padrão muito semelhante. No entanto, apenas P1 apresentou traços na região interna dos dedos indicadores dos atiradores, o que sugere o contato destes com o gatilho da arma. Este traço pode desempenhar um papel importante para a diferenciação destes sujeitos.

Com relação aos indivíduos P2 e P3, a análise visual não apresentou um resultado positivo para partículas de LGSR. No entanto, ao realizar a análise por MEV/EDS foi comprovada a presença de resíduos de tiro, ainda que em pequenas quantidades. Portanto, é possível que P2 e P3 forneçam resultados “positivo para GSR” se submetidos a uma análise exclusiva por MEV/EDS. Vale ressaltar que não foi possível por nenhum dos dois métodos diferenciar os indivíduos P2 e P3, ainda que o indivíduo que estava presente no momento do disparo (P2) tenha apresentado uma maior quantidade de partículas (por MEV/EDS) do que aquele que entrou na cena apenas após o disparo (P4).

Considerando isto, é importante ressaltar que a simples presença de GSR não deve ser interpretada como indicador inequívoco de que o indivíduo em

questão efetuou o disparo e precisa ser avaliada cautelosamente à luz das demais evidências da investigação.

Com relação ao personagem incriminado propositalmente (P5), observou-se a presença de círculos advindo do contato da base do cartucho com a mão de P5. No entanto, em situações reais é razoável esperar que, ao tentar forjar um resultado positivo, a pessoa tenha cuidado em evitar a formação destes círculos, o que dificultaria diferenciar P5 de P1 e P4. No entanto, a ausência de partículas puntiformes, normalmente encontradas nas mãos dos atiradores, deve ser considerada durante a investigação.

Adicionalmente, foi feita a comparação entre o padrão de dispersão das partículas LGSR advindas da munição NTA e de partículas de LGSR advindas de munição convencional +P+. Estas duas munições diferem quanto ao tipo de primer usado, à quantidade e formato dos grãos de pólvora. Com a munição convencional +P+ as partículas de LGSR foram depositadas preferencialmente no dorso e nos dedos das mãos. Já as partículas da munição NTA foram depositadas preferencialmente na região da palma da mão. Considerando esses aspectos, pode-se dizer que houve diferença no padrão de deposição das partículas luminescentes utilizando uma munição com mais potência. Contudo, um estudo mais detalhado é necessário para conclusões definitivas.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, se propõe:

- Realizar análises por MEV/EDS em mais amostras coletadas separadamente em diversos locais (dorso, palma da mão, etc.) para obter maior representatividade.
- Verificar a possibilidade de diferenciar os personagens em função da concentração do GSR nestes locais.
- Realizar testes com uma maior quantidade de indivíduos (P1 e P4) para avaliar a formação de marcas no formato de linhas observadas na região interna do dedo indicador e na região palmar da mão de apoio do atirador. Avaliar se estas marcas são formadas durante o disparo ou se é possível adquiri-las através do manuseio da arma.
- Realizar análises estatísticas descritivas, como testes de significância, variância, desvio-padrão, para fundamentar o reconhecimento de padrões.

8. REFERÊNCIAS

1. Fórum Brasileiro De Segurança Pública, Atlas da Violência 2019. Rio de Janeiro: Ipea, 2019. 83 p.
2. Baladez, Izabelle Mundim e Janaina. Relatório Anual. São Paulo: Instituto Sou da Paz, 2018.
3. Lucena, M. A. M. Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema $ZnAl_2O_4:Tr^{3+}$ como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
4. Martiny, A.; Pinto, A. L. Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. Revista Militar de Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, p.24 - 35, 2008.
5. Lucena, M. A. M. et al. Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators. Forensic Science International, [s.l.], v. 280, p.95 - 102, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.09.013>.
6. Polovková, J.; HMONIČ, M.; SZEGÉNYI, I. Study of gunshot residues from Sintox® ammunition containing marking substances. Egyptian Journal of Forensic Sciences, [s.l.], v. 5, n. 4, p.174 - 179, dez. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejfs.2014.09.003>.
7. Lucena, M. A. de M. Tese de Doutorado: Marcadores Luminescentes Para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, Avaliação Da Toxicidade E Aplicação Da Rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)], Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
8. Arouca, A. M. Estudo Da Aplicabilidade De Marcadores Luminescentes De Disparos De Armas De Fogo. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2016.
9. Carneiro, C. R. Avaliação da diferenciação de MOFS e LGSR por meio dos espectros de luminescência do Eu^{3+} utilizando técnicas quimiométricas. 2019. 104 f. dissertação (mestrado) - curso de química, instituto de química, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.
10. Lindsay, E, McVicar, MJ, Gerard, RV, Randall, ED, Pearson, J. Passive exposure and persistence of gunshot residue (GSR) on bystanders to a shooting: comparison of shooter and bystander exposure to GSR. *Can Soc Forensic Sci J* 2011; 44 (3): 89 – 96.

