

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

**CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE DISPARO E DAS ALTERAÇÕES EM
FIBRAS DE TECIDOS ATINGIDOS POR TIROS DE ARMA DE FOGO COM
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA DE
RAIOS X CARACTERÍSTICOS**

Paulo Ricardo Ost Frank

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, maio de 2016

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

**CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE DISPARO E DAS ALTERAÇÕES EM
FIBRAS DE TECIDOS ATINGIDOS POR TIROS DE ARMA DE FOGO COM
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROMETRIA DE
RAIOS X CARACTERÍSTICOS**

Paulo Ricardo Ost Frank

Dissertação realizada sob orientação da Professora Dra. Ruth Hinrichs, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, maio de 2016

Dedicatória

Este trabalho é dedicado aos profissionais da
perícia criminal.

Agradecimentos

A quem não me deixou desistir.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

- M.A.Z. Vasconcellos, R. Hinrichs, C. Gasparoni, P.O. Frank; Comparação de resíduos de disparo de munição convencional e ecológica por mapeamento elementar e determinação de fases por difração de raios X; Brasilia : ABC, 2013. XII Congresso Nacional de Criminalística. pp. 40, 41.
- Paulo Ost Frank, Ruth Hinrichs, Marcos A.Z. Vasconcellos; Macroscopic and microscopic textile fiber modifications due to gunshots at different distances; Submetido para Forensic Science International.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| Lista de trabalhos gerados..... | 5 |
| LISTA DE FIGURAS..... | 8 |
| LISTA DE TABELAS..... | 12 |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | 13 |
| RESUMO..... | 15 |
| ABSTRACT..... | 16 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 2 OBJETIVO..... | 22 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 23 |
| 3.1 MISTURAS INICIADORAS (<i>PRIMERS</i>)..... | 23 |
| 3.2 FORMAÇÃO DO GSR..... | 26 |
| 3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS EM ANÁLISES DE COMPOSTOS INORGÂNCIOS DE GSR..... | 29 |
| 3.4 DISCRIMINAÇÃO DE GSR DE OUTROS CONJUNTOS DE PARTÍCULAS..... | 31 |
| 3.5 EFEITOS DE TIROS SOBRE ANTEPAROS EM DIFERENTES DISTÂNCIAS..... | 32 |
| 3.6 ALTERAÇÕES DE FIBRAS TÊXTEIS DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM O GSR E O PROJÉTIL..... | 34 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 37 |
| 4.1 ARMA E MUNIÇÕES..... | 37 |
| 4.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 38 |
| 4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 40 |
| 4.3.1 Imagens MEV do GSR..... | 40 |
| 4.3.2 Microanálise por raios X característicos do GSR..... | 41 |
| 4.3.3 Difração de raios X do GSR..... | 43 |
| 4.3.4 Espectroscopia Raman das fibras sintéticas..... | 43 |
| 4.3.5 MEV/EDS de baixo vácuo das fibras têxteis..... | 44 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 48 |
| 5.1 ANÁLISE ELEMENTAR E MORFOLÓGICA DO GSR SINOXID..... | 49 |
| 5.1.1 Categorias do GSR da munição Sinoxid..... | 49 |
| 5.1.2 Quantificação do GSR-C Sinoxid..... | 55 |
| 5.1.3 Quantificação do GSR-B Sinoxid..... | 57 |
| 5.1.4 Modificações GSR-B Sinoxid em função da distância de disparo..... | 59 |
| 5.1.5 Comparação entre as de GSR-C e GSR-B da munição Sinoxid..... | 59 |
| 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR E MORFOLÓGICA DO GSR SINTOX..... | 60 |
| 5.2.1 Quantificação de GSR-C da munição Sintox..... | 65 |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES DO GSR..... | 69 |
| 5.3.1 Difração de raios X do GSR Sinoxid..... | 69 |
| 5.3.2 Difração de raios X do GSR Sintox..... | 70 |
| 5.4 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DOS TECIDOS..... | 72 |
| 5.4.1 Espectroscopia Raman das fibras sintéticas..... | 72 |
| 5.4.2 MEV da malha branca de algodão..... | 73 |

| | |
|---|-----|
| 5.4.3 MEV do tecido de brim..... | 74 |
| 5.4.4 MEV da malha sintética..... | 75 |
| 5.5 ALTERAÇÕES MACROSCÓPICAS NOS TECIDOS | 76 |
| 5.5.1 Malha de algodão | 76 |
| 5.5.2 Tecido (brim) de fibras de algodão e sintéticas | 77 |
| 5.5.3 Alterações macroscópicas na malha sintética | 78 |
| 5.6 ALTERAÇÕES MICROSCÓPICAS DAS FIBRAS TÊXTEIS..... | 79 |
| 5.6.1 Alterações microscópicas das fibras da malha de algodão | 79 |
| 5.6.2 Alterações microscópicas das fibras do brim..... | 82 |
| 5.6.3 Alterações microscópicas de fibras de malha sintética..... | 85 |
| 5.7 DISTRIBUIÇÃO DE GSR EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO FURO | 88 |
| 6 CONCLUSÕES | 95 |
| 6.1 SINOXID VERSUS SINTOX | 95 |
| 6.2 Alterações de tecidos submetidos a disparo de arma de fogo..... | 96 |
| 6.3 Considerações finais | 97 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 98 |
| ANEXO A..... | 105 |
| ANEXO B..... | 107 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Mortes por arma de fogo no Brasil por ano, de 2004 a 2013, integralizando 388.364 nesta década. | 18 |
| Figura 2: Fórmulas estruturais de alguns compostos orgânicos presentes nas misturas iniciadoras. | 25 |
| Figura 3: Nuvem de GSR (culatra e boca) que acompanha a descarga de um revólver. (Adaptado de (21)). | 26 |
| Figura 4: Estágios de combustão da mistura iniciadora (I), combustão do propelente (II) e solidificação e condensação dos vapores (III) (adaptado de Basu (13)). | 27 |
| Figura 5: Revólver Taurus calibre 38 com cano de 3 polegadas. | 37 |
| Figura 6: Cartucho de fogo central, mostrando esquematicamente a localização de projétil de chumbo (encamisado ou não), estojo, propelente e espoleta. | 38 |
| Figura 7: Disposição do revólver com duplo anteparo para coleta de GSR-C e GSR-B no momento do tiro. | 39 |
| Figura 8: Disposição da arma e do anteparo com tecido para disparos em diferentes distâncias. | 40 |
| Figura 9: Morfologia dos grupos de raios X característicos: a) família de linhas K (Ti-K α e Ti-K β); b) família de linhas L (Sb-L α , Sb-L β_1 , Sb-L β_2 , Sb-L γ , etc); c) família de linhas M (Bi-M α , Bi-M β_1 , etc.) (adaptado de (80)). | 41 |
| Figura 10: Espectro de GSR mostrando exemplos de linhas K (de elementos leves), linhas L (de elementos intermediários como Sb, Ba e Pb) e linhas M (de elementos pesados como Pb). | 42 |
| Figura 11: a) Percutor da espoleta (invertido); b) disparador de espoletas montado | 43 |
| Figura 12: Diagrama de um MEV de baixo vácuo, indicando a localização da abertura limitadora de pressão e das linhas de alto e baixo vácuo (adaptado (80)). | 45 |
| Figura 13: Feixe de elétrons a) focalizado em alto vácuo e b) em baixo vácuo, com formação de íons que neutralizam a amostra e o espalhamento dos elétrons do feixe pelas moléculas do gás (“efeito <i>skirt</i> ”) (adaptado de (81)). | 46 |
| Figura 14: Esquema de produção de amostras e obtenção de resultados | 48 |
| Figura 15: Micrografias BEI de GSR Sinoxid coletado sobre fita de carbono adesiva; a) <i>overview</i> em baixa magnificação; b) magnificação maior, mostrando partículas de alto número atômico. | 49 |
| Figura 16: a) Micrografia em SE de partícula característica de GSR (PbSbBa), com morfologia esferoidal, proveniente da culatra; b) espectro de raios X característicos mostrando a presença de PbSbBa. | 50 |
| Figura 17: a) Micrografia SEI de GSR característico contendo PbSbBa, proveniente de um anteparo colocado à boca da arma; b) espectro EDS com varredura de área de toda partícula. Análise EDS nas micropartículas brilhantes da superfície indica presença de Pb. | 50 |
| Figura 18: a) Micrografia SEI de partícula consistente com GSR com cauda de arraste, indicando movimento em estado líquido; b) espectro EDS mostrando PbBa e Al. | 50 |
| Figura 19: a) Micrografia BEI de partícula característica de GSR (boca do cano); b) espectro EDS mostrando PbSbBa e Al. | 51 |
| Figura 20: a) Micrografia BEI de partícula característica de GSR (boca), com alto teor de Pb e com formato de arraste; b) espectro EDS com predomínio de Pb. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 21: a) Micrografia BEI de partícula característica de GSR (boca) com composição PbSbBa, porém com morfologia irregular, sugerindo formação outra que não a condensação no ar; b) espectro EDS mostrando a presença de PbSbBa, além de alumínio e oxigênio..... | 51 |
| Figura 22: a) Micrografia SEI de micropartículas aglomeradas consistentes com GSR (boca); b) espectro EDS mostrando a presença de Pb e Sb. | 52 |
| Figura 23: a) Micrografia SEI de partícula consistente com GSR (boca); b) espectro EDX mostrando teor alto de Ba e Al e oxigênio, com baixo teor de Pb e apenas vestígios de Sb (quase característica). | 52 |
| Figura 24: a) Micrografia BEI de partícula consistente com GSR (culatra) com morfologia esferoidal; b) espectro EDS mostrando a presença de Pb apenas..... | 52 |
| Figura 25: a) Micrografia SE de partícula consistente com GSR (boca); b) espectro mostrando a presença de Pb apenas. | 53 |
| Figura 26: a) Micrografia BEI de partículas consistentes com GSR (culatra) “ <i>splash</i> ” de Pb (seta inclinada cinza) junto com GSR (p.ex. seta branca horizontal); b) espectro EDS da partícula esférica (seta branca)..... | 53 |
| Figura 27: a) Micrografia SE de aglomerados característicos de GSR (culatra), tipo “cacho de uva”; b) espectro EDS mostrando predomínio de Pb..... | 54 |
| Figura 28: Partículas de propelente parcialmente combustas; a) propelente tipo confetti bastante preservado; b) propelente confetti com esferulitos de chumbo aderidos; c) fragmentos de propelente com GSR; d) partícula de GSR aderida ao propelente..... | 54 |
| Figura 29: Frequência de ocorrência dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas (#) partículas coletadas nos anteparos de culatra dos tiros 0sp, 0cp, 25 mm, 50 mm, 100 mm, 200 mm com munição Sinoxid e a média do total de partículas..... | 55 |
| Figura 30: Frequência dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas (#) partículas coletadas nos anteparos de boca dos tiros 0sp, 0cp, 25 mm, 50 mm, 100 mm, 200 mm com munição Sinoxid e a média dos 6 tiros. | 58 |
| Figura 31: Resíduos de disparo da munição Sintox. Os pequenos pontos claros são compostos por partículas de Pb esféricas menores que 1 µm. Algumas partículas têm a sua composição indicada..... | 60 |
| Figura 32: Micrografia SEI de partícula de Al, Si, K e O, com esferulitos de Pb..... | 61 |
| Figura 33: a) Micrografia BEI de partícula de aspecto amorfo/botroidal e esferulitos brilhantes aderidos; b) espectro EDS mostrando a presença de Ca, Al, Si e o sinal de chumbo (Pb-Mα) dos esferulitos. | 61 |
| Figura 34: a) Micrografia BEI de partícula com aspecto euédrico e esferulitos brilhantes aderidos; b) espectro EDS mostrando a composição da matriz (Al, Si) e dos esferulitos (Pb-Mα). | 62 |
| Figura 35: a) Micrografia BEI mostrando a presença de dois esferulitos de alto número atômico; b) micrografia SEI da mesma partícula, mostrando o aspecto escamoso, sem evidências de cristalinidade; c) espectro EDS mostrando a presença de Ca, Si, Al, K, Fe e Pb (concentrado no ponto brilhante). | 62 |
| Figura 36: a) Micrografia BEI de aglomerado botroidal e esferulitos brilhantes; b) espectros EDS do aglomerado contendo Ca, Mg, Al, Si, Cl e Fe e do ponto brilhante (círculo)..... | 63 |
| Figura 37: a) Micrografia BEI de grão claro euédrico está aderido em grão mais escuro; b) espectros EDS do grão claro (Ca, O, C) e da parte escura do grão (Ca, K, Cl, S, Si, Al, Mg, Na, O). | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 38: a) Micrografia BEI de um <i>splash</i> de Pb proveniente da culatra do tiro 0sp da munição Sintox; b) BEI de aglomerados botroidais de Pb (parte clara do aglomerado) e Pb com carbono (parte escura do aglomerado)..... | 64 |
| Figura 39: Frequência de elementos no conjunto de partículas analisadas no GSR-C Sintox..... | 65 |
| Figura 40: Percentual de partículas que mostraram a presença dos elementos Si, Al, K, Ca, Mg ou Pb nas # partículas de resíduo coletadas na culatra dos tiros livre1, livre 2, 0sp, 0cp, 25 mm, 50 mm, 100 mm, 200 mm com munição Sintox. Frequência média da presença destes elementos nas 851 partículas..... | 66 |
| Figura 41: Combinações dos elementos mais frequentemente observadas nas partículas de GSR-C Sintox | 67 |
| Figura 42: Difratoograma dos resíduos de deflagração de espoleta Sinoxid, com barras que identificam as posições dos picos das fases detectadas: Ba(NO ₃) ₂ em azul, BaAl ₂ O ₄ em verde, Ba em preto, Pb em cinza e ferrocárolita em vermelho..... | 70 |
| Figura 43: Difratoograma dos resíduos de deflagração de espoleta Sintox, com barras que identificam as posições dos picos das fases detectadas: quartzo em azul, cristobalita em ciano, nitrato de potássio em verde e Al em cinza..... | 71 |
| Figura 44: Espectros Raman da malha sintética (cinza escuro), da urdidura do jeans (cinza claro) e o espectro padrão de poliéster (vermelho)..... | 72 |
| Figura 45: Micrografias BEI de a) malha de algodão, lado direito; b) malha de algodão, lado avesso; c) fio composto por fibras de algodão; d) fibras de algodão..... | 73 |
| Figura 46: Micrografia BEI do brim do tipo “ <i>twill weave</i> ” utilizado neste trabalho: a urdidura (vertical) e trama (horizontal). A nervura diagonal está indicada por uma seta. | 74 |
| Figura 47: Micrografias BEI de a) fio sintético da urdidura do brim; b) fio torcido de algodão da trama do brim; c) fibra sintética da urdidura; d) fibra de algodão da trama. | 75 |
| Figura 48: Micrografias BEI de a) malha sintética utilizada neste trabalho; b) fibras sintéticas que compõe o fio multifilar das amostras de malha sintética. | 75 |
| Figura 49: Imagens ópticas da malha de algodão alvejada com tiros disparados em diferentes distâncias..... | 76 |
| Figura 50: Imagens ópticas do brim alvejado com tiros disparados em diferentes distâncias. | 77 |
| Figura 51: Imagens ópticas da malha sintética alvejada com tiros disparados em diferentes distâncias..... | 78 |
| Figura 52: Mosaico de micrografias (BEI) da amostra submetida a tiro com distância de 50 mm mostrando a distribuição inhomogênea de GSR e a presença de propelente incombusto (setas brancas). As micrografias foram adquiridas em 15 Pa. | 79 |
| Figura 53: a) Margem do furo de projétil disparado a 0 mm com pressão; b) local de rasgamento mais distante do furo central..... | 80 |
| Figura 54: Imagem BEI (Grey) e mapas de raios X característicos dos elementos C, O, Sb, Ba e Pb, na proximidade do furo obtido com disparo encostado com pressão..... | 80 |
| Figura 55: a) Micrografia BEI e b) espectro EDS do ponto 1 indicado na imagem, mostrando que as partículas esféricas são compostas majoritariamente por chumbo. | 81 |
| Figura 56: a) Micrografia BEI da amostra com disparo efetuado a 25 mm, mostrando partícula característica de GSR (seta branca); b) espectro do ponto 1, com picos de Al, Ba, e Pb. | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 57: Micrografia BEI da margem do furo em brim, por tiro disparado encostado, sem pressão, mostrando os fios da urdidura rompidos e o desfiamento dos fios da trama, sobre os quais se vê o contraste das regiões sem recobrimento de GSR (escuras), que foram “sombreadas” pelo cruzamento dos fios da urdidura. | 82 |
| Figura 58: Recobrimento de GSR no brim atingido a 0 mm CP em a) 3 mm da borda; b) 5 mm da borda; c) 7 mm da borda, d) 9 mm da borda do furo. | 83 |
| Figura 59: Micrografias BEI mostrando o rompimento das fibras sintéticas do brim: a) por fusão em curta distância de tiro (0 mm sem pressão); b) por rompimento mecânico, com alteração da flexibilidade das fibras e fratura em distâncias de tiro maiores (50 mm). | 84 |
| Figura 60: Micrografia BEI de fibras de algodão do brim rompidas: a) disparo a 0 mm com pressão; b) disparo a 25 mm de distância. | 84 |
| Figura 61: Micrografias BEI a) <i>Overview</i> do furo do disparo 0 mm sem pressão; b) detalhes das áreas 1 e 2 da alteração de fibras sintéticas após disparo 0 mm sem pressão. | 85 |
| Figura 62: Micrografias BEI da malha sintética, na margem do furo obtido com projétil disparado a 100 mm. a) <i>Overview</i> da borda; b) rompimento sem fusão e recobrimento das fibras com GSR-B. | 86 |
| Figura 63: Micrografias BEI obtidas em baixo vácuo das fibras na borda dos furos, nos tiros disparados nas distâncias indicadas em cada linha. Os tipos de fibra e o tecido de origem estão indicados no alto de cada coluna. A largura das imagens é de 630 μm | 87 |
| Figura 64: Recobrimento das fibras da malha sintética em função da distância de disparo (coluna) e da distância do furo em mm (linhas). Largura das imagens 130 μm . (Continuação da página anterior)..... | 89 |
| Figura 65: Binarização da micrografias da Figura 64, para permitir a quantificação do percentual de recobrimento com GSR. Largura das imagens 130 μm . (Continuação). | 91 |
| Figura 66: Evolução do percentual de recobrimento das fibras em função da distância radial do furo, para os tiros 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm. | 92 |
| Figura 67: Ajuste de decaimento exponencial da densidade de recobrimento com GSR para as distâncias de tiro: a) 0 mm-sp; b) 25 mm; c) 50 mm; d) 100 mm; e) 200 mm. | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Códigos do CID-10 para mortes por armas de fogo ¹ | 17 |
| Tabela 2: Evolução das misturas iniciadoras ⁸ | 24 |
| Tabela 3: Nomenclaturas utilizadas para partículas de GSR..... | 31 |
| Tabela 4: Percentual de partículas características/consistentes/"NOVA" no GSR-C de 6 tiros de munição Sinoxid..... | 56 |
| Tabela 5: Percentual de partículas características/consistentes/"NOVA" no GSR-B na soma dos 6 tiros de munição Sinoxid..... | 58 |
| Tabela 6: Valores de A , λ e $R_{1/2}$ do ajuste exponencial da densidade de recobrimento com GSR em função da distância radial da borda do furo para os tiros 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm. | 93 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------|--|
| ACADEPOL | Academia de Polícia do Estado do Rio Grande do Sul |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| BEI | Imagem de MEV obtida através de elétrons retroespalhados, do inglês <i>backscattered electron image</i> |
| CBC | Companhia Brasileira de Cartuchos |
| CDR | Resíduo de disparo de cartucho, do inglês <i>cartridge discharge residue</i> |
| CID-10 | Classificação Internacional de Doenças |
| DATASUS | Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde |
| DC/IGP-RS | Departamento de Criminalística do IGP-RS |
| DDNP | Diazodinitrofenol ou "Dinol" |
| DRX | Difração de raios X |
| EDS | Espectrômetro de raios X característicos por dispersão em energia, do inglês <i>energy dispersive X-ray spectrometer</i> |
| FAAS | Espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês <i>flame atomic absorption spectroscopy</i> |
| FDR | Resíduo de disparo de arma de fogo. Do inglês <i>firearm discharge residue</i> |
| GF-AAS | <i>Graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i> |
| GSR | Resíduo de disparo de arma de fogo, do inglês <i>gunshot residue</i> |
| GSR-B | Resíduo de disparo de arma de fogo expelido pela boca do cano |
| GSR-C | Resíduo de disparo de arma de fogo expelido para a culatra |
| ICDD | <i>International Centre for Diffraction Data</i> |
| ICP-OE | <i>Inductively coupled plasma optical emission</i> |
| IGP-RS | Instituto-Geral de Perícias do Estado do Rio Grande do Sul |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NAA | Análise por ativação de nêutrons, do inglês <i>neutron activation analysis</i> |

