

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais



Caracterização Elementar de Resíduos de Disparo de Armas de  
Fogo Gerados por Munição de Fabricação Brasileira

Anaí Duarte

**Tese de Doutorado**  
Porto Alegre, dezembro de 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais  
Tese de Doutorado

## Caracterização Elementar de Resíduos de Disparo de Armas de Fogo Gerados por Munição de Fabricação Brasileira

**Anaí Duarte**

Tese de Doutorado realizada sob orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias, apresentada ao Curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2014

*“Aprendi a esperar  
Mas não tenho mais certeza  
Agora que estou bem  
Tão pouca coisa me interessa...  
Contra minha própria vontade  
Sou teimoso, sincero  
E insisto em ter  
Vontade própria...”*

*L'Âge D'Or – Legião Urbana*

## **AGRADECIMENTOS**

Quando eu penso em agradecer, passa um filme na minha cabeça com a retrospectiva desta história. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer minha família. Meu marido Luís pela paciência, incentivo, companheirismo e amor. Aos meus pais por terem feito parte desta história desde sempre, por me mostrarem o caminho certo na vida e confiarem que eu conseguiria, em fim, por serem os melhores que eu poderia ter. Ao meu irmão Cauê e minha cunhada Roberta pela companhia, amizade, por sempre me valorizarem e me confortarem em momentos difíceis. Aos meus sogros por todo carinho e dedicação. Também aos meus poucos, mas adoráveis amigos. Vocês me fazem muito feliz, amo muito todos vocês!

Ao PGCiMat pela oportunidade, bem como a todos professores do programa. A professora Naira por me ajudar a recomeçar em um momento difícil da minha vida pessoal e acadêmica. Ao professor Johnny pela orientação, bom humor e confiança. Ao IGP e a colega Luiza pela parceria e amostras. Aos colegas do grupo PIXE pela companhia e colaboração. A todos os técnicos, professores e colegas do LII, o meu sincero agradecimento.

## ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

Duarte, A., Silva, L. M., Souza, C. T., Stori, E. M., Boufleur, L. A., Amaral, L., Dias, J. F.;  
Elemental Quantification of Large Gunshot Residues. *Nuclear Instruments and Methods  
in Physics Research B*. **2014**, *in press*.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. TÉCNICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE GSR.....	22
3.1. INTRODUÇÃO .....	22
3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICOS .....	22
3.2.1. Teste da Parafina.....	22
3.2.2. Teste de Griess .....	23
3.2.3. Rodizonato de Sódio .....	24
3.3. MÉTODOS DE ANÁLISE FÍSICOS.....	25
3.3.1. Análise por Ativação por Nêutrons (NAA).....	25
3.3.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) .....	26
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4. CARTUCHO (MUNIÇÃO DE ARMAS DE FOGO) .....	29
4.1. ESTOJO .....	29
4.2. ESPOLETA .....	30
4.3. PÓLVORA.....	30
4.4. PROJÉTIL.....	31
5. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS (CBC).....	31
6. TÉCNICAS ANALÍTICAS COM FEIXES DE ÍONS .....	34
6.1. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE INTERAÇÃO DOS ÍONS COM A MATÉRIA .....	34
6.2. PIXE (EMIÇÃO DE RAIOS X INDUZIDA POR PARTÍCULAS).....	35
6.2.1. Histórico .....	35
6.2.2. Princípios Básicos .....	37
6.2.3. <i>Background</i> Contínuo.....	39
6.2.4. Limite de Detecção (LOD) .....	40
6.2.5. Relação entre Intensidade dos Raios X e Concentração.....	42
6.2.6. Tipos de Amostra e Aproximação Analítica .....	44
6.2.7. Padronização .....	46
6.3. $\mu$ -PIXE.....	46
6.4. ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS).....	48

6.4.1. Breve Histórico e Definição .....	48
6.4.2. Princípios Básicos.....	49
7. EXPERIMENTAL: AMOSTRAS E EQUIPAMENTO .....	52
7.1. AMOSTRAS .....	52
7.1.1. Preparação, quantidade e parâmetros de irradiação das amostras de PIXE ....	52
7.1.1.1. Determinação da Matriz das Espoletas e Pólvoras – RBS.....	55
7.1.2. Preparação, quantidade e parâmetros de irradiação das amostras de $\mu$ -PIXE.	56
7.2. DETALHES DO ACELERADOR E LINHAS DE PIXE E $\mu$ -PIXE .....	59
7.3. DETECTORES .....	63
7.3.1. Calibração dos Detectores.....	65
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
8.1. RESULTADOS OBTIDOS POR RBS .....	68
8.2. RESULTADOS OBTIDOS POR PIXE .....	70
8.2.1. Componentes do cartucho da munição .38 SPL CHOG .....	70
8.2.2. Componentes do cartucho da munição .38 SPL EXPO +P+ .....	73
8.2.3. Análise da fita microporosa e da espoleta de ambas as munições.....	76
8.3. RESULTADOS OBTIDOS POR $\mu$ -PIXE .....	78
8.3.1. Resíduos de disparo obtidos com munição .38 SPL CHOG: Partículas CHOG .....	78
8.3.2. Resíduos de disparo obtidos com munição .38 SPL EXPO +P+: Partículas EXPO.....	83
9. CONCLUSÕES .....	88
10. CONTINUIDADE DO TRABALHO .....	90
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
ANEXO 1. PADRONIZAÇÃO DO SISTEMA DE PIXE.....	95
1A. PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO E FILTROS PARA O DETECTOR DE Si(Li) .....	95
1B. CONSTANTE DE PADRONIZAÇÃO H PARA O DETECTOR DE Si(Li) .....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação da difenilamina com o nitrato, produzindo coloração azul.....	23
Figura 2. Teste de Griess, com naftilamina. ....	23
Figura 3. Reação de formação do complexo de rodizonato com íons $Pb^{2+}$ . ....	24
Figura 4. Análise por ativação por nêutrons.....	26
Figura 5. Espectrofotômetro de absorção atômica.....	27
Figura 6. Diagrama esquemático do MEV e analisador de raios X.....	28
Figura 7. Estrutura de um cartucho (munição de arma de fogo).....	29
Figura 8. Alguns tipos de projéteis fabricados pela CBC. ....	33
Figura 9. Exemplo de um espectro de PIXE de uma amostra de pólvora. ....	38
Figura 10. Limite de detecção para a média de 20 amostras de pólvora, em partes por milhão (ppm). Tais limites referem-se às transições K, exceto para Ba e Pb, cujas transições mostradas referem às linhas L. ....	41
Figura 11. Limite de detecção para a média de 30 amostras de espoleta, em ppm. Tais limites referem-se às transições K exceto para o Sb, Ba e Pb, cujas transições mostradas referem às linhas L.....	42
Figura 12. Geometria geral para experimentos de PIXE. ....	43
Figura 13. Mapa elementar de uma partícula de resíduo de disparo, onde pode ser observada a correlação dos elementos Ba, Pb e Sb.....	47
Figura 14. Espalhamento de um feixe de prótons e de um feixe de elétrons em um material.....	48
Figura 15. Retroespalhamento do projétil pelo alvo.....	49
Figura 16. Desmontagem dos cartuchos. a) Martelo de inércia, b) munição EXPO desmontada e c) Munição CHOG desmontada. ....	53
Figura 17. a) Pólvora CHOG pastilhada. Imagem obtida após medição, mostrando a marca deixada pelo feixe de prótons de 2 MeV. b) Pólvora EXPO +P+ pastilhada. ....	53
Figura 18. Amostras prontas para análise por PIXE. a) espoleta, b) projétil e c) estojo. ....	54
Figura 19. Esquema de um ensaio de disparo.....	56
Figura 20. Amostra coletada a) arma e b) micropore. ....	57
Figura 21. Espectros de PIXE dos papéis analisados. Contagens normalizadas pela carga. ....	57

Figura 22. Espectros de PIXE das fitas analisadas. Contagens normalizadas pela carga. .....	58
Figura 23. Acelerador tandetron 3MV do IF-UFRGS e principais linhas experimentais: PIXE, $\mu$ -PIXE, RBS, implantação iônica e NRA. ....	60
Figura 24. Esquema da linha de $\mu$ -PIXE do LII da UFRGS. ....	61
Figura 25. Porta amostra utilizado nas análises por $\mu$ -PIXE .....	62
Figura 26. a) "L" invertido sobre os buracos do grid de 2000 mesh e b) espectros utilizados no cálculo do tamanho do feixe. ....	62
Figura 27. Estrutura de um detector Si (Li). ....	64
Figura 28. Estrutura de um detector SDD. ....	64
Figura 29. Ajuste gaussiano em dois picos de um padrão de metal e seus respectivos centróide ( $X_c$ ) e desvio padrão. ....	65
Figura 30. Calibração em energia obtida com um padrão de metal. ....	66
Figura 31. Calibração de largura obtida com um padrão de metal. ....	67
Figura 32. Ajuste no SIMNRA para amostra de pólvora do tipo CHOG. ....	68
Figura 33. Ajuste no SIMNRA para amostra de pólvora do tipo EXPO. ....	69
Figura 34. Espectro qualitativo de PIXE, relativo às médias de 30 amostras de cada constituente da munição do tipo .38 SPL CHOG (estojo, espoleta e projétil). Contagens normalizadas pela carga. ....	70
Figura 35. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 20 amostras de pólvora da munição do tipo .38 SPL CHOG. Contagens normalizadas pela carga. ....	72
Figura 36. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 30 amostras de cada constituente da munição do tipo .38 SPL EXPO + P+ (espoleta, estojo, camisa do projétil e projétil) . Contagens normalizadas pela carga. ....	73
Figura 37. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 20 amostras de pólvora da munição do tipo .38 SPL EXPO +P+. Contagens normalizadas pela carga. ....	76
Figura 38. Espectro de PIXE da espoleta CHOG (n=30, linha vermelha), espoleta EXPO (n=30, linha azul) e fita microporosa (n=5, linha preta). Contagens normalizadas pela carga. ....	77
Figura 39. Mapas elementares da partícula 1 (acima) e partícula 2 (abaixo). ....	79
Figura 40. Espectro de PIXE da partícula 1 (linha vermelha) e partícula 2 (linha preta). Contagens normalizadas pela carga. ....	80

Figura 41. Espectros de raios X de duas partículas de resíduo de disparo da munição CHOG presentes no anteparo de papel. Contagens normalizadas pela carga. ....	82
Figura 42. Mapas elementares de duas partículas da munição CHOG presentes no anteparo de papel. ....	83
Figura 43. Mapas elementares da partícula 1 (acima) e partícula 2 (abaixo). ....	84
Figura 44. Espectro de raios X da partícula 1 (linha vermelha) e partícula 2 (linha preta). Contagens normalizadas pela carga. ....	85
Figura 45. Comparativo entre as médias das amostras de espoleta Clean Range, CHOG e EXPO. Média de 20 amostras. Contagens normalizadas pela carga. ....	90
Figura 46. H para linhas K, detector Si(Li). ....	97
Figura 47. H para linhas L, detector Si(Li). ....	98
Figura 48. H para linhas M, detector Si(Li). ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns tipos de munição e utilização/características.....	32
Tabela 2. Tipos de munição, amostras e quantidades. ....	55
Tabela 3. Tipos de munição, substrato de coleta e quantidade de partículas.....	59
Tabela 4. Composição da matriz da pólvora CHOG.....	68
Tabela 5. Composição da matriz da pólvora EXPO.....	69
Tabela 6. Elementos presentes nos componentes da munição CHOG (mg/Kg). ....	71
Tabela 7. Elementos presentes nos componentes da munição EXPO (mg/Kg). ....	74
Tabela 8. Concentrações em mg/Kg dos elementos da fita microporosa e espoleta de ambas as munições .....	78
Tabela 9. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas na espoleta da munição CHOG.....	80
Tabela 10. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas nos resíduos de disparo efetuados com munição CHOG.....	81
Tabela 11. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas na espoleta da munição EXPO.....	85
Tabela 12. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas nos resíduos de disparo efetuados com munição EXPO.....	86
Tabela 13. Pontos de fusão e de ebulição do Ba, Pb e Sb à 1 atm.....	87
Tabela 14. Parâmetros de calibração. ....	95
Tabela 15. Filtro utilizado no detector de Si (Li).....	95
Tabela 16. H para linhas K dos alvos finos.....	96
Tabela 17. H para linhas L dos alvos finos. ....	97
Tabela 18. H para linhas M dos alvos finos. ....	98

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- GSR** – resíduo de disparo de arma de fogo (*Gunshot Residue*)
- PIXE** – Emissão de Raios X Induzida por Partícula (*Particle Induced X-ray Emission*)
- μ-PIXE** - PIXE com microfeixe de íons
- IF** – Instituto de Física
- UFRGS** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- CHOG** – chumbo ogival
- EXPO +P+** – expansivo ponta oca
- CBC** – Companhia Brasileira de Cartuchos
- Ba** – bário
- Pb** – chumbo
- Sb** – antimônio
- NAA** – Análise por Ativação de Nêutrons (*Neutron Activation Analysis*)
- AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*)
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDX** – Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios-X (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).
- EBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Elástico (*Elastic Backscattering Spectrometry*)
- SIM** – Subsistema de Informação sobre Mortalidade
- Fig.** – figura
- α** – alfa
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** – nitrato
- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** – nitrito
- Pb<sup>2+</sup>** – cátion chumbo II
- μm** – micrometro
- LaB<sub>6</sub>** – hexaboreto de lantânio
- .38** – 0,38 polegadas ou 9,65mm
- SPL** – Especial (*special*)
- MEN** – Metallwerk Elisenhutte Nassau

**S&B** – Sellier & Bellot

**IGP** – Instituto Geral de Perícias

**RS** – Rio Grande do Sul

**RBS** – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

**ERDA** – Análise por Recuo Elástico (*Elastic Recoil Detection Analysis*)

**NRA** – Análise de Reação Nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*)

**keV** – quilo elétronvolt

**Si (Li)** – silício dopado com lítio

**eV** – elétronvolt

**meV** – mega elétronvolt

**CSIRO** – *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*

**SP** – São Paulo

**USP** – Universidade de São Paulo

**LAMFI** – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos

**LII** – Laboratório de Implantação Iônica

**LaCAM** – Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares

**UFRJ** – Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Z** – número atômico

**SEB** – *bremsstrahlung* de elétrons secundários

**QFEB** – *bremsstrahlung* de elétrons quase-livres

**AB** – *bremsstrahlung* atômico

**V** – Volt

**LOD** – limite de detecção (*Limit of Detection*)

**FWHM** – largura à meia altura (*Full width at half maximum*)

**ppm** – parte por milhão

**Pa** – Pascal

**g** – gramas

**mL** – mililitros

**P.A.** – pureza para análise

**cm** – centímetros

**°C** – graus Celsius

**nA** – nanoampère

**mm<sup>2</sup>** – milímetro quadrado

**pA** – picoampère

**µm<sup>2</sup>** – micrometro quadrado

**MV** – mega Volt

**mbar** – milibar

**mm** – milímetro

**YAG** – granada de ítrio e alumínio

**SDD** – detector de silício de deriva (*silicon drift detector*)

**FET** – transistor de efeito de campo (*field effect transistor*)

**mg** – miligrama

**Kg** – kilograma

**1 atm** – pressão atmosférica normal

## RESUMO

GSR ou *Gunshot Residues* são partículas microscópicas de resíduos provenientes da descarga de uma arma de fogo e que, em geral, ficam depositadas pelo corpo do atirador e aos arredores da cena do crime.

Este trabalho tem como objetivo empregar as técnicas de PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) convencional e  $\mu$ -PIXE na análise da munição e GSR gerados por disparo de arma de fogo, utilizando munição de fabricação brasileira. O estudo foi dividido em duas etapas, sendo que na primeira etapa foi utilizada a técnica PIXE no estudo da composição elementar de todos os componentes (estojo, espoleta, pólvora, projétil e camisa) de dois cartuchos distintos virgens, ou seja, antes do disparo com a arma de fogo. Na segunda etapa foram efetuados os ensaios de disparo com arma de fogo, utilizando os mesmos tipos de cartuchos analisados na primeira etapa. As partículas foram coletadas e analisadas por  $\mu$ -PIXE.

As amostras foram irradiadas com feixes de prótons, empregando diferentes parâmetros (energia e corrente), o que depende das amostras em estudo e da técnica utilizada. Para tal fim, foi utilizado o acelerador Tandetron (modelo TN-4130-HC) disponível no Laboratório de Implantação Iônica (IF-UFRGS). Dois diferentes tipos de munição foram analisadas: CHOG e EXPO +P+.

Os elementos presentes nas amostras de espoleta de ambos os tipos de munição são o alumínio, antimônio, bário e chumbo, e em menores quantidades cobre, zinco e ferro (invólucro), além de níquel no caso da munição EXPO +P+. Ambos os estojos são constituídos por cobre e zinco, apresentando adicionalmente uma grande quantidade de níquel e um pouco de ferro na munição EXPO +P+. No projétil da munição CHOG os elementos predominantes são chumbo e antimônio, além de apresentar alumínio e ferro em menores quantidades. Na munição EXPO +P+ o projétil também é constituído por chumbo, antimônio e alumínio, mas o ferro é substituído pelo cobre. As amostras de pólvora de ambos os tipos são compostas por alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio, titânio, cromo, níquel, ferro, cobre e zinco, e essas quantidades foram diferentes para cada tipo de munição. A pólvora CHOG apresentou bário e chumbo adicionalmente. Por último, a camisa do projétil da munição EXPO +P+ apresentou cobre, zinco, níquel, chumbo e ferro. Estes resultados são em maioria

condizentes com as especificações do fabricante, a Companhia Brasileira de Cartuchos – CBC.

Para a coleta das amostras de GSR, foram efetuados disparos em um anteparo de papel, onde foi fixada uma fita microporosa da marca *Missner*<sup>®</sup>. Neste estudo, foram utilizados os dois tipos de munição analisados por PIXE. Nos dois tipos de partículas coletadas, foi possível correlacionar a presença de Ba, Pb e Sb na mesma partícula, sendo inequivocamente caracterizadas como partículas de GSR. No entanto, os resíduos apresentaram diferentes características e particularidades. Em partículas do tipo CHOG as principais características observadas foram a diferença de tamanhos, homogeneidade (exceto em alguns pontos) e ausência de formato característico. Nas partículas do tipo EXPO +P+ as características se repetem, exceto no formato que, em geral, se apresentou esférico.

Comparando os resultados de PIXE e  $\mu$ -PIXE, observou-se que há relação entre a munição utilizada e os resíduos de disparo produzidos, mas, no entanto as quantidades dos elementos na munição antes e depois do disparo não possuem correlação, o que pode ser explicado pela distância entre o atirador e o anteparo. Os elementos bário, chumbo e antimônio precisam de altas temperaturas para vaporizar, e não alcançariam efetivamente o anteparo a uma distância de um metro, causando grande variabilidade de concentrações entre as partículas.

**Palavras-Chave:** munição, cartuchos, partícula, GSR, CBC, PIXE,  $\mu$ -PIXE.

## ABSTRACT

GSR stands for *Gunshot Residues* which are microscopic particles stemming from the discharge of a firearm. These particles are deposited on the body of the shooter and on the vicinity of the crime scene.

The aim of this work is to characterize two Brazilian ammunitions and their respective GSRs using PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) and  $\mu$ -PIXE. Initially, the components (case, primer, gunpowder, projectile and jacket) of two pristine cartridges were analyzed by PIXE technique. Then, shooting sessions were carried out with the same cartridges. In this case, the GSR were collected for  $\mu$ -PIXE analysis.

The samples were irradiated with protons with different energies and beam currents depending on the sample under study and the technique used for analysis. To that end, a Tandetron accelerator (model TN-4130-HC) from the Ion Implantation Laboratory (IF-UFRGS) was used.

The elements present in the primer for both ammunitions were aluminum, antimony, barium and lead. Other trace elements like copper, zinc and iron were present as well. Nickel was also detected in EXPO +P+ samples. The cases were made of copper and zinc. For the EXPO +P+, other elements like nickel and, to a lesser degree, iron were present as well. The bullet from CHOG ammunition was mainly composed by lead and antimony with traces of iron and aluminum. On the other hand, bullets from EXPO +P+ were characterized by lead, antimony and aluminum while iron is replaced by copper. The gunpowder from both ammunitions were characterized by aluminum, silicon, sulfur, potassium, calcium, titanium, chromium, nickel, iron, copper and zinc, and their amounts were different for each type of ammunition. In addition, the CHOG type gunpowder presented barium and lead. Finally, the jacket of the EXPO +P+ bullet has considerable amounts of copper, zinc, nickel, lead and iron. These results are compatible with the datasheet provided by the Companhia Brasileira de Cartuchos.

For the study of the GSR, shootings were performed using the afore mentioned ammunitions on a paper screen with Missner® tape for the collection of the ejected particles. Elements like Ba, Pb and Sb were found in the particles, thus characterizing

the GSR. The CHOG particles were characterized by a large distribution of sizes and distinct shapes. On the other hand, EXPO +P+ particles were distinct due to its round shape.

Comparing the results of PIXE and  $\mu$ -PIXE, it was observed that there is a correlation between ammunition used and the GSR produced, but nevertheless the amounts of the elements before and after the ammunition shot does not have correlation, which can be explained the distance between the shooter and the target. The elements barium, lead and antimony require high temperatures to vaporize and not effectively reach the target at a distance of one meter, causing large variability in concentrations between particles.

**Keywords:** ammunition, cartridge, particle, GSR, CBC, PIXE,  $\mu$ -PIXE.

## 1. INTRODUÇÃO

Resíduos de disparo de arma de fogo (*GSR – Gunshot Residues*) são partículas arremessadas e depositadas no corpo do atirador e cena do crime quando uma arma de fogo é descarregada. Estas partículas são geralmente esféricas, com tamanho da ordem de dezenas a centenas de micrometros, e são originadas através da reação de condensação a altas pressões que ocorre durante o processo do disparo. Elas podem ser constituídas de material proveniente da espoleta, projétil, pólvora, estojo e da própria arma. A espoleta tem uma grande contribuição na formação destas partículas, pois contém nitrato de bário, trissulfeto de antimônio e estifinato de chumbo<sup>1</sup>, os quais são considerados sua impressão digital<sup>2</sup>.

Existem várias técnicas analíticas utilizadas para a análise destes resíduos, como por exemplo, Análise por Ativação por Nêutrons (NAA) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), porém a mais utilizada é a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios X (MEV-EDX)<sup>3</sup>, que se diferencia pela capacidade de poder combinar informações sobre morfologia e imagem, revelando se os elementos encontram-se na mesma partícula, o que permite grande especificidade, além de ser uma técnica não-destrutiva. Apesar do sucesso desta técnica, em alguns casos não há sensibilidade adequada para análise de elementos traço, devido à presença de uma grande radiação de fundo (background) que pode ser observada nos espectros obtidos<sup>4</sup>.

A técnica de PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) tem sido empregada<sup>5,6</sup> em ciência forense para análise de resíduos de disparo há algumas décadas, apresentando sensibilidade adequada, consistência e reprodutibilidade. No entanto, o tamanho do feixe é uma desvantagem em relação ao MEV.

Um estudo<sup>4</sup> recente mostrou que a técnica de  $\mu$ -PIXE apresenta alta sensibilidade e é capaz de discriminar GSR provenientes de diferentes fontes, podendo ser utilizada como técnica complementar ao MEV. Técnicas de análise com feixe iônico, como EBS (Espectrometria de Retroespalhamento Elástico) também tem sido combinadas com  $\mu$ -PIXE, e tem se mostrado como métodos auto-consistentes de análise, de alta sensibilidade e não destrutivos<sup>2,7</sup>.