11. Dalby, O.; Butler, D.; Birkett, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review. *Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 55, n. 4, p.924 - 943, 8 abr. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x>.
12. Pistol Shot Recorded at 73,000 Frames Per Second. S.I.: Discovery, 2015. P&B
13. Reis, E. L. T.; Sarkis, J. E. S., Rodrigues, C.; Negrini Neto, O.; Viebig, S. Identificação de Resíduos de Disparo de Armas de Fogo por Meio da Técnica de Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo, *Química Nova*, vol. 27, no. 3, pp. 409 – 413, 2004.
14. Zeichner, A. Recent Developments in Methods of Chemical Analysis in Investigations of Firearm-Related Events. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 376 (8), 1178 – 1191.
15. Rendle, D. F. Advances in Chemistry Applied to Forensic Science. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34 (12), 1021 – 1030.
16. Taudte, R. V.; Beavis, A.; Blanes, L.; Cole, N.; Doble, P.; Roux, C. Detection of Gunshot Residues Using Mass Spectrometry. *Biomed. Res. Int.* 2014, 2014, 1 – 16.
17. 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.pdf. *Sci. Justice* 2015, 55, 168 – 175.
18. Tocaia Dos Reis, E. L.; De Souza Sarkis, J. E.; Rodrigues, C.; Neto, O. N.; Viebig, S. Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo Por Meio Da Técnica de Espectrometria de Massas de Alta Resolução Com Fonte de Plasma Indutivo. *Quim. Nova* 2004, 27 (3), 409 – 413.
19. Glattstein, B.; Vinokurov, A.; Levin, N.; Zeichner, A. Improved Method for Shooting Distance Estimation . Part 1 . Bullet Holes in Clothing Items. *J. Forensic Sci.* 2015, 45 (4), 801 – 806.
20. Andreola, S.; Gentile, G.; Battistini, A.; Cattaneo, C.; Zoja, R. Forensic Applications of Sodium Rhodizonate and Hydrochloric Acid: A New Histological Technique for Detection of Gunshot Residues. *J. Forensic Sci.* 2011, 56 (3), 771 – 774.
21. Tugcu, H.; Yorulmaz, C.; Karslioglu, Y.; Uner, H. B.; Koc, S.; Ozdemir, C.; Ozaslan, A.; Celasun, B. Image Analysis as an Adjunct to Sodium Rhodizonate Test in the Evaluation of Gunshot Residues: An Experimental Study. *Am. J. Forensic Med. Pathol.* 2006, 27 (4), 296 – 299.
22. Vanini, G.; Destefani, C. A.; Merlo, B. B.; Tereza, M.; Carneiro, W. D.; Filgueiras, P. R.; Poppi, R. J.; Romão, W. Forensic Ballistics by Inductivel

Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy : Quantification of Gunshot Residues and Prediction of the Number of Shots Using Different Firearms. *Microchem. J.* 2015, 118, 19 – 25

23. ASTM Standart E1588-10e1, Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. 2008.

24. Brozek-Mucha, Z. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis for Chemical and Morphological Characterisation of the Inorganic Component of Gunshot Residue : Selected Problems. *Biomed Res. Int.* 2014, 2014, 1 – 11.

25. Berk, R. E.; Rochowicz, S. a.; Wong, M.; Kopina, M. a. Gunshot Residue in Chicago Police Vehicles and Facilities: An Empirical Study. *J. Forensic Sci.* 2007, 52 (4), 838 – 841.

26. Melo, J. G.; Weber, I. T.; Lucena, M. A. D; M., Rodrigues, M. O.; Alves Junior, S. Processo de Obtenção de Munição Luminescente e Processo de Detecção de Resíduos de Tiro. Patent WO/2010/105326 (A1), 2010.