| | |
|---------|---|
| NTA | Munição não tóxica, do inglês <i>non toxic ammunition</i> |
| PIXE | Emissão de raios X induzida por partículas (do inglês <i>particle induced X-ray emission</i>) |
| PDF | <i>Powder Diffraction File</i> |
| PDR | Resíduo de deflagração de mistura iniciadora, do inglês <i>primer discharge residue</i> |
| P-FDR | Resíduo potencial de descarga de arma de fogo. Do inglês <i>potential firearm discharge residue</i> |
| SDD | <i>Silicon drift detector</i> |
| SEI | Imagem de MEV obtida através de elétrons secundários, do inglês <i>secondary electron image</i> |
| Sinoxid | Nome comercial de munição com mistura iniciadora não corrosiva |
| Sintox | Nome comercial de munição com mistura iniciadora não tóxica. |
| SUS | Sistema Único de Saúde |
| TNT | Trinitrotolueno |
| # | Número, quantidade |

RESUMO

Tendo em vista o alto índice de criminalidade com armas de fogo no Brasil, é imperativo que a perícia forense tenha mais subsídios sobre resíduos de tiro e alterações provocadas por tiros em têxteis comumente encontrados em cenas de crime. Neste trabalho foram utilizadas munições do maior fabricante de cartuchos no Brasil (Companhia Brasileira de Cartuchos CBC). Foram comparados resíduos de munição convencional (Sinoxid) e de munição não-tóxica (Sintox) em tiros disparados a diversas distâncias, mostrando suas diferenças de composição e morfologia e que o resíduo Sintox contém partículas com composição semelhante às encontradas no ambiente livre de tiros. A análise de fases do resíduo Sinoxid permitiu identificar uma nova categoria de partículas características, com composição e cristalografia específica ($BaAl_2O_4$), além das características ($PbSbBa$, $PbBa$) e consistentes ($PbSb$, $PbBa$, Pb , Sb , Ba) previstas pela norma. Nos resíduos de munição Sintox foram observadas composições contendo $AlSiK$, $AlSi$, Pb e $AlSiCa$. Destas categorias três tem composição semelhante a minerais abundantes na crosta terrestre (aluminossilicatos em geral). Nesta munição se propõe a presença de microesferulitos de chumbo, detectados com microscopia eletrônica de varredura, como evidência de disparo, com validade para os casos de armas em que se supõe o uso anterior ou concomitante de munição convencional, pois a origem provável destes esferulitos é a contaminação da arma com tiros anteriores (enchumbamento do cano). Exceto pela presença dos esferulitos de Pb , não se tem indicativo seguro para afirmar a origem de disparo de arma de fogo nestes resíduos. Do universo de fibras têxteis foram selecionadas fibras de vestimentas comuns entre vítimas de homicídio no Estado do Rio Grande do Sul e foram analisadas as alterações em fibras de tecidos submetidas a tiros, disparados em diferentes distâncias. Fibras de poliéster no tecido alvejado permitiram estimar distâncias de tiro tipo "encostadas" (*contact*) por fusão das fibras (*fiber fusing*), tipo "distâncias curtas", por apresentarem rompimento por fusão (*fiber melting*), enquanto que em distâncias maiores ocorre o rompimento mecânico. Fibras de algodão apresentaram apenas rompimento mecânico. Foi desenvolvida uma medida quantitativa através da medida com MEV do recobrimento de fibras com GSR, que mostra um decaimento exponencial em função da distância radial do furo do projétil, cuja constante de decaimento apresenta dependência da distância de disparo.

ABSTRACT

Given the high crime rate with firearms in Brazil, it is imperative to supply forensic laboratories with more subsidies on gunshot residues (GSR) from Brazilian ammunition and to analyze changes caused by firearm projectiles in textiles most commonly found at crime scenes. In this work we used ammunition from the leading supplier of cartridges in Brazil (Companhia Brasileira de Cartuchos CBC), and analyzed GSR from conventional ammunition (Sinoxid) and from non-toxic ammunition (Sintox), originated from shots fired at various distances from the target. Elemental analysis showed that both GSR are fundamentally different and that Sintox GSR is similar in composition to common environmental dust. The residue of the Sinoxid phase analysis identified a new category of characteristics particles, with specific composition and crystallography (BaAl_2O_4), next to the characteristic (PbSbBa , PbBa) and consistent (PbSB , PbBa , Pb , Sb , Ba) particles enumerated by the standard. In Sintox ammunition residue containing AlSiK , AlSi , Pb , and AlSiCa were found. Three of these categories have similar composition to abundant minerals in the earth's crust (aluminosilicates). To identify GSR from this ammunition, the presence of lead micro-spherulites detected with scanning electron microscopy, is proposed as evidence of shooting, valid for cases of weapons which had previous usage of conventional ammunition (weapon fouling). Among the many possible textile fibers, we selected those common on clothing of homicide victims in Southern Brazil (State of Rio Grande do Sul). Fiber modifications due to shots fired at different distances were analyzed. Polyester fibers in the targeted textiles allowed to estimate the firing distance of contact shots by fiber fusing, while at short distances fiber melting occurred. A higher distance only mechanical breakage was observed. Cotton fibers showed only mechanical disruption. The GSR-coverage of the fibers as a function of radial distance from the hole margin showed an exponential decay and the reciprocal decay constant showed a linear dependence on firing distance.

1 INTRODUÇÃO

A Classificação Internacional de Doenças (CID-10) estabelece categorias de doenças e problemas relacionados com a saúde, onde os grupos de V01 a Y98 são relacionados com "Causas externas de morbidade e de mortalidade". O Ministério da Saúde disponibiliza estes dados no "portal de saúde"¹ para formulação de políticas de saúde (DATASUS). Para 2014 os dados de óbitos por causas externas ainda são preliminares, mas somando os óbitos pelos códigos enumerados na Tabela 1, que incluem os homicídios, os latrocínios, os suicídios e os acidentes com morte provocados por arma de fogo, foram registradas 44.861 mortes. Para o período de 2004-2013 os dados já estão consolidados e o número de mortes para cada categoria está integralizado na terceira coluna da Tabela 1.

Tabela 1: Códigos do CID-10 para mortes por armas de fogo¹.

| Código CID-10 | Descrição | Mortes no Brasil 2004 a 2013 |
|---------------|---|------------------------------|
| W32 | Projétil de revólver | 701 |
| W33 | Rifle, espingarda, armas fogo de maior tamanho | 321 |
| W34 | Projéteis de outras armas de fogo e das não especificadas | 2.077 |
| X72 | Lesão autoprovocada intencionalmente por disparo arma fogo de mão | 2.809 |
| X73 | Lesão autoprovocada intencionalmente por disparo de arma de fogo de maior calibre | 496 |
| X74 | Lesão autoprovocada intencionalmente por disparo de outra arma fogo e não especificadas | 7.553 |
| X93 | Agressão por disparo de arma de fogo de mão | 29.884 |
| X94 | Agressão por disparo de arma de fogo de maior calibre | 2.667 |
| X95 | Agressão por disparo outra arma de fogo ou não especificadas | 330.398 |
| Y22 | Disparo de pistola intenção não determinada | 77 |
| Y23 | Disparo de arma fogo de maior calibre intenção não determinada | 100 |
| Y24 | Disparo de outra arma fogo. | 11.281 |
| | TOTAL | 388.364 |

Digno de nota neste levantamento é que a categoria X95 (Agressão por disparo outra arma de fogo ou não especificadas) corresponde a 85% do total dos registros. Na sistemática atual de registro, esta categoria contempla agressões com diferentes armas, já

que o médico-legista normalmente não tem a informação sobre o tipo de arma utilizada na agressão no momento do preenchimento da declaração de óbito.

Independentemente das diversas políticas de restrição ao porte de armas, como a Lei nº 10.826, de 22/12/2003 mais conhecida como o “Estatuto do Desarmamento”², as estatísticas de morte por arma de fogo cresceram no período de 2004 a 2013, como pode ser visto pela evolução temporal do número total de mortes por arma de fogo mostrada na Figura 1.

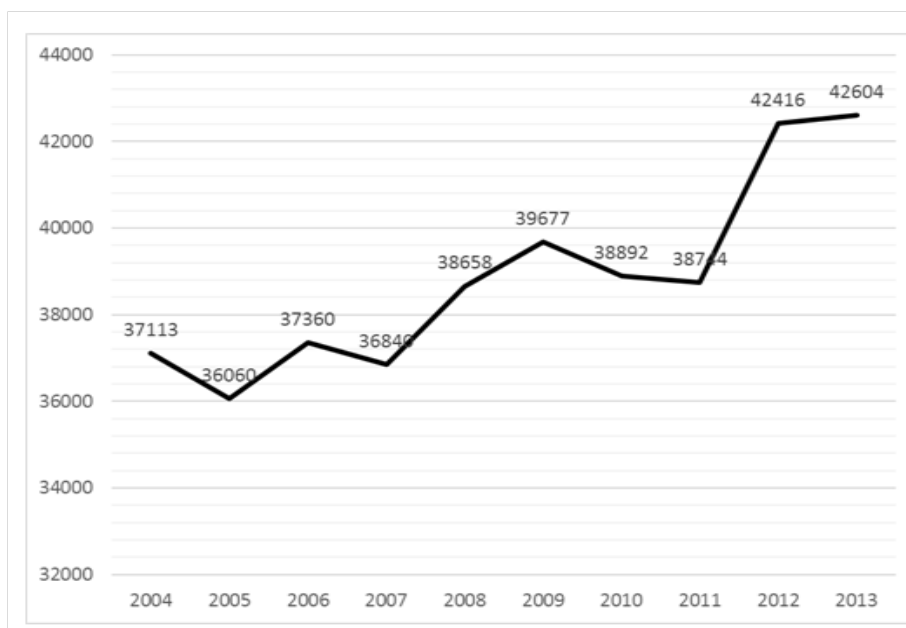


Figura 1: Mortes por arma de fogo no Brasil por ano, de 2004 a 2013, integralizando 388.364 nesta década (A partir dos dados de DATASUS¹).

Por outro lado, a impunidade é alta, com o próprio governo federal reconhecendo que a maioria dos homicídios não são resolvidos³. Estes dois fatores: alta criminalidade e alta impunidade, indicam a necessidade de modernização da investigação de crimes no país e no Rio Grande do Sul. O presente trabalho se insere neste contexto, fornecendo subsídios para a perícia forense, utilizando munições e vestígios de fibras de vestimentas de maior ocorrência em crimes no RS.

Para a elucidação de crimes com armas de fogo é importante a análise dos vestígios gerados por elas. No jargão policial estes exames recebem o nome genérico de “residuográficos” ou “de resíduos de pólvora”. Na literatura técnica internacional existem

várias maneiras de se referir a este tipo de evidência: *gunshot residue* (GSR), *cartridge discharge residue* (CDR), *firearm discharge residue* (FDR), *primer discharge residue* (PDR), *potential firearm discharge residue* (P-FDR)⁴. Dentre estas nomenclaturas, a mais frequente é *gunshot residue* (GSR), que será utilizada neste trabalho, distinguindo entre GSR-C, para os resíduos que são ejetados pela culatra e se depositam na roupa ou mãos do atirador, e GSR-B para os resíduos ejetados pela boca do cano da arma junto com o projétil, que, nos casos de crime, geralmente se depositam na pele ou nas vestes da vítima.

Os métodos colorimétricos mais antigos de análise residuográfica aplicados a resíduos de tiro têm ainda espaço de utilização. Por exemplo, a literatura tradicional afirma que o teste com rodizonato de sódio apresenta resultados positivos na análise das mãos de atiradores em 90 % dos casos em que a arma é revólver, 60 % quando é pistola, inclusive para munição jaquetada⁵. O “teste de Griess”, desenvolvido em 1856, ainda é utilizado para estimativas de distância de tiro (determinando a distribuição radial de nitritos em roupas), mesmo por peritos de países com tecnologia forense bastante avançada, como p. ex. Israel⁶. Porém, estes testes têm sido contestados como evidência forense⁷ porque as presenças de chumbo (detectada pelo rodizonato) ou de nitrito (detectada pelo teste de Griess) não são exclusivamente relacionadas com disparos de armas de fogo.

Na década de 1980 os métodos aceitos para análise de resíduos de disparo eram a análise por ativação de nêutrons (NAA do inglês *neutron activation analysis*), a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS do inglês *flame atomic absorption spectroscopy*)⁸. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com um espectrômetro de raios X característicos por dispersão em energia (EDS do inglês *energy dispersive X-ray spectrometer*) já era utilizada, desde a década de 1970, mas o número de MEV instalados ainda era pequeno, o que limitava a aplicação da técnica. Estes três métodos são baseados na análise de amostras coletadas das mãos do atirador (ou outra superfície de deposição), detectando os elementos Pb, Sb e Ba, originários de misturas iniciadoras (*primers*) de munição convencional. Os métodos que analisam a amostra como um todo (*bulk analysis*, como p.ex. NAA, FAAS, GFAAS ou ICP-OE), estão sendo contestados juridicamente como prova da presença de GSR, pois, vários autores^{9,10} demonstraram que a presença destes três elementos pode ocorrer em trabalhadores do setor automobilístico, especialmente quando em contato com material de pastilhas de freio (Ba,

Sb) e bornes de bateria (Pb), além de relatos acerca de outras profissões, como, por exemplo, tipógrafos, bombeiros, encanadores, et cetera. Por outro lado, é inegável que mesmo não podendo ser considerado uma prova “absoluta”, o resultado sempre é importante para ser cotejado com outros elementos probatórios.

O GSR é geralmente obtido das mãos de um suspeito ou de pessoas próximas do disparo com arma de fogo. Entretanto, sabe-se que a permanência de resíduos de disparo nas mãos é de poucas horas⁵. Assim, a coleta em diferentes materiais da vizinhança de um disparo, tais como vestimentas, tecido humano, cabelos, barba entre outros podem complementar a informação pericial. Além disto, informações adicionais na elucidação dos eventos na cena de um crime com uma ou mais armas de fogo podem ser obtidas a partir da observação de correlação entre o material observado nas mãos do suspeito e as vestimentas da vítima. Entretanto, este último aspecto tem recebido pouca atenção na literatura internacional, em particular a análise dos resíduos encontrados nas vestimentas atingidas por disparos e, mais raro ainda, levando em conta os aspectos locais, como munições, armas e tipos de vestimentas mais comuns.

A análise de GSR proveniente do disparo de munição Sintox é contemplada neste estudo, pois, apesar de ser pouco utilizada em crimes no Brasil, esta munição tem sido utilizada por agentes do estado, e a análise de resíduos eventualmente pode esclarecer a origem de projéteis que atingiram terceiros (“balas perdidas”).

O capítulo 2 deste trabalho revisa a literatura forense dedicada aos diferentes tipos de misturas iniciadoras (*primers*), à formação do GSR, a utilização do MEV para análises de resíduos de tiro, às especificidades de GSR comparados com outros grupos de partículas provenientes p.ex. de resíduos laborais, à distribuição radial de GSR sobre anteparos e às alterações em fibras têxteis decorrentes da interação com a nuvem de GSR e o projétil. Tendo em vista a vastidão da literatura forense, a revisão se focou em armas de defesa pessoal de cano curto (revólveres e pistolas) com munição de fogo central.