A motivação para este trabalho foi estudar a composição de todos os componentes de dois tipos de munição de fabricação brasileira – marca CBC – e respectivos GSR por meio de uma técnica que possibilita maior sensibilidade no que diz respeito à detecção de elementos traço, os quais podem assumir papel decisivo na elucidação de crimes. As técnicas de PIXE e  $\mu$ -PIXE se apresentam como ferramentas viáveis neste tipo de análise, porque além de sua alta sensibilidade, apresentam facilidade no que diz respeito à preparação de amostras quando comparadas a outras técnicas. Tendo em vista o fato de que a espoleta é o maior contribuinte na composição dos GSR, o desafio e diferencial deste trabalho foi traçar um comparativo entre as quantidades de espoleta antes do disparo e GSR produzido pela munição em questão. O único trabalho encontrado na literatura em que a munição (no caso, a espoleta) foi analisada antes do disparo foi realizado em 2007 por Meng e Lee<sup>8</sup>, e consiste em um estudo qualitativo sobre a composição da espoleta de 17 tipos de munições encontrados em Taiwan utilizando MEV. Foi revelado que a mistura continha chumbo, bário e antimônio. Verificaram ainda que os principais elementos encontrados nas partículas de GSR estavam também presentes em suas respectivas espoletas, destacando a importância da comparação de amostras de GSR com a composição da munição utilizada em investigações policiais.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo utilizar as técnicas de PIXE convencional e  $\mu$ -PIXE na análise da munição e GSR gerados por disparo de arma de fogo. A munição a ser utilizada é de fabricação brasileira, da marca *CBC*<sup>®</sup>.

Na primeira etapa do trabalho, foi estudada a concentração elementar de todos os componentes de dois cartuchos distintos virgens, ou seja, antes do disparo com a arma de fogo. Neste caso, utilizamos a técnica PIXE, que forneceu a concentração elementar dos componentes dos cartuchos antes do disparo com arma de fogo.

Na segunda etapa, foram efetuados os ensaios de disparo com arma de fogo, utilizando os mesmos tipos de cartuchos (da mesma caixa e lote) analisados na primeira etapa. As partículas GSR foram coletadas e posteriormente analisadas utilizando a técnica  $\mu$ -PIXE a fim de se obter mapas elementares e estabelecer a correlação entre elementos pertencentes a um mesmo resíduo. Além disso, estudamos a concentração dos elementos presentes nestas partículas.

Foi estabelecido um protocolo de coleta de amostras, facilitando as medidas com feixes iônicos.

Por último, foi traçado um comparativo a fim de verificar a relação da composição das partículas de resíduo de disparo com a munição correspondente.

### **3. TÉCNICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE GSR**

#### **3.1. INTRODUÇÃO**

A criminalidade e o uso de armas de fogo tem merecido crescente atenção nos últimos anos. Os registros do SIM (Subsistema de Informação sobre Mortalidade) permitem verificar que, entre 1980 e 2010, perto de 800 mil cidadãos morreram por disparos de algum tipo de arma de fogo no país. Nesse período, as vítimas passam de 8.710 no ano de 1980 para 38.892 em 2010, um crescimento de 346,5%.<sup>9</sup> Com base nestes dados é constatado que estudos na área de ciência forense, mais precisamente no que diz respeito à caracterização de resíduos de disparo de arma de fogo, são de extrema importância. As técnicas utilizadas para a análise de materiais coletados em cena de crime, a fim de elucidar tais casos, estão em constante evolução ao decorrer dos anos. A seguir serão discutidas algumas técnicas que caíram em desuso e aquelas utilizadas atualmente por peritos forenses para a identificação destes resíduos.

#### **3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICOS**

Estes métodos são utilizados na determinação de compostos inorgânicos (nitratos e nitritos) oriundos da combustão da pólvora. Neste caso, utilizam-se reagentes simples que formam compostos coloridos. Eles caíram em desuso, pois nitratos estão presentes em cosméticos, fertilizantes e em inúmeros produtos comerciais, dando frequentemente como resultado falso positivo. Já os nitritos, são menos comuns no ambiente e, portanto, tal técnica pode ser aplicada<sup>10</sup>.

##### **3.2.1. Teste da Parafina**

Em 1933, Teodoro Gonzalez, do Laboratório da Polícia da Cidade do México, introduziu o teste da parafina, que consistia na obtenção de um molde das mãos do

suspeito usando parafina quente. Quando resfriada e definida, a cera é retirada das mãos junto com as partículas de GSR ali existentes. Este molde é então pulverizado com uma solução de difenilamina ou reagentes similares. O resultado é uma coloração azul que surge da reação com as nitro-partículas provenientes da mistura propulsora (Fig. 1). Este teste foi abandonado devido a grande incidência de falsos-positivos<sup>3,10</sup>.

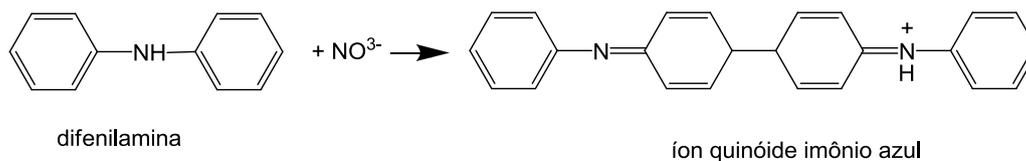


Figura 1. Reação da difenilamina com o nitrato, produzindo coloração azul.

### 3.2.2. Teste de Griess

Neste teste, é usada sulfanamida e  $\alpha$ -naftilamina em meio ácido<sup>3,10,11</sup>. A determinação de nitritos baseia-se na reação de redução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, formando um corante azo característico, de coloração vermelha (Fig. 2).

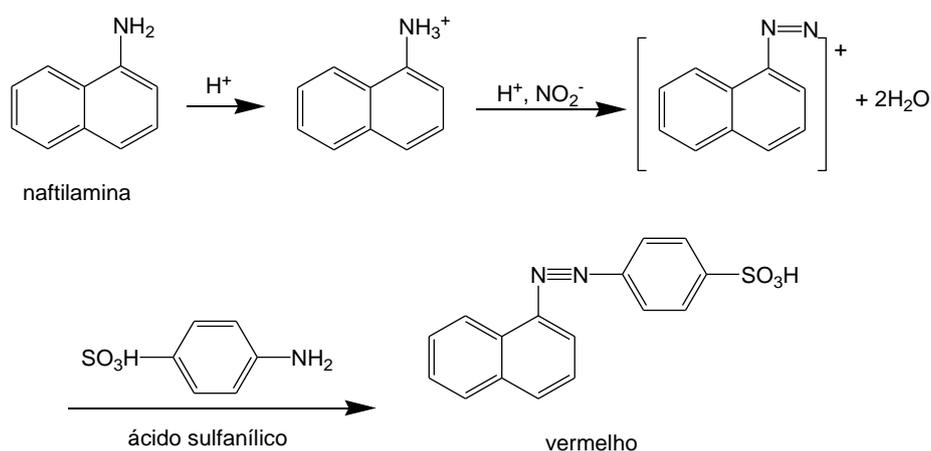


Figura 2. Teste de Griess, com naftilamina.

O reativo de Griess pode ser usado para identificar a presença de nitritos de qualquer origem e, portanto, não se trata de um reativo específico para nitritos oriundos de disparo por arma de fogo. Um resultado negativo do Teste de Griess não significa que a arma suspeita não tenha produzido o tiro, visto a transformação relativamente rápida de nitritos em nitratos. Uma constatação positiva também não garante, necessariamente, que tais nitritos sejam oriundos de um disparo. Por isso, este teste caiu em desuso pelos peritos forenses.

### 3.2.3. Rodizonato de Sódio

A análise química de chumbo consiste na coleta prévia de amostra das mãos do suspeito, mediante aplicação de tiras de fita adesiva do tipo esparadrapo nas mesmas, e subsequente imobilização dessas tiras em superfície de papel filtro. Ao serem borrifadas com solução acidificada de rodizonato de sódio, são observados nestas tiras pontos de coloração avermelhada quando os resíduos são oriundos de um disparo<sup>10,12</sup>.

A reação química envolvida no processo consiste na formação de um complexo de íons chumbo com os íons rodizonato, e é mostrada na Figura 3.

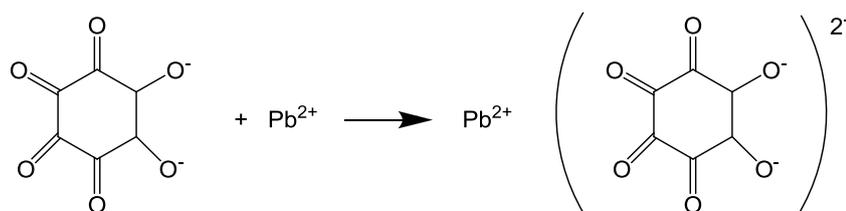


Figura 3. Reação de formação do complexo de rodizonato com íons  $\text{Pb}^{2+}$ .

O complexo resultante apresenta coloração vermelha intensa e diferente da solução inicial de rodizonato de sódio, a qual é amarelada. O teste é rápido e barato, porém possui fins apenas qualitativos, não indicando quantidades. É um teste de baixa sensibilidade, e o fato de o resultado ser negativo não significa ausência de GSR.

### **3.3. MÉTODOS DE ANÁLISE FÍSICOS**

Devido a contaminação por diversos fatores ambientais, o que identifica definitivamente um material como GSR, é a presença dos elementos Bário (Ba), Chumbo (Pb) e Antimônio (Sb), em uma única partícula. Outras combinações são consideradas consistentes, mas não unicamente identificatórias. Quando a mistura iniciadora é detonada, gases são liberados a altas pressões e temperaturas. Os metais que compõe a espoleta vaporizam e condensam ao resfriar, resultando em partículas que variam em tamanho em uma escala de 10 à 100  $\mu\text{m}$ , geralmente com formato esférico. Abaixo, discutiremos alguns métodos físicos empregados na análise de GSR, desde os menos usuais até a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que é o método atualmente utilizado pelos peritos forenses.

#### **3.3.1. Análise por Ativação por Nêutrons (NAA)**

A análise por ativação por nêutrons<sup>3,13,14</sup> é um método analítico que tem demonstrado grande sensibilidade na detecção de bário e antimônio presentes nas mãos de atiradores. Porém, a dificuldade de detecção de chumbo e o alto custo limitam a utilização dessa técnica.

O reator nuclear é uma fonte de nêutrons usada para bombardear os átomos de uma espécie, criando assim isótopos radioativos. Quando o núcleo de um átomo captura um nêutron, um novo isótopo é formado, com um nêutron adicional. Neste estado, o núcleo é ativado, e imediatamente começa a decair, emitindo radioatividade que, em geral, consiste em raios gama. Para identificar o isótopo ativado, é necessário medir a energia dos raios gama que são emitidos. Os raios gama de cada elemento podem ser associados com valores característicos de energia. Uma vez identificados os elementos, a concentração pode ser medida pela intensidade da radiação gama. A intensidade é diretamente proporcional à concentração do elemento em uma espécie. O processo de ativação de nêutrons está esquematizado na Figura 4.

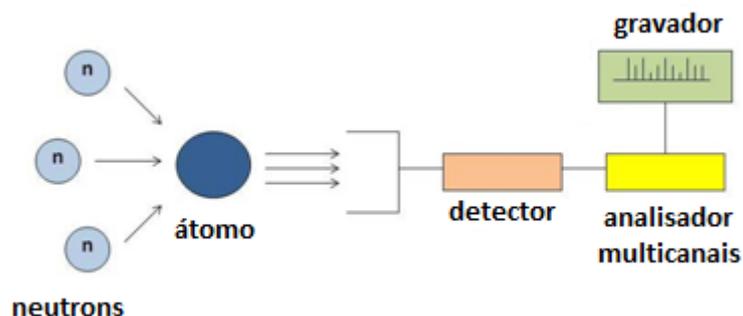


Figura 4. Análise por ativação por nêutrons.

### 3.3.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

É uma técnica<sup>13,14</sup> utilizada por alguns laboratórios para identificação e quantificação de bário, chumbo e antimônio presentes nas mãos de atiradores. Ela combina simplicidade, baixo custo e sensibilidade adequada. Porém, possui uma desvantagem que impossibilita seu uso pela polícia na identificação de suspeitos: ela não distingue se os elementos estão em uma mesma partícula, e, portanto, não comprova se realmente se trata de resíduo de disparo.

Neste método de análise, quatro hastes com algodão são umedecidas com ácido nítrico ou clorídrico e usadas para coletar o material das palmas e costas das mãos. Uma quinta haste é umedecida com o ácido e usada como controle. Com base na distribuição e quantidades de antimônio, bário e chumbo detectados nas quatro superfícies das mãos, pode-se concluir se os depósitos são ou não consistentes com o disparo de uma arma.

A técnica consiste no aquecimento da amostra com chama de acetileno, com temperatura suficientemente quente para vaporizar os seus átomos, deixando um número substancial de átomos no estado excitado. Esses átomos sofrem então um salto quântico, e após devolvem energia para o meio em forma de um fóton de luz. Essa luz é exposta à radiação ultravioleta emitida a partir de uma fonte apropriada, que consiste em uma lâmpada de cátodo oco, composta pelo mesmo elemento a ser analisado na amostra. Quando a lâmpada está ligada, ela emite apenas as frequências da luz que estão presentes no espectro de emissão do elemento do qual é constituída,

e os elétrons da amostra que foram excitados absorvem estas frequências apenas quando contém o elemento em questão. Uma vez que a radiação passou através da amostra, um monocromador, constituído por um prisma ou uma rede de difração com uma fenda, isola a frequência de radiação desejada e transmite-a para o detector. O detector converte a luz em sinal elétrico. Quanto mais luz é absorvida, maior a concentração do elemento em questão. A Figura 5 ilustra um espectrofotômetro de absorção atômica simples.

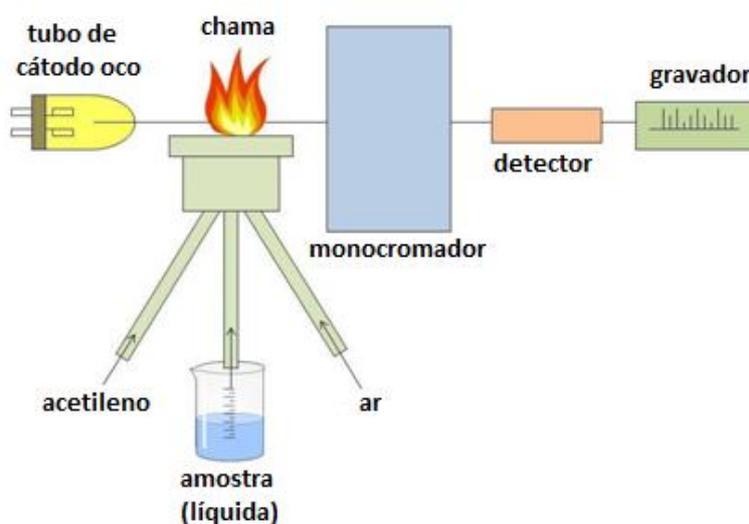


Figura 5. Espectrofotômetro de absorção atômica.

### 3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É a técnica<sup>13,14</sup> usual das autoridades policiais para determinar se um suspeito foi ou não o autor do disparo. Partículas microscópicas provenientes principalmente da mistura iniciadora (espoleta e pólvora) coletadas com um adesivo nas mãos do atirador e também em locais próximos ao disparo, podem ser localizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura. Estas partículas têm tamanho e forma característicos, que as distinguem de outros contaminantes presentes nas mãos do atirador.

Quando um analisador de raios X (EDX) é acoplado ao MEV, a análise elementar das partículas pode ser conduzida. A presença dos elementos bário, chumbo e antimônio confirma que o resíduo é realmente proveniente da mistura iniciadora.

Um feixe de elétrons primários é emitido a partir de um filamento (tungstênio ou LaB<sub>6</sub>) aquecido e focalizado por lentes eletromagnéticas na superfície da amostra. O feixe primário interage com os átomos da amostra de duas formas: gerando elétrons secundários (oriundos dos átomos da amostra); ou retroespalhando nos átomos da amostra. Cerca de 20 a 30% de elétrons primários sofrem retroespalhamento. Os elétrons emitidos (tanto secundários quanto retroespalhados) são coletados e o sinal amplificado é mostrado em computador. As maiores vantagens na imagem de MEV são a alta magnificação, alta resolução, e grande profundidade de foco. Além disso, um analisador de raios X pode ser acoplado ao MEV, e os raios X emitidos podem ser ordenados de acordo com seus valores de energia, construindo assim a distribuição elementar da espécie. A concentração dos elementos pode ser determinada pela medida da intensidade da emissão de raios X. Infelizmente, o tempo excessivo de operação requerido para a busca e caracterização destas partículas dificulta o uso da técnica. A disponibilidade de um sistema que possibilite a busca automática pelas partículas pode resolver este problema. A Figura 6 mostra um diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura gerando uma imagem a partir de um resíduo de disparo, e simultaneamente, um analisador de raios X detectando os elementos bário, chumbo e antimônio, os quais estão presentes nesta partícula.

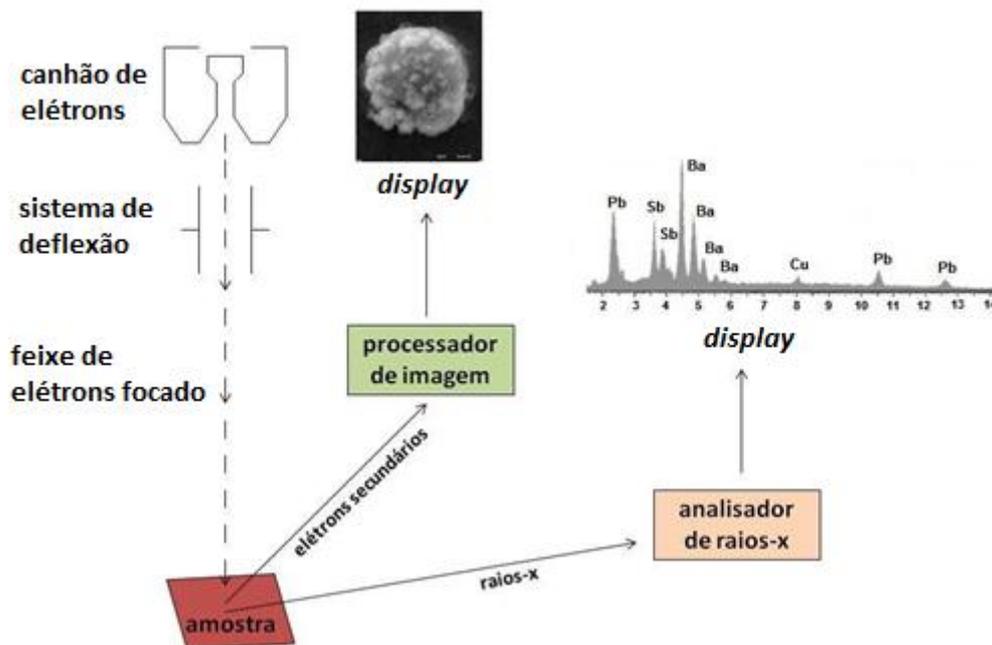


Figura 6. Diagrama esquemático do MEV e analisador de raios X.

Existe uma gama de artigos científicos envolvendo o estudo de resíduos de disparo com diferentes tipos de munição utilizando MEV <sup>15-20</sup>.

#### 4. CARTUCHO (MUNIÇÃO DE ARMAS DE FOGO)

Um cartucho<sup>21</sup> consiste em uma unidade de munição de uma arma de fogo. Um cartucho para armas de calibre .38 possui os seguintes constituintes essenciais: estojo, espoleta ou cápsula da espoleta com a mistura iniciadora (carga de inflamação), pólvora ou carga de projeção e projétil. A Figura 7 mostra a estrutura de um cartucho.

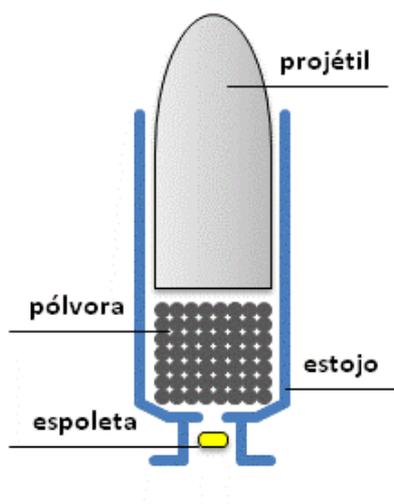


Figura 7. Estrutura de um cartucho (munição de arma de fogo).

##### 4.1. ESTOJO

É o componente de maior dimensão no cartucho. É o único elemento inerte do cartucho, possibilitando seu funcionamento eficaz e sua padronização como unidade de munição. Os estojos, de um modo geral, são confeccionados em latão 70:30 (70% de cobre e 30% de zinco), e é neles que é feito o alojamento da espoleta. Existem em alguns casos estojos confeccionados em cobre e alumínio, estojos confeccionados em alumínio (suportam um único tiro, não podem ser reaproveitados) e também estojos de latão que recebem banho de níquel.

## 4.2. ESPOLETA

É um pequeno recipiente metálico, em forma de uma cápsula, onde está contida a mistura iniciadora, montada no centro do culote do estojo. Cartuchos que contém espoleta são denominados de fogo central. A mistura iniciadora contida nas cápsulas de espoletamento era constituída de fulminato de mercúrio, clorato de potássio ou de ambos, porém apresentavam alguns inconvenientes e foram substituídos. Atualmente, a CBC usa em seus cartuchos misturas iniciadoras à base de estifinato de chumbo ( $\text{PbO}_2\text{H}(\text{NO}_2)_3$ ), nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), trissulfeto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), tetrazeno e alumínio.

Os produtos resultantes da queima da mistura iniciadora são óxidos de carbono, água e óxidos metálicos (de chumbo, bário e antimônio).

## 4.3. PÓLVORA

É um combustível sólido e granular, que pode se apresentar em diversos formatos. Pode inflamar com rapidez, produzindo um grande volume de gases e elevação na temperatura, sem a necessidade de oxigênio do exterior, pois os próprios componentes possuem oxigênio necessário para a deflagração.

O primeiro tipo de pólvora a ser utilizado foi a pólvora negra, constituída de 75% de salitre, 13% de carvão vegetal e 12% de enxofre. Em 1845 surgiu o algodão pólvora, resultante do tratamento da celulose, o qual teve pouca aplicação. Mais recentemente surgiram as chamadas pólvoras químicas, conhecidas também como pólvora sem fumaça. Estas pólvoras podem ser de base simples, onde a nitrocelulose é o ingrediente ativo, ou de base dupla, com dois ingredientes ativos, nitrocelulose e nitroglicerina. Em 1987 a CBC começou a produzir sua própria pólvora, de base simples. A composição desta pólvora varia conforme o calibre para a qual é destinada. Para os cartuchos CBC .38 SPL, é usada pólvora 216, constituída por aproximadamente 97,5% de nitrocelulose, 1,5% de difenilamina, 1,0% de sulfato de potássio e 0,2% de grafite.

#### **4.4. PROJÉTIL**

Os cartuchos de fogo central são carregados em geral com um único projétil, o qual está alojado total ou parcialmente no estojo. São divididos em três grupos: projéteis de liga de chumbo, projéteis encamisados e projéteis de cobre.

Projéteis de liga de chumbo são geralmente cilíndricos, e apresentam uma base, corpo cilíndrico e ogiva. Quanto à composição, os projéteis podem ser de chumbo puro ou liga de chumbo. A partir de setembro de 1986 todos os projéteis CBC são compostos por uma liga de chumbo e antimônio (1 a 2,5%).

Projéteis encamisados ou jaquetados são constituídos de um núcleo com uma capa externa. A camisa pode ser constituída de cobre e zinco (latão); cobre e níquel; cobre, zinco e níquel; cobre, zinco e estanho; ferro e carbono (aço). Projéteis com a camisa fechada na ponta e aberta na base são denominados encamisados e projéteis com camisa aberta na ponta e fechada na base são denominados semi-encamisados.

Além disso, estão sendo produzidos projéteis constituídos exclusivamente de cobre, em regra, do tipo expansivo de ponta oca.

### **5. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS (CBC)**

A Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC<sup>®</sup>)<sup>22</sup> mantém monopólio de fabricação de munição no país. Além disso, tem mercados consolidados nos Estados Unidos, Europa e América Latina, e está se expandindo através da compra de outras empresas. Em 2007, adquiriu a empresa alemã Metallwerk Elisenhutte Nassau (MEN), e em 2009, grande parte das ações da Sellier & Bellot (S&B), na República Tcheca. Com isto, a CBC<sup>®</sup> se tornou a empresa líder na América Latina, e começou a controlar a produção de uma das maiores empresas europeias de munição e um dos maiores exportadores mundiais. Essas munições são distribuídas pela própria distribuidora da CBC<sup>®</sup> no Brasil e também pela Magtech (Estados Unidos e Alemanha), sendo comercializadas em mais de 70 países, principalmente europeus.