27. Center for Disease Control/CDC; National Institute for Occupational Safety and Health/NIOSH. *Reducing Exposure to Lead and Noise at Indoor Firing Ranges*; 2010.

28. Hogg, Seth R.; HUNTER, Brian C.; SMITH, Ruth Waddell. Elemental Characterization and Discrimination of Nontoxic Ammunition Using Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis and Principal Components Analysis. *Journal Of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 61, n. 1, p.35-42, 10 ago. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1556-4029.12881>

29. Weber, I. T., Melo, A. J. G., Lucena, M. A. M., Rodrigues, M. O.; Alves Junior S. High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. *Analytical chemistry*, vol. 83, no. 12, pp. 4720 – 4723, Jun. 2011

30. Arouca, A.M.; Lucena, M.A.M.; Rossiter, R. J. ; Talhavini, M. ; Weber, I.T. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context-Part II. *Forensic Science International*, v. 281, p. 161-170, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.09.022>.

31. Weber, I. T.; Melo, a. J. G.; Lucena, M. a. M.; Consoli, E. F.; Rodrigues, M. O.; 110 de Sá, G. F.; Maldaner, a. O.; Talhavini, M.; Alves, S. Use of Luminescent Gunshot Residues Markers in Forensic Context. *Forensic Sci. Int.* 2014, 244, 276 – 284.

32. Arouca, Aline M. et al. Analysis of Luminescent Gunshot Residue (LGSR) on Different Types of Fabrics. *Journal Of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 65, n. 1, p.67-72, 2 ago. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1556-4029.14143>.

33. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal À Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1126 – 1162.

34. Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (16), 5815 – 5840
35. Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas E Suas Aplicações Em Catálise. *Quim. Nova* 2014, 37 (1), 123 – 133.
36. Serré, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Gardant, N.; Pelle, F.; Férey, G. Synthesis, Characterisation and Luminescent Properties of a New Three-Dimensional Lanthanide Trimesate: $\{M((C_6H_3)-(CO_2)_3)\}$ (M = Y, Ln) or MIL-78}. *J. Mater. Chem.* 2004, 14 (10), 1540 – 1543.
37. 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 Sci Int* 2015; 247: 14 – 7.
38. Andrasko, J, Pettersson, S. A simple method for collection of gunshot residues from clothing. *Sci Justice* 1991; 31 (3): 321 – 30.
39. French, JC, Morgan, R, Davy, J. The secondary transfer of gunshot residue: an experimental investigation carried out with SEM-EDX analysis. *X-Ray Spectrom* 2014; 43(1): 56 – 61.
40. Ditrach, H. Distribution of gunshot residues – the influence of weapon type. *J Forensic Sci* 2012; 220: 85 – 90.
41. Kara, I, Sarikavak, Y, Lisesivdin, SB, Kasap, M. Evaluation of morphological and chemical differences of gunshot residues in different ammunitions using SEM/EDS technique. *Environ Forensics* 2016; 17(1): 68– 79.
42. Wallace, JS. Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue. Boca Raton, FL: CRC Press; 2008. Chapter 17: *Properties of firearm discharge residue*; 123– 33.
43. Gerard, RV, McVicar, MJ, Lindsay, E, Randall, ED, Harvey, E. The long range deposition of gunshot residue and the mechanism of its transportation. *Can Soc Forensic Sci J* 2011; 44 (3): 97– 104.
44. Blakey, Lauren S. et al. Fate and Behavior of Gunshot Residue - A Review. *Journal Of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 63, n. 1, p.9-19, 23 maio 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1556-4029.13555>
45. Fojtá e , . Vac nová J, olá , otrl M. Distribution of GSR particles in the surroundings of shooting pistol. *Forensic Sci Int* 2003; 132 (2): 99– 105.
46. Zeichner, A, Glattstein, B. Recent developments in the methods of estimating shooting distance. *Sci World J* 2002; 2: 573 – 85.
47. Companhia Brasileira De Cartuchos. Informativo Técnico N° 43: Munições para armas curtas. Ribeirão Pires: CBC, 2005.

48. Ministério da Justiça/Secretaria Nacional de Segurança Pública/
Procedimento Operacional Padrão Perícia Criminal, 2013, pp.243.

49. Carneiro, C. R.; Santos-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, p. 12444-12452, 2019.

50. Trimpe, Michael. The Current Status of GSR Examinations. *FBI Law Enforcement Bulletin*, vol. 80, no. 5, May 2011, pp. 24-32.