No capítulo 3 estão descritos o revólver e as munições utilizadas neste trabalho, a configuração de coleta de GSR em anteparos colocados atrás da culatra e diante da boca do cano, visando estabelecer as diferenças de composição das partículas provenientes dos disparos de munição Sinoxid e Sintox. Neste capítulo se optou por uma descrição do MEV

em baixo vácuo, tendo em vista que esta metodologia de análise é menos conhecida que o MEV convencional e é de grande importância na caracterização de resíduos forenses⁸. A geração de raios X característicos e a detecção com EDS são descritas de forma resumida.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados da análise de centenas de partículas de GSR e de tecidos atingidos por tiros, que são apresentados em oito seções: as quatro primeiras contemplam as análises dos resíduos das munições Sinoxid e Sintox e as quatro últimas as análises das fibras têxteis e as modificações nelas provocadas pelos tiros disparados em diferentes distâncias.

O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas da análise dos resultados e considerações sobre perspectivas futuras de continuidade do trabalho.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é de estabelecer parâmetros para a comparação de resíduos de tiro de munição convencional (Sinoxid) e de munição não-tóxica (Sintox) e a análise das alterações das fibras de vestimentas atingidas por tiros, disparados de diferentes distâncias, utilizando MEV/EDS para a análise morfológica e composicional das amostras, levando em conta as particularidades de munição e vestimentas encontradas em cenas de crime no Rio Grande do Sul.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em seções que contemplam i) os tipos de misturas iniciadoras, ii) a literatura sobre a formação do GSR a partir das reações do *primer* com o propelente, iii) as técnicas utilizadas em análises de resíduos de tiro, iv) a discriminação de GSR de outros conjuntos de partículas, v) os efeitos de tiros sobre anteparos em diferentes distâncias e vi) as alterações em fibras têxteis decorrentes da interação com o GSR e o projétil.

3.1 MISTURAS INICIADORAS (*PRIMERS*)

Uma mistura iniciadora consiste de um composto químico explosivo altamente sensível, que, quando impactado pelo percutor da arma, vai explodir com grande violência provocando uma queima que detona o propelente ("pólvora") da munição⁸. No período de 1800-1810 as misturas iniciadoras para deflagração da munição eram fabricadas com fulminato de mercúrio, que se mostrou, porém, sensível demais, causando explosões sem impacto intencional. Em 1807 passou a se utilizar uma mistura de clorato de potássio, enxofre e carvão vegetal^{11,12} que, porém, se mostrou altamente corrosiva para o cano da arma. Finalmente, em 1818, passou a se utilizar uma mistura dessas duas formulações, acondicionadas em uma cápsula pequena. Mesmo assim a deflagração desta espoleta era suficientemente corrosiva para que fosse necessário limpar o cano da arma após o tiro para evitar a corrosão do cano. A partir de 1891, alguns fabricantes passaram a substituir o clorato de potássio pelo nitrato de bário, formulando uma carga iniciadora com 39% de fulminato de mercúrio, 41% de nitrato de bário; 9% de sulfeto de antimônio, 5% de ácido pícrico e 6% de pós de vidro¹². O estifnato de chumbo passou a ser utilizado para evitar o uso do fulminato de mercúrio, que fragilizava o estojo de latão da munição. Em 1928 foi patenteada uma mistura iniciadora que não oxidasse o cano da arma, o "Sinoxid", contendo: 25% a 55% de estifnato de chumbo, 24% a 25% de nitrato de bário; 0% a 10% de sulfeto de antimônio, 5% a 10% de dióxido de chumbo, 0,5% a 5% de tetrazeno; 3% a 15% de siliceto de cálcio; 0% a 5% de vidro em pó¹³.

Existem centenas de patentes para composições de carga iniciadoras, entretanto a grande maioria das munições mantém o padrão Sinoxid. O estifnato de chumbo e o tetrazeno são os iniciadores, que detonam quando impactados pelo percutor, o nitrato de

bário é o oxidante e o sulfeto de antimônio é o combustível que oxida violentamente, fornecendo energia para inflamar o propelente. Al e Mg, metais que apresentam grande afinidade com o oxigênio, podem ser encontrados em algumas munições.

Na década de 1970, a partir de questões de saúde laboral do pessoal ligado a instalações de treinamento de disparo, com relatos de intoxicações por Pb devido ao manuseio e disparo de armas de fogo em instalações de treinamento nos Estados Unidos, houve demanda por misturas iniciadoras sem metais pesados¹⁴. Embora uma grande proporção do Pb contaminante venha dos projéteis, uma parte é proveniente do estifnato de chumbo da mistura iniciadora⁸, o que efetivamente demandaria novas formulações.

Na década de 1980, a Gustav Genschow & Co (Geco) e a Dynamit Nobel AG lançaram cargas iniciadoras com composição de Zn e Ti, o "Sintox", que contém tetrazeno, peróxido de zinco, diazol, titânio em pó e nitrocelulose¹⁴. A partir daí, houve uma série de cargas iniciadoras isentas de Pb, fornecidos pelas empresas CCI, Blazer, Fiocchi, Speer, Federal e Winchester¹⁵. A composição exata destas cargas iniciadoras nem sempre é disponível, pois se trata de propriedade industrial, mas estudos com MEV-EDS indicaram a presença de Sr na munição Speer e Blazer¹⁶ ou de potássio na munição Winchester ou de Ca e Si nos cartuchos Federal⁸. Igualmente, a maioria das formulações mais recentes de cargas iniciadoras contém diazodinitrofenol (DDNP ou "Dinol") como detonante. A Tabela 2 apresenta a composição das principais misturas iniciadoras e a data do início do seu uso.

Tabela 2: Evolução das misturas iniciadoras⁸

| Data | Mistura iniciadora | Composição |
|------|-----------------------------|--|
| 1898 | US Krag cartridge | Clorato de potássio, sulfeto de antimônio, pó de vidro. |
| 1901 | German RWS | Fulminato de mercúrio, nitrato de bário, sulfeto de antimônio, ácido pícrico. |
| 1910 | US Frankford Arsenal primer | Clorato de potássio, sulfeto de antimônio, enxofre. |
| 1910 | German RWS | Fulminato de mercúrio, sulfeto de antimônio, peróxido de bário, TNT (trinitrotolueno). |
| 1911 | Swiss military primer | Fulminato de mercúrio, nitrato de bário, sulfeto de antimônio, carbonato de bário |
| 1917 | US Winchester primer | Clorato de potássio, sulfeto de antimônio, tiocianato de chumbo, TNT (trinitrotolueno) |

| | | |
|--------|------------------------|---|
| 1927 | US commercial primers | Fulminato de mercúrio, nitrato de bário, tiocianato de chumbo |
| 1928 | German RWS Sinoxid | Estifnato de chumbo, nitrato de bário, sulfeto de antimônio, siliceto de cálcio, tetrazeno. |
| 1930 | Herz/Rathburg | Tetrazina, estifnato de chumbo, nitrato de bário, sulfeto de antimônio, siliceto de cálcio. |
| 1940 | American P - 4 primer | Fósforo vermelho, nitrato de bário, hidróxido de alumínio. |
| 1943 | British 0.455 military | Fulminato de mercúrio, enxofre, clorato de potássio, sulfeto de antimônio, pólvora negra. |
| 1938 | American commercial | Estifnato de chumbo, sulfeto de antimônio, nitrato de bário, tetrazeno |
| 1983 | Geco Sintox primer | Zn, Ti. |
| 1994/5 | CCI Blazer, Speer | Sr |

Os iniciadores mais comuns são dinitrodihidroxidiazobenzeno (díazinato) e dinitrobenzofuroxano, além de diazos, triazos, tetrazol, percloratos, nitratos e hidrazina. Os compostos fornecedores de oxigênio incluem: óxido de zinco, nitrato de potássio, nitrato de estrôncio, peróxido de zinco. Os combustíveis incluem boro amorfo, metais pulverizados, como Al, Zn, Ti, Ni e Zn, C, Si, sulfetos metálicos como sulfeto de antimônio, sulfeto de bismuto, sulfeto de ferro e sulfeto de zinco, compostos de Si/Ca e Si/Cu. As fórmulas estruturais de alguns destes compostos estão mostradas na Figura 2.

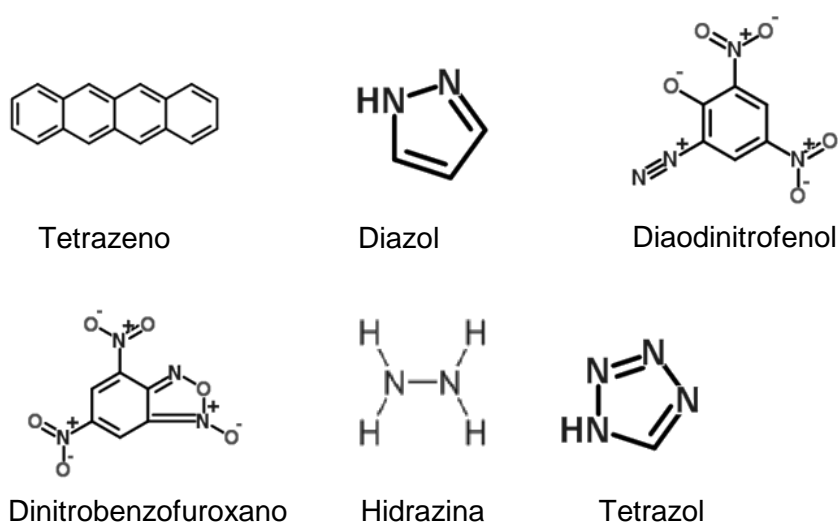


Figura 2: Fórmulas estruturais de alguns compostos orgânicos presentes nas misturas iniciadoras.

A mistura iniciadora da munição Sinoxid utilizada neste trabalho é à base de estifnato de chumbo, nitrato de bário, trissulfeto de antimônio, tetrazeno e alumínio¹⁷, enquanto que o *primer* da munição Sintox contém diazodinitrofenol (DDNP), tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio (KNO₃) e alumínio em pó¹⁸. Embora os nomes Sinoxid e Sintox sejam utilizados por um grupo de fabricantes, usaremos Os mesmos neste trabalho para munições da Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC).

3.2 FORMAÇÃO DO GSR

Durante o disparo da arma de fogo os vapores decorrentes da explosão do *primer* e do propelente são expelidos através da boca do cano e de outras folgas da arma. Em contato com a temperatura ambiente estes vapores rapidamente condensam e algumas das partículas formadas podem restar depositadas na pele ou na roupa do atirador. Técnicas de fotografia de alta velocidade permitem observar a nuvem de emissão de GSR-C e GSR-B que acompanham a descarga de uma arma de fogo, como está mostrado na Figura 3.



Figura 3: Nuvem de GSR que acompanha a descarga de um revólver (DiMaio¹⁹).

Os fenômenos relacionados com o disparo da munição são dinâmicos e de natureza complexa, tendo em vista que se formam ligas entre os elementos metálicos provenientes da volatilização dos componentes da mistura iniciadora, da fusão da base do projétil e do encapsulamento da espoleta. Os principais componentes do GSR de munição Sinoxid são

Pb, Sb e Ba, cujos pontos de ebulição são 1620°C, 1380°C, e 1140°C, respectivamente^{16,20}. Partículas de GSR são formadas por esfriamento rápido a partir de altas temperaturas e pressões, e devem apresentar características de aglomerados condensados não só em sua superfície, mas também em seu interior.

A combustão das misturas iniciadoras foi estudada por vários autores^{13,20,21} e se dá em 3 estágios, como está esquematizado na Figura 4.

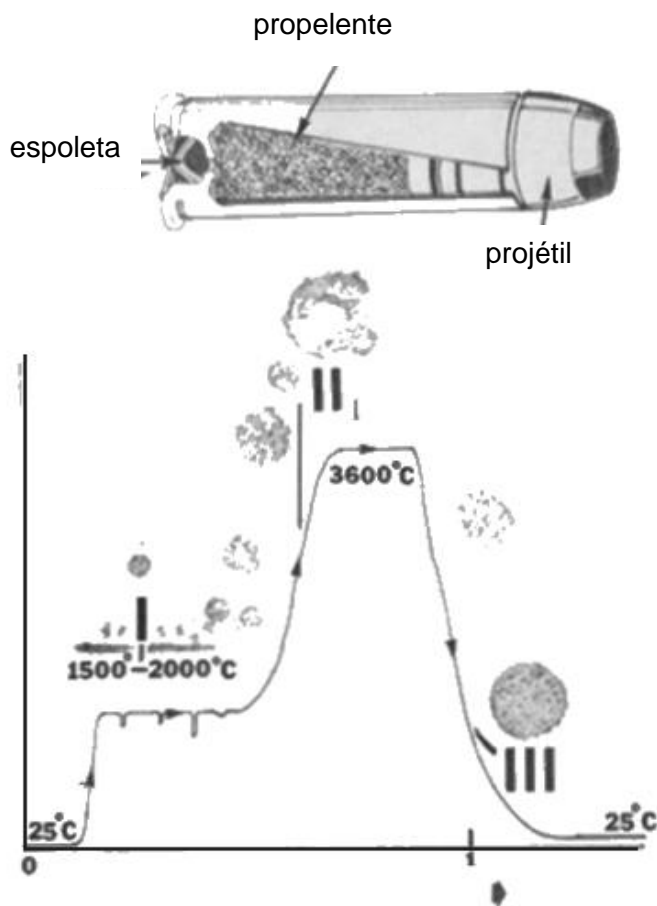


Figura 4: Estágios de combustão da mistura iniciadora (I), combustão do propelente (II) e solidificação e condensação dos vapores (III) (Basu²⁰).

Conforme Basu²⁰ no estágio I, quando o percutor incide na espoleta, o impacto provoca a combustão da mistura iniciadora e em uma fração de milissegundos a temperatura excede a temperatura de vaporização de Pb, Ba e Sb. Os vapores da mistura iniciadora recondensam sobre gotículas líquidas de produtos de reação provenientes da

mistura iniciadora em temperaturas em torno de 1500 a 2000°C e pressões em torno de 1 MPa. No estágio II, durante a combustão do propelente, as temperaturas alcançam 3600°C e as partículas maiores de GSR, que passam um tempo maior nesta região de alta temperatura devido à sua velocidade menor, sofrem complexos processos de refusão e amalgamação, enquanto que partículas menores do GSR passam em alta velocidade e sem alteração, preservando suas características do estágio I. No estágio III, de resfriamento, as partículas solidificam, e, devido às temperaturas de solidificação semelhantes de Sb e Ba (630,5°C e 725°C, respectivamente), se forma primeiramente um núcleo destes dois elementos, circundado por uma crosta de Pb (temperatura de solidificação 327°C). O rápido esfriamento dos vapores volatilizados da mistura iniciadora e do propelente faz as partículas deste resíduo tomarem formas características:

- Esferoides, espalhadas de maneira regular, que variam em tamanho de 1-10 µm;
- Aglomerados de forma irregulares, que são formadas pela fusão entre duas partículas maiores, com tamanhos geralmente superiores a 10 µm;
- Partículas maiores que consistem de uma camada de Pb ao redor de um núcleo de Ba e Sb.

Além do GSR formado pela combustão da mistura iniciadora nos estágios descritos acima, adicionalmente se formam partículas devido a outros fatores¹³:

- As altas temperaturas da queima do propelente podem vaporizar uma fração do chumbo da base do projétil, quando esta munição não tem a base protegida;
- O alargamento do projétil pela explosão do propelente e o forte atrito entre o projétil e o raiamento interno do cano provoca aquecimento e vaporização do Pb (ou do encamisamento dos projéteis), bem como a formação de incrustações sólidas ("enchumbamento do cano");
- Os vapores oriundos do projétil podem ser misturados aos resíduos inorgânicos decorrentes da queima da carga iniciadora;
- Grânulos incombustos ou parcialmente combustos do propelente
- Fuligem, proveniente da queima do propelente e da vaporização de eventuais lubrificantes do projétil e aditivos orgânicos.

Após um tiro, nem todo GSR escapa da arma, pois parte dos resíduos pode ficar incrustada no cano, nas câmaras, no tambor da arma ou outros mecanismos internos. Como resultado desses efeitos, GSR do tiro atual e de tiros anteriores fica depositado sobre a superfície do projétil. Sempre que este penetra no alvo, ocorre a “limpeza” do projétil e uma fração de GSR é transferida para o perímetro do orifício de entrada. Este fenômeno ocorre de maneira independente da distância de tiro e pode explicar a presença de resíduos de Pb em munição tipo Sintox, visto que a arma pode estar contaminada pelo disparo de munição convencional²².

A presença de GSR na mão do atirador diminui quando aumenta a velocidade do projétil, tendo em vista que a velocidade maior produz uma diferença de pressão maior na esteira do mesmo, arrastando os resíduos do tiro¹³. A permanência dos compostos inorgânicos de GSR-C na mão do atirador em função do tempo também foi objeto de estudos de vários autores, que constatarem que a diminuição do número de partículas consistentes de GSR-C diminui exponencialmente em função do tempo em atiradores vivos, em decorrência de atividades em que são utilizadas as mãos^{23, 24}.

3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS EM ANÁLISES DE COMPOSTOS INORGÂNCIOS DE GSR

O GSR consiste de partículas com morfologia esferoidal, pouco cristalinas, com diâmetros entre 0,5 e 10 μm que apresentam composição peculiar. Por este motivo consolidou-se a microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS) para comprovar a presença de vestígios de disparo, tendo em vista que análise por MEV/EDS²²⁻⁴⁸ pode verificar simultaneamente na mesma partícula a morfologia e a presença dos elementos Ba, Sb e Pb em resíduos de munição convencional. A morfologia aproximadamente esferoidal de GSR é um indicativo essencial para a identificação, já que em vestígios de origem laboral os elementos Ba, Sb e Pb em geral não são encontrados em uma única partícula ou os fragmentos que os contém se apresentam com formatos irregulares^{9,33}.