Com base nestes dados, torna-se perceptível a relevância do estudo de munição e GSR produzidos a partir de munição da marca CBC, visto que é amplamente

comercializada e utilizada no Brasil e no mundo. Segundo a direção da Seção de Balística do Departamento de Criminalística do IGP-RS, as munições mais utilizadas por autoridades policiais e também por criminosos são as de calibre .38 SPL, do tipo EXPO+P+ e CHOG, e por isso foram escolhidas para o presente estudo. A Tabela 1 é uma adaptação de uma tabela de munições disponível no site da CBC<sup>®</sup>, na qual são listadas e especificadas as munições do tipo .38 SPL.

Tabela 1. Alguns tipos de munição e utilização/características.

<b>Imagem</b>	<b>Nome</b>	<b>Utilização e Características</b>
	CHOG treinamento	Destinada a treinamento.
	CHOG Curto	Usada como opção em revólveres .38 SPL. Apresenta menor energia, estampido e recuo em relação à munição CHOG convencional.
	EXPO EXPO +P EXPO +P+	Projétil com poder de parada superior ao CHOG tradicional, desenvolvendo pressão que permite sua utilização em qualquer arma desse calibre. Projeto com expansão e energia superior ao EXPO convencional. Projétil com excelente expansão, ótimo para armas com cano curto.
	CHCV	Competições de tiro ao alvo.
	Festim	Utilizada para dar “partida” em competições de atletismo, espetáculos teatrais, cênicos ou similares.

Quanto aos projéteis destas munições, no tipo CHOG é utilizado projétil de chumbo ogival, e no tipo EXPO+P+, projétil de chumbo revestido com níquel, do tipo expansivo com ponta oca. Alguns projéteis fabricados pela CBC podem ser visualizados na Figura 8.



Figura 8. Alguns tipos de projéteis fabricados pela CBC.

Fonte: <http://www.cbc.com.br/>, acessado em 27/08/2012.

## 6. TÉCNICAS ANALÍTICAS COM FEIXES DE ÍONS

A análise por feixe de íons abrange algumas técnicas, tais como Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Análise por Recúo Elástico (ERDA), Análise por Reação Nuclear (NRA), Emissão de Raios X Induzida por Partículas (PIXE), dentre outras. A compreensão dos fenômenos que ocorrem quando um íon atravessa um material é de extrema importância neste tipo de análise.

### 6.1. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE INTERAÇÃO DOS ÍONS COM A MATÉRIA

A colisão ou interação entre duas partículas carregadas é eletromagnética, e se dá através de forças Coulombianas. Geralmente essa interação é descrita<sup>23</sup> em termos de *seção de choque*  $\sigma$ , que é proporcional à probabilidade da interação ocorrer. Assumindo-se que o feixe de íons é muito mais amplo do que os átomos do alvo e que as partículas no feixe estão distribuídas de forma uniforme no tempo e espaço, podemos defini-la como o número de partículas espalhadas em um ângulo sólido  $d\Omega$  por unidade de área e tempo. A seção de choque total para qualquer espalhamento com energia E é dada pela Equação 1

$$\sigma(\mathbf{E}) = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1)$$

Quando uma partícula carregada atravessa um material, ocorre a *perda de energia* dessa partícula. Este efeito é um fenômeno físico muito complexo, que é resultado de colisões inelásticas com elétrons dos átomos do alvo e, em menor ocorrência, colisões elásticas com núcleos dos átomos. As colisões inelásticas possuem natureza estatística e tem probabilidade de ocorrência regida por mecanismos quânticos. As flutuações de energia são pequenas, considerando-se assim a perda de energia média por unidade de comprimento, que é definida como *poder de freamento* ( $dE/dx$ ). Isso depende da energia cinética dos prótons,

visto que sua velocidade muda na medida em que interagem com a matéria. O poder de freamento está relacionado ao *alcance* do íon, ou seja, a distância que ele pode percorrer dentro do alvo. O alcance é dependente da energia inicial do íon e do tipo de alvo em questão.

Além das colisões elásticas e inelásticas, outras interações podem ocorrer, como reações nucleares e *brehmsstrahlung*. O *brehmsstrahlung* é um fator importante que deve ser levado em conta nas análises de PIXE, e será discutido posteriormente.

## **6.2. PIXE (EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDA POR PARTÍCULAS)**

### **6.2.1. Histórico**

A técnica PIXE<sup>24</sup> teve um longo histórico até poder ser utilizada como uma ferramenta analítica. Em 1912, Chadwick usou partículas  $\alpha$  de uma fonte radioativa para induzir a produção de raios X. Estes tiveram baixa intensidade, impossibilitando assim o seu uso para fins analíticos. Moseley, em 1914, estudou a energia característica das linhas de raios X de diferentes elementos da tabela periódica, utilizando um tubo de raios X desmontável, um cristal plano e registros fotográficos. Com este experimento foi capaz de observar as linhas características do cobre e do zinco, o que pode ser considerado como o início das análises de emissão de raios X de multielementos. Em 1922, Hadding relatou a análise de diversos minerais. Ele detectou cerca de 10 à 12 elementos em suas amostras e comparou com resultados de métodos químicos convencionais, obtendo concordância qualitativa, porém os parâmetros analíticos não eram suficientemente conhecidos para poder ser obtida uma avaliação quantitativa.

Um grande avanço aconteceu quando Castaing, em 1950, mostrou que o microscópio eletrônico poderia ser explorado para análise multielementar. Ele usou um feixe de  $1\mu\text{m}$  de diâmetro, um cristal para detecção de raios X e um contador Geiger. O interesse no estudo de emissão de raios X aumentou consideravelmente, devido ao aparecimento de raios X no background em

pesquisas de física nuclear. Em 1960, Khan e colaboradores usaram prótons de baixa energia (100 KeV) para medir a espessura de filmes finos. Os raios X produzidos pelo feixe de prótons foram detectados por um contador proporcional, o qual não teve resolução suficiente para resolver elementos adjacentes, impossibilitando uma verdadeira análise multielementar. Ainda nos anos 60, houve um grande progresso na tecnologia de detectores. Para espectrometria dispersiva de raios X, tornou-se disponível o detector de silício dopado com lítio Si(Li), com resolução de 5,9 KeV (em 150 eV), com o qual foi possível resolver raios-x de transições K de elementos adjacentes.

Em 1970, Johansson e colaboradores mostraram que a combinação de excitação com prótons com 2 MeV de energia e detecção com detector Si(Li) seria um bom método para análise multielementar, com características muito vantajosas. O novo método analítico passou a ser conhecido como PIXE. Seu rápido desenvolvimento pode ser atribuído ao crescente interesse em problemas ambientais e à necessidade de métodos eficientes para análise de elementos traço, bem como à disponibilidade de pequenos aceleradores em muitos laboratórios de física nuclear. Além disso, tornou-se ainda mais poderoso a partir dos primeiros estudos sobre a técnica de  $\mu$ -PIXE, realizados por Cookson em 1972.

Em 1991 foram listados 127 grupos em 35 países, especializados em diferentes tipos de aplicações. Como exemplo podem ser citados os laboratórios do Museu de Louvre, especializado em arqueologia e arte e o CSIRO na Austrália, especializado em mineralogia.

No Brasil<sup>25</sup> o uso da técnica teve início em 1975 com o projeto PIXE-SP, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP). No início da década de 90 foi fundado pelo IF-USP o Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI). No final da década de 90, o Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS) começou a operar um acelerador do tipo Tandem. A linha de PIXE foi implementada de fato em 2000, quando se tornou o segundo laboratório do Brasil a realizar a técnica. Finalmente, em 2001, entrou em operação uma linha de PIXE com feixe externo no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LaCAM), do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IF-UFRJ).

### 6.2.2. Princípios Básicos

Partículas carregadas, usualmente prótons, são aceleradas e introduzidas em uma câmara de vácuo contendo a amostra. Nesta interação, há transferência de parte da energia do próton para os elétrons da amostra, fazendo com que elétrons das camadas mais internas sejam ejetados, gerando vacâncias. Para que o átomo volte a seu estado fundamental, competem dois fenômenos: emissão de raios X e emissão de elétrons Auger. A emissão de raios X ocorre quando esta vacância é preenchida por um elétron de uma camada superior. Nesse processo há emissão de energia, a qual corresponde à diferença de energia entre as duas camadas eletrônicas envolvidas, e é denominado raio X característico. Já a emissão de elétrons Auger ocorre quando a vacância é ocupada por um elétron e seguida da emissão de outro elétron.

Quando a vacância a ser preenchida pertence à camada K, os raios X emitidos são denominados raios X K. Quando ela é preenchida por um elétron da camada L, a transição é denominada  $K_{\alpha}$  (apresenta as subcamadas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ ) e quando ela é preenchida por um elétron da camada M, a transição é denominada  $K_{\beta}$  (apresenta as subcamadas  $K_{\beta 1}$  e  $K_{\beta 2}$ ). Estas subcamadas fazem com que as transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  se apresentem na forma de doubletos, com energias muito próximas. A notação é estendida para outras transições, como por exemplo, quando a vacância a ser preenchida pertence à camada L, os raios X emitidos são denominados raios X L. Quando ela é preenchida por um elétron da camada M, a transição é denominada  $L_{\alpha}$ , e assim por diante. Os raios X de transições K são predominantes em elementos mais leves,  $Z < 40$ , enquanto raios X L ocorrem preferencialmente em elementos mais pesados. Raios X de transições L têm uma maior ocorrência devido ao maior número de subcamadas eletrônicas. Um espectro de raios X é determinado pelos níveis de energia dos elétrons no átomo, e pode se tornar complicado, pois elementos mais pesados apresentam linhas L, as quais apresentam energia muito próxima às linhas K de elementos mais leves presentes na amostra, podendo haver assim a sobreposição de alguns picos. A Figura 9 ilustra um espectro típico de PIXE.

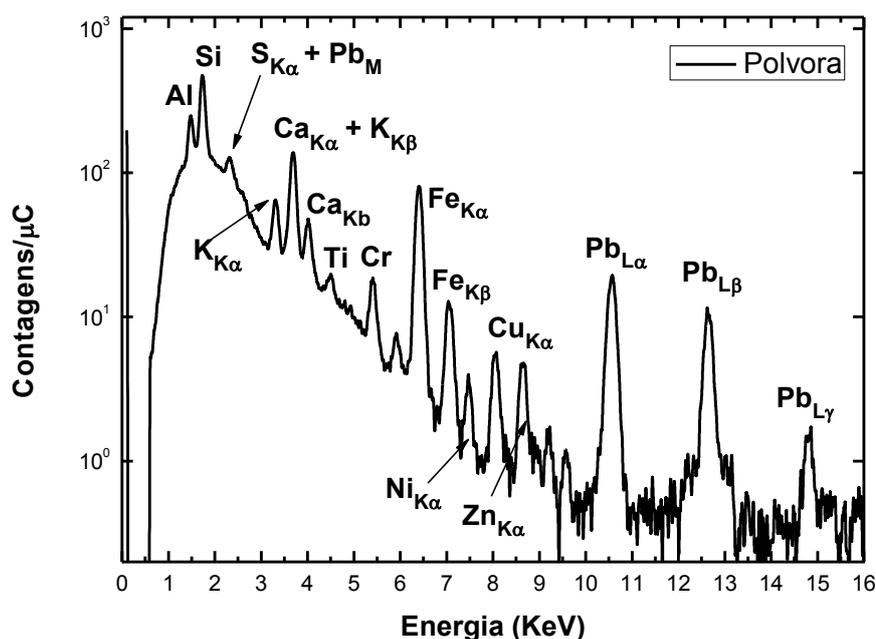


Figura 9. Exemplo de um espectro de PIXE de uma amostra de pólvora.

Uma importante vantagem desta técnica é sua versatilidade, podendo ser empregada em diversas áreas do conhecimento, como geológica, biológica, ambiental, dentre outras. Além disso, a sensibilidade do PIXE é alta, embora dependa das características da amostra analisada. É possível detectar elementos traço em nível de picogramas em uma área de alguns milímetros quadrados.

No presente trabalho, os espectros PIXE foram analisados com o software GUPIXWIN<sup>26</sup>, desenvolvido na Universidade de Guelph (Canadá). O ajuste é obtido pelo método de mínimos quadrados, o qual fornece a área dos picos, as quais posteriormente são convertidas às suas concentrações elementares. Para isso, o programa utiliza uma completa base de dados, que possui informações como as energias das linhas de raios X, largura das lorentzianas e intensidades relativas. A seção de choque combinada com rendimentos de fluorescência e probabilidades de transição Coster Kroning, fornece a seção de choque de produção de raios X, poder de freamento e fatores de atenuação para todos os materiais, que são necessários para

determinar os rendimentos teóricos relativos à espessura do alvo, bem como o cálculo do coeficiente de transmissão do filtro e a eficiência relativa do detector para cada linha de raio X no espectro, além das densidades e pesos atômicos dos elementos e seção de choque fotoelétrica, o que faz possível o cálculo das contribuições de fluorescência secundárias para o espectro. Estes dados, combinados a outros procedimentos numéricos, como os parâmetros de calibração dos detectores, possibilitam que as áreas dos picos do espectro de PIXE sejam convertidas às suas concentrações elementares, por meio da técnica de padronização do sistema. Os processos de calibração de detectores e padronização do sistema serão discutidos posteriormente.

Este software é utilizado por 140 laboratórios de análises de feixe de íons em 30 países.

### **6.2.3. Background Contínuo**

O *background* contínuo é o principal determinante para o limite de detecção dos elementos em uma amostra. Por isso se faz importante compreender como é formado e de que forma é possível diminuí-lo.

O *bremsstrahlung* pode ser originado por elétrons, prótons primários ou por reações nucleares, gerando radiação gama. Existem três tipos de *bremsstrahlung* envolvendo elétrons. A principal contribuição para o background é o *bremsstrahlung* de elétrons secundários (SEB), que é emitido quando um elétron ejetado é espalhado pelo campo Coulombiano de um núcleo atômico na amostra. Para um feixe com 3 MeV de energia, a contribuição devido à SEB tem influência para energias até 6 KeV. Além desta contribuição, pode ocorrer para energias até 1.6 KeV o *bremsstrahlung* de elétrons quase-livre (QFEB). Este ocorre quando a velocidade do projétil é tão grande em relação à velocidade dos elétrons do átomo da amostra, que estes elétrons podem ser diretamente espalhados por projéteis através do campo Coulombiano e emitir QFEB. Por último, para energias acima de 6 KeV, se dá o *bremsstrahlung* atômico (AB), que ocorre quando um elétron é ejetado e reabsorvido pelo próprio átomo.

Com um experimento realizado em 2002<sup>27</sup> na linha de PIXE do Laboratório de implantação iônica do IF-UFRGS, foi provado que o uso de uma lâmpada elétrica simples de 6 V, com o seu bulbo de vidro removido, eliminou a maior parte do fundo devido à acumulação de carga na amostra (o filamento de tungstênio bombardeia a amostra com elétrons, descarregando-a).

#### **6.2.4. Limite de Detecção (LOD)**

De um modo geral, um pico de raio X é considerado detectável quando sua intensidade for maior ou igual a três desvios-padrão com relação ao fundo (background). A intensidade geralmente é integrada ao longo de um intervalo de largura à meia altura (FWHM) do pico. O LOD de uma amostra em PIXE depende da própria amostra e de parâmetros envolvidos no experimento, como por exemplo, a combinação da corrente do feixe com o tempo de medida. A natureza da amostra também é um fator de extrema importância. Por exemplo, em espécies finas, como é o caso de alguns polímeros, quanto mais fino o substrato menor o LOD. Para alguns materiais biológicos, onde técnicas de pré-concentração são utilizadas na remoção de material orgânico, há redução do efeito de *bremstrahlung* e LOD. Para espécies grossas, como metalúrgicas, arqueológicas e geoquímicas, o espectro é dominado pelos picos mais intensos, sendo que suas linhas ou os pico-soma (*pileup*) podem sobrepor linhas de elementos traço, e o LOD será pior nestes casos. As Figuras 10 e 11 mostram a grande diferença no LOD para amostras de pólvora e espoleta. No caso da pólvora (Fig. 10), a matriz (elementos majoritários) é composta por elementos leves, como carbono e nitrogênio que, por sua vez não contribuem para o espectro de raios X visível e, portanto, geram pouca radiação de fundo no intervalo entre 1 e 5 keV.

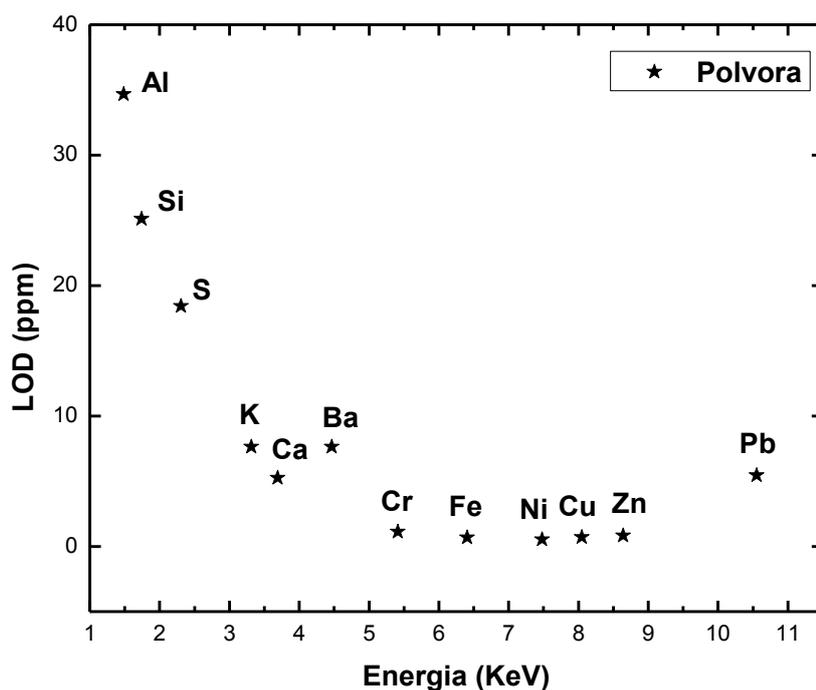


Figura 10. Limite de detecção para a média de 20 amostras de pólvora, em partes por milhão (ppm). Tais limites referem-se às transições K, exceto para Ba e Pb, cujas transições mostradas referem às linhas L.

Por outro lado, a espoleta (Fig. 11) é dominada por alumínio, o qual está presente no espectro de raios X, gerando uma maior quantidade de radiação de fundo. Neste caso vale lembrar que a quantidade de alumínio presente na amostra é muito maior do que o limite de detecção.

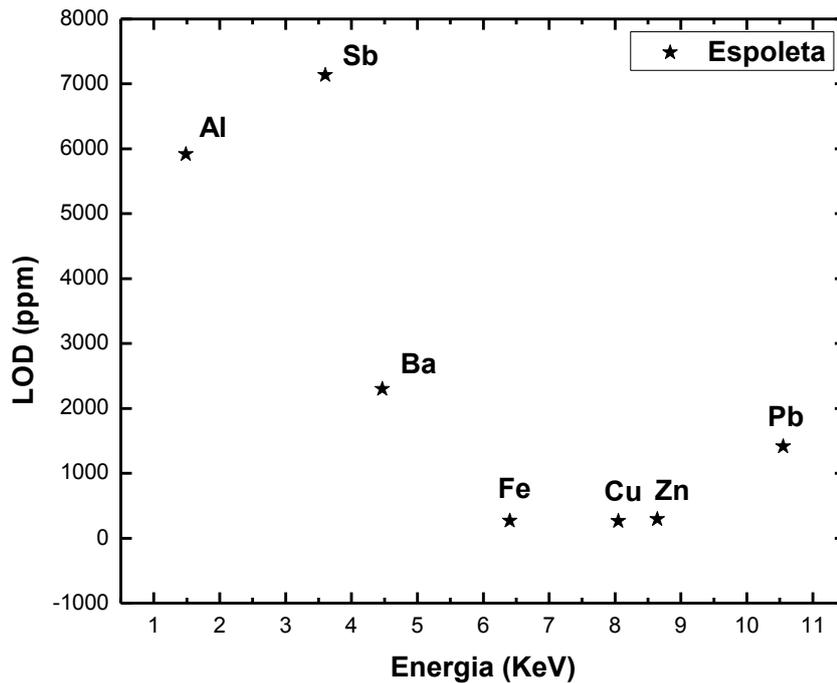


Figura 11. Limite de detecção para a média de 30 amostras de espoleta, em ppm. Tais limites referem-se às transições K exceto para o Sb, Ba e Pb, cujas transições mostradas referem às linhas L.

### 6.2.5. Relação entre Intensidade dos Raios X e Concentração

A perda de energia do próton em cada encontro inelástico com uma espécie de em que a densidade  $\rho$  é muito pequena, e sua trajetória pode ser considerada retilínea. A energia ao longo desta trajetória é conhecida através do poder de freamento  $S$  da matriz ( $M$ ) (Equação 2).

$$S_M(E) = \rho^{-1} \frac{dE}{dx} \quad (2)$$

Para uma amostra homogênea, cada elemento com um número atômico  $Z$ , massa atômica  $A_Z$  e concentração  $C_Z$ , o número de vacâncias na camada K ( $dN_K$ ) produzido ao longo de um elemento  $dx$  da trajetória é mostrado na Equação 3.

$$dN_{K=} = \frac{N_p N_{av} C_Z \sigma_Z (E) dE}{A_Z S_M (E)} \quad (3)$$

onde  $N_p$  é o número de prótons,  $N_{av}$  o número de Avogadro e  $\sigma_Z (E)$  a seção de choque de ionização da camada K para prótons de energia  $E$  correspondentes à trajetória  $x$ . O número de raios X K em cada linha do espectro é obtido através da fluorescência  $\omega_{K,Z}$  (probabilidade de produção de raios X) e fração de intensidade  $b_{K,Z}$  (probabilidade de produção de raios X  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ ).

A intensidade dos raios X pode ser atenuada pelos elementos majoritários presentes na amostra (ou pela sua matriz) na medida em que os prótons nela penetram, conforme pode ser observado na geometria do experimento (Fig. 12).

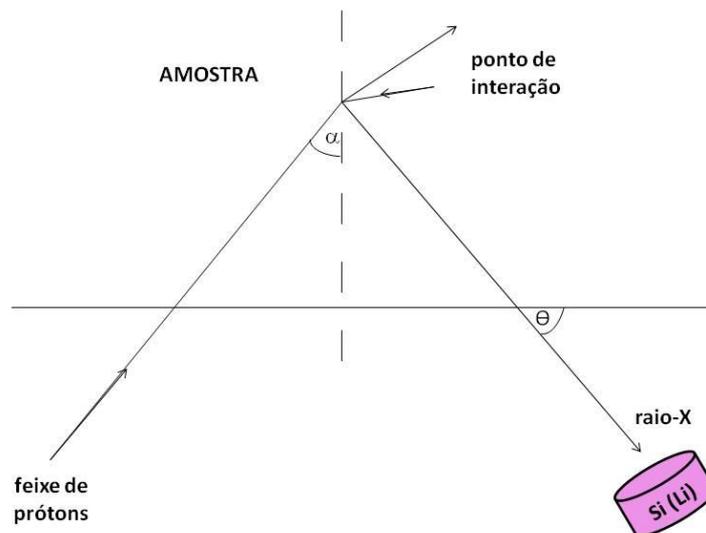


Figura 12. Geometria geral para experimentos de PIXE.

A integração de todos os segmentos da trajetória de  $N_p$  prótons ao longo da amostra nos dá a intensidade total  $Y(Z)$  ou produção de cada raio X característico (Equação 4).

$$Y(Z) = \frac{N_{av} \omega_{K,Z} b_{K,Z} t_{K,Z} \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z} N_P C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE \quad (4)$$

onde  $E_0$  e  $E_f$  são as energias de entrada e saída dos prótons,  $\Omega/4\pi$  é a fração do ângulo sólido entre a fonte e o detector,  $\varepsilon_Z^i$  a eficiência intrínseca do detector e  $t_{K,Z}$  a transmissão através de qualquer absorvedor interposto entre a amostra e o detector,  $T_Z(E)$  o fator de transmissão dentro da amostra e  $\sigma_Z(E)$  a seção de choque de ionização.

A integral contém os efeitos da matriz, como freamento de prótons e atenuação de raios X.

Esta equação se torna substancialmente mais complexa nos casos de raios X das camadas L e M, pela existência de diversas subcamadas (três e cinco respectivamente).

#### 6.2.6. Tipos de Amostra e Aproximação Analítica

A Equação 4 deve ser explorada, pois existem limitações e situações típicas<sup>28</sup>. Neste trabalho, três tipos de aproximação foram utilizados para obtenção das concentrações elementares nas amostras. Em PIXE, analisamos amostras grossas, com concentração da matriz conhecida ou não. Já no caso de  $\mu$ -PIXE, as amostras foram tratadas como finas.

As amostras de pólvora foram analisadas como *amostras grossas*, nas quais os principais elementos (mais de 99%) e suas concentrações são conhecidos e denominados como matriz. A matriz é obtida previamente pela técnica de RBS. Estas amostras são analisadas considerando-se que o feixe perde toda a energia no interior da amostra, ou seja,  $E_f=0$  na Equação 4. Os efeitos de matriz  $I_Z(M)$  devem ser levados em conta.

A Equação 4 pode ser reescrita se  $Y_1(Z)$  for definido como rendimento teórico de raios-x por unidade de ângulo sólido do detector, por unidade de carga de prótons e por concentração

$$Y(Z) = Qf_Q\Omega\varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (5)$$

onde  $Q$  é a medida experimental da carga do feixe e  $f_Q$  o fator de conversão para a carga absoluta. Combinando estes fatores com o ângulo sólido  $\Omega$ , teremos uma constante experimental que define o sistema, denominada como  $H$ , e então

$$Y(Z) = H\varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (6)$$

As amostras de espoleta, estojo, projétil e camisa também são *amostras grossas* de matriz conhecida. No entanto, não foi possível obter valores de concentração para a matriz da espoleta, e nos demais casos a matriz é composta por elementos da própria amostra. Por estes motivos, foi feita uma solução iterativa da Equação 6 para estes componentes. As áreas dos picos são determinadas e é feita uma primeira estimativa das concentrações desprezando os efeitos de matriz. Essas concentrações preliminares são utilizadas para calcular os efeitos de matriz, e em seguida o espectro é reajustado. Essas iterações são repetidas até que um conjunto de concentrações auto-consistente seja obtido. Nestes casos comumente impõe-se uma condição de concentração total igual a 100% nas análises.

As amostras de GSR foram tratadas como *amostras finas*, nas quais a perda de energia do próton e atenuação de raios X são efeitos desprezíveis, e então a Equação 4 pode ser simplificada. Neste limite, o termo  $T_Z(E)$  assume o valor 1. A energia dos prótons é inalterada na amostra, e por isso  $\sigma_Z(E)$  torna-se  $\sigma_Z(E_0)$ . Substituindo  $dE/S_M(E)$  por  $\rho^{-1}dx$ , a integral é reduzida a  $t/\cos\alpha$ , onde  $t$  é a espessura da amostra. onde  $\alpha$  é o ângulo em relação ao detector ( $45^\circ$ ).

$$Y(Z) = \frac{N_P N_{av} \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z t_Z \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z \cos\alpha} C_Z \rho t \quad (7)$$

### 6.2.7. Padronização

Quando os parâmetros relacionados ao experimento, tais como geometria e ângulo sólido são conhecidos, a conversão das áreas dos picos às suas concentrações elementares pode ser realizada sem o uso de padrões. No entanto, tais parâmetros podem sofrer alterações, se fazendo necessário realizar a padronização do sistema. Para isso, padrões de concentração conhecida são medidos e quantificados pelo GUPIXWIN, assumindo-se o valor de  $H$  como 1, chamado de  $H_f$ , com o qual é obtida uma “concentração falsa” ( $C_f$ ). A  $C_f$  é relacionada com a concentração fornecida pelo fabricante, ou seja, sua concentração verdadeira ( $C_v$ ). Desta forma, será obtido um valor  $H$ , chamado de  $H_v$ , no qual estão contidos todos os fatores geométricos do experimento. A relação é dada na Equação 8.

$$\frac{C_v}{C_f} = \frac{H_f}{H_v} \quad (8)$$

Para este estudo, a padronização foi feita com alvos finos da marca *Micromatter*<sup>®</sup>, e os resultados obtidos se encontram em anexo.

### 6.3. $\mu$ -PIXE

A técnica de  $\mu$ -PIXE<sup>24</sup> é uma combinação da técnica de PIXE com o uso de feixe microscópico, e é análoga à técnica de microfioxe de elétrons. O feixe de prótons é definido pela fenda objeto (abertura varia usualmente entre 10-100  $\mu\text{m}$ ) e sofre uma desmagnificação ao passar por um sistema de lentes magnéticas. Com um fator de desmagnificação 10, a resolução espacial é da ordem de 1-10  $\mu\text{m}$ , e então elementos-traço em amostras microscópicas ou pequenas partes de amostras grandes podem ser analisados. O equipamento dispõe de um sistema de varredura, possibilitando a obtenção de mapas elementares, os quais contém as concentrações dos elementos presentes em determinadas áreas da amostra. A Figura 13 mostra um exemplo de mapa elementar obtido pela técnica.

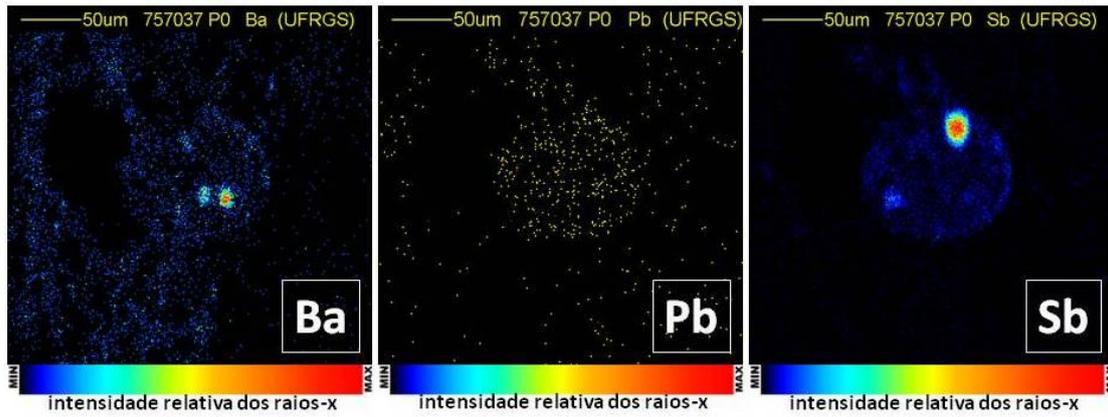


Figura 13. Mapa elementar de uma partícula de resíduo de disparo, onde pode ser observada a correlação dos elementos Ba, Pb e Sb.

A grande vantagem do uso de  $\mu$ -PIXE sobre o microfioxe de elétrons é o limite de detecção, uma vez que os elétrons geram um grande *background* devido à radiação de bremsstrahlung gerada pela desaceleração do feixe primário.

Quanto à resolução espacial, o uso do microfioxe de elétrons oferece melhores recursos, porém apenas em amostras finas. Em amostras mais grossas, mesmo um feixe de elétrons muito pequeno vai ter uma resolução pior do que à obtida com feixe de prótons devido ao grande espalhamento sofrido por elétrons. A Figura 14 compara o espalhamento de um feixe de prótons e de elétrons em um material.

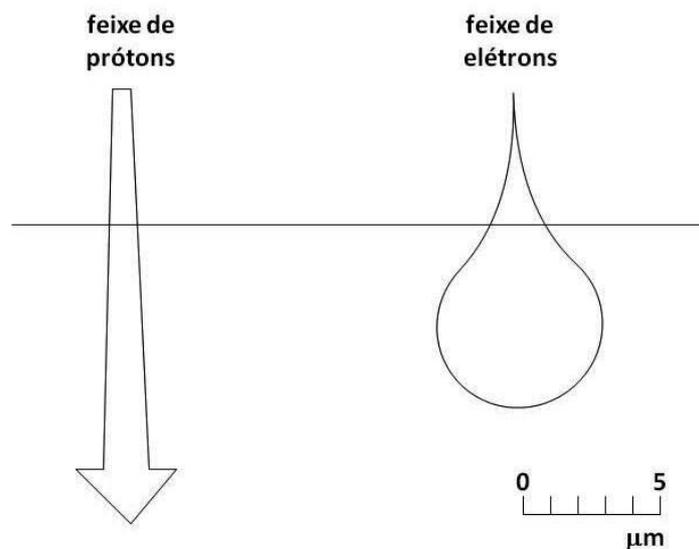


Figura 14. Espalhamento de um feixe de prótons e de um feixe de elétrons em um material.

## 6.4. ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

### 6.4.1. Breve Histórico e Definição

Em 1913, Geiger e Marsden testaram e descreveram as principais condições para o funcionamento deste experimento, o qual confirmou a validade do novo modelo atômico proposto pelo seu líder, Ernest Rutherford. Em 1967, o espalhamento de partículas alfa foi utilizado na análise de solo lunar, consistindo na primeira aplicação prática das ideias de Geiger, Marsden e Rutherford em um problema de interesse não nuclear.

A técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)<sup>29</sup> consiste em um feixe monoenergético e colimado de partículas alfa ( $^4\text{He}$ ) que incide no alvo. Quando a amostra é fina, como no experimento de Geiger e Marsden, quase todas as partículas incidentes a atravessam, perdendo um pouco de energia e alterando levemente sua direção. Poucas partículas são espalhadas devido ao encontro com os núcleos dos átomos presentes na amostra, mudando assim sua direção. No caso de

amostras grossas, somente partículas espalhadas com um ângulo maior que  $90^\circ$  da direção incidente podem ser detectadas.

#### 6.4.2. Princípios Básicos

Existem quatro conceitos básicos importantes para a compreensão do experimento e quantificação de espectros em RBS: i) fator cinemático; ii) seção de choque diferencial de espalhamento; iii) seção de choque de freamento; e iv) *straggling* ou alargamento.

Quando um projétil de massa  $M_1$  se move a uma velocidade constante, ao colidir com átomos de massa  $M_2$  de um alvo estacionário, ele transfere energia para o mesmo. Nessa colisão elástica, são aplicados os princípios de conservação de momento linear e energia. A razão entre a energia do projétil antes e após a colisão com o átomo do alvo é chamada de *fator cinemático*  $K$ , e é dada pela Equação 9.

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (9)$$

Um diagrama esquemático do retroespalhamento é mostrado na Figura 15.

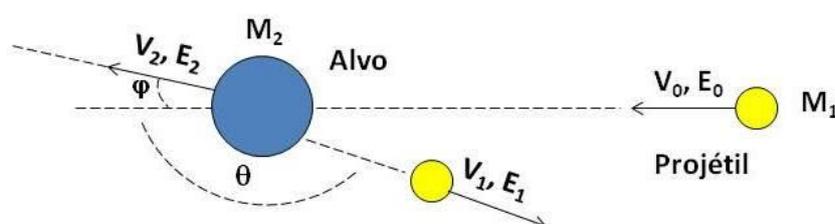


Figura 15. Retroespalhamento do projétil pelo alvo.

Se a massa do projétil  $M_1$  e energia inicial  $E_0$  são conhecidos, e sua energia após a colisão  $E_1$  é medida para um determinado ângulo de espalhamento  $\theta$ , a massa do alvo  $M_2$  pode ser obtida pela Equação 10

$$K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (10)$$

Outro parâmetro importante é a *seção de choque diferencial de espalhamento*  $d\sigma/d\Omega$ , que possibilita a análise quantitativa das amostras, e pode ser definida como uma interpretação geométrica da probabilidade do espalhamento resultar em um sinal detectado (Equação 11).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0 \sin^2(\frac{\theta}{2})} \right]^2 \quad (11)$$

Tal probabilidade é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do projétil  $Z_1^2$  e ao quadrado do número atômico do alvo  $Z_2^2$ . Há uma maior probabilidade dos elementos com maior Z espalharem o projétil do que os elementos com menor Z. A probabilidade é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe  $E_0^2$ , o que significa que uma maior quantidade de partículas será espalhada com uma menor energia.

A *seção de choque de freamento* corresponde à perda de energia de um projétil ao percorrer um material, e dá uma estimativa de profundidade de penetração.

Por último, o *efeito de alargamento (straggling)*, é um fenômeno que ocorre quando uma partícula se move através de um material e perde energia via encontros individuais, sendo que duas partículas idênticas não terão necessariamente a mesma energia depois de percorrer uma distância  $\Delta x$ , uma vez que a perda de energia está sujeita a flutuações estatísticas. Este conceito limita a precisão da perda de energia, e consequentemente, limita a resolução de profundidade e de massa.

A partir destes conceitos podemos determinar os elementos presentes na amostra e sua concentração, através da Equação 12

$$B = \frac{Q\Omega\sigma N\tau}{\cos\theta_1} \quad (12)$$

onde  $B$  é o número de contagens em determinado canal do espectro,  $Q$  o número de partículas que incide na amostra,  $\Omega$  o ângulo sólido,  $\sigma$  a seção de choque de espalhamento,  $N\tau$  o número de átomos por unidade de área e  $\Theta_1$  o ângulo de incidência do feixe.

No presente trabalho, a técnica de RBS foi utilizada na determinação das matrizes das pólvoras, devido ao fato de que o detector disponível no equipamento de PIXE detecta elementos com  $Z > 11$ . Os ajustes dos espectros foram feitos com o software SIMNRA<sup>30</sup>, versão 6.04, e são apresentados em anexo.

## **7. EXPERIMENTAL: AMOSTRAS E EQUIPAMENTO**

### **7.1. AMOSTRAS**

No presente estudo foram analisadas amostras obtidas com munição de dois tipos: chumbo ogival (CHOG) e expansivo +P+ (EXPO +P+). Ambas possuem calibre .38 SPL, e são produzidas e distribuídas pela CBC. A munição foi cedida pelo Departamento de Criminalística – Seção de Balística do Instituto Geral de Perícias (IGP) de Porto Alegre.

O estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira, foram analisados apenas os constituintes da munição: espoleta, pólvora, estojo, projétil e camisa (no caso da munição EXPO). Na segunda etapa, foram analisadas partículas de GSR, coletando os resíduos que saíram da boca do cano (frente) em fita microporosa afixada em anteparo de papel.

#### **7.1.1. Preparação, quantidade e parâmetros de irradiação das amostras de PIXE**

Para as análises por PIXE, os cartuchos foram desmontados com um martelo de inércia (Fig. 16a), sendo separados em duas partes: projétil e estojo com a espoleta embutida (Fig. 16b e 16c). A pólvora foi coletada em sacos de plástico durante a desmontagem.



Figura 16. Desmontagem dos cartuchos. a) Martelo de inércia, b) munição EXPO desmontada e c) Munição CHOG desmontada.

As amostras de pólvora do tipo .38 SPL CHOG foram feitas a partir da união de pólvora contida em dois cartuchos. Ela é apresentada sob a forma de grânulos, que foram macerados em um gral, utilizando-se pequena quantidade de nitrogênio líquido. Com o pó obtido foram preparadas pastilhas em uma prensa hidráulica, utilizando pressão de  $9,63 \times 10^7$  Pa. (Fig. 17A).



Figura 17. a) Pólvora CHOG pastilhada. Imagem obtida após medição, mostrando a marca deixada pelo feixe de prótons de 2 MeV. b) Pólvora EXPO +P+ pastilhada.

Para as amostras de pólvora do tipo .38 SPL EXPO +P+, não foi possível aplicar o mesmo procedimento, pois as pastilhas desagregavam com facilidade, muito provavelmente pelas quantidades distintas dos elementos presentes nestas amostras. Por isso foram feitos alguns testes de solubilidade utilizando acetona, os quais foram otimizados. As amostras foram então preparadas pela dissolução de 0,4g desta pólvora em 2mL de acetona P.A., em um recipiente de teflon com 2,2cm de diâmetro, 2,6cm de altura e 0,5cm de espessura. A solução foi agitada até tornar-se uma mistura homogênea, que foi seca em estufa à 50°C por 3 horas. Com a pasta obtida foram preparadas pastilhas, a uma pressão de  $9,63 \times 10^7$  Pa (Fig. 17B).

As demais amostras foram preparadas com auxílio de um torno mecânico. Os cartuchos foram cortados e seus constituintes foram adaptados aos porta-amostras (Fig. 18).



Figura 18. Amostras prontas para análise por PIXE. a) espoleta, b) projétil e c) estojo.

Além destas amostras, foi preparada uma pastilha com o pó amarelo (mistura iniciadora) que está localizado no centro da espoleta (Fig. 18A) para cada um dos dois tipos de munição. Para isso, foi necessário unir o conteúdo de todas as amostras de

espoleta, em ambos os casos. A quantidade total de amostras dos componentes das munições está listada na Tabela 2.

Tabela 2. Tipos de munição, amostras e quantidades.

<b>Tipo de Munição</b>	<b>Amostras</b>	<b>Quantidade</b>
<b>CHOG</b>	Pólvora	20
	Espoleta	30
	Espoleta em Pastilha	1
	Estojo	30
	Projétil	30
<b>EXPO+P+</b>	Pólvora	20
	Espoleta	30
	Espoleta em Pastilha	1
	Estojo	30
	Projétil	30
	Camisa do Projétil	30

As amostras de pólvora foram irradiadas com uma corrente média de 3 nA com tempo de 400. Para o projétil, espoleta e estojo, foi utilizada uma corrente média de 0,3 nA e a irradiação durou 200 segundos. Utilizou-se feixe de prótons com tamanho de 1 mm<sup>2</sup> para espoleta, projétil e camisa do projétil, e 9 mm<sup>2</sup> para estojo e pólvora. No caso do projétil, espoleta e estojo, correntes baixas foram utilizadas para minimizar efeitos como empilhamento e tempo morto.

#### **7.1.1.1. Determinação da Matriz das Espoletas e Pólvoras – RBS**

A técnica de RBS foi utilizada como técnica complementar, na determinação dos elementos mais leves presentes nas amostras de espoleta e pólvora, os quais não são detectados pelo detector de Si(Li) utilizado no sistema de PIXE do LII da UFRGS.

Para essas análises, foi utilizada uma pastilha de espoleta e uma pastilha de pólvora de cada tipo de munição.

As pastilhas de espoleta foram colocadas na câmara, mas não foi possível realizar as medidas, pois entraram em ignição devido à alta corrente de partícula alfa.

Já as pastilhas de pólvora de cada tipo de munição, foram irradiadas com um feixe de partículas  $\alpha$  ( $^4\text{He}$ ). A energia empregada foi 1,2 MeV, com tempo de irradiação de 30 minutos. O ajuste dos espectros foi feito com o software SIMNRA.

### 7.1.2. Preparação, quantidade e parâmetros de irradiação das amostras de $\mu$ -PIXE

Para as análises por  $\mu$ -PIXE, montou-se um anteparo de papel no qual foram afixadas tiras de fita microporosa. O anteparo foi afixado em uma caixa apropriada, localizada na frente do atirador a uma distância de aproximadamente 1 metro, e posteriormente foram efetuados os disparos. A Figura 19 mostra esquematicamente como ocorreram os ensaios de disparo.

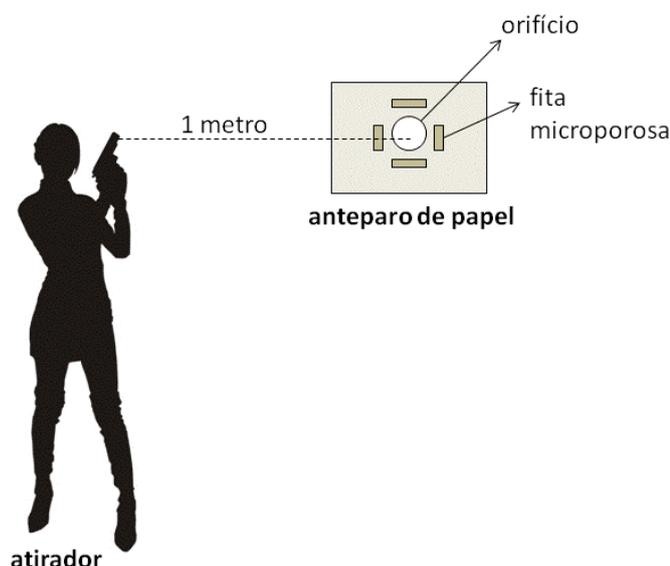


Figura 19. Esquema de um ensaio de disparo.

Os ensaios de disparo foram efetuados no IGP, por uma perita criminal da Seção de Balística, utilizando uma pistola Taurus calibre .38 (Fig. 20A). Uma grande quantidade de partículas foi coletada em cada fita microporosa (Fig 20B).



Figura 20. Amostra coletada a) arma e b) micropore.

O substrato utilizado para a coleta destes resíduos foi escolhido pela análise e comparação de alguns tipos de papéis (Fig. 21) e fitas adesivas microporosas (Fig. 22), utilizando a técnica de PIXE.

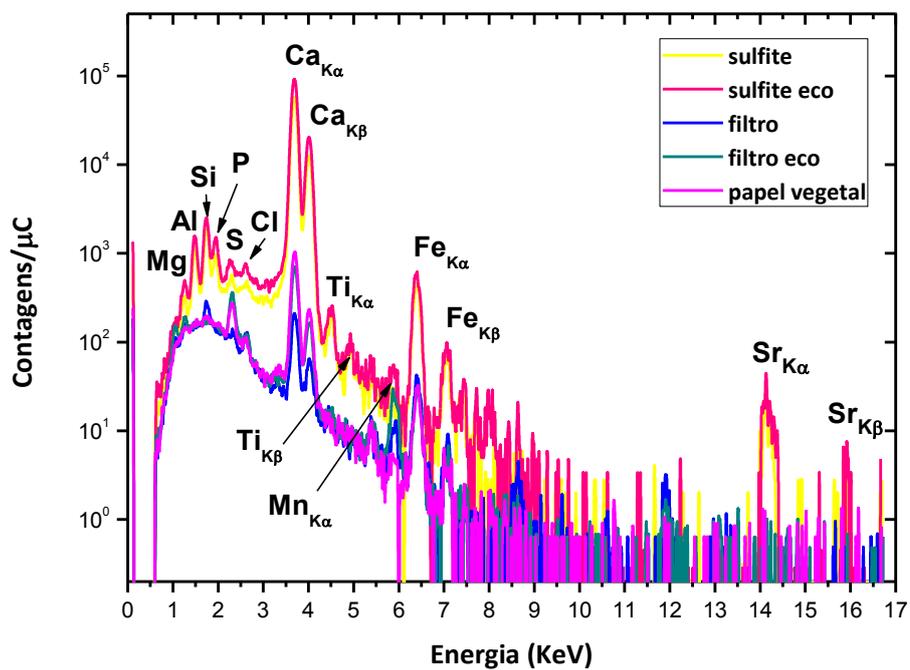


Figura 21. Espectros de PIXE dos papéis analisados. Contagens normalizadas pela carga.

A partir da análise destes espectros, podemos observar que no caso dos papéis (Fig. 21), além dos picos que caem na mesma região de energia de interesse, há uma grande quantidade de ruídos de fundo no espectro. Levando em conta as regiões de energia de interesse para este trabalho, optamos pelo “micropore 2 cola” (Fig. 22, espectro com linha amarela), uma fita microporosa da marca *Missner®*, com a qual tivemos o menor número de sobreposições de picos possível e menor ruído de fundo.