Já foram utilizadas técnicas de análise de traços com metodologias elaboradas como emissão de raios X induzido por partículas de alta energia (PIXE do inglês *particle induced*

X-ray emission)^{49,50} ou NAA (ativação nuclear por nêutrons, do inglês *nuclear activation analysis*)³⁶. Porém os equipamentos necessários para estas análises são onerosos e existem instalados apenas em poucos lugares do mundo, de modo que os estudos realizados são de interesse acadêmico e não aplicáveis na prática pericial, enquanto que MEV/EDS são equipamentos de custo relativamente baixo, instalados em grande número em institutos periciais internacionais e instituições de pesquisa em geral

Em 2002 a descoberta de uma partícula aproximadamente esférica contendo PbSbBa, proveniente de fonte não-GSR¹⁰ provocou uma alteração na nomenclatura de identificação de resíduos de tiro. A designação de partículas contendo simultaneamente PbSbBa, que eram tidas como "unívocas" ou "inequívocas" (*unique*), passou para "característica" e partículas "indicativas" foram renomeadas para "consistentes com GSR"³¹. Atualmente existe um consenso que é necessário avaliar o conjunto de particulado coletado^{37,41,45,51} e não apenas determinar a presença de uma partícula que contenha os três elementos Pb, Sb, e Ba e tenha morfologia esférica, porque a deflagração de fogos de artifício^{43,52}, artefatos cênicos⁴³ e de ferramentas do tipo pistola finca-pino⁵³, que também utilizam *misturas iniciadoras*, podem produzir resíduos com composição semelhante a GSR. Os resíduos de revólveres de brinquedo de espoleta⁵⁴ e de *airbags*⁵⁵ são em geral suficientemente diferentes em sua composição química para não serem confundidos com partículas características de GSR. Apenas quando se detecta um conjunto de partículas características e consistentes com GSR se considera que existe evidência irrefutável de exposição ao disparo de arma de fogo^{56,57}.

Mais recentemente, com a introdução de munição que não contém Ba, Pb e Sb na mistura iniciadora, denominada Sintox (ou NTA, do inglês *non toxic ammunition*), a identificação de resíduos de disparo voltou a ser dificultada pela inexistência das partículas características de GSR para estas munições^{14,16,22,38,58-60}, exceto em casos em que o fabricante inclui elementos marcadores forenses, como p.ex. Gd, como é o caso de algumas munições NTA europeias⁴⁴.

3.4 DISCRIMINAÇÃO DE GSR DE OUTROS CONJUNTOS DE PARTÍCULAS

Para utilizar o GSR como indicador de presença em local de tiro de arma de fogo, é necessário poder discriminá-lo de partículas de outras origens. A identificação do GSR é feita por três critérios: a morfologia, a composição química e a associação com uma população de partículas compatíveis com o disparo de arma de fogo.

Desde 1995 existe uma norma internacional (atualizada em 2010)⁵⁸, que estabelece um critério químico para identificação de GSR: apenas a existência simultânea de Pb, Sb e Ba identifica uma partícula "característica" de GSR. É permitida a presença adicional de outros elementos como Al, P, traços de S, Cl, K, Ca, traços de Fe, Ni, Cu, Zn, Zr e Sn. Outras composições consideradas "consistentes com GSR" são as que contém Ba, Ca e Si, ou Sb e Ba, ou Pb e Sb, ou Ba e Al, ou Pb e Ba, ou apenas Pb, apenas Sb ou apenas Ba (com ou sem traços de S). Outros autores propõem outras nomenclaturas e categorias de composição elementar para identificar a partícula de GSR, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclaturas utilizadas para partículas de GSR

| Autor | Nomenclatura | Composição |
|-------------------------------|---|--|
| ASTM ⁵⁸ | Característica | PbSbBa |
| | Consistentes | BaCaSi, SbBa, PbSb, BaAl, PbBa, Pb, Sb e Ba |
| Wallace ¹³ | Unívocas (" <i>unique</i> ") | PbSbBa, SbBa, BaCaSi(S apenas traço ou ausente) |
| | Indicativas | PbSb, PbBa, Pb, Ba(S apenas traço), Sb |
| Wolten ⁶¹ | Características | PbBaSb, BaCaSi(S), SbBa |
| | Consistentes | PbSb, PbBa, Pb, Ba (sem S), Sb |
| Hannigan ⁶² | GSR | PbSbBa, SbBa, PbSb, PbBa, BaAl, BaCaSi, PbSbBaAl, PbSbBaSn |
| Dalby ⁶³ | Unívocas (" <i>unique</i> ") | PbSbBa, SbBa |
| | Indicativas | BaCaSi, PbSb, PbBa, Sb, Ba, Pb |
| Brozek Mucha ^{51,64} | Elementos identificadores " <i>signature elements</i> " | PbSbBa, PbBa, PbSb, BaSb, Pb, Ba, Sb |

Em um artigo de revisão⁴ estão mencionadas as nomenclaturas propostas para categorização de partículas GSR dos dois autores mais citados: Wolten²¹, que denomina as partículas inequívocas de "características" e as demais de "consistentes" e Wallace¹³, em

que as categorias análogas são denominadas de “unívocas” (“*unique*”) e de “indicativas”. Neste texto optamos pela nomenclatura de Wolten, que também é utilizada pela norma ASTM E-1588. As categorias propostas por autores mais recentes em munições compatíveis com a munição Sinoxid usada neste trabalho é de subtipos (PbSbBa, PbBa, SbBa, PbSb, Pb, Sb, Ba).

A técnica de busca de partículas de GSR de munição Sinoxid com auxílio de MEV/EDS pode ser automatizada por vários *softwares* de busca, existindo a possibilidade de acreditação de laboratórios de criminalística para identificação automatizada de GSR. Esta acreditação se dá pela identificação de 90% de partículas contendo Pb, Sb, e/ou Ba, localizadas sobre um padrão sintético⁴².

A análise de GSR proveniente do disparo de munição Sintox ainda não tem uma sistemática reconhecida. A análise é contemplada neste estudo, visando propor elementos para um futuro protocolo de discriminação por MEV/EDS de partículas provenientes de disparo com munição Sintox produzida pela CBC. Os compostos orgânicos destas misturas iniciadoras sem metais pesados não podem ser determinados por MEV/EDS, enquanto que os elementos dos compostos oxidantes e dos combustíveis da munição, apesar de detectáveis por MEV/EDS, são comuns em outros particulados. A composição exata das cargas iniciadoras é propriedade industrial, mas estudos com algumas destas munições indicaram a presença de Sr, K, Ca e/ou Si no GSR^{22,41}.

3.5 EFEITOS DE TIROS SOBRE ANTEPAROS EM DIFERENTES DISTÂNCIAS

A abordagem tradicional para análise forense de têxteis é a observação macroscópica do tecido e do furo de projétil proveniente de disparo de arma de fogo. Literatura forense mais clássica menciona inclusive a possibilidade de incendiar o tecido quando atingido "à queima roupa", porém este fenômeno está relacionado a propelentes antigos, como a pólvora negra, que ao emergir do cano da arma ainda pode estar queimando e com isto incendiar as fibras do tecido. Com os propelentes modernos este fenômeno não se observa¹⁹. Outra alteração macroscópica é borda enegrecida do furo do projétil no tecido, originária principalmente da remoção de fuligem do corpo do projétil, proveniente da

carbonificação de lubrificantes orgânicos da munição e outros resíduos existentes no interior do cano¹⁹.

Os efeitos de tiros disparados por armas de todos os tipos e com distanciamento diferente do cano da arma do local de impacto podem ser divididos em três grupos principais^{8,19}, visando principalmente a determinação de distância de disparo.

a) Queima (*scorching*)

A queima é causada pelos gases incandescentes que saem pela boca do cano. Embora a temperatura destes gases, ao deixar o mesmo, seja da ordem de 2000°C, eles arrefecem rapidamente e não produzem mais efeito a distâncias maiores que 25 mm. A área afetada fica localizada a menos de 7 mm da borda do furo de entrada. Os efeitos de queima são pouco visíveis e em geral estão encobertos por uma camada de fuligem. Fibras mais finas das roupas feitas de lã natural podem apresentar os efeitos da queima, assumindo o aspecto característico de cabelo exposto à chama que, pela ação do calor, se encolhe até uma fração do seu tamanho original e apresentam uma cor enegrecida. Nas roupas de fibras sintéticas o efeito do calor é bem mais perceptível, demonstrado por pontas de fusão.

b) Esfumaçamento (*blackening*)

O esfumaçamento é causado por material carbonáceo proveniente de resíduos da queima incompleta do propelente, tendo como contribuição auxiliar os lubrificantes do projétil e o selante colocado entre o projétil e o propelente. A quantidade de propelente existente na munição afeta o grau de enegrecimento. O componente principal é o carbono amorfo com adição de partículas finas de propelente parcialmente queimadas.

O esfumaçamento pode ser produzido em tiros efetuados com distâncias menores que 250 mm, para armas de cano longo, e menores que 125 mm, para pistolas e revólveres.

c) Tatuagem (*tattooing*)

Como as partículas de propelente são bem mais densas que o material que produz a zona de esfumaçamento, elas são arremessadas a maiores distâncias. Com auxílio de uma lupa é possível observar estas partículas, e os efeitos delas, no alvo, em distâncias de tiro menores que 750 mm, para o caso de armas de cano curto. Para armas de cano longo, esta distância é de cerca de 1200 mm.

Os fatores que influenciam a quantidade destas partículas são muito semelhantes aos que influenciam o tamanho das zonas de esfumaçamento, assim, para uma mesma munição, quanto maior for o tamanho do cano e maior a eficácia do propelente, menor será a presença destes resíduos⁸. Ao contrário dos resíduos que produzem a zona de esfumaçamento, as partículas semicombustas ou incombustas, não são removíveis de maneira fácil. Na pele humana viva elas irão entrar na epiderme e formar estigmas semelhantes aos produzidos pelas técnicas de tatuagem.

Se o tiro for perpendicular ao anteparo, o padrão dos resíduos será aproximadamente circular em volta do orifício de entrada. O diâmetro deste círculo e a sua densidade de resíduos dependem da distância entre a boca do cano e o alvo. Assim se pode ter um indicativo da distância de tiro e da direção⁸. Em alvos perpendiculares à direção do cano, quando a distância de disparo é de aproximadamente 30 cm, a distribuição de GSR em torno do furo do projétil é uma distribuição de decaimento exponencial com o quadrado da distância do furo³⁰. Porém com outras distâncias este padrão não é obedecido e são necessárias correções que levam em conta a viscosidade do ar. As partículas maiores podem vencer distâncias maiores, de modo que tiros em curta distância apresentam uma fração maior de partículas submicrométricas depositadas em volta do furo, em comparação com tiros disparados em distâncias acima de 10 cm. Kersh *et al.*⁶⁵ descrevem a dificuldade de analisar este padrão de distribuição sobre têxteis de cor escura, e sugerem a observação sob iluminação com luz com comprimento de onda de 445 nm, que provoca fluorescência do GSR. Wallace e Keown⁶⁶ propõem analisar a distância de tiros utilizando rodizonato de sódio como "revelador dos metais pesados".

3.6 ALTERAÇÕES DE FIBRAS TÊXTEIS DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM O GSR E O PROJÉTEL

A análise de fibras para fins de constatação de presença de suspeito portando as fibras na cena do crime⁶⁷, por semelhança morfológica ou composicional está mencionada já na literatura forense muito antiga⁶⁸, e se refere principalmente à análise morfológica em um microscópio óptico, determinação do índice de refração, microespectrofotometria⁶⁹ ou ponto de fusão⁷⁰. Em 2010 a ASTM publicou uma norma para unificar a nomenclatura de

fios e cordas⁷¹. O número de fibras sintéticas desenvolvidas nas últimas décadas é muito grande⁷², mesmo assim um número de casos de homicídio bastante importante foi resolvido utilizando as fibras como evidência forense⁷³.

Tendo em vista que o MEV/EDS não é capaz de distinguir quimicamente as diferentes fibras sintéticas (como nylon, poliéster, acrílico), pode ser necessário utilizar técnicas adicionais ao MEV, como p.ex. a espectroscopia Raman para determinar o tipo de fibra sintética. A espectroscopia Raman permite identificar várias moléculas orgânicas através de um espectro vibracional característico⁷⁴.

Desde a introdução do MEV para análise de fibras vários autores publicaram resultados de análise, principalmente sobre morfologia dos pontos de fratura de fibras. Goynes e Rollins⁷⁵, p. ex., estudaram a abrasão de fibras de algodão devido a ciclos sucessivos de lavagem e secagem em lavadoras/secadoras. Em 1998 foi publicado um "Atlas de fratura de fibras e avaria em têxteis"⁷⁶, porém outros autores⁷⁷ chamam a atenção que a identificação do dano ao tecido não pode ser atribuída facilmente a uma causa determinada, tendo em vista que o corte com tesoura ou alicate, rasgamento, corte por faca, caco de vidro, não produzem danos unívocos. A crítica é forte no sentido de que as publicações da área muitas vezes fazem afirmações baseadas em poucas micrografias.

A análise de GSR sobre têxteis foi estudada por vários autores. Andrasko e Petterson⁷⁸ propõem técnicas de coleta do GSR do tecido; Aksoy *et al.* analisam falsos positivos de GSR em tecido em cuja fibra tem Sb⁷⁹. Hannigan *et al.*⁶² fazem uma abordagem estatística dos resíduos encontrados sobre vestimentas de suspeitos. A possibilidade de determinar a distância de tiro já foi utilizada antes do MEV, fazendo testes de rodizonato para detectar a presença de metais pesados⁸⁰. DiMaio¹⁹, ainda em 1999, chama a análise de MEV/EDS sobre têxteis de "pouco comum" e propõe análises em distâncias variadas em torno do furo (1, 2 e 3 polegadas de distância radial, em várias posições) o que implica a análise de uma amostra com 15 cm de diâmetro e mais de 200 cm² no MEV, eventualmente acima da capacidade do porta-amostras. A eficiência de coleta do GSR a partir de tecidos depende do tipo de fibra e de entrelaçamento dos tecidos em questão, e foi demonstrado que a recuperação de resíduos de anteparos p.ex. de couro é muito maior que de tecidos que liberam grande quantidade de fibras³⁵.

Neste trabalho serão analisados os efeitos de disparos de arma de fogo em vestimentas e em fibras têxteis. De um universo de fibras e tecidos possíveis selecionou-se malha de algodão, brim e malha sintética para os ensaios deste estudo, por serem vestimentas bastante comuns e de uso corriqueiro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos a arma e as munições utilizadas, a metodologia de confecção das amostras e a configuração dos ensaios de disparo, os métodos de caracterização e os equipamentos utilizados neste trabalho, com ênfase na microanálise com EDS acoplado a um MEV convencional e a imagens obtidas em MEV de baixo vácuo.

4.1 ARMA E MUNIÇÕES

O revólver utilizado para os disparos foi um Revólver marca Taurus, calibre .38 Special, tambor com seis câmaras, cano de 3 polegadas, número de série 1721717, cedido pelo Departamento de Criminalística do Instituto Geral de Perícias do Estado do Rio Grande do Sul (DC/IGP-RS), exibido na Figura 5.



Figura 5: Revólver Taurus calibre .38 Spl com cano de 3 polegadas.

A munição utilizada foi cartuchos de fogo central, os quais eram compostos de um estojo, que contém o propelente, e em cuja base está montada a espoleta com a mistura iniciadora. O projétil está montado sobre o propelente e usualmente consiste de chumbo com traços de outros elementos (p. ex. Sb, utilizado para aumentar a dureza do projétil). O projétil pode consistir apenas de um núcleo de chumbo (munição de baixo custo) ou ter o núcleo encamisado por recobrimento de cobre ou latão. Os diferentes componentes da munição utilizada são apresentados na Figura 6.



Figura 6: Cartucho de fogo central, mostrando esquematicamente a localização de projétil de chumbo encamisado, estojo, propelente e espoleta.

O corpo da espoleta e o estojo são geralmente feitos em latão, mas também podem ser confeccionados em cobre, cuproníquel (70% Cu, 30% Ni), outras ligas de cobre e aço revestido com Zn¹³, de forma que estes elementos também poderão ser encontrados entre os resíduos. O projétil, normalmente, consiste de Pb, normalmente endurecido com baixos teores de Sb ou Sn, e é revestido com lubrificantes. Quando os projéteis são encamisados (ou jaquetados), a camisa é normalmente de cobre⁸¹. O propelente é historicamente denominado de “pólvora”, o que, apesar de coloquialmente utilizado, não é mais correto em munição moderna, como nos cartuchos CBC, onde o propelente é composto por misturas à base de nitrocelulose⁸².

Neste trabalho a munição Sinoxid apresentou projéteis ogivais de chumbo, sem qualquer encamisamento, com camada externa de lubrificantes. Já a munição Sintox usava projéteis encamisados, totalmente revestido com cobre (base inclusive).

4.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As partículas de GSR e as amostras de tecido atingido por tiro foram obtidas utilizando a configuração de ensaio de disparo mostrada na Figura 7. As partículas de GSR-C foram obtidas no anteparo colocado junto à culatra da arma e as partículas de GSR-B foram coletadas no anteparo em frente à boca do cano. Os tiros foram disparados nas dependências do Departamento de Criminalística do IGP-RS e do Clube de Tiro de Santa

Cruz do Sul, RS. Foram utilizadas munições para revólver de calibre .38 Special do tipo Sinoxid (CBC, fornecidas pelo DC/IGP-RS) e do tipo Sintox (CBC-NTA obtidas junto à ACADEPOL – Academia de Polícia do Estado do Rio Grande do Sul, do lote AQC25).