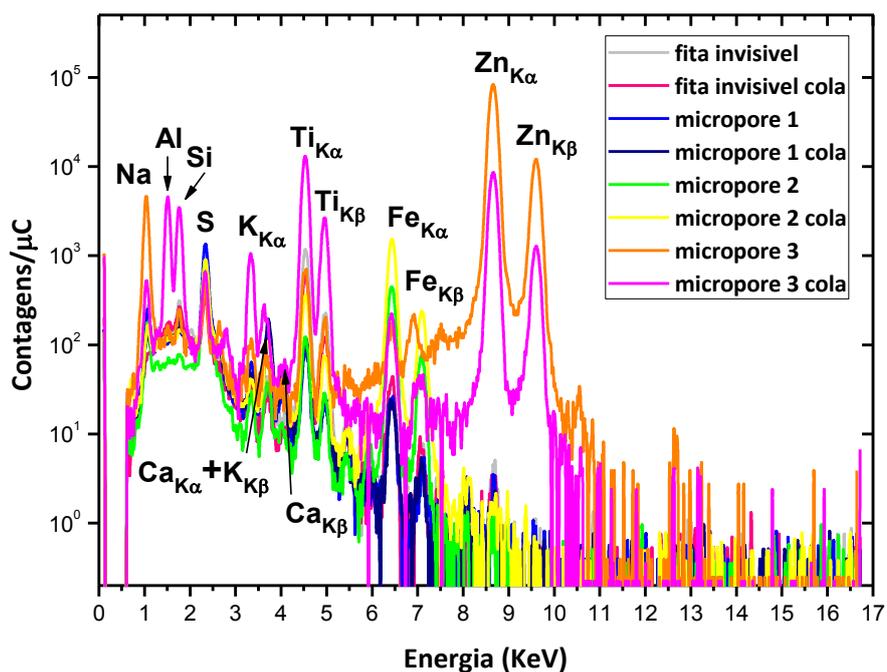


Figura 22. Espectros de PIXE das fitas analisadas. Contagens normalizadas pela carga.

Foram preparados três anteparos para munição do tipo CHOG e três anteparos para munição do tipo EXPO +P+, totalizando seis anteparos. O alvo foi posicionado na frente do atirador, a uma distância de um 1 metro. Foram efetuados três disparos em cada anteparo, coletando um número significativo de partículas em cada fita microporosa, como pode ser observado na Figura 20B. No intervalo entre as sessões de disparo, era feita a limpeza da arma. A quantidade total de partículas analisadas está listada na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de munição, substrato de coleta e quantidade de partículas.

<b>Tipo de Munição</b>	<b>Substrato de Coleta</b>	<b>Quantidade de Partículas</b>
<b>CHOG</b>	Micropore	30
	Papel	1
<b>EXPO+P+</b>	Micropore	28
	Papel	-

As amostras foram irradiadas com uma corrente de 100 pA, tempo de 30 minutos para cada partícula e área de varredura  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ . O tamanho do feixe é diferente em cada dia de experimento, e variou entre 2 e  $3 \mu\text{m}^2$ . Utilizou-se o software OMDAQ para a aquisição de espectros e imagens, e o ajuste dos espectros foi feito com o software GUPIXWIN.

## 7.2. DETALHES DO ACELERADOR E LINHAS DE PIXE E $\mu$ -PIXE

O Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS dispõe de um acelerador Tandetron (modelo TN-4130-HC) com tensão terminal de 3MV, fabricado pela *High Voltage Engineering Europa* (HVEE). Dentre suas linhas de análise e modificação de materiais estão as linhas de PIXE,  $\mu$ -PIXE e RBS, as quais foram utilizadas neste trabalho. A Figura 23 representa esquematicamente o acelerador, que dispõe de dois tipos de fontes de íons, *sputtering* e *duoplasmatron*. Para PIXE, é utilizada uma *fonte de íons* (Fig. 23A) do tipo duoplasmatron. Neste tipo de fonte, elétrons são extraídos de um filamento de platina e confinados em uma região de campo magnético de alta magnitude. É então introduzido gás hidrogênio, gerando o íon  $\text{H}^+$ , o qual é direcionado para um sistema de injeção e focalização de feixe (Fig. 23B) composto por magnetos e fendas ajustáveis, que seleciona os íons de acordo com a relação desejada entre velocidade, massa e carga elétrica. Os íons são direcionados até o terminal positivo do acelerador, onde há um sistema de troca de carga com nitrogênio gasoso (Fig. 23C), o qual aprisiona os elétrons dos íons incidentes. Os íons, agora positivos, são repelidos por este potencial também positivo até o último terminal do acelerador (Fig. 23D). O

feixe é então direcionado por um sistema de magnetos (Fig. 23E) até uma das linhas de aplicação.

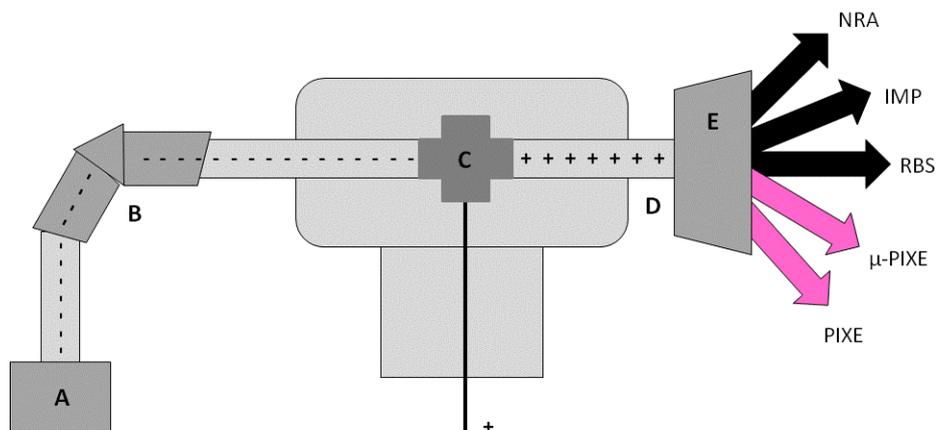


Figura 23. Acelerador tandemron 3MV do IF-UFRGS e principais linhas experimentais: PIXE,  $\mu$ -PIXE, RBS, implantação iônica e NRA.

As amostras de PIXE são irradiadas em uma câmara de análises que opera em vácuo de  $10^{-6}$  mbar. Existe também uma pré-câmara conectada a esta câmara de análises. Nela é inserido o porta-amostra, que pode ser trocado sem interromper o vácuo principal. Junto ao porta-amostra e em frente ao feixe há um filamento de tungstênio para descarregar amostras isolantes. As amostras são posicionadas no interior da câmara utilizando-se um sistema eletro-mecânico, e o monitoramento é feito por vídeo.

Há dois tipos de porta-amostra de alumínio utilizados para PIXE no Laboratório de Implantação iônica, um com capacidade para 15 amostras com aproximadamente 13 mm de diâmetro e o outro com capacidade para 10 amostras com aproximadamente 25 mm de diâmetro.

O detector utilizado foi de Si(Li), o qual está posicionado a  $45^{\circ}$  em relação à incidência do feixe de prótons para minimizar a radiação de freamento (bremsstrahlung). A aquisição de dados é realizada através de um sistema eletrônico da marca Canberra. O software de aquisição de dados é o GENIE 2000.

A linha de  $\mu$ -PIXE é composta por uma fenda objeto, uma fenda imagem, lentes colimadoras e um plano focal (amostra). Através deste sistema o feixe, que sai do

acelerador com o tamanho de alguns milímetros quadrados, é desmagnificado. A primeira redução do tamanho do feixe (primário) é física, e ocorre na passagem pela fenda objeto. O feixe então passa pela fenda imagem, localizada antes das lentes magnéticas, e evita a entrada de feixes muito divergentes nas lentes, reduzindo o aparecimento de aberrações ópticas. Por último, o feixe é direcionado para as lentes magnéticas, onde é reduzido devido à ação de um campo magnético. As lentes são conectadas à fontes de tensão, sendo que a corrente aplicada na lente 1 é responsável pelo foco na horizontal, e a corrente aplicada nas lentes 2 e 3 é responsável pelo foco na vertical. Dois conjuntos de placas magnéticas ou eletrostáticas localizadas antes das lentes magnéticas são responsáveis pela varredura sobre a amostra. A Figura 24 representa esquematicamente o sistema de  $\mu$ -PIXE do Laboratório de Implantação Iônica, com seus principais componentes.

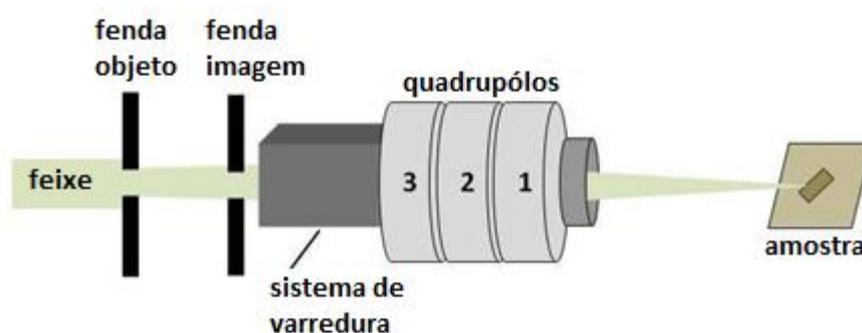


Figura 24. Esquema da linha de  $\mu$ -PIXE do LII da UFRGS.

O porta-amostras é de aço inoxidável, e está esquematizado na Figura 25. Ele tem cinco espaços para que sejam afixados suportes de alumínio. O primeiro suporte contém quatro *grids* de cobre, com tamanhos de 75, 600, 1500 e 2000 *meshs*, uma lâmina de quartzo e um cristal YAG, utilizados na focalização do feixe. Nos quatro espaços restantes são afixados os suportes contendo as amostras.

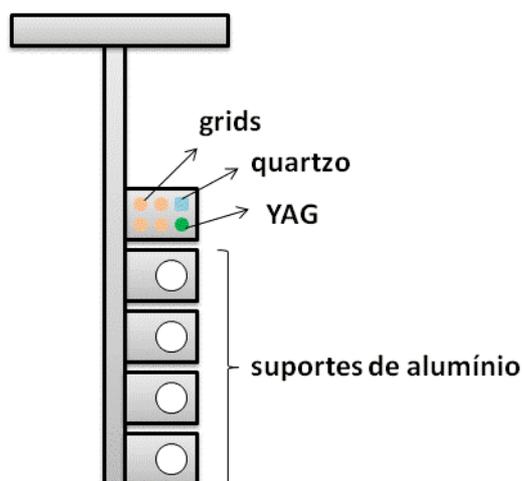


Figura 25. Porta amostra utilizado nas análises por  $\mu$ -PIXE

Para a determinação do tamanho do feixe, é realizada uma varredura de  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ , passando sobre uma única barra horizontal e vertical do *grid* de cobre de 2000 *mesh*, que é o grid com menor distância entre suas grades. É feita então uma medição de ambos os sentidos, traçando um "L" invertido entre o centro dos buracos. Desta forma, é obtido um espectro, onde o pico da esquerda refere-se ao sentido horizontal e o pico da direita refere-se ao sentido vertical. O tamanho do feixe é finalmente estimado para cada sentido, pelo cálculo da diferença entre 10% contabilizados a partir do ponto mínimo e 10% do ponto máximo do pico correspondente. As Figuras 26A e 26B representam esta medição.

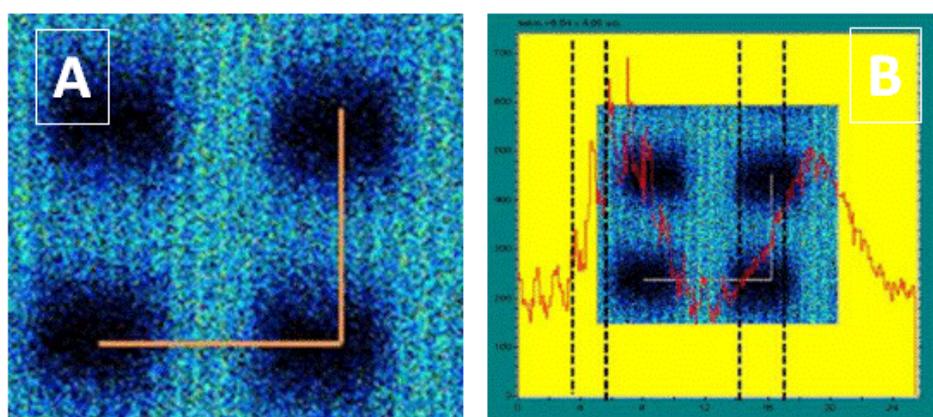


Figura 26. a) "L" invertido sobre os buracos do grid de 2000 mesh e b) espectros utilizados no cálculo do tamanho do feixe.

O detector de  $\mu$ -PIXE encontra-se à  $135^\circ$  em relação ao feixe. O sistema se completa com um conjunto eletrônico para aquisição dos dados e controle de intensidade e varredura do feixe. A aquisição e tratamento dos dados foi realizada utilizando-se o software OMDAQ 2007<sup>®</sup>, desenvolvido por Geoff Grime e Mike Dawson<sup>31</sup>.

### 7.3. DETECTORES

Para as análises por PIXE, o detector utilizado foi o de Si(Li), da marca e2V, modelo Sirius 80, que detecta raios x na faixa de 1 à 17 KeV. O cristal de Si tem espessura de  $4,2 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$  e possui janela de berílio com  $12 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura e um filtro de mylar com  $358,5 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura e furo de  $1,1 \text{ mm}$  de diâmetro. Esse filtro é usado para atenuar a contribuição do *bremsstrahlung* em energias inferiores a 4 KeV e minimizar o efeito de *pile-up*. A 5,9 KeV, sua resolução em energia é de 150 eV.

Os raios X provenientes das amostras interagem com o cristal do detector, principalmente pelo efeito fotoelétrico. Nesta interação, quando um fóton é absorvido, pares elétron-buraco são formados. Os elétrons produzidos são coletados e dão origem a um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do raio X incidente. O pulso é pré-amplificado, e posteriormente processado por um amplificador modelo 672 da marca Ortec, tomando assim a forma aproximada de uma gaussiana. Finalmente, é digitalizado no computador por uma placa de aquisição de dados Genie 2000, desenvolvida pela Canberra. A Figura 27 representa esquematicamente um detector do tipo Si (Li).

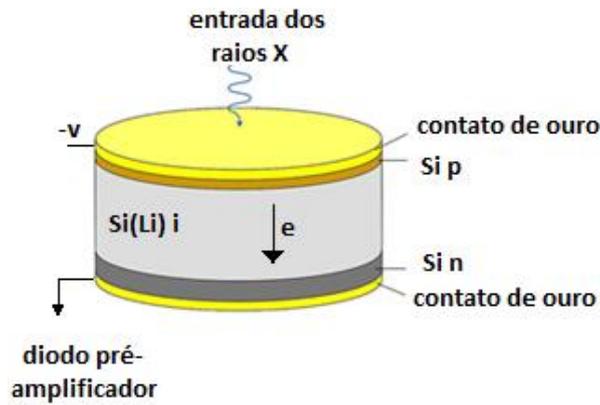


Figura 27. Estrutura de um detector Si (Li).

Nas análises de  $\mu$ -PIXE, o detector utilizado foi do tipo SDD, da marca SensorTech, capaz de detectar também elementos leves, como carbono, oxigênio e nitrogênio. Este detector foi equipado com uma película ultra-fina de polímero (Moxtek AP3.3) como janela, e montado sobre um grid de silício com 77% de área aberta. Sua resolução em energia é de 135 eV a 5,9 keV. Quando uma polarização é aplicada, o detector<sup>32,33</sup> é exposto aos raios X provenientes da amostra, e os converte em uma nuvem de elétrons com carga proporcional a energia do raio X incidente. Estes elétrons são criados na banda de condução do semiconductor de silício, deixando para trás buracos que se comportam como cargas positivas livres no interior do sensor. Um gradiente de campo é aplicado entre os anéis, então os elétrons migram e são recolhidos no ânodo, onde o pré-amplificador integra o sinal. A Figura 28 representa esquematicamente um detector do tipo SDD.

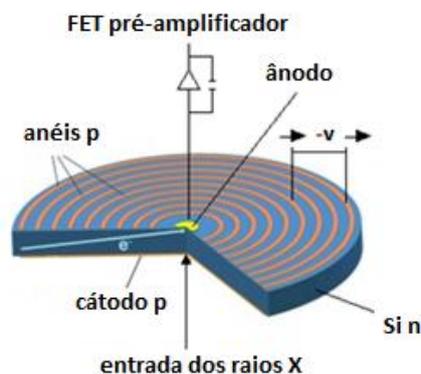


Figura 28. Estrutura de um detector SDD.

### 7.3.1. Calibração dos Detectores

Cada linha de raio X resulta em um pico no espectro, localizado no centro de um canal  $c$  e proporcional a energia  $E$ , sendo relacionados linearmente.

Com boa aproximação, a função resposta dos detectores aos raios X de energia  $E$  é uma distribuição Gaussiana. A Figura 29 mostra o ajuste gaussiano para dois picos de energia  $E$  centrados em canais  $c$  em um padrão de metal, onde podemos visualizar o centróide ( $X_c$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ).

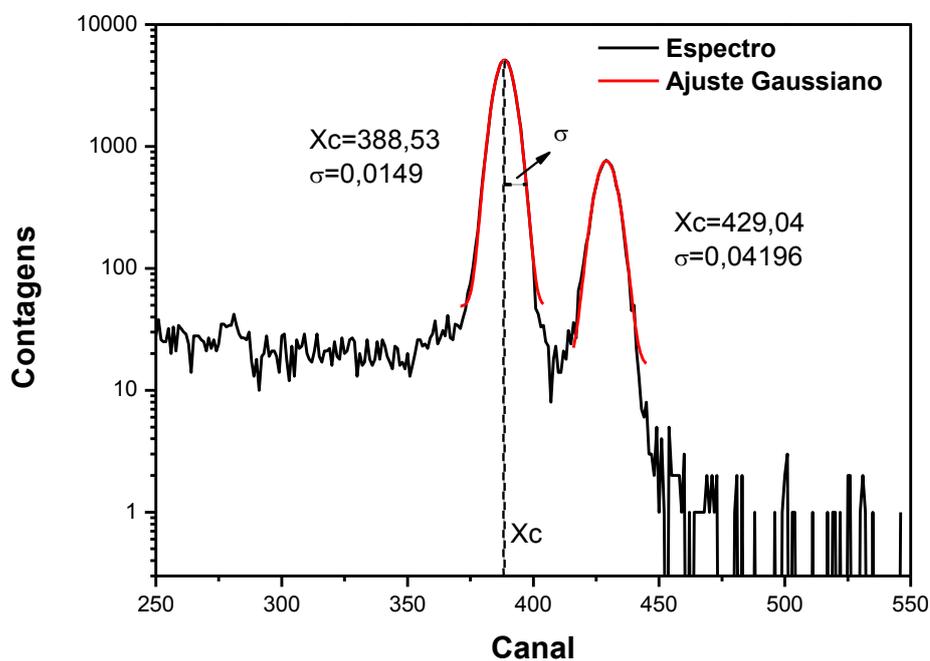


Figura 29. Ajuste gaussiano em dois picos de um padrão de metal e seus respectivos centróide ( $X_c$ ) e desvio padrão .

A Figura 30 mostra uma calibração de energia pelo canal, na qual é feito o melhor ajuste linear possível.

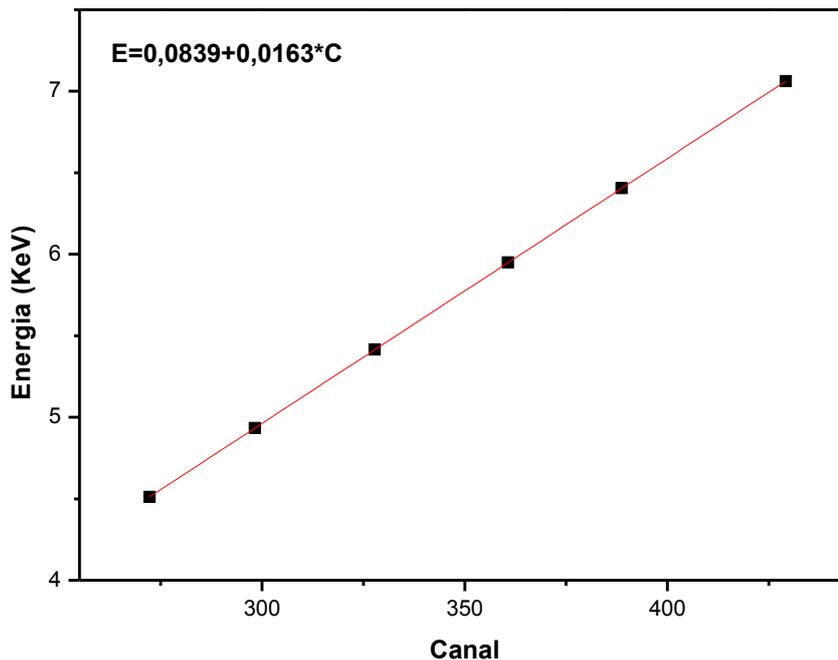


Figura 30. Calibração em energia obtida com um padrão de metal.

Este ajuste é feito com a Equação 13, e a partir dele podemos obter os parâmetros  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ . Devido ao comportamento linear do sistema, o parâmetro  $A_3$  é em geral igual à zero.

$$E = A_1 + A_2 * C + A_3 * C^2 \quad (13)$$

Além da calibração de energia pelo canal, é feita a calibração da largura (desvio padrão da Gaussiana  $\sigma$ ) pela energia, a qual pode ser observada na Figura 31. O ajuste é feito com a Equação 14, e nos fornece os parâmetros  $A_4$  e  $A_5$ .

$$\sigma = (A_4 + A_5 * E)^{1/2} \quad (14)$$

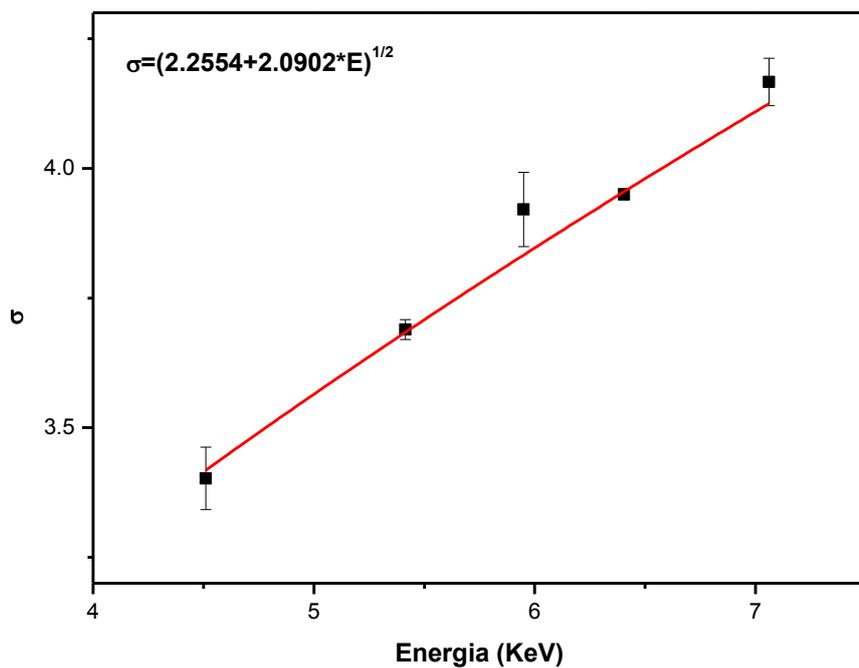


Figura 31. Calibração de largura obtida com um padrão de metal.

Os parâmetros  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_4$  e  $A_5$  são fundamentais quando a determinação das concentrações elementares em amostras de PIXE é obtida através do programa GUPIXWIN.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1. RESULTADOS OBTIDOS POR RBS

O ajuste do espectro de pólvora CHOG é mostrado na Figura 32, e faz referência a análise de uma única amostra (pastilha).

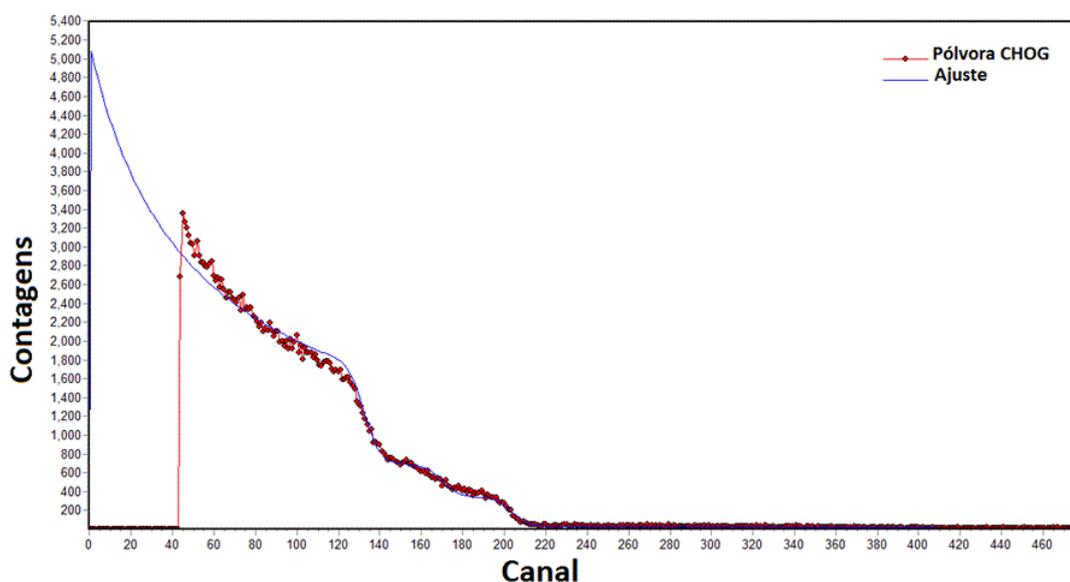


Figura 32. Ajuste no SIMNRA para amostra de pólvora do tipo CHOG.