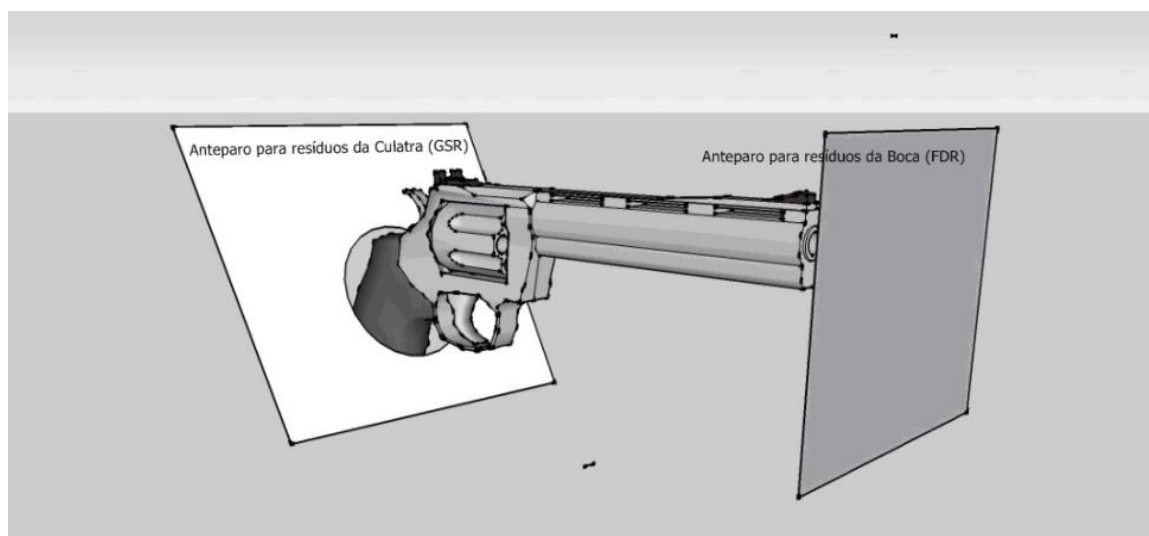


Figura 7: Disposição do revólver com duplo anteparo para coleta de GSR-C e GSR-B no momento do tiro.

Para obtenção de partículas de GSR-C foram utilizados anteparos poliméricos lisos na posição da culatra (ver Fig. 7), em seis tiros com munição Sinoxid e oito tiros com munição Sintox. Para obtenção de GSR-B foram utilizados anteparos de formato A4 de papelão corrugado recobertos de filme de polímero, brim, malha de algodão ou malha sintética, em diferentes distâncias na frente da boca do cano (ver Fig. 7).

De cada uma das seis amostras de culatra coletadas sobre os anteparos poliméricos foram selecionadas 50 – 100 partículas de número atômico alto (contraste brilhante na imagem BEI) e tamanho entre 2 e 15 μm , para microanálise com EDS. Dos anteparos de culatra foram analisadas 463 partículas e dos anteparos de boca 497 partículas.

Para os ensaios de determinação da distribuição elementar do GSR-B e do efeito sobre tecidos/fibras em função da distância de disparo foram efetuados grupos de seis disparos com munição Sinoxid nas distâncias 0 mm com pressão do cano sobre o alvo (*hard contact*), 0 mm sem pressão (*soft contact*), 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm. Este grupo de seis disparos foi realizado em alvos poliméricos, malha de algodão, tecido de brim e

malha de fibra sintética. A disposição da arma e dos anteparos com os tecidos está mostrada na Figura 8.

Os anteparos colocados na culatra para obtenção de GSR-C foram feitos em distância fixa, conforme mostrado na Figura 7, sempre com anteparos recobertos de polímero.



Figura 8: Disposição da arma e do anteparo com tecido para disparos em diferentes distâncias, onde marcações no cordão foram utilizadas para estipular a distância entre a boca do cano da arma e o anteparo.

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Imagens MEV do GSR

As partículas de GSR foram coletadas dos anteparos poliméricos, sem discriminação radial, por cinquenta contatos não sobrepostos com fita adesiva dupla face de carbono (*SPI Double Sided Adhesive Carbon Tape*) fixada sobre porta amostras de alumínio, visando cobrir a maior área possível da metade esquerda do anteparo, tendo como

centro da amostra o orifício provocado pela passagem do projétil. Não foi necessário metalizar as amostras, tendo em vista que o reduzido tamanho das partículas e seu caráter metálico evitavam o carregamento pelo feixe de elétrons. As imagens das partículas de GSR foram obtidas em um MEV (Jeol LV5800) do Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, em alto vácuo, no modo de elétrons retroespalhados (BEI, do inglês *backscattered electron image*) e no modo de elétrons secundários (SEI, do inglês *secondary electron image*).

4.3.2 Microanálise por raios X característicos do GSR

A determinação da composição química com auxílio de um espectrômetro por dispersão em energia (EDS) com resolução lateral de alguns poucos micrômetros é de extrema utilidade para a identificação de amostras forenses. A energia dos raios X característicos é relacionada ao número atômico do elemento, permitindo sua identificação (Lei de Moseley). Para cada elemento, os raios X característicos são agrupadas em “família de linhas K” ($K\alpha$ e $K\beta$), “de linhas L” ($L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, etc. que ocorrem em elementos de número atômico maior) e “de linhas M” (grupo complexo de linhas que ocorre apenas em elementos muito pesados, $M\alpha$ em geral é a única discriminada com EDS). A morfologia típica de cada família está mostrada na Figura 9.

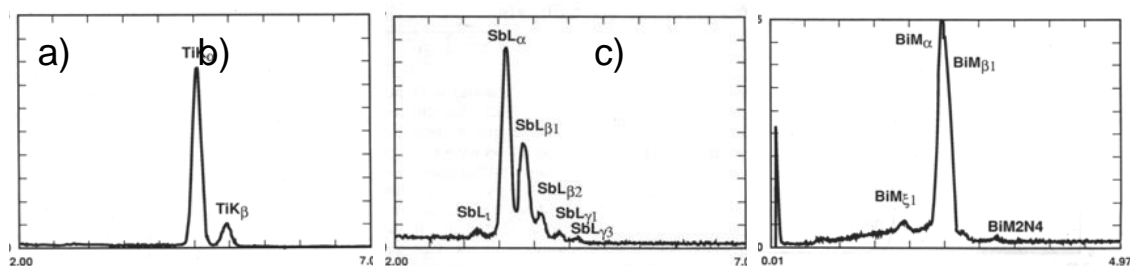


Figura 9: Morfologia dos grupos de raios X característicos: a) família de linhas K (Ti- $K\alpha$ e Ti- $K\beta$); b) família de linhas L (Sb- $L\alpha$, Sb- $L\beta_1$, Sb- $L\beta_2$, Sb- $L\gamma$, etc.); c) família de linhas M (Bi- $M\alpha$, Bi- $M\beta_1$, etc.) (adaptado de Goldstein⁸³).

Os raios X característicos são provenientes da desexcitação dos átomos da amostra, depois que os elétrons do feixe provocaram uma ionização interna nos mesmos em um volume em torno do ponto de impacto denominado de "pêra de ionização". O diâmetro deste volume é em torno de 1-2 μm , dependendo do material da amostra e da voltagem

utilizada para acelerar os elétrons do feixe. Desta forma, na análise de partículas muito pequenas, o entorno pode contribuir para o espectro.

O espectro da Figura 10, obtido de uma partícula característica de GSR, mostra a presença dos elementos carbono, oxigênio e alumínio (identificados pelas linhas C-K α , O-K α e Al-K α), do chumbo (identificado pelas linhas Pb-M α e Pb-L α) e dos elementos Ba e Sb, identificados pelas linhas L (L α , L β_1 , L β_2).

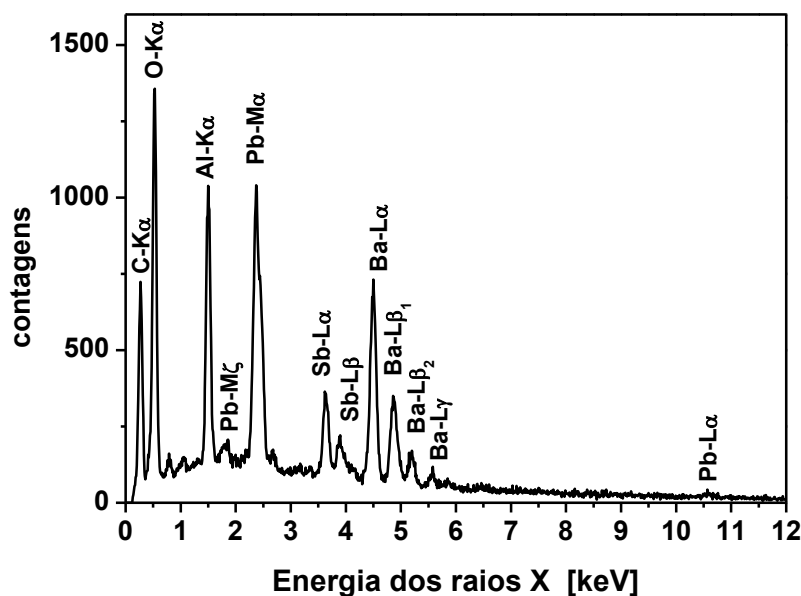


Figura 10: Espectro de GSR mostrando exemplos de linhas K (de elementos leves), linhas L (de elementos intermediários como Sb, Ba e Pb) e linhas M (de elementos pesados como Pb).

Os espectros de raios X característicos de GSR foram obtidos sob alto vácuo em um MEV (Jeol LV-5800) do Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS, equipado com um espectrômetro EDS do tipo Si(Li) (marca Thermo Noran), com resolução de 128 eV em Mn-K α . Para algumas partículas selecionadas foram registrados espectros com tempo de aquisição de ~2 minutos. Foram realizadas 50-100 análises EDS em partículas com raios entre 2-12 μm em cada amostra. Para as identificações de ~ 2000 partículas os espectros foram adquiridos em tempos menores, suficientes para discriminar os elementos presentes e permitir a atribuição das partículas a categorias.

4.3.3 Difração de raios X do GSR

Para determinar as fases presentes no GSR foi efetuada difração de raios X (difratômetro Shimadzu XRD 6000) do Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS em amostras obtidas por percussão de espoletas Sinoxid e Sintox sobre lâminas de vidro limpas com ultrassom. O "disparador de espoletas" (Figura 11) foi construído na oficina mecânica do IF- UFRGS.

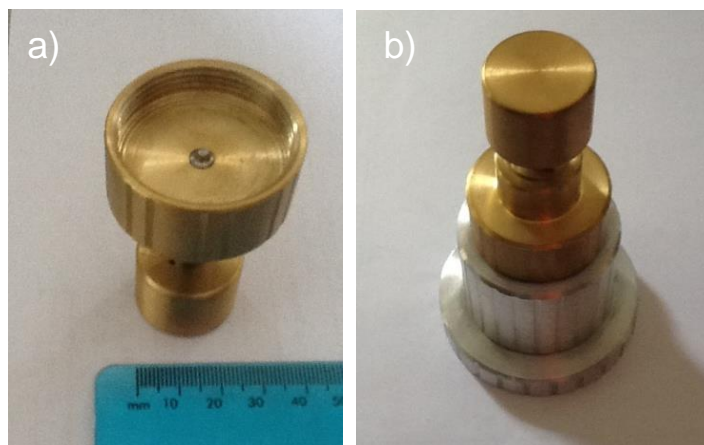


Figura 11: a) Percutor da espoleta (invertido); b) disparador de espoletas montado

As fases foram identificadas por comparação do difratograma com a base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.3.4 Espectroscopia Raman das fibras sintéticas

Para caracterizar as fibras sintéticas dos tecidos, foi utilizada a espectroscopia micro-Raman, que permite a identificação das vibrações características de moléculas orgânicas. O equipamento utiliza um microscópio óptico para focalizar um laser de 632,8 nm para excitar as fibras poliméricas, destacadas do brim e da camiseta de malha sintética. O deslocamento Raman é detectado com uma câmara CCD (Princeton) refrigerada com nitrogênio líquido, depois que o sinal foi filtrado com filtro *notch* holográfico (Kaiser) e dispersado em um espectrômetro com distância focal de 50 cm (Acton Research) instalado no Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS. A identificação do material foi feita por comparação com espectros da literatura.

4.3.5 MEV/EDS de baixo vácuo das fibras têxteis

As amostras de tecido foram analisadas em um MEV de baixo vácuo, que permite análises de amostras isolantes sem metalização. Como a utilização do MEV de baixo vácuo é relativamente pouco conhecida quando comparada com o uso MEV convencional, a seção seguinte enfatiza algumas peculiaridades desta metodologia de análise.

Microscópios eletrônicos de varredura capazes de manter a câmara da amostra com pressão mais alta do que o canhão de elétrons são a solução mais adequada para a análise de amostras isolantes, em que a metalização não é conveniente. Em baixo vácuo a amostra carregada pelo feixe de elétrons é neutralizada pelos íons positivos provenientes das colisões dos elétrons do feixe primário com as moléculas de gás presentes na câmara. Estes íons são atraídos para os locais em que se acumulou carga negativa, neutralizando-a e permitindo a obtenção de imagens de boa qualidade^{83,84}.

A diferença de pressão entre a câmara de amostras e a coluna é obtida utilizando uma abertura limitadora de pressão. A Figura 12 mostra um diagrama de um MEV de baixo vácuo, indicando sua localização e a configuração das diversas bombas de vácuo e dos controladores de pressão necessários.

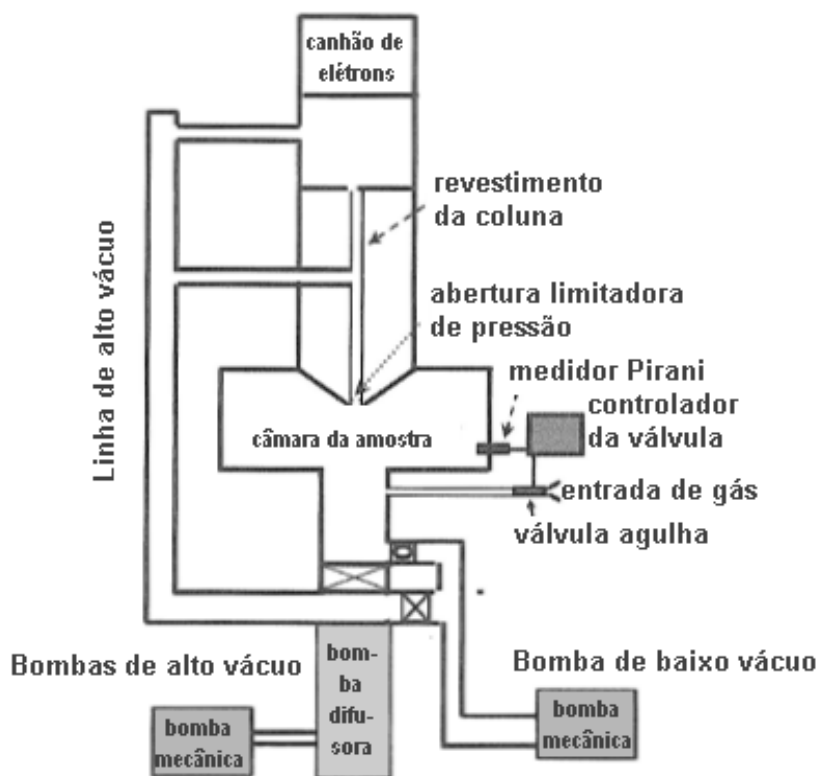


Figura 12: Diagrama de um MEV de baixo vácuo, indicando a localização da abertura limitadora de pressão e das linhas de alto e baixo vácuo (adaptado de ⁸³)

Em um MEV de alto vácuo as pressões no canhão, na coluna e na câmara são mantidas em torno de 10^{-3} a 10^{-5} Pa. Esta condição é necessária no canhão de elétrons, para evitar descargas elétricas e prevenir a oxidação do filamento. Na parte intermediária da coluna o alto vácuo é conveniente para manter a colimação do feixe. Na condição de alto vácuo a câmara está diretamente acoplada à coluna e é mantida na mesma pressão que esta.

Em um MEV de baixo vácuo a câmara de amostras fica em "pressão mais alta" (ou em "baixo vácuo") e a neutralidade de amostras isolantes secas pode ser obtida em geral com pressões entre 2 e 200 Pa. A câmara é separada da coluna por uma abertura de aproximadamente 0,1 mm, que permite a passagem do feixe de elétrons, mas limita o vazamento de gás da câmara para a coluna. Eventualmente é necessário utilizar aberturas adicionais na coluna, com bombeamento diferencial entre elas. Esta configuração do sistema de vácuo é parte integrante do MEV e não pode ser adaptada retroativamente em um MEV convencional. Porém o MEV de baixo vácuo pode ser operado também em alto vácuo e é referido por alguns autores como MEV de pressão variável.

Quando se observa amostras isolantes em um MEV de baixo vácuo, a pressão é aumentada lentamente, interrompendo-se o processo de aumento de pressão quando a imagem não apresenta mais efeitos de carregamento. Quando esta condição é alcançada, o número de íons gerados é suficiente para compensar as cargas trazidas pelo feixe.

Um efeito indesejado do gás presente na câmara é o espalhamento de uma fração dos elétrons do feixe, alterando sua trajetória para outros pontos da amostra. Este efeito é ilustrado na Figura 13, que mostra o feixe de elétrons (cinza escuro) em alto vácuo e em baixo vácuo, quando algumas trajetórias de elétrons são desviadas do cone de focalização. Estes elétrons espalhados formam um cone emborcado (cinza claro na Figura 13), denominado de *skirt* (do inglês “saia”). Nas condições de vácuo e distâncias de trabalho utilizadas neste trabalho, só uma fração pequena dos elétrons foi espalhada para fora do feixe. Quanto mais alta a pressão, mais aumenta o efeito *skirt*, tanto em intensidade como em diâmetro. Na aquisição de imagens o efeito *skirt* provoca uma redução de contraste, o que pode ser parcialmente compensado utilizando uma corrente de feixe mais alta que no MEV convencional. Na microanálise em baixo vácuo o efeito *skirt* provoca a detecção de elementos de toda a região de impacto do feixe espalhado, aparentando a contaminação do ponto de análise com elementos presentes na vizinhança. A interpretação de espectros obtidos em baixo vácuo deve ser feita mantendo esta ressalva presente.

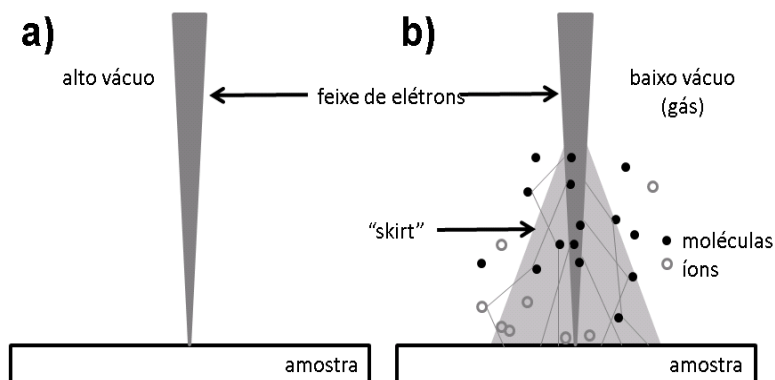


Figura 13: Feixe de elétrons a) focalizado em alto vácuo e b) em baixo vácuo, com formação de íons que neutralizam a amostra e o espalhamento dos elétrons do feixe pelas moléculas do gás (“efeito *skirt*”) (adaptado de Hinrichs⁸⁴).