A composição da matriz da pólvora CHOG é descrita a seguir, na Tabela 4.

Tabela 4. Composição da matriz da pólvora CHOG.

Elemento	Porcentagem de massa orgânica
C	0,72
N	0,16
O	0,12

De mesma forma, para a munição EXPO, foi feita a análise de uma única amostra (pastilha). A seguir, na Figura 33, o ajuste para a pólvora do tipo EXPO é mostrado.

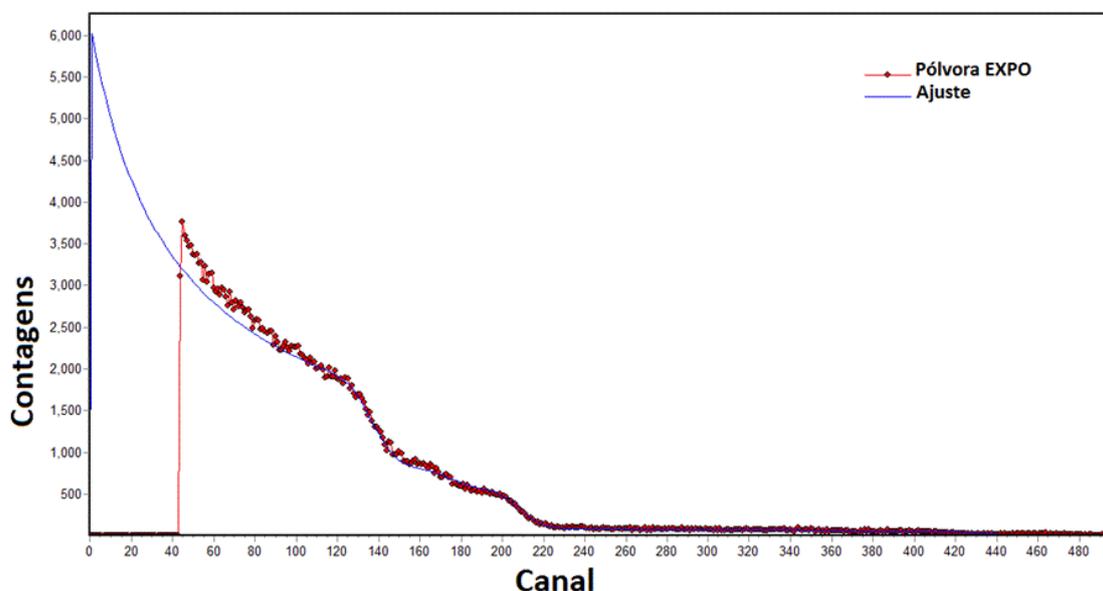


Figura 33. Ajuste no SIMNRA para amostra de pólvora do tipo EXPO.

A composição da matriz da pólvora EXPO é descrita na Tabela 5.

Tabela 5. Composição da matriz da pólvora EXPO

Elemento	Porcentagem de massa orgânica
C	0,10
N	0,70
O	0,20

Estes valores de matriz foram inseridos no GUPIX para a quantificação das amostras. No caso das amostras de espoleta, com as quais não foi possível realizar o experimento, foi realizada solução iterativa.

## 8.2. RESULTADOS OBTIDOS POR PIXE

### 8.2.1. Componentes do cartucho da munição .38 SPL CHOG

A Figura 34 mostra o espectro qualitativo de PIXE das amostras de munição .38 SPL CHOG (espoleta, estojo e projétil). Pode-se observar no espectro que o estojo é constituído de cobre e zinco (latão); o projétil é basicamente constituído de chumbo; e, conforme indicado pelo fabricante, a espoleta é constituída de alumínio, antimônio (trissulfeto de antimônio), bário (nitrato de bário), chumbo (estifinato de chumbo), além de cobre, zinco e ferro (invólucro).

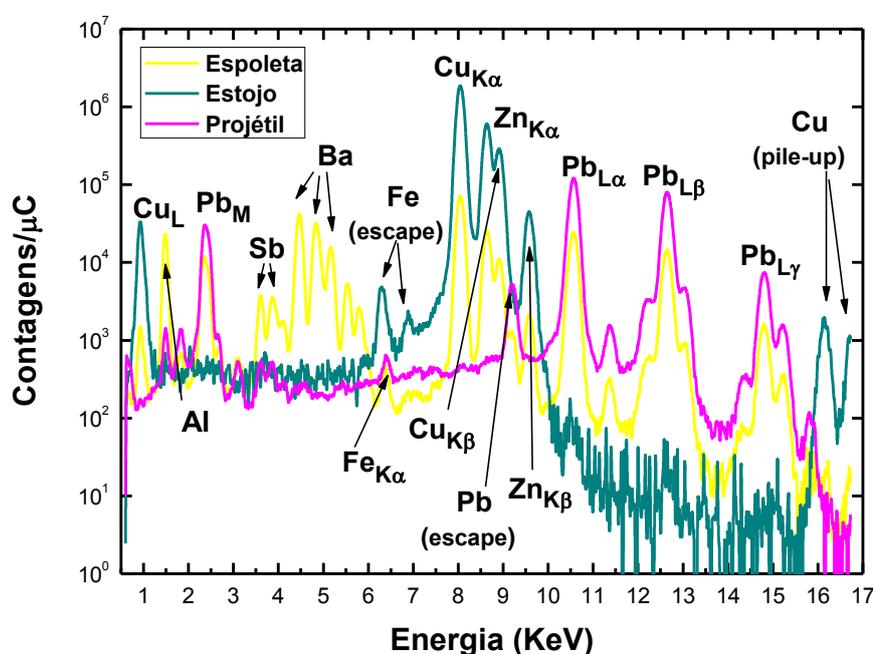


Figura 34. Espectro qualitativo de PIXE, relativo às médias de 30 amostras de cada constituinte da munição do tipo .38 SPL CHOG (estojo, espoleta e projétil). Contagens normalizadas pela carga.

A Tabela 6 mostra as quantidades em mg/Kg, bem como o desvio padrão da média para os elementos presentes nos componentes da munição CHOG. O estojo, é constituído de cobre e zinco, em uma proporção de aproximadamente 70:30, conforme indicado pelo fabricante. Nossos resultados mostram que a proporção é de 71,5 : 28,5. O aparente pico de Fe visualizado na Figura 34 é, na verdade, o pico de

*escape* da transição  $K\alpha$  do cobre. Este efeito ocorre quando há interação de um fóton com o cristal de silício do detector, onde o raio X produzido escapa do detector. Os picos observados na região de energia 16-17 KeV, são *pile-up* do Cu. Este efeito ocorre quando dois fótons chegam simultaneamente no detector, formando um único pico à direita, com energia igual à soma dos dois fótons.

O elemento predominante no projétil é o chumbo. Apresentou também antimônio, conforme especificado pela CBC, além de pequenas quantidades de alumínio e ferro. O pico na região de energia de 9 KeV é um pico de *escape* do Pb.

Os elementos majoritários nas amostras de espoleta são o alumínio, chumbo, bário e antimônio, além de terem apresentado quantidades significativas de cobre e zinco, elementos que compõem o invólucro e ferro. Os resultados possuem incertezas relativamente altas, principalmente para cobre e zinco. Isso se deve ao fato de que a espoleta é relativamente pequena e provavelmente o feixe de prótons também interagiu com o latão do estojo, que é rico em cobre e zinco. Outro fator é que aparentemente a espoleta não é uniforme, o que aumenta a variância dos dados. Finalmente, somente algumas amostras mostraram a presença de ferro em baixas quantidades, como pode ser visto. Na espoleta pastilhada observa-se, obviamente, uma queda nas quantidades de Cu e Zn e uma menor variância dos dados.

Tabela 6. Elementos presentes nos componentes da munição CHOG (mg/Kg).

Elemento	Estojo (n=30)	Projétil (n=30)	Espoleta (n=30)	Espoleta Pastilhada (n=5)	Pólvora (n=20)
Al	-	9120 ± 1758	303950 ± 19632	236592 ± 3515	540 ± 44
Si	-	-	-	-	1173 ± 122
S	-	-	-	-	106 ± 16
K	-	-	-	-	92 ± 11
Ca	-	-	-	-	181 ± 9
Cr	-	-	-	-	3 ± 0.3
Fe	-	1014 ± 119	252 ± 17	234 ± 7	38 ± 6
Ni	-	-	-	-	1 ± 0.2
Cu	715165 ± 2305	-	21717 ± 8442	2913 ± 137	4 ± 0.6
Zn	284716 ± 2304	-	9127 ± 3587	1281 ± 69	7 ± 0.5
Sb	-	13789 ± 1189	52369 ± 4276	54065 ± 2679	-

Tabela 6. Elementos presentes nos componentes da munição CHOG (mg/Kg). (Continuação)

Elemento	Estojo (n=30)	Projétil (n=30)	Espoleta (n=30)	Espoleta Pastilhada (n=5)	Pólvora (n=20)
Ba	-	-	232363 ± 6992	256679 ± 2029	16 ± 2
Pb	-	977127 ± 3190	217226 ± 13351	213715 ± 2977	115 ± 13

Na Figura 35 é apresentado o espectro qualitativo de PIXE das amostras de pólvora da munição .38 SPL CHOG. Este espectro está sendo apresentado separadamente dos demais constituintes deste tipo de munição para uma melhor visualização. Pode-se observar no espectro a presença de alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio, titânio, cromo, ferro, níquel, cobre, zinco e chumbo.

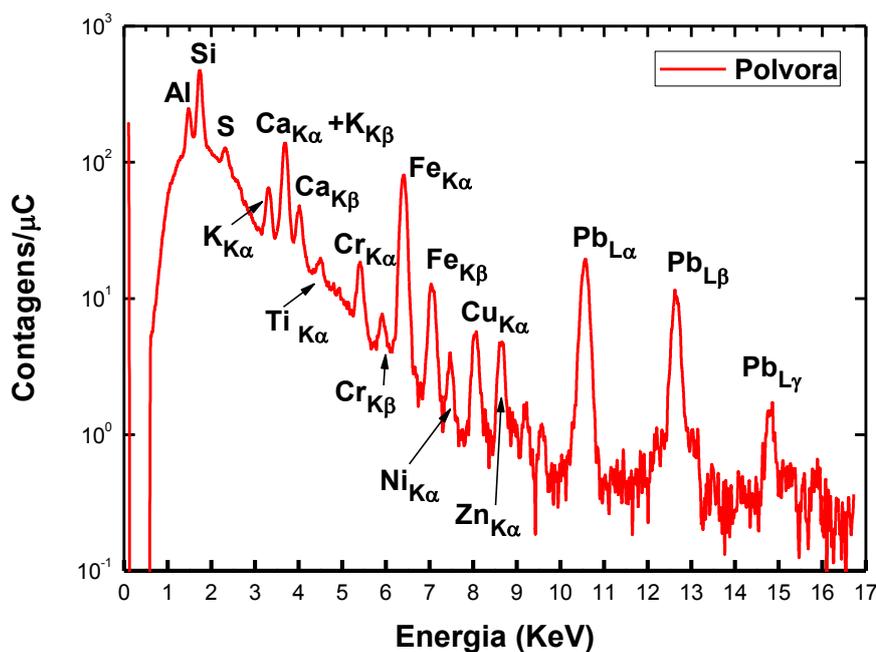


Figura 35. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 20 amostras de pólvora da munição do tipo .38 SPL CHOG. Contagens normalizadas pela carga.

Conforme podemos visualizar na Tabela 6, a pólvora é composta majoritariamente por silício, seguido pelo alumínio, cálcio, chumbo, enxofre e potássio

(sulfato de potássio). Em menores quantidades, foram encontrados o ferro, bário, zinco, cobre, cromo e níquel.

### 8.2.2. Componentes do cartucho da munição .38 SPL EXPO +P+

A Figura 36 mostra o espectro qualitativo de PIXE das amostras de munição .38 SPL EXPO +P+ (espoleta, estojo, projétil e camisa). Pode-se observar nos espectros que a espoleta é constituída de alumínio, chumbo (estifinato de chumbo), bário (nitrato de bário), antimônio (trissulfeto de antimônio), além de ferro, níquel, cobre e zinco, provenientes do invólucro. A camisa é constituída basicamente por níquel, cobre, zinco e chumbo. O estojo desta munição apresenta ferro, níquel, cobre e zinco. O projétil é constituído de chumbo e antimônio.

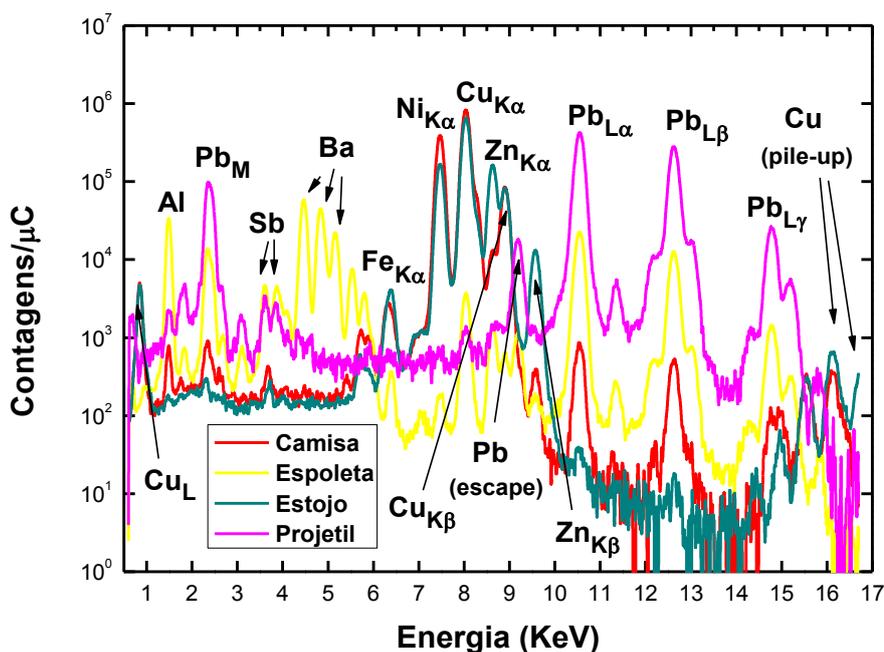


Figura 36. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 30 amostras de cada constituinte da munição do tipo .38 SPL EXPO + P+ (espoleta, estojo, camisa do projétil e projétil) . Contagens normalizadas pela carga.

A Tabela 7 mostra as quantidades em mg/Kg, bem como o desvio padrão da média para os elementos presentes nos componentes da munição EXPO. A camisa

apresenta uma grande quantidade de cobre, seguido pelo níquel, o qual é usado no revestimento de projéteis encamisados. Além destes, apresenta zinco, chumbo e ferro.

Na espoleta, os elementos majoritários são o alumínio, bário, chumbo e antimônio, provenientes da mistura iniciadora, e em menores quantidades, cobre, zinco, ferro e níquel. Comparando estes dados com os da munição CHOG, em geral é observada compatibilidade, com exceção do Fe, Cu e Zn. A diferença no que diz respeito às quantidades destes elementos ocorreu provavelmente porque, neste caso, houve uma maior interação do feixe de prótons com o centro da espoleta, no qual está contida a mistura iniciadora (Fig. 18A). Outra diferença observada é que a espoleta EXPO apresenta uma quantidade menor de Pb do que àquela encontrada na espoleta da munição CHOG. Para as amostras pastilhadas, a quantidade de Pb é praticamente a mesma. Outro fato que chama a atenção é a maior quantidade de Fe, Cu e Zn na espoleta pastilhada do tipo EXPO, em relação à mesma espoleta sem pastilhar. Fatores presentes na preparação das amostras, como a raspagem e homogeneidade das pastilhas obtidas podem ser os responsáveis para o resultado, que não era esperado.

No caso do estojo, ao contrário da munição CHOG, está presente níquel, o qual constitui o revestimento deste tipo de munição. Também estão presentes cobre, zinco e ferro.

O projétil é constituído majoritariamente por chumbo e antimônio, e também por cobre e alumínio. Comparando-se com a munição CHOG, notamos a ausência de Fe e o surgimento de Cu e substancial concentração de Sb.

Tabela 7. Elementos presentes nos componentes da munição EXPO (mg/Kg).

Elemento	Estojo (n=30)	Pólvora (n=20)	Projétil (n=30)	Camisa (n=30)	Espoleta (n=30)	Espoleta Pastilhada (n=5)
Al	-	126 ± 15	7013 ± 314	-	289393 ± 11300	257425 ± 3172
Si	-	140 ± 13	-	-	-	-
S	-	195 ± 20	-	-	-	-
K	-	643 ± 71	-	-	-	-

\*A camisa apresentou Al em quantidades abaixo do limite de detecção

\*\*O projétil apresentou Fe, Ni e Zn em quantidades abaixo do limite de detecção

Tabela 7. Elementos presentes nos componentes da munição EXPO (mg/Kg). (Continuação)

Elemento	Estojo (n=30)	Pólvora (n=20)	Projétil (n=30)	Camisa (n=30)	Espoleta (n=30)	Espoleta Pastilhada (n=5)
<b>Ca</b>	-	812 ± 99	-	-	-	-
<b>Ti</b>	-	8 ± 1	-	-	-	-
<b>Cr</b>	-	2 ± 0.5	-	-	-	-
<b>Fe</b>	1754 ± 70	185 ± 22	-	770 ± 80	365 ± 37	2231 ± 395
<b>Ni</b>	126793 ± 3651	4 ± 0.4	-	251782 ± 12761	626 ± 296	1405 ± 236
<b>Cu</b>	643933 ± 2551	3 ± 0.2	728 ± 68	717650 ± 12197	2836 ± 681	3044 ± 978
<b>Zn</b>	226523 ± 2411	12 ± 1	-	12527 ± 804	1077 ± 210	1618 ± 556
<b>Sb</b>	-	-	21659 ± 1415	-	62764 ± 5623	55921 ± 1086
<b>Ba</b>	-	-	-	-	236055 ± 8491	243460 ± 1542
<b>Pb</b>	-	-	973418 ± 1024	10295 ± 678	185420 ± 5731	214052 ± 3358

\*A camisa apresentou Al em quantidades abaixo do limite de detecção

\*\*O projétil apresentou Fe, Ni e Zn em quantidades abaixo do limite de detecção

Na Figura 37 é apresentado o espectro qualitativo de PIXE das amostras de pólvora da munição .38 SPL EXPO +P+. Este espectro está sendo apresentado separadamente dos demais constituintes deste tipo de munição para uma melhor visualização. Pode-se observar no espectro a presença de alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio, titânio, cromo, ferro, níquel, cobre e zinco. Observamos ainda que, ao contrário da Figura 35, não existe chumbo no espectro da pólvora. A diferença pode ser explicada pelo fato da camisa possuir revestimento com níquel, e como esta envolve o projétil, este tipo de contaminação é evitada.

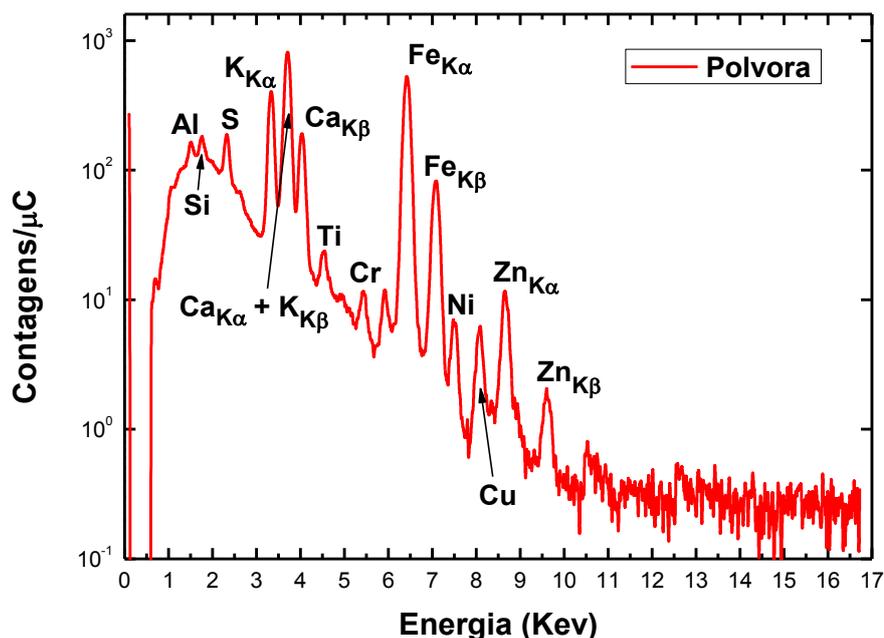


Figura 37. Espectro qualitativo de PIXE, relativo à média de 20 amostras de pólvora da munição do tipo .38 SPL EXPO +P+. Contagens normalizadas pela carga.

Podemos concluir a partir da visualização da Figura 37, e com os dados da Tabela 7, que a pólvora apresenta o cálcio como elemento em maior quantidade, e em seguida enxofre e potássio (sulfato de potássio), além de ferro, enxofre, silício, alumínio, zinco, titânio, níquel, cobre, manganês e cromo. O que diferencia a pólvora EXPO da pólvora CHOG é a ausência de Ba e Pb.

### 8.2.3. Análise da fita microporosa e da espoleta de ambas as munições

Conforme foi discutido anteriormente, a contribuição elementar de um resíduo de disparo é fornecida principalmente pela espoleta; a fita microporosa utilizada para a coleta dos resíduos foi escolhida com base na menor contribuição para o fundo em baixas energias de raios X. A Figura 38 representa o espectro de raios X obtido a partir das espoletas de ambas as munições utilizadas neste trabalho, bem como o espectro da fita microporosa selecionada para a coleta dos resíduos.

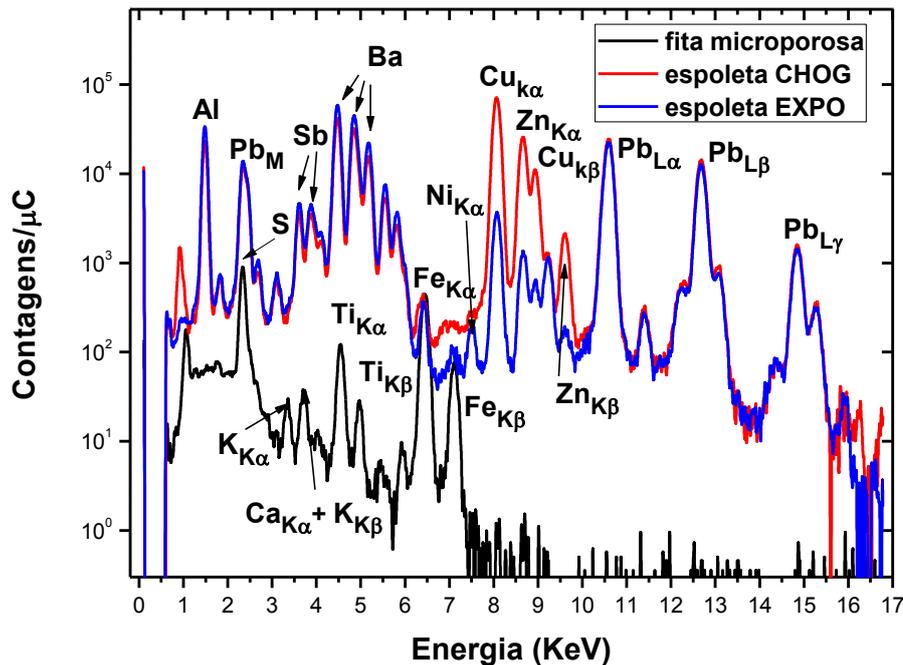


Figura 38. Espectro de PIXE da espoleta CHOG (n=30, linha vermelha), espoleta EXPO (n=30, linha azul) e fita microporosa (n=5, linha preta). Contagens normalizadas pela carga.