As micrografias de tecido foram obtidas no MEV de baixo vácuo (Jeol *dual beam* JIB 4500) do Laboratório de Conformação Nanométrica do IF-UFRGS, utilizando o modo

BEI, que apresenta contrastes de número atômico e topográfico. Os tecidos no estado “como recebido” foram analisados em fragmentos de aproximadamente 1 cm². Dos tecidos submetidos aos disparos, foram removidos quadrantes de tecido a partir do furo de projétil. Cada amostra tinha uma área de aproximadamente 15 cm² e permitiu a observação até uma distância de 15-45 mm da borda do furo. As análises foram realizadas com pressão entre 7 a 19 Pa de nitrogênio, ajustando a pressão para evitar o carregamento da respectiva amostra.

Algumas imagens BEI dos tecidos foram submetidas a um programa de tratamento de imagens (*paint shop pro* PSP 5.0), para permitir a estimativa de recobrimento das fibras (de baixo número atômico) com GSR (de alto número atômico). Para este fim as imagens foram duplicadas e o contraste aumentado para o máximo, de forma que as partículas claras ficassem brancas. Depois o número de cores foi reduzido para 2 (binarização) e foi feito um recorte na micrografia, para eliminar a banda de informações. Em algumas imagens, em que havia carregamento de fibras gerando áreas brancas, estas foram removidas manualmente, por semelhança com a imagem original.

As microanálises qualitativas do GSR depositado sobre as fibras de tecido foram realizadas com um espectrômetro EDS do tipo SDD (do inglês *silicon drift detector*) acoplado ao MEV de baixo vácuo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de GSR, dos tecidos e as respectivas discussões estão agrupados em 7 seções, que contemplam:

- i) a análise elementar e morfológica do GSR-C e GSR-B Sinoxid;
- ii) a análise elementar e morfológica do GSR-C Sintox;
- iii) a caracterização das fases nos resíduos de espoleta Sinoxid e Sintox;
- iv) a caracterização preliminar dos tecidos;
- v) as alterações macroscópicas dos tecidos submetidos a disparos;
- vi) a alteração das fibras têxteis submetidas a disparos de munição Sinoxid em diferentes distâncias de disparo;
- vii) a distribuição radial de partículas GSR-B Sinoxid aderidas à malha sintética em diferentes distâncias de disparo.

A Figura 14 resume a obtenção de amostras, indicando o tipo de dispositivo (revólver ou deflagrador de espoletas), o tipo de munição, o tipo de anteparo, a forma de obtenção das amostras e as análises realizadas no material.

| Dispositivo | Revólver | | | | | | | | | | | | | | | | | | Deflagrador de espoletas | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------------|---|-----------------------------|-------|-----------------------------|---|---------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|------|---|-----------------|---|--------------------------|--------|-------|-------|---|---|-----|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sinoxid (convencional) | | | | | | Sintox (não tóxica) | | | | | | Sinoxid (convencional) | | | | | | Sinoxid | Sintox | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Resíduo | GSR-C | | | GSR-B | | | GSR-C | | | | | | GSR-B | | | | | | GSR-B | GSR-B | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anteparo | Polímero | | | | | | Polímero | | | | | | Malha algodão | | Brim | | Malha sintética | | | | Vidro | Vidro | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Amostra | GSR coletada em stub | | | | | | GSR-stub | | | | | | Tecido submetido a disparo em diferentes distâncias | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Análises | MEV Imagem | | MEV Imagem | | MEV Imagem | | MEV imagem de alteração de fibras | | | | | | | | | | | | | | | | | | DRX | DRX | | | | | | | | | | | | |
| | EDS GSR-C | | EDS GSR-B | | EDS GSR-C | | Perfil da intensidade de recobrimento | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Quantificação de frequência | | Quantificação de frequência | | Quantificação de frequência | | EDS do GSR depositado na fibra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figura 14: Esquema de produção de amostras e obtenção de resultados

5.1 ANÁLISE ELEMENTAR E MORFOLÓGICA DO GSR SINOXID

5.1.1 Categorias do GSR da munição Sinoxid

As amostras de GSR Sinoxid foram coletadas dos anteparos poliméricos sobre fita de carbono, para obter imagens nos modos BEI e SEI, além de espectros de raios X característicos por EDS. Nas micrografias BEI as partículas são tanto mais brilhantes, quanto maior for seu número atômico médio. Em alta magnificação (3.000 aumentos ou mais) foi utilizado o modo de elétrons secundários, que fornece imagens com maior detalhe dos particulados quando comparado com o modo de elétrons retroespalhados.

A Figura 15 mostra micrografias típicas em baixa magnificação de GSR coletado de anteparos de culatra. Centenas de partículas com características de emissão de elétrons compatíveis com número atômico elevado contrastam com a fita de carbono.

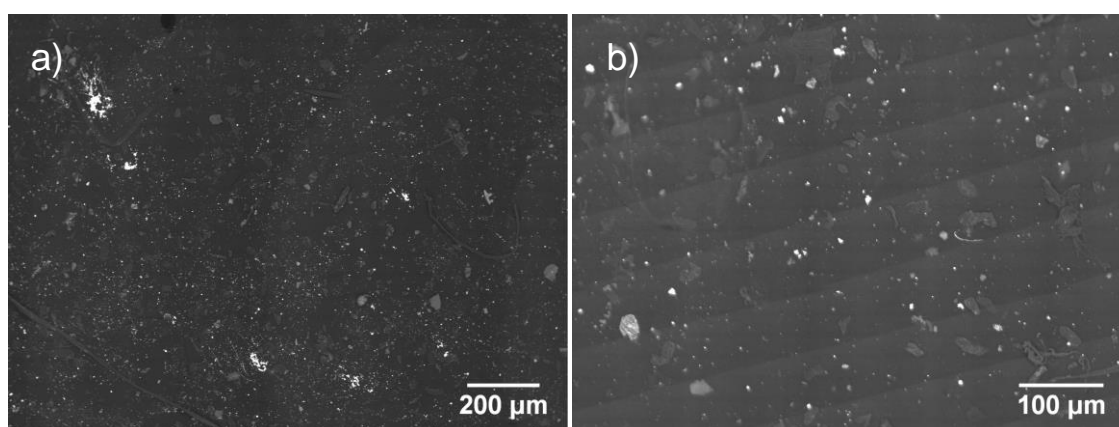


Figura 15: Micrografias BEI de GSR Sinoxid coletado sobre fita de carbono adesiva; a) *overview* em baixa magnificação; b) magnificação maior, mostrando partículas de alto número atômico.

Para a categorização das partículas em grupos, foram utilizadas as categorias "características de GSR" contendo simultaneamente os 3 elementos Pb, Sb e Ba, eventualmente acrescidos de outros elementos, ou "consistentes com GSR", contendo os agrupamentos de elementos PbSb, PbBa, Pb, Sb, Ba, (consideradas partículas consistentes). Da Figura 16 até a Figura 25 estão exemplificados imagens e espectros EDS de partículas nos anteparos da deflagração de tiros com munição Sinoxid.

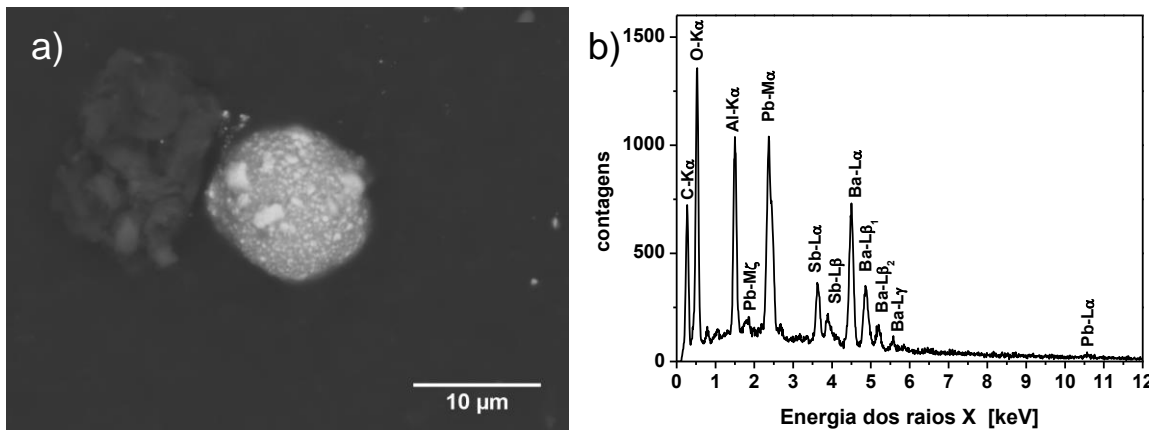


Figura 16: a) Micrografia em SEI de partícula característica de GSR-C (PbSbBa), com morfologia esférica; b) espectro de raios X (EDS) mostrando a presença de PbSbBa.

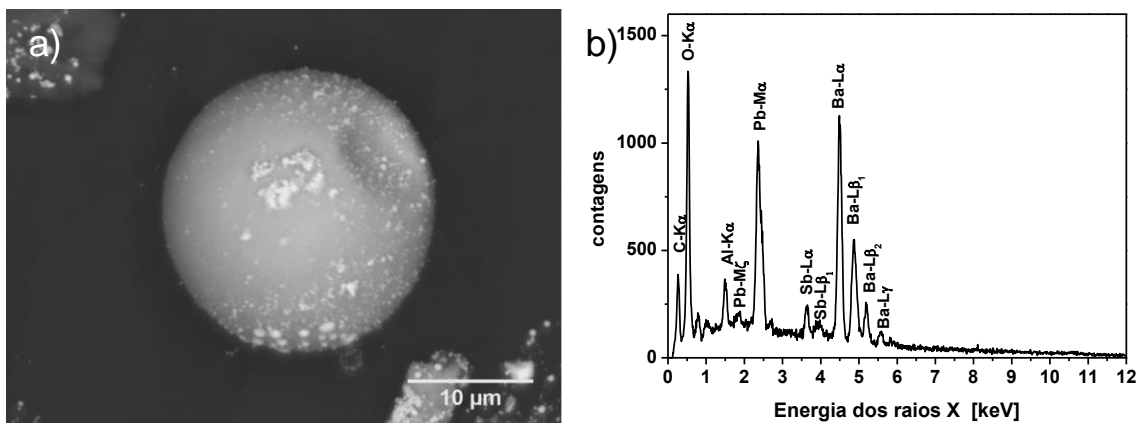


Figura 17: a) Micrografia SEI de GSR-B característico (PbSbBa); b) espectro EDS de toda partícula, enquanto que EDS das micropartículas brilhantes indica presença de Pb.

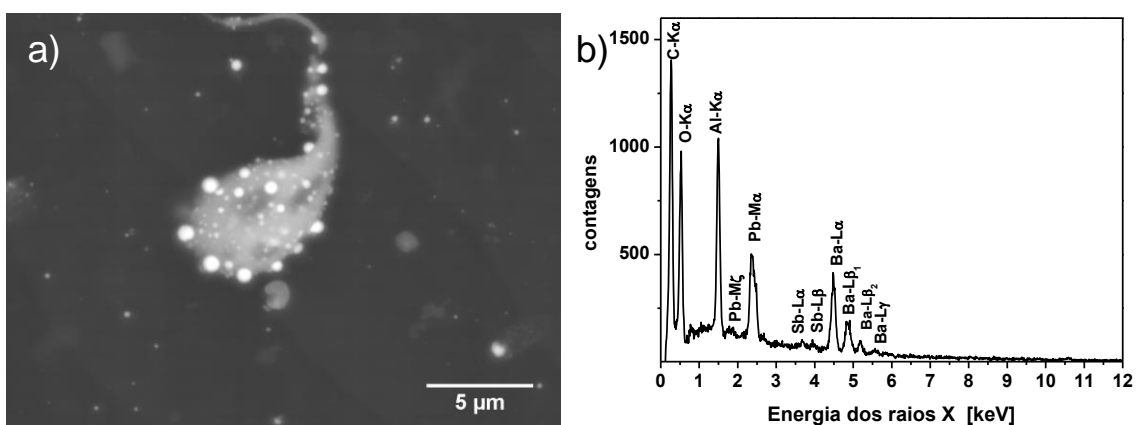


Figura 18: a) Micrografia SEI de partícula consistente com GSR com cauda de arraste, indicando movimento em estado líquido; b) espectro EDS mostrando PbBa e Al.

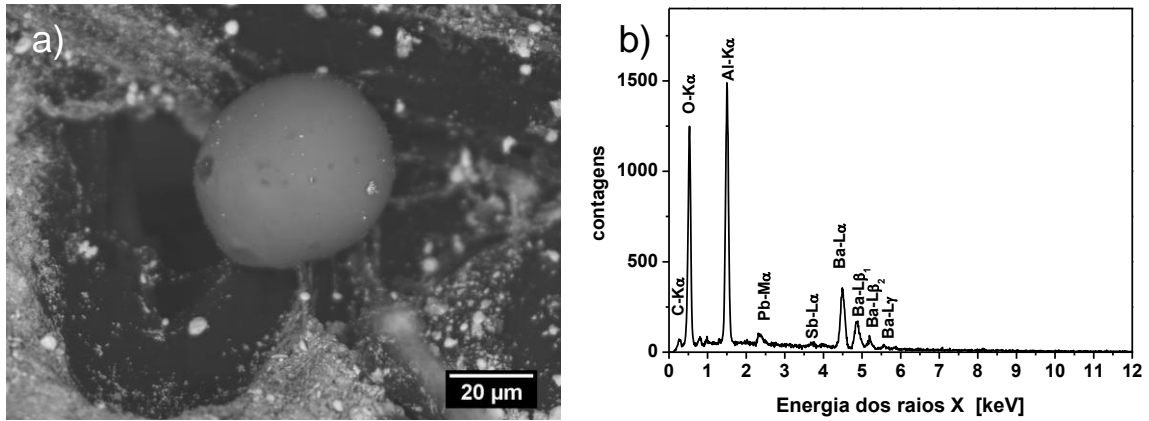


Figura 19: a) Micrografia BEI de partícula característica de GSR-B; b) espectro EDS mostrando PbSbBa e Al.

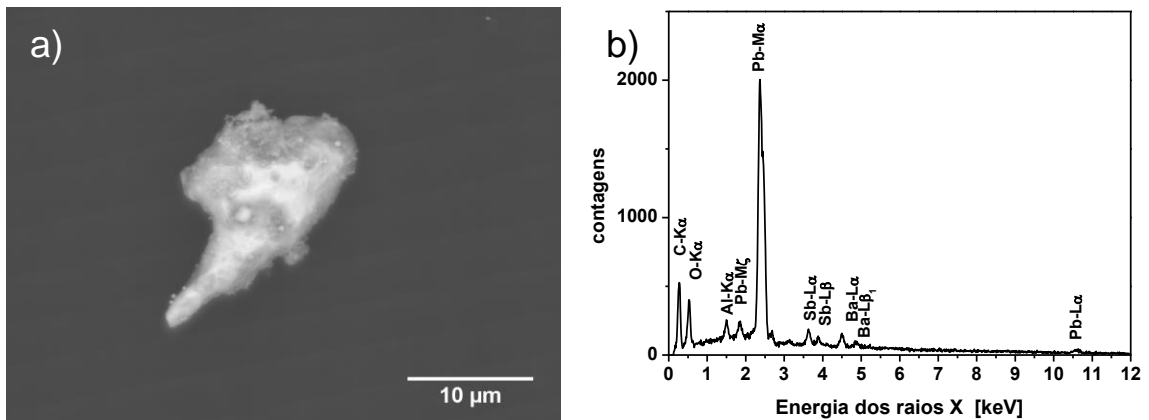


Figura 20: a) Micrografia BEI de partícula característica de GSR-B, com alto teor de Pb e com formato de arraste; b) espectro EDS com predomínio de Pb.

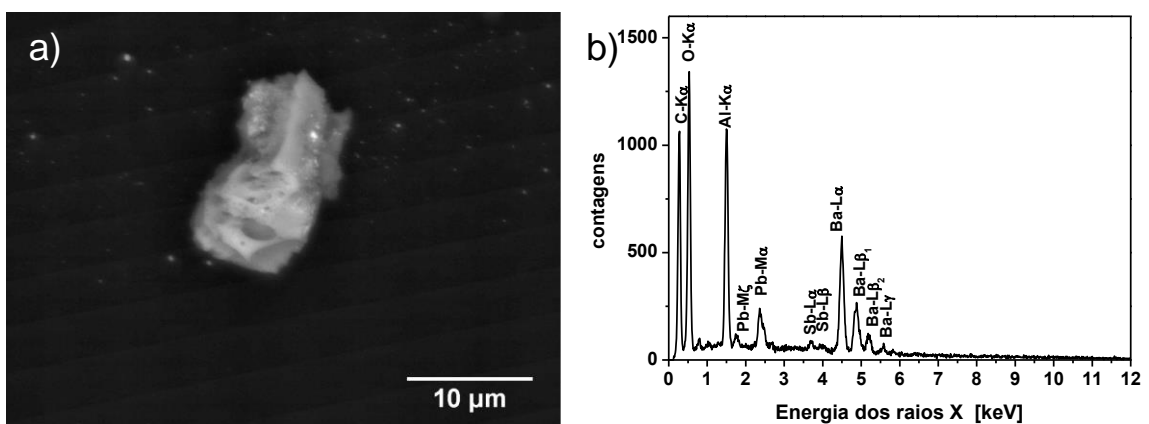


Figura 21: a) Micrografia BEI de GSR-B característico, com morfologia irregular; b) espectro EDS mostrando a presença de PbSbBa, além de Al e O (carbono da fita).

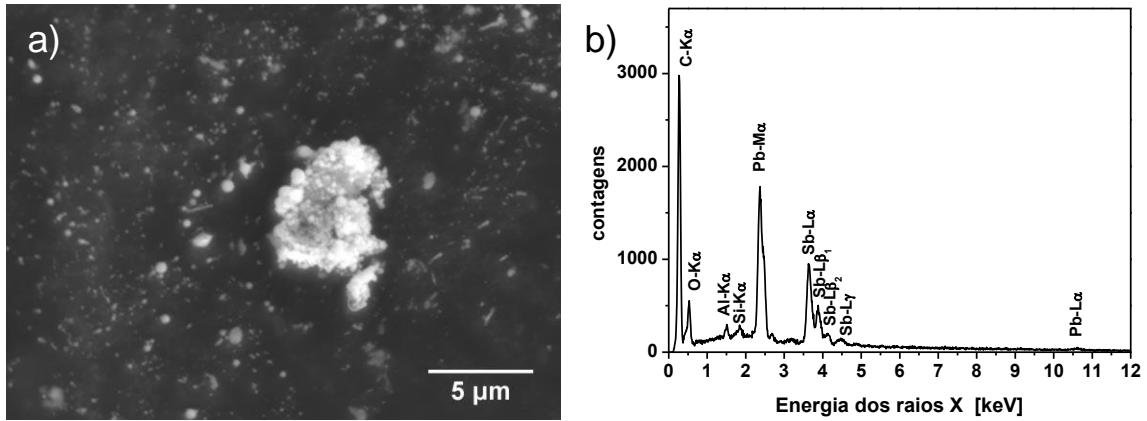


Figura 22: a) Micrografia SEI de micropartículas consistentes com GSR-b; b) espectro EDS mostrando a presença de Pb e Sb.

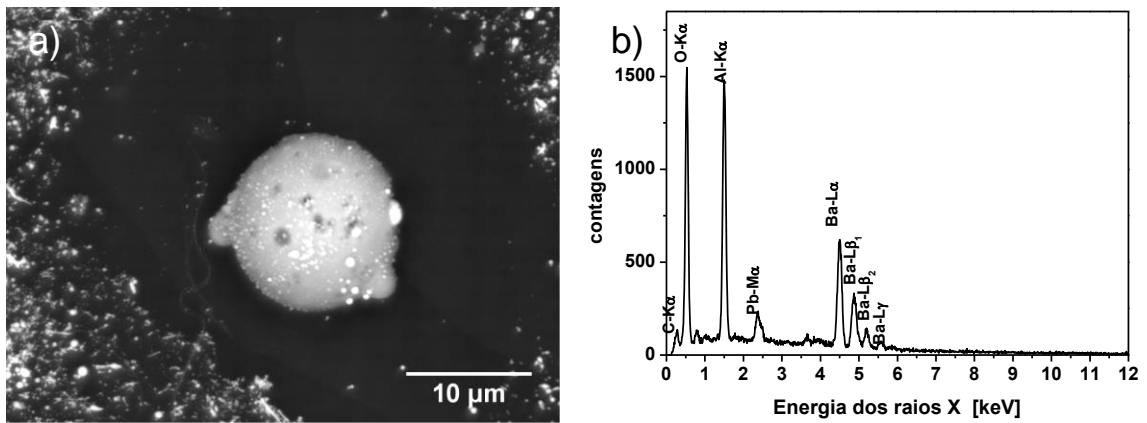


Figura 23:a) Micrografia SEI de partícula consistente com GSR-B; b) espectro EDS mostrando teor alto de Ba e Al e O, com baixo teor de Pb.

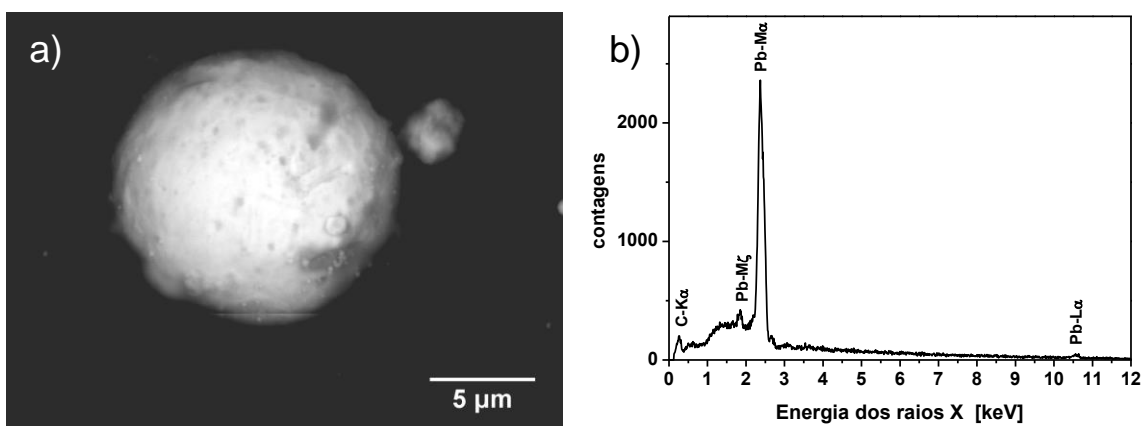


Figura 24: a) Micrografia BEI de partícula consistente com GSR-C com morfologia esferoidal; b) espectro EDS mostrando a presença de Pb apenas.

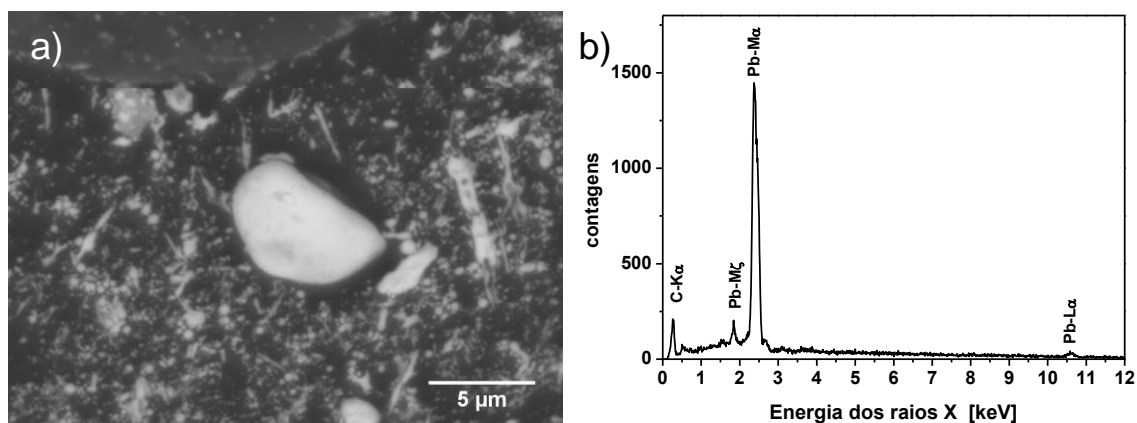


Figura 25: a) Micrografia SEI de partícula consistente com GSR-B; b) espectro mostrando a presença de Pb apenas.

Apesar de não fazerem parte das categorias quantificadas, algumas morfologias de particulado que foram observadas frequentemente estão mostradas a seguir. O *overview* da Figura 26 mostra um *splash* de Pb, com contraste composicional brilhante (seta cinza), comparado com partículas características de GSR PbSbBaAl (seta branca).

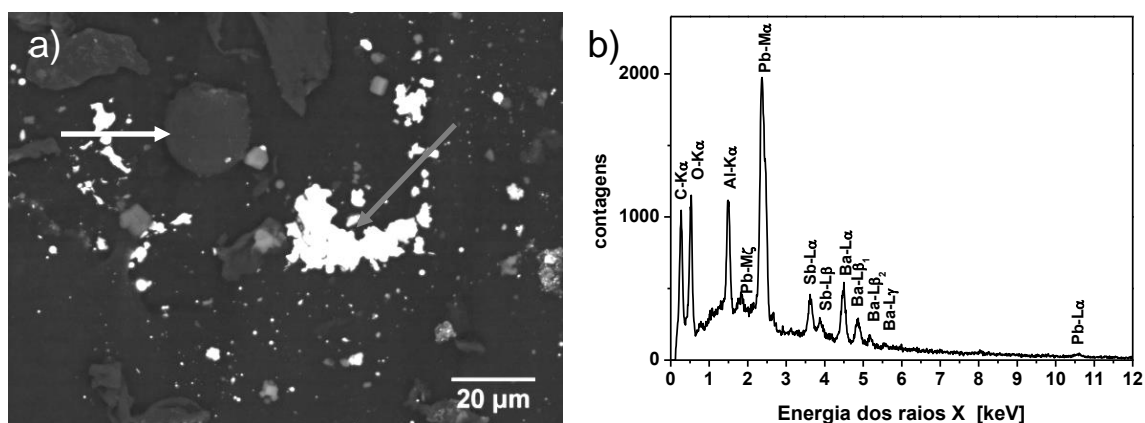


Figura 26: a) Micrografia BEI de partículas consistentes com GSR-C “*splash*” de Pb (seta inclinada cinza) junto com GSR (p.ex. seta branca horizontal); b) espectro EDS da partícula esférica (seta branca).

A Figura 27 mostra um aglomerado de Pb, consistindo de partículas menores que um micrômetro, sem evidência de deformação por impacto no estado líquido, no formato de "cacho de uva". Também foram encontrados particulados provenientes de propelente incombusto ou parcialmente combusto, que estão exemplificados na Figura 28.

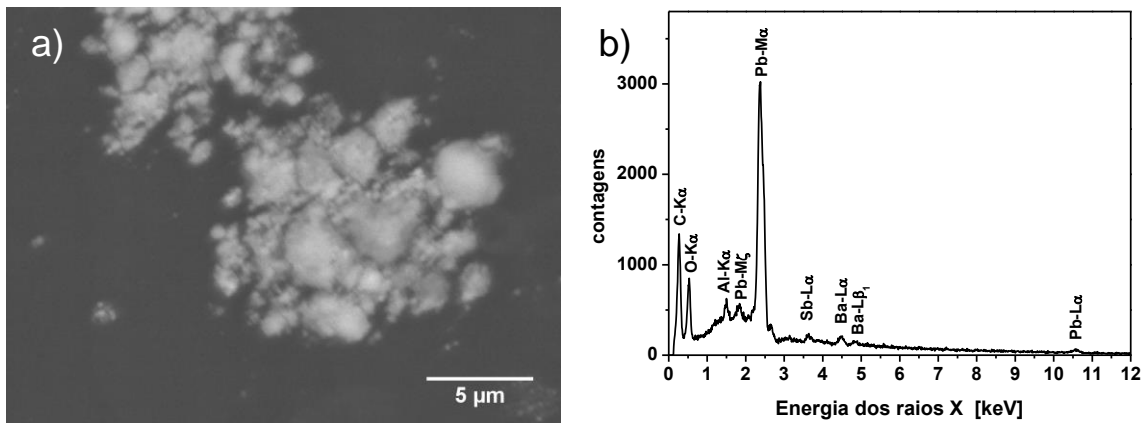


Figura 27: a) Micrografia SE de aglomerados característicos de GSR (culatra), tipo “cachoeira”; b) espectro EDS mostrando predomínio de Pb.

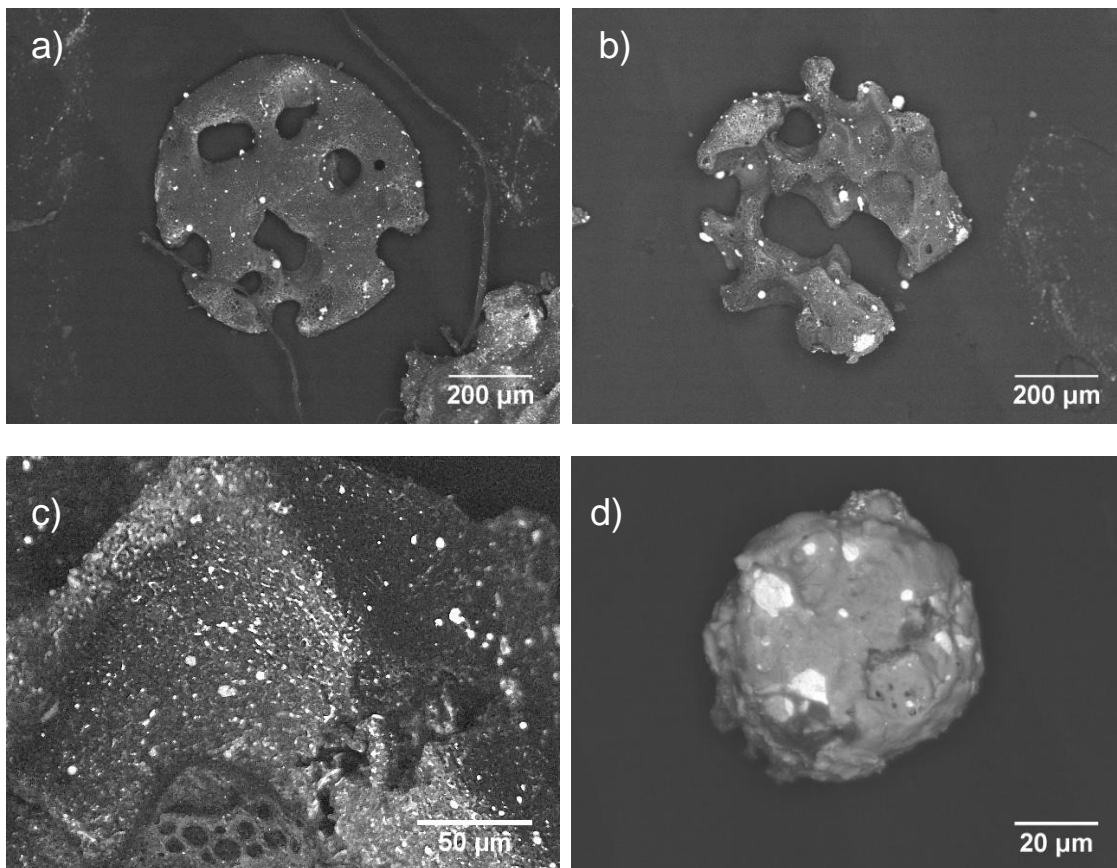


Figura 28: Partículas de propelente parcialmente combustas; a) propelente tipo disco bastante preservado; b) propelente disco com esferulitos de chumbo aderidos; c) fragmentos de propelente com GSR; d) partículas de GSR aderidas ao propelente.

5.1.2 Quantificação do GSR-C Sinoxid

No total foram analisadas 463 partículas coletadas nos anteparos de culatra dos 6 tiros com munição Sinoxid, das quais 61 eram compostas apenas por metais não característicos (Fe, Zn, Cu, etc.) e não foram consideradas para o cálculo dos percentuais. A Figura 29 mostra a frequência da presença dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas partículas consistentes ou características, apresentados seguindo a proposta de Grima *et al.*³⁷ mostrando o número de vezes que determinado elemento foi constatado nos espectros. Os percentuais da presença dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas partículas analisadas dos depósitos dos 6 tiros nos anteparos de culatra estão individualizados de acordo com as distâncias de disparo e o último grupo no histograma apresenta o percentual médio em relação ao total de 402 partículas consistentes com GSR.

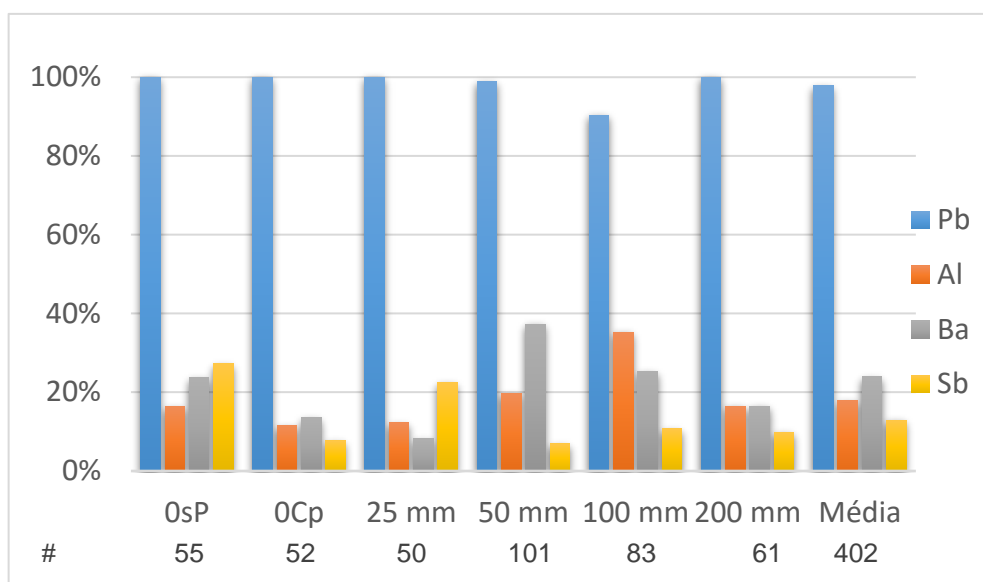


Figura 29: Frequência de ocorrência dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas (#) partículas coletadas nos anteparos de culatra dos tiros 0sp, 0cp, 25 mm, 50 mm, 100 mm, 200 mm com munição Sinoxid e a média do total de partículas.

Pode ser visto que a presença de Pb foi constatada em 90% a 100% das partículas analisadas. Os demais elementos tem uma variabilidade maior em torno da média.

A Tabela 4 mostra o número de vezes que determinadas combinações de elementos apareceram nos espectros das 402 partículas consideradas. Estão identificadas as categorias "características" e "consistentes", ampliadas com uma categoria adicional, contendo Ba e

Al (com ou sem Pb), denominada de "NOVA", tendo em vista a grande quantidade de partículas que continham estes dois elementos simultaneamente. A presença de Al nas partículas analisadas corrobora a presença deste elemento na formulação da mistura iniciadora e/ou do propelente¹⁷. Estas partículas sempre mostraram a presença de oxigênio. Nas últimas quatro colunas da Tabela 4 estão indicadas as quantidades de partículas que contém qualquer um dos elementos Al, Pb, Ba ou Sb, para permitir a estimativa dos elementos mais frequentes. Note-se que esta contagem não representa uma análise quantitativa do teor destes elementos nas partículas, mas corresponde à forma como estes dados são apresentados na literatura³⁷.