A fita é constituída por uma matriz de carbono com quantidades consideráveis de Na e S e uma pequena quantidade de outros elementos. A fita não apresenta vestígios de Sb, Ba e Pb. No entanto, a atenção deve ser voltada para as quantidades de S, Ca e Ti, uma vez que as transições da camada K destes elementos sobrepõe-se com as transições da camada L de Sb e Ba e com as transições da camada M do Pb. Embora o GUPIXWIN seja capaz de deconvoluir os picos sobrepostos para todas as transições, os resultados têm incertezas maiores quando os picos analisados estão sobrepostos. Portanto, a análise quantitativa foi baseada em transições onde a contribuição de elementos provenientes da fita era menor. Por exemplo, no caso particular do Pb, foram consideradas as transições envolvendo a camada L. Como foi discutido anteriormente nos resultados de PIXE, a espoleta CHOG é constituída por Al, Sb, Ba e Pb, além da presença de Cu e Zn, elementos presentes no invólucro. Já na espoleta EXPO, além destes elementos, existe também a presença de Ni. A média das concentrações (mg/Kg) dos

elementos encontrados, bem como o desvio padrão da média são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações em mg/Kg dos elementos da fita microporosa e espoleta de ambas as munições .

Elemento	Espoleta CHOG (n=30)	Espoleta EXPO (n=30)	Fita Microporosa (n=5)
Na	-	-	$(5,4 \pm 0,3) \times 10^3$
Al	$(3 \pm 0,2) \times 10^5$	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^5$	-
Si	-	-	$(5,2 \pm 1,2) \times 10^2$
S	-	-	$(5,4 \pm 0,3) \times 10^3$
K	-	-	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^2$
Ca	-	-	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^2$
Ti	-	-	$(3,2 \pm 0,2) \times 10^2$
Fe	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^2$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^2$	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^2$
Ni	-	$(6,3 \pm 2,9) \times 10^2$	-
Cu	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^4$	$(2,8 \pm 0,7) \times 10^3$	-
Zn	$(0,9 \pm 0,4) \times 10^4$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^3$	-
Sb	$(5,2 \pm 0,4) \times 10^4$	$(6,3 \pm 0,6) \times 10^4$	-
Ba	$(2,3 \pm 0,07) \times 10^5$	$(2,4 \pm 0,08) \times 10^5$	-
Pb	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^5$	$(1,9 \pm 0,06) \times 10^5$	-

### 8.3. RESULTADOS OBTIDOS POR $\mu$ -PIXE

#### 8.3.1. Resíduos de disparo obtidos com munição .38 SPL CHOG: Partículas CHOG

Nos ensaios de disparo realizados com munição do tipo CHOG observamos a correlação dos elementos Ba, Pb e Sb em uma mesma partícula. Estes resíduos apresentaram algumas características, como grande variabilidade de tamanho e forma. Além disso, pode-se dizer que apresentam elevado grau de homogeneidade, mas, no entanto, em alguns pontos destas partículas existem

elementos com uma maior concentração. Na Figura 39 podem ser visualizadas algumas destas partículas e suas características.

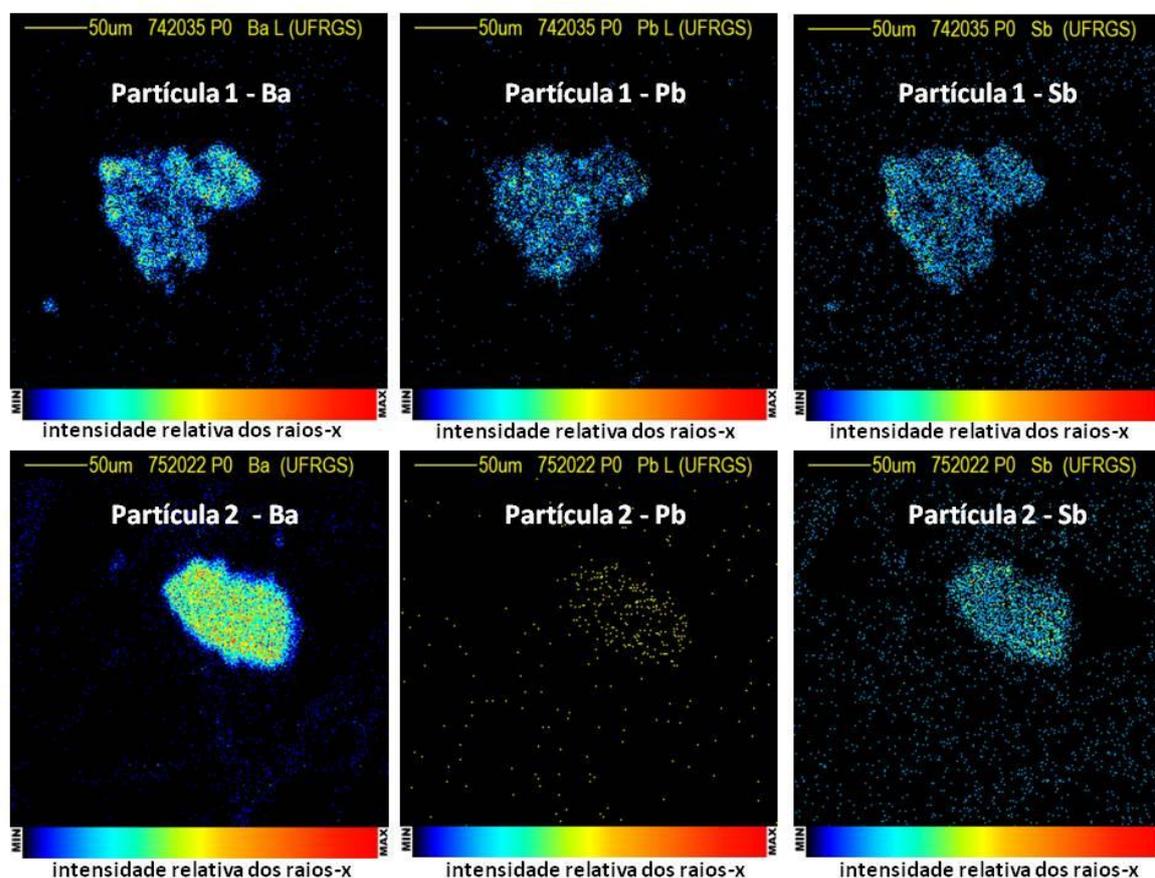


Figura 39. Mapas elementares da partícula 1 (acima) e partícula 2 (abaixo).

A Figura 40 apresenta o espectro de raios X das partículas mostradas na Figura 39. Apesar da grande semelhança entre essas partículas, as principais diferenças podem ser observadas nas concentrações elementares de Na, Al, Cu e Pb. Em particular, a concentração de Pb aparece como um pico intenso na *partícula 1* (aproximadamente  $10^3$  contagens), enquanto a intensidade é relativamente baixa na *partícula 2* (aproximadamente 10 contagens). Esta característica pode ser observada nos mapas elementares mostrados na Figura 39. Esta observação tem um impacto sobre as razões entre as médias dos elementos presentes nas partículas.

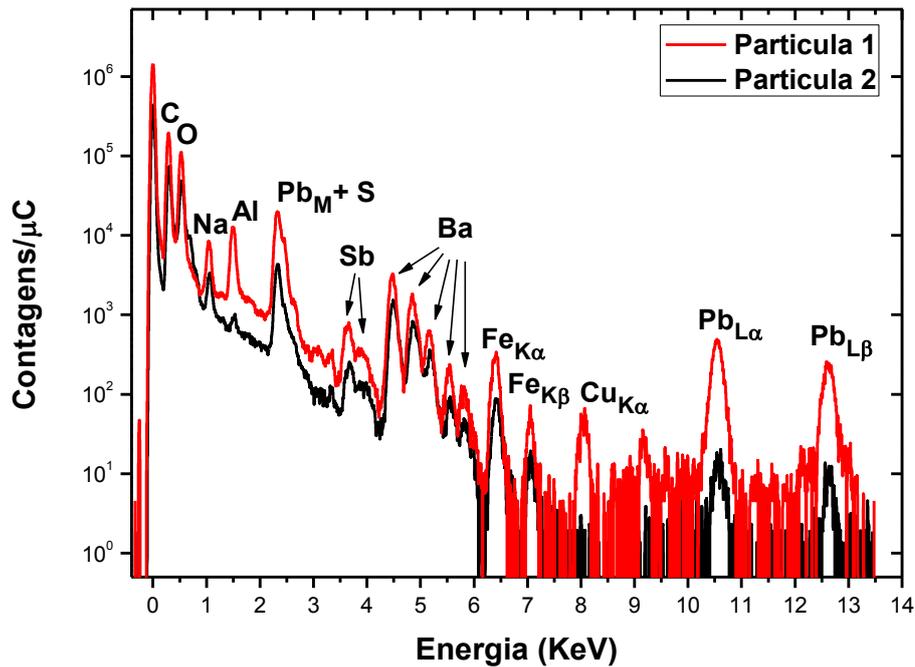


Figura 40. Espectro de PIXE da partícula 1 (linha vermelha) e partícula 2 (linha preta). Contagens normalizadas pela carga.

A Tabela 9 mostra as razões elementares de Sb/Ba, Sb/Pb e Ba/Pb encontradas para a média de 30 amostras de espoleta (não pastilhada). O bário tem a maior concentração de todos, seguido pelo chumbo e antimônio.

Tabela 9. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas na espoleta da munição CHOG.

Elementos	Razão e respectiva incerteza (n=30)
Sb/Ba	0,22 ± 0,02
Sb/Pb	0,24 ± 0,02
Ba/Pb	1,07 ± 0,07

A Tabela 10 apresenta as razões Sb/Ba, Sb/Pb e Ba/Pb encontradas para a média de 30 partículas. O chumbo tem a maior concentração de todos, seguido por Ba e Sb. Estes resultados mostram que o Pb tem a concentração mais elevada nos resíduos do que na espoleta antes do disparo. Além disso, as proporções elementares são completamente diferentes daquelas encontradas na espoleta. Finalmente, os resultados indicam que não é observada correlação entre as proporções elementares encontradas na espoleta com as encontradas nos resíduos.

Tabela 10. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas nos resíduos de disparo efetuados com munição CHOG.

<b>Elementos</b>	<b>Razão e respectiva incerteza (n=30)</b>
<b>Sb/Ba</b>	0,36 ± 0,14
<b>Sb/Pb</b>	0,09 ± 0,02
<b>Ba/Pb</b>	0,24 ± 0,10

Foram analisadas também 2 partículas encontradas no anteparo de papel. A marca é desconhecida, visto que a intenção era somente usá-lo como suporte da fita, a qual foi testada previamente e escolhida para a coleta. Podemos observar na Figura 41 os espectros de raios X destas partículas, os quais apresentam uma grande radiação de fundo. Tal característica é prejudicial na quantificação de amostras em PIXE. Outro problema é o acentuado pico de Ca presente nos espectros (da ordem de aproximadamente  $10^5$  contagens), que sobrepõe totalmente as linhas do Sb.

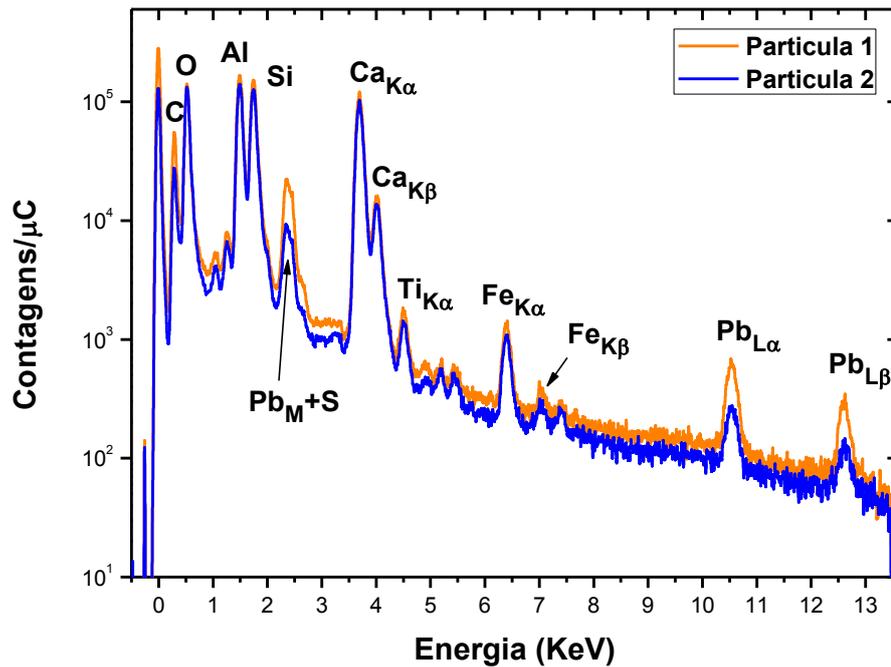


Figura 41. Espectros de raios X de duas partículas de resíduo de disparo da munição CHOZ presentes no anteparo de papel. Contagens normalizadas pela carga.

A Figura 42 mostra as imagens obtidas, nas quais as partículas são dificilmente visualizadas (formato, tamanho, etc.). Isto comprova que, sem dúvida, a fita é o melhor substrato para a coleta dos resíduos de disparo. O mesmo teste não foi realizado para as partículas obtidas com munição do tipo EXPO.

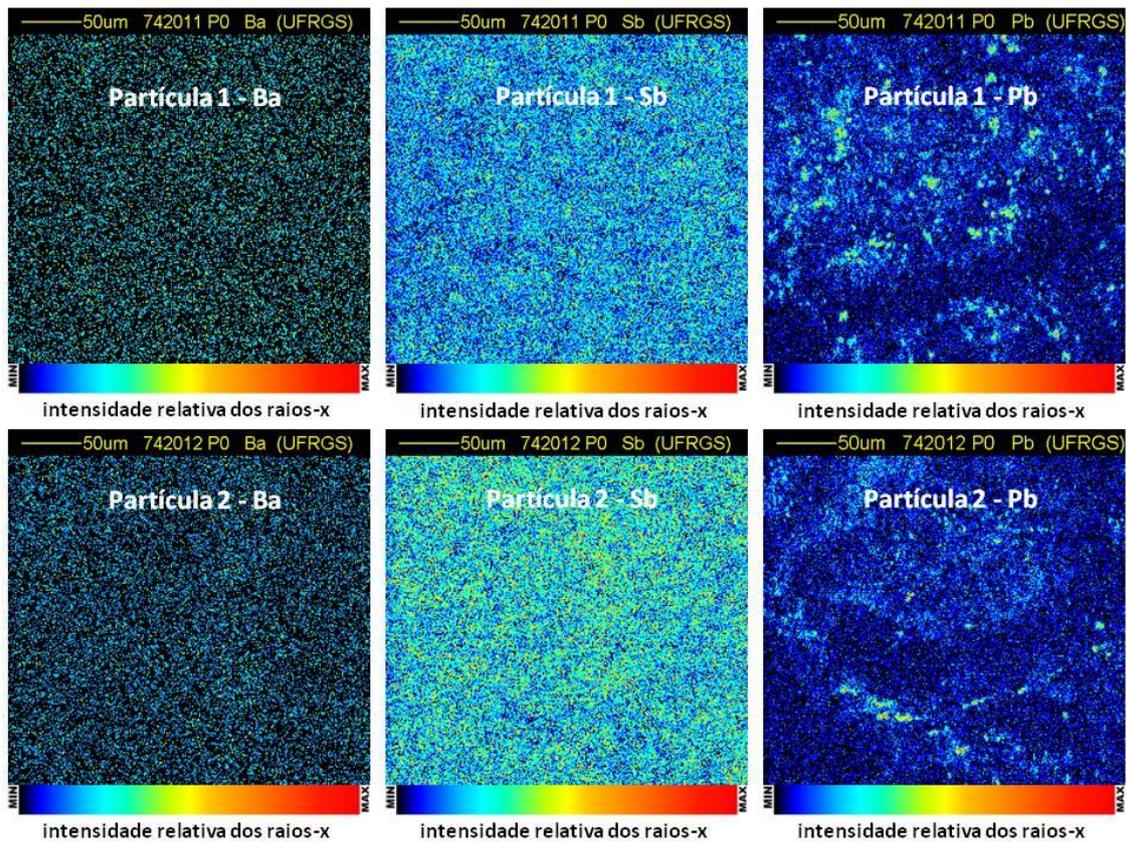


Figura 42. Mapas elementares de duas partículas da munição CHOG presentes no anteparo de papel.

### 8.3.2. Resíduos de disparo obtidos com munição .38 SPL EXPO +P+: Partículas EXPO

Nas partículas de resíduo de disparo com munição do tipo EXPO, também foi possível observar a correlação entre os elementos Ba, Pb e Sb em uma mesma partícula. Seu formato foi em geral esférico, e assim como as partículas da munição CHOG, apresentaram variabilidade de tamanho. Além disso, pode-se dizer que apresentam elevado grau de homogeneidade, porém em alguns pontos existem elementos com uma maior concentração. Na Figura 43 podem ser visualizadas algumas destas partículas e suas características.

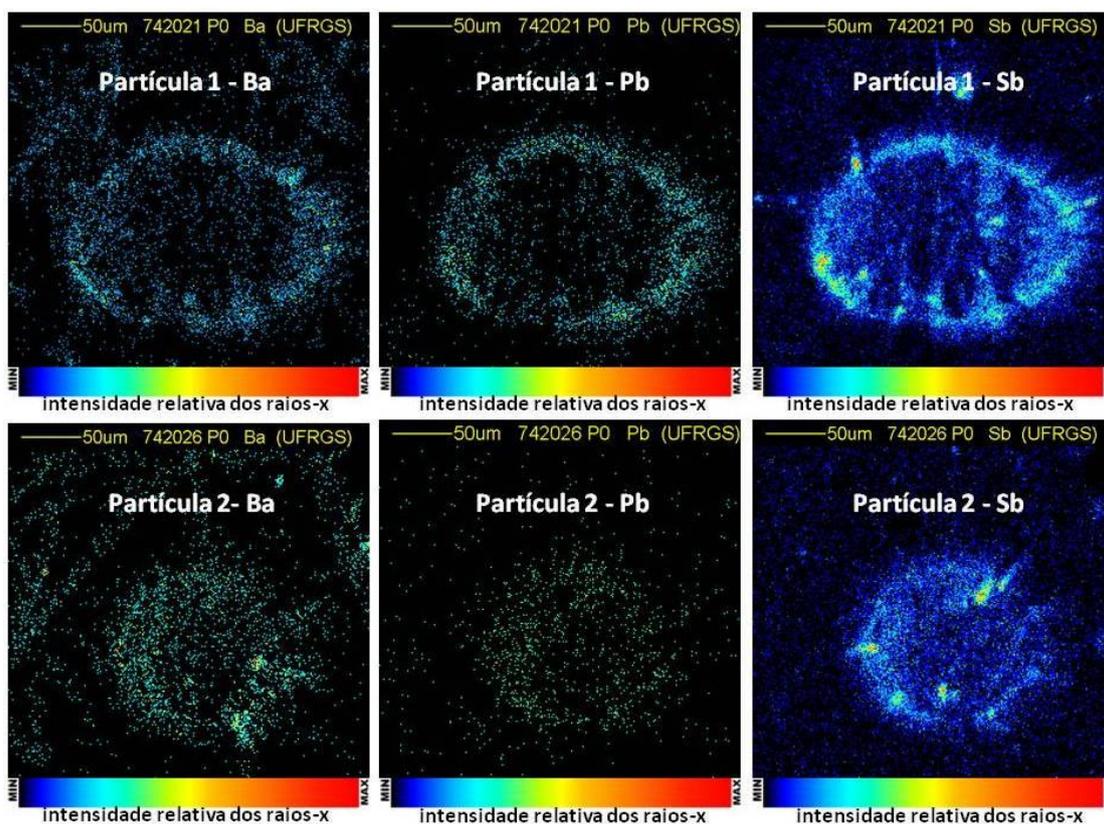


Figura 43. Mapas elementares da partícula 1 (acima) e partícula 2 (abaixo).

A Figura 44 apresenta o espectro de raios X das partículas mostradas na Figura 43, onde podem ser observadas suas principais diferenças. Na *partícula 1*, os picos de Al, Sb e Pb são mais intensos. Já na *partícula 2*, os picos de Cu e Ni tem maior intensidade. Nota-se aqui a presença de níquel, exclusivo da espoleta da munição EXPO.

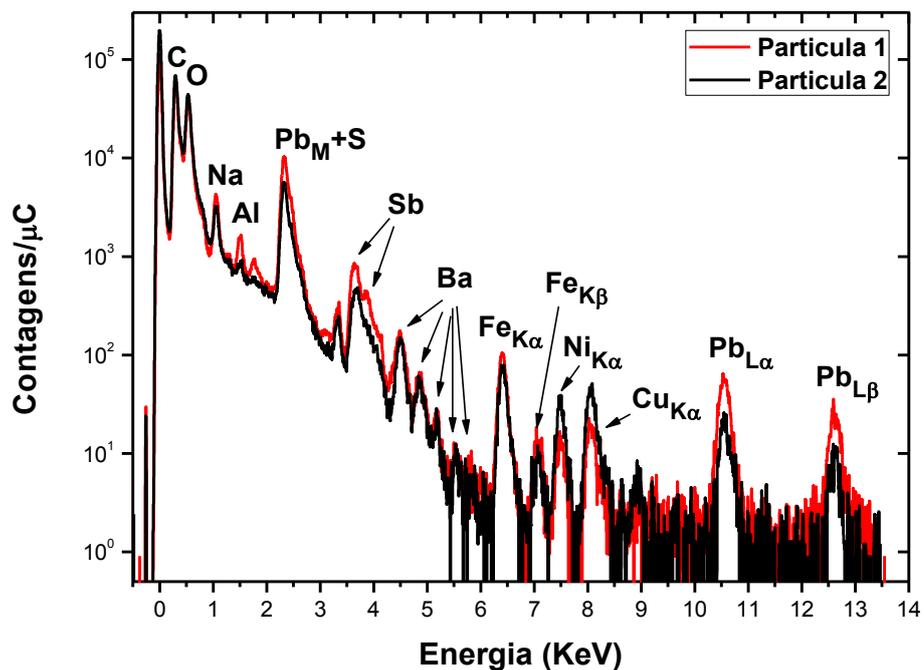


Figura 44. Espectro de raios X da partícula 1 (linha vermelha) e partícula 2 (linha preta). Contagens normalizadas pela carga.

A Tabela 11 apresenta as razões elementares de Sb/Ba, Sb/Pb e Ba/Pb encontradas para a média de 30 amostras de espoleta (não pastilhada). O bário tem a maior concentração de todos, seguido pelo chumbo e antimônio.

Tabela 11. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas na espoleta da munição EXPO.

Elementos	Razão e respectiva incerteza (n=30)
Sb/Ba	$0,26 \pm 0,02$
Sb/Pb	$0,34 \pm 0,03$
Ba/Pb	$1,27 \pm 0,06$

A Tabela 12 apresenta as proporções elementares de Sb/Ba, Sb/Pb e Ba/Pb encontradas para a média de 28 partículas. O chumbo tem a maior concentração

de todos, seguido por Sb e Ba. Estes resultados mostram que o Pb tem a concentração mais elevada nos resíduos do que na espoleta antes do disparo. As proporções elementares são diferentes daquelas encontradas na espoleta, não sendo observada a correlação entre as proporções elementares encontradas na espoleta com as encontradas nos resíduos.

Tabela 12. Razões entre as médias das quantidades de Sb, Ba e Pb encontradas nos resíduos de disparo efetuados com munição EXPO.

<b>Elementos</b>	<b>Razão e respectiva incerteza (n=28)</b>
<b>Sb/Ba</b>	1,03 ± 0,31
<b>Sb/Pb</b>	0,52 ± 0,17
<b>Ba/Pb</b>	0,51 ± 0,16

Finalmente, não foi observada a correlação entre as espoletas de ambos os tipos de munição com seus respectivos resíduos de disparo, e alguns fatores evidenciam este fato. Na literatura<sup>8,16-19</sup>, a maior parte das partículas estudadas varia em tamanho entre 1 e 30µm de diâmetro, e são coletadas diretamente das mãos do atirador. As partículas estudadas neste trabalho foram coletadas frontalmente e são muito maiores, variando em uma escala entre 50 e 150 µm<sup>2</sup>. Por isso, o mecanismo de formação para os GSR produzidos neste estudo pode ser diferente do mecanismo responsável pela formação de partículas menores. Alguns parâmetros podem desempenhar um papel importante na formação destas partículas, como aspectos físico-químicos dos elementos em questão e a distância dos disparos. O tempo de deposição das partículas analisadas também pode influenciar nos resultados.

Uma hipótese para o mecanismo de formação destas partículas pode ser baseada nos dados termodinâmicos<sup>34</sup> dos elementos envolvidos. Na tabela 13 podemos verificar os pontos de fusão e ebulição dos elementos típicos de uma partícula de GSR, a uma pressão de 1 atm.

Tabela 13. Pontos de fusão e de ebulição do Ba, Pb e Sb à 1 atm.

Elemento	Número Atômico	Massa Atômica	PF (°C)	PE (°C)
Sb	51	121,75	631	1587
Ba	56	137,34	727	1897
Pb	82	207,19	328	1749

Esses dados têm forte influência nos resultados obtidos. Apesar de o disparo ocorrer sob alta pressão e temperatura, a distância pode explicar o fato de não ter sido realizada a correlação entre elementos presentes na espoleta e resíduos de disparo. Alguma parte dos elementos vaporizados pode ter voltado ao seu estado fundamental antes mesmo de ter alcançado o anteparo, e depositada no ambiente. Por isso, é observada uma grande variabilidade nas quantidades destes elementos nas partículas, o que dificulta a correlação. Além disso, a quantidade acentuada de chumbo encontrada nos resíduos analisados pode ser proveniente do contato do projétil com o anteparo.

Brown e colaboradores<sup>35</sup> utilizaram MEV para a análise de resíduos de disparo em pele de animal. O estudo foi conduzido com anteparo frontal e diferentes distâncias (em um intervalo de 20 a 60 cm) do atirador em relação a este anteparo. Foi constatado que a quantidade de GSR depositado decresce de forma não linear em relação à distância do tiro, e também que a quantidade de GSR obtido a partir de tiros repetidos à uma mesma distância, de até 20 cm, pode variar significativamente. Brozek-Mucha<sup>36</sup> demonstrou que a composição química e as dimensões de partículas analisadas por MEV têm diferentes comportamentos em função da distância da boca da arma. Para isso, foram coletados GSR em anteparos de papel contendo tecido, a distâncias em um intervalo entre 10 e 100 cm.

Diferenças no que diz respeito ao tempo de deposição em partículas foram observadas por Andrasko e Maehly<sup>16</sup>, sendo relatado que partículas maiores que 10µm desapareceram das mãos do atirador em uma hora, enquanto que as menores que 3µm foram observadas após duas horas ou mais, constatando que o tempo utilizado para a coleta e análise também podem influenciar nestes resultados.

## 9. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as técnicas de PIXE convencional e  $\mu$ -PIXE foram empregadas na análise da munição e GSR gerados pelo disparo de arma de fogo, utilizando munição de fabricação brasileira. O estudo foi dividido em duas etapas, sendo que na primeira etapa foi estudada a concentração elementar de todos os componentes de dois cartuchos antes do disparo com a arma de fogo. Na segunda etapa, foram efetuados os ensaios de disparo com arma de fogo utilizando os mesmos tipos de munição analisados na primeira etapa. As partículas foram coletadas e analisadas por  $\mu$ -PIXE.

No que diz respeito às análises de PIXE, nas amostras de espoleta de ambos os tipos (CHOG e EXPO +P+), estavam presentes os elementos especificados pelo fabricante. Nos estojos de ambos os tipos também estavam presentes os elementos especificados pelo fabricante, e além destes, observou-se a presença de ferro. Os projéteis são constituídos de chumbo, antimônio e pequena quantidade de alumínio.

Em cartuchos CBC .38 SPL é usada pólvora 216, constituída por nitrocelulose, difenilamina, sulfato de potássio e grafite. No entanto, as pólvoras de ambos os tipos apresentaram vários outros elementos, tais como alumínio, silício, cálcio, titânio, cromo, ferro, cobre e zinco. Além destes, foi observada a presença de bário e chumbo na pólvora do tipo CHOG.

A munição do tipo EXPO +P+ possui projétil encamisado, para o qual os resultados também foram compatíveis com as especificações do fabricante.

Nas análises de  $\mu$ -PIXE, o primeiro passo foi o teste e escolha do melhor substrato para coleta de GSR. A fita microporosa da marca *Missner*<sup>®</sup> foi escolhida dentre vários tipos de papel e fitas, por apresentar o menor *background* e a mínima sobreposição de picos em regiões de energia de interesse.

Os resíduos de disparo foram identificados com sucesso, visto a presença dos elementos Ba, Pb e Sb em uma mesma partícula. Foi observada uma maior quantidade de Pb nos resíduos de disparo em relação às respectivas espoletas analisadas antes do disparo. Tal fato pode ser explicado pela forma de coleta, que foi frontal (cena de crime), envolvendo assim uma maior quantidade de elementos provenientes do projétil.

Tanto para munição do tipo CHOG, como para munição do tipo EXPO +P+, comparando as razões Sb/Ba, Sb/Pb e Ba/Pb dos GSR obtidos com as respectivas razões das espoletas antes do disparo, não foi observada a correlação entre GSR e munição. A distância entre o atirador e o alvo pode ter sido o fator responsável por estes resultados, e este fator deve ser investigado em nossos futuros estudos.

Pode-se salientar ainda, sobre identificação de GSR produzidos com munições do tipo CHOG e EXPO +P+, uma importante distinção no que diz respeito ao formato. Na literatura, estas partículas são de forma geral definidas como esféricas. Neste trabalho, esta característica foi observada apenas em GSR de munição EXPO +P+, enquanto os GSR de munição CHOG não apresentaram um formato característico.

## 10. CONTINUIDADE DO TRABALHO

Nosso futuro projeto consiste em empregar as técnicas de PIXE e  $\mu$ -PIXE, na caracterização de componentes e GSR formados por munição .38 SPL do tipo *Clean Range*<sup>®</sup>, também da marca CBC. Policiais, militares e outros atiradores profissionais são expostos a uma atmosfera rica em metais pesados. Com intuito de preservar sua saúde, se fez necessária a produção de um tipo de munição livre destes elementos. Por outro lado, em possíveis casos envolvendo crimes, sua composição pode dificultar as investigações.

Fizemos um estudo preliminar da espoleta da munição Clean Range por PIXE. O resultado foi comparado com aqueles obtidos para as espoletas das munições CHOG e EXPO +P+, onde pode ser observada a ausência de Ba, Sb e Pb para a munição Clean Range (Fig. 45). O desafio será estabelecer os elementos marcadores característicos do GSR formado a partir desta munição e facilitar sua identificação.

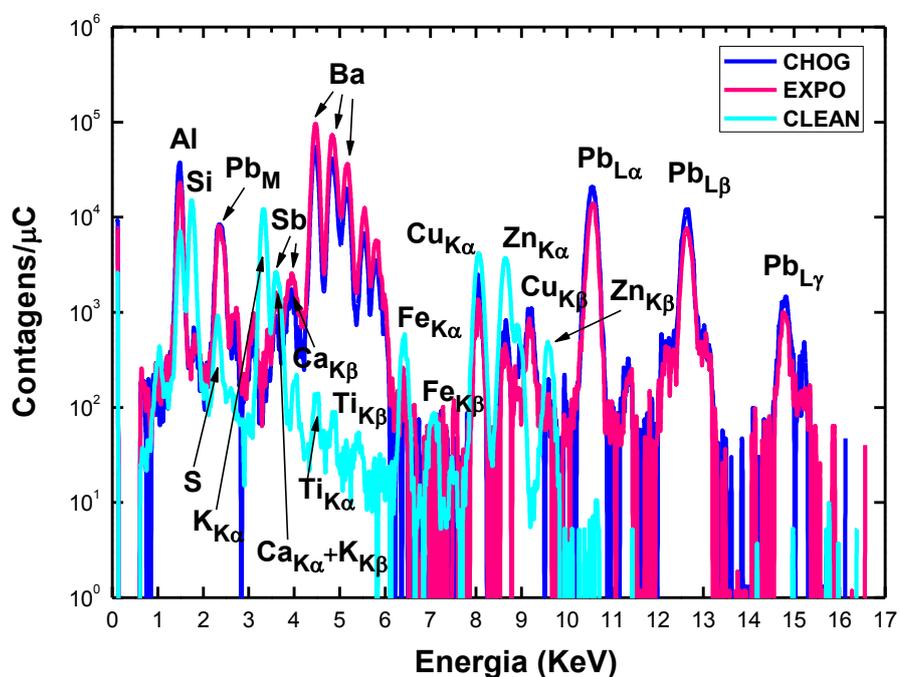


Figura 45. Comparativo entre as médias das amostras de espoleta Clean Range, CHOG e EXPO. Média de 20 amostras. Contagens normalizadas pela carga.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Martiny, A., Campos, A.P.C., Sader, M.S., Pinto, M.A.L.; SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Science International*. **2008**, *177*, e9.

[2] Christopher, M.E., Warmenhoeven, J.W., Romolo, F.S., Donghi, M.; Webb, R.P., Jeynes, C., Ward, N.I., Kirby, K.J., Bailey, M.J.; A new quantitative method for gunshot residue analysis by ion beam analysis. *Analyst*. **2013**, *138*, 4649.

[3] Romolo, F.S. Margot, P.; Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International*. **2001**, *119*, 195.

[4] Bailey, M.J., Kirkby, K.J., Jeynes, C.; Trace element profiling of gunshot residues by PIXE and SEM-EDS: a feasibility study. *X-Ray Spectrometry*. **2009**, *38*, 190.

[5] Sen, P. Metha, G. K.; Application of proton induced x-ray emission (PIXE) technique to gunshot residue analyses and other crime related problems. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. **1983**, *30(2)*, 1302.

[6] Sen, S. Varier, K.M., Mehta, G.K. Rao, M.S., Sen, P., Panigrahi, N.; Application of the proton induced x-ray emission (PIXE) technique to the study of problems in forensic science . *Nuclear Instruments and Methods*. **1981**, *181*, 517.

[7] Bailey, M.J., Jeynes, C.; Characterisation of gunshot residue particles using self-consistent ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2009**, *267*, 2265.

[8] Meng, H., Lee, H.; Elemental analysis of primer mixtures and gunshot residues from handgun cartridges commonly encountered in Taiwan. *Forensic Science Journal*. **2007**, *6(1)*, 39.

- [9] Waiselfisz, J.J. *Mapa da Violência: Mortes matadas por armas de fogo*, disponível em: [http://www.mapadaviolencia.org.br/mapa2013\\_armas.php](http://www.mapadaviolencia.org.br/mapa2013_armas.php). (acesso em: 30/11/2014).
- [10] Bell, S.; *Forensic Chemistry*; Pearson Prentice Hall: New Jersey, 2006.
- [11] Steinberg, M., Leist, Y., Goldschmidt, P., Tassa, M.; Spectrophotometric Determination of Nitrites in Gunpowder Residue on Shooters' Hands. *Journal of Forensic Science*. **1984**, 29(2), 464.
- [12] Oliveira, M.F.; Química forense: a utilização da química na pesquisa de vestígios de crime. *Química Nova na Escola*. **2006**, 24, 17.
- [13] Saferstein, R.; *Criminalistics: An introduction to Forensic Science*; Pearson Prentice Hall: New Jersey, 2007.
- [14] Vincent, J.M., Di Maio, M.D.; *Gunshot Wounds Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques*; CRC Press: New York, 1999.
- [15] Nesbitt, R.S., Wessel, J.E., Jones, P.F.; Detection of Gunshot Residue by Use of the Scanning Electron Microscope. *Journal of Forensic Science*. **1976**, 21(3), 595.
- [16] Andrasko, J., Maehly, A.C.; Detection of Gunshot Residues on Hands by Scanning Electron Microscopy. *Journal of Forensic Science*. **1977**, 22(2), 279.
- [17] Wallace, J.S., McQuillan, J.; Discharge Residues from Cartridge-operated Industrial Tools. *Journal of the Forensic Science Society*. **1984**, 24, 495.
- [18] Broz'ek-Mucha, Z.; Comparison of cartridge case and airborne GSR—a study of the elemental composition and morphology by means of SEM-EDX. *X-Ray Spectrometry*. **2007**, 36, 398.

- [19] Zadora, G., Brozek-Mucha, Z.; SEM–EDX—a useful tool for forensic examinations. *Materials Chemistry and Physics*. **2003**, *81*, 345.
- [20] Kage, S., Kudo, K., Kaizoji, A., Ryumoto, J., Ikeda, H., Ikeda, N.; A Simple Method for Detection of Gunshot Residue Particles from Hands, Hair, Face, and Clothing Using Scanning Electron Microscopy/Wavelength Dispersive X-Ray (SEM/WDX). *Journal of Forensic Science*. **2001**, *46*(4), 830.
- [21] Tochetto, D.; *Balística forense: aspectos técnicos e jurídicos*. Millenium Editora: Campinas, **2009**.
- [22] *CBC Nacional – Munições*, disponível em: <http://www.cbc.com.br/> (acesso em 27/08/2012).
- [23] Leo, W.R.; *Techniques for Nuclear and Particles Physics Experiments*. Heidelberg: Springer-Verlag: New York, **1987**.
- [24] Johansson, S.A.E., Campbell, J.L., Malmqvist, K.G.; *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Wiley: New York, **1955**.
- [25] Yoneama, M. L.; Dias, J. F.; In *Estudos ambientais em Candiota: Carvão e seus impactos*; Espectroscopia por Emissão de raios-X Induzidos por Partículas (PIXE). Pallotti: Porto Alegre, **2004**, p.209.
- [26] Campbell, J. L.; *Guelph PIXE Group*, disponível em <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/about/> (acesso em 08/10/2014).
- [27] Dias, J.F.; Bulla, A.; Yoneama, M.L.; Charging effects in thick insulating samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2002**, *189*, 72.
- [28] Wang, Y., Nastasi, M.; *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*; Materials Research Society: Warrendale, **2009**.

- [29] CHU, W. K. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press: New York, **1978**.
- [30] Mayer, M. SIMNRA, disponível em <http://home.rzg.mpg.de/~mam/> (acesso em 24/11/2014).
- [31] Grime, G. *Oxford Microbeams*, disponível em <http://www.microbeams.co.uk/> (acesso em 30/11/2014).
- [32] *Oxford Instruments – Silicon Drift Detector Explained*, disponível em [http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI\\_AppNote\\_SDD\\_Explained.pdf](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_SDD_Explained.pdf) (acesso em 26/12/2014).
- [33] *SGX Sensortech – Silicon Drift Detector (SDD) Principle of Operation*, disponível em <http://www.sgxsensortech.com/silicon-drift-detectors-sdd-principle-operation/> (acesso em 26/12/2014).
- [34] CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press: Florida, **2009**.
- [35] Brown, H.; Cauchi D. M.; Holden, J.L.; Wrobel, H.; Cordner, S.; Image analysis of gunshot residue on entry wounds I – The technique and preliminary study. *Forensic Science International*, **1999**, *100*, 163.
- [36] 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*, **2009**, *183*, 33.

## ANEXO 1. PADRONIZAÇÃO DO SISTEMA DE PIXE

### 1A. PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO E FILTROS PARA O DETECTOR DE Si(Li)

As tabelas a seguir apresentam os dados referentes à calibração de energia/canal e de largura/energia (Tabela 14) para uso no GUPIXWIN (alvos finos *micromatter*®) e parâmetros dos filtros utilizados no detector de Si (Li) (Tabela 15).

Tabela 14. Parâmetros de calibração.

Parâmetros GUPIXWIN	Si (Li)
A1	-4.65388
A2	61.60512
A3	0
A4	3.90159
A5	1.84108

Detector de Si(Li):  $E = 0.07556 + 0.01623 * C$

Tabela 15. Filtro utilizado no detector de Si (Li).

	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	% Hole Area
<b>Mylar</b>	358.5000	0.9375

## 1B. CONSTANTE DE PADRONIZAÇÃO H PARA O DETECTOR DE Si(Li)

Na tabela 16 são apresentados os valores de H para as linhas K dos alvos finos utilizados neste trabalho.

Tabela 16. H para linhas K dos alvos finos.

Elem.	Energia (linhas K)	H (linhas K)	Elem.	Energia (linhas K)	H (linhas K)
Ca	3.692	0.03158	Ge	10.982	0.02389
Ca	4.013	0.02777	Mg	1.254	0.0299
Se	11.222	0.02746	Mn	5.899	0.02515
Se	12.496	0.01989	Mn	6.493	0.02463
Co	6.93	0.02842	Na	1.041	0.00653
Co	7.651	0.02651	Ni	7.478	0.02365
Cr	5.415	0.02456	Ni	8.263	0.02321
Cr	5.949	0.02473	Si	1.74	0.03839
Br	11.924	0.02264	Sr	14.165	0.01857
Br	13.292	0.01718	Sr	15.835	8.639
Fe	6.405	0.02382	Zn	8.639	0.02277
Fe	7.061	0.0237	Zn	9.573	0.02426
Ge	9.886	0.02483			

A Figura 46 mostra a relação do H com a energia para as linhas K dos padrões dos alvos finos.

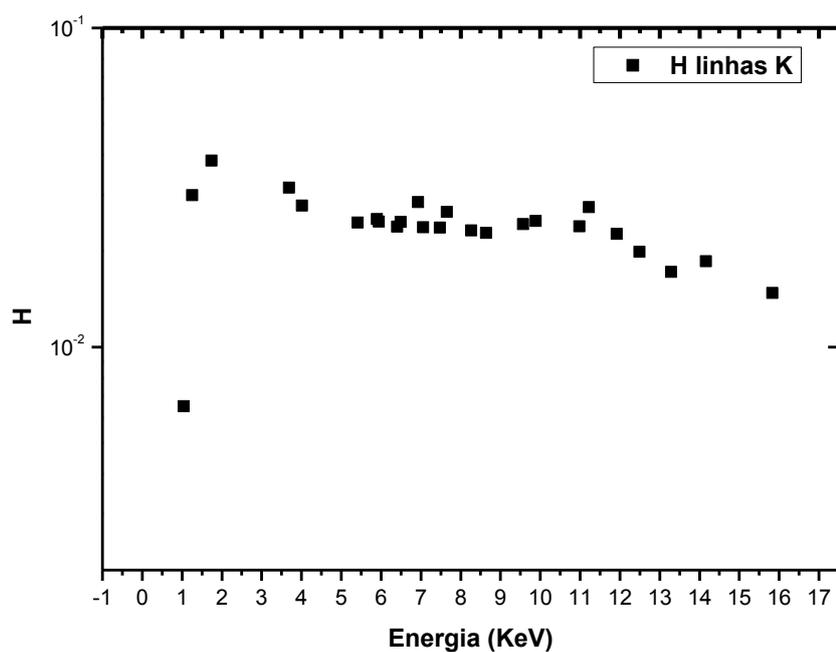


Figura 46. H para linhas K, detector Si(Li).

Na tabela 17 são apresentados os valores de H para as linhas L dos alvos finos utilizados neste trabalho.

Tabela 17. H para linhas L dos alvos finos.

Elem.	Energia (linhas L)	H (linhas L)	Elem.	Energia (linhas L)	H (linhas L)
Ag	2.984	0.04484	Cs	4.286	0.02673
Ag	2.984	0.04882	Ge	1.188	0.02815
Hg	9.989	0.01583	Pb	10.551	0.02553
Ba	4.466	0.02778	Sr	1.806	0.0221
Bi	10.839	0.0237	W	8.398	0.02412
Se	1.379	0.02998	Zn	1.012	0.01938
Cd	3.134	0.04751	Te	3.769	0.03176
Br	1.481	0.02232			

A Figura 47 mostra a relação de H com a energia para as linhas L dos padrões dos alvos finos.

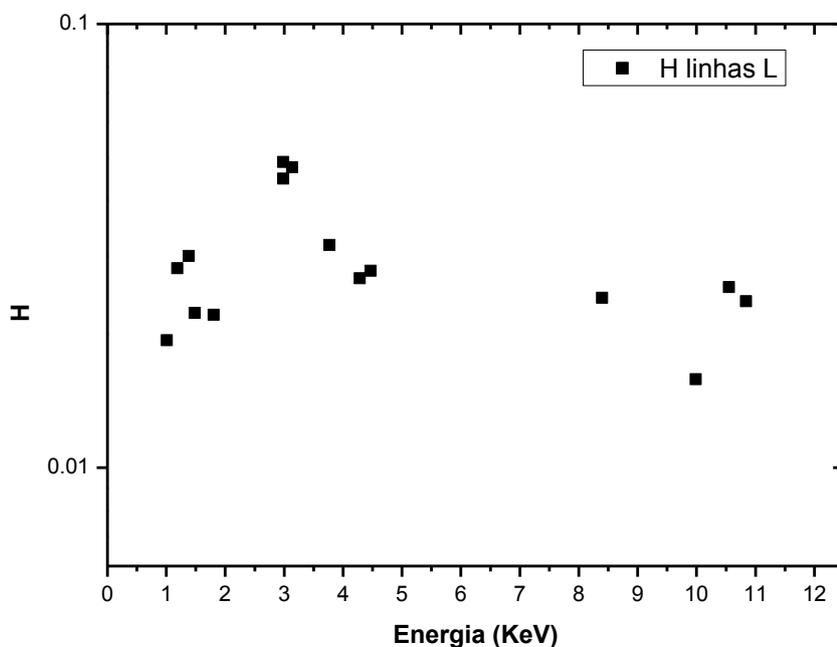


Figura 47. H para linhas L, detector Si(Li).

Na tabela 18 são apresentados os valores de H para as linhas M dos alvos finos utilizados neste trabalho.

Tabela 18. H para linhas M dos alvos finos.

<b>Elem.</b>	<b>Energia (linhas M)</b>	<b>H (linhas M)</b>
Hg	2.194	0.02138
Bi	2.42	0.03681
Pb	2.345	0.03374
W	1.773	0.03376

A Figura 48 mostra a relação do H com a energia para as linhas M dos padrões dos alvos finos.

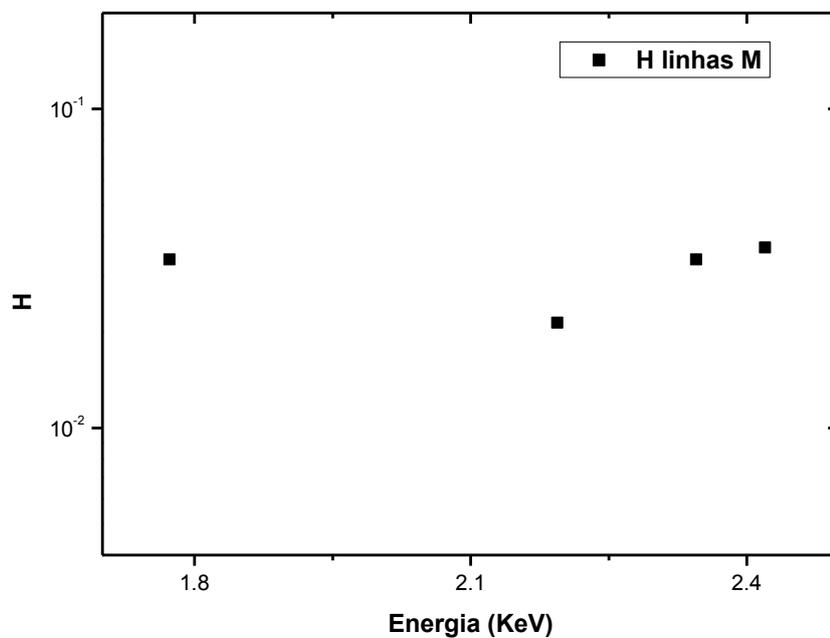


Figura 48. H para linhas M, detector Si(Li).