Tabela 4: Percentual de partículas características/consistentes/"NOVA" no GSR-C de seis tiros de munição Sinoxid

| <i>Composição</i> | <i>Quantidade</i> | <i>Natureza</i> | <i>%</i> | <i>Número de partículas contendo</i> | | | |
|------------------------|-------------------|-----------------|----------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | <i>Al</i> | <i>Pb</i> | <i>Ba</i> | <i>Sb</i> |
| <i>PbSbBa</i> | 10 | Característica | 2,5% | 10 | 10 | 10 | |
| <i>PbSbBaAl</i> | 24 | Característica | 6,0% | 24 | 24 | 24 | 24 |
| <i>BaSbAl</i> | 6 | NOVA | 1,5% | 6 | | 6 | 6 |
| <i>PbBaAl</i> | 34 | NOVA | 8,5% | 34 | 34 | 34 | |
| <i>BaAl</i> | 2 | NOVA | 0,5% | 2 | | 2 | |
| <i>Ba</i> | 1 | Consistente | 0,2% | | | 1 | |
| <i>Pb</i> | 297 | Consistente | 73,9% | | 297 | | |
| <i>PbBa</i> | 16 | Consistente | 4,0% | | 16 | 16 | |
| <i>PbSb</i> | 9 | Consistente | 2,2% | | 9 | | 9 |
| <i>PbSbAl</i> | 3 | Consistente | 0,7% | 3 | 3 | | 3 |
| <i>Total</i> | 402 | | 100,0% | 72 | 393 | 96 | 52 |
| <i>% Frequência</i> | | | | 17,9% | 97,8% | 23,9% | 12,9% |
| <i>Características</i> | 34 | | 8,5% | | | | |
| <i>NOVAS</i> | 42 | | 10,4% | | | | |
| <i>Consistentes</i> | 326 | | 81,1% | | | | |

Os resultados mostraram que o elemento mais abundante das partículas com alto número atômico foi o Pb, sendo que 97,8 % do particulado analisado apresentou a presença deste elemento (73,9 % eram compostas majoritariamente de Pb).

Aproximadamente 8,5 % do total de partículas foram características de GSR (contendo PbSbBa e, eventualmente, outro elemento adicional). Usando a norma ASTM-1588⁵⁸ apenas 34 partículas eram características, enquanto 368 (326+42) partículas eram consistentes com GSR (91,5 %). Com a introdução da nova categoria, 42 partículas que eram consistentes, passariam a ser características, aumentando o percentual de partículas univocamente indicativas de disparo de arma de fogo de 8,5 % para 18,9 % (8,5 % + 10,4 %).

Existem na literatura variações desta abordagem para a identificação de resíduos de disparo de diferentes munições por MEV/EDS, como por exemplo, a análise estatística de agrupamentos (*cluster analysis*), que foi utilizado para diferenciar diferentes fabricantes de munições do leste europeu^{29,51,59}. A munição CBC, do mesmo fabricante deste trabalho, foi analisada com *cluster analysis*, com determinação dos elementos por espectrometria de absorção atômica⁸⁵.

5.1.3 Quantificação do GSR-B Sinoxid

As percentagens de partículas contendo os elementos Pb, Sb, Ba e Al coletadas na boca do cano nos tiros 0cp, 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm estão mostradas em forma de histograma na Figura 30. O chumbo está presente em praticamente 100 % das partículas de alto número atômico analisadas. Pelo crescimento conjunto do percentual de partículas que contém os elementos Al e Ba (exceto no tiro 100 mm), é possível supor a presença de uma fase contendo os dois elementos.

A Tabela 5 tem o formato análogo à Tabela 4, e mostra o número de vezes que as combinações de elementos apareceram nos espectros das partículas. Nas últimas quatro colunas estão indicados os números de partículas que contém Pb, Sb, Ba ou Al.

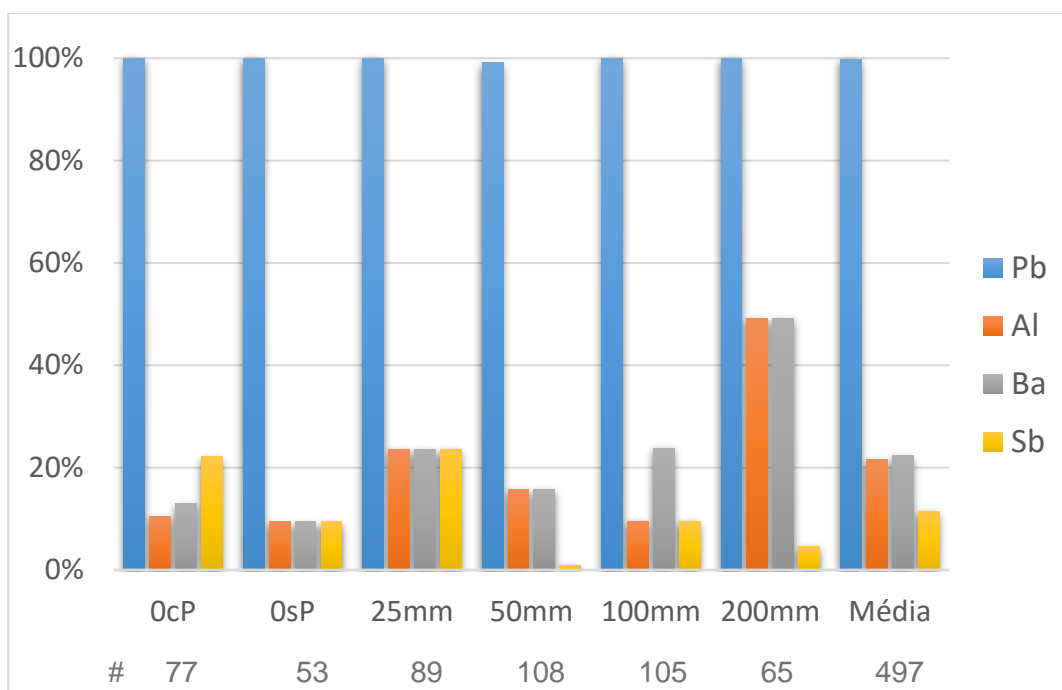


Figura 30: Frequência dos elementos Pb, Al, Ba e Sb nas (#) partículas coletadas nos anteparos de boca dos tiros 0sp, 0cp, 25 mm, 50 mm, 100 mm, 200 mm com munição Sinoxid e a média dos seis tiros.

Tabela 5: Percentual de partículas características/consistentes/"NOVA" no GSR-B na soma dos seis tiros de munição Sinoxid

| Composição | Quantidade | Natureza | % | Com Al | Com Pb | Com Ba | Com Sb |
|------------------------|------------|----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PbSbBa | 2 | Característica | 0,4% | | 2 | 2 | 2 |
| PbSbBaAl | 45 | Característica | 9,1% | 45 | 45 | 45 | 45 |
| PbBaAl | 62 | NOVA | 12,5% | 62 | 62 | 62 | |
| PbBa | 1 | Consistente | 0,2% | | 1 | 1 | |
| PbSb | 10 | Consistente | 2,0% | | 10 | | 10 |
| Pb | 376 | Consistente | 75,7% | | 376 | | |
| Ba | 1 | Consistente | 0,2% | | | 1 | |
| Total | 497 | | 100,0% | 107 | 496 | 111 | 57 |
| % frequência | | | | 21,5% | 99,8% | 22,3% | 11,5% |
| Características | 47 | | 9,5% | | | | |
| NOVAS | 62 | | 12,5% | | | | |
| Consistentes | 388 | | 78,1% | | | | |

Da mesma maneira que o GSR-C, o GSR-B da munição Sinoxid contém cerca de um quinto das partículas características ou consistentes com Ba e Al (21,6%), das quais aproximadamente a metade pertencem a categoria "NOVA".

5.1.4 Modificações GSR-B Sinoxid em função da distância de disparo

Nos resíduos de tiro coletados à boca da arma constatou-se a presença de chumbo em praticamente todas as partículas, a presença de bário quase sempre associada ao alumínio. O bário apresenta um aumento nas partículas coletadas em tiros disparados de distâncias maiores, o que é justificado pela densidade maior das partículas contendo este elemento. Esta observação está de acordo com outros autores da literatura^{8, 13, 19}.

5.1.5 Comparação entre as de GSR-C e GSR-B da munição Sinoxid

Comparando a frequência da presença de Pb, Ba, Sb e Al nos resíduos de culatra e de boca da munição Sinoxid, se constata que o chumbo foi o elemento mais frequente nos dois tipos de GSR (GSR-C: 97,8 % e GSR-B: 99,8 %). Considerando as partículas compostas apenas de chumbo (com traços diversos) constata-se que ocorreram em proporção semelhante (GSR-C: 73,9 % e GSR-B: 75,7 %). Os teores de bário (GSR-C: 23,9 % e GSR-B: 22,3 %) e de antimônio (GSR-C: 12,9 % e GSR-B: 11,5 %) foram também semelhantes. A proporção de alumínio foi diferente nos dois tipos de resíduo, com uma prevalência da presença deste elemento na boca do cano (GSR-C: 17,9% e GSR-B: 21,5 %).

Comparando os teores de partículas características e consistentes, observou-se que estiveram presentes em proporção semelhante. Partículas características ocorreram no GSR-C em 8,5 % das partículas de alto número atômico, enquanto que no GSR-B eram 9,5 %. As partículas consistentes foram 81,1 % no GSR-C e 78,1% no GSR-B. A categoria denominada "NOVA" apresentou uma fração de 10,4% no GSR-C e 12,5% no GSR-B. Com a introdução desta nova categoria na identificação de GSR, dobra a probabilidade de encontrar uma partícula capaz de comprovar univocamente o resíduo de disparo.

Constatou-se que os resíduos da munição Sinoxid expelidos pela boca e pela culatra são semelhantes nas distâncias dos disparos efetuados. Verificou-se que as partículas típicas da mistura iniciadora são expelidas tanto pela culatra como pela boca do cano da arma de fogo. Tendo em vista que a função da mistura iniciadora é de ativar a reação de

queima do propelente, entrando em contato com o mesmo através da abertura existente no centro da base do cartucho de fogo central, os resíduos da mistura iniciadora são expelidos pela boca do cano acompanhando o projétil até distâncias significativas.

A presença maior de chumbo no GSR-B pode ser explicada pela utilização de um projétil não encamisado, que entra em contato com o cano e pode provocar o "enchumbamento do cano". Está descrito na literatura²⁷ que a queima do propelente e o atrito da passagem do projétil pelo raiamento interno do cano, produzem energia e temperatura suficientes para fundir o chumbo incrustado, proveniente de tiros anteriores, que podem ser arrastados pelo projétil e se depositar no material que sai pela boca do cano. Este modelo indica que o teor de Pb no GSR-B pode ser maior que no GSR-C.

5.2 ANÁLISE ELEMENTAR E MORFOLÓGICA DO GSR SINTOX

As partículas coletadas nos anteparos de culatra dos disparos de munição Sintox são marcadamente diferentes das observadas com munição Sinoxid. As partículas esféricas com contraste brilhante nas micrografias BEI são menos frequentes e ocorrem mais grãos irregulares de baixo número atômico, como pode ser visto na Figura 31.

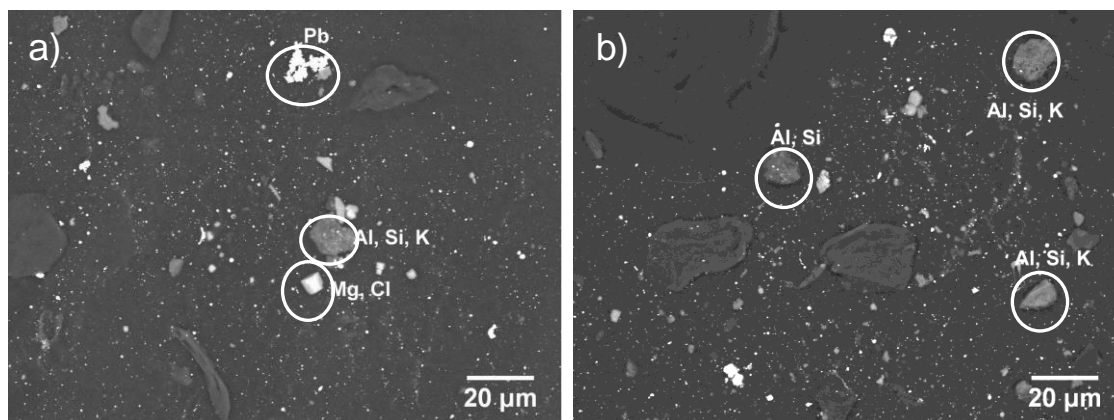


Figura 31: Resíduos de disparo da munição Sintox. Os pequenos pontos claros são compostos por partículas de Pb esféricas menores que 1 µm. Algumas partículas têm a sua composição indicada.

As partículas de baixo número atômico são compostas por óxido de silício, alumínio, cálcio, potássio e outros elementos abundantes na crosta terrestre. Desta forma,

o estabelecimento de uma categoria “característica” é dificultada, tendo em vista que qualquer contaminação com aluminossilicatos, abundantes no ambiente, poderia resultar num falso positivo. O único tipo de partícula "característica" observado frequentemente foi de grãos de número atômico baixo (Al, Si, K, O), recobertos com micropartículas esféricas de Pb, menores que 1 μm , que aparentavam a condensação de um “*spray*” de Pb, como pode ser visto desde a Figura 32 até a Figura 35.

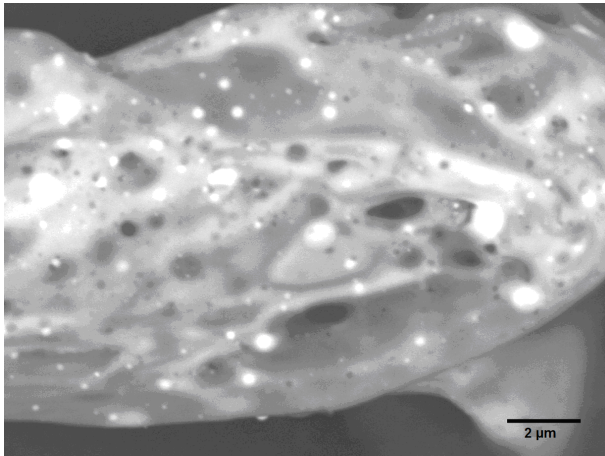


Figura 32: Micrografia SEI de partícula de Al, Si, K e O, com esferulitos de Pb.

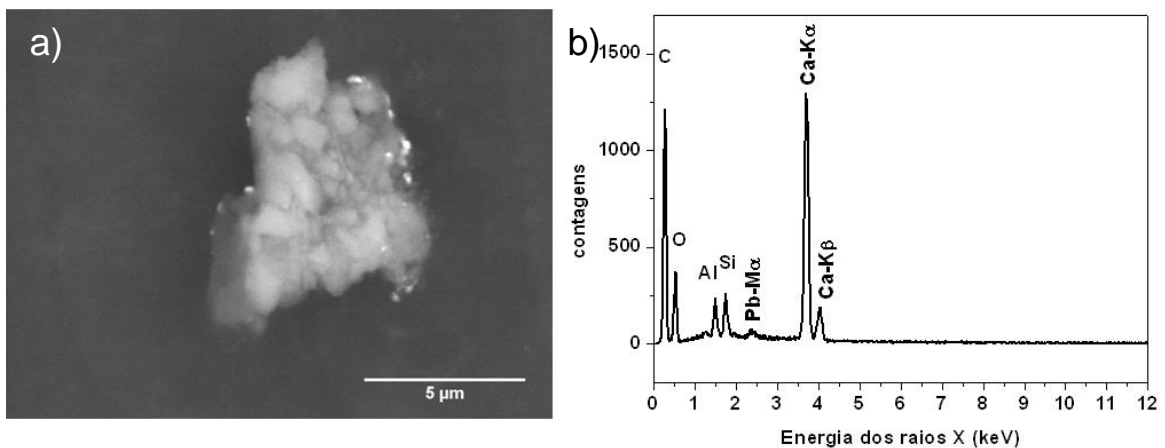


Figura 33: a) Micrografia BEI de partícula de aspecto amorfo/botroidal e esferulitos brilhantes aderidos; b) espectro EDS mostrando a presença de Ca, Al, Si e um sinal de baixa intensidade de Pb (Pb-M α) dos esferulitos.

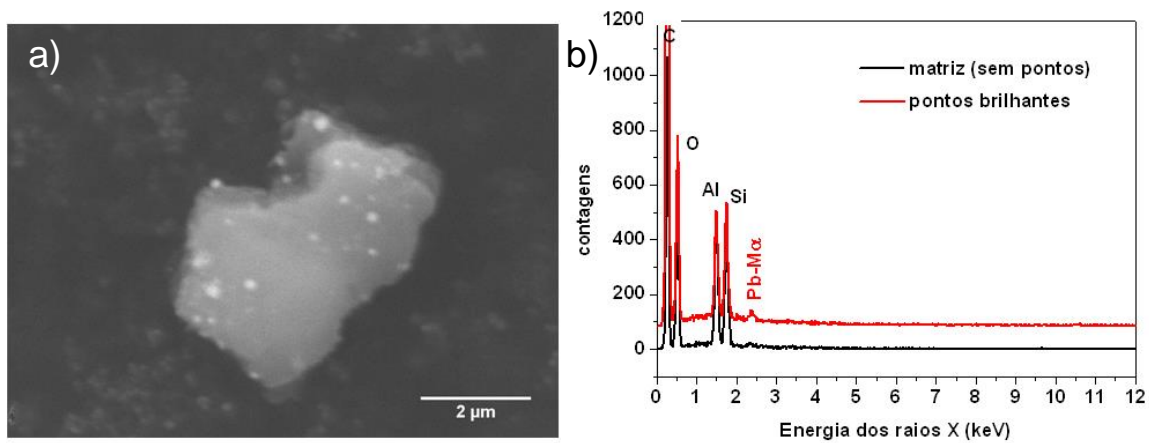


Figura 34: a) Micrografia BEI de partícula com aspecto euédrico e esferulitos brilhantes aderidos; b) espectro EDS mostrando a composição da matriz (Al, Si) e dos esferulitos (Pb-M α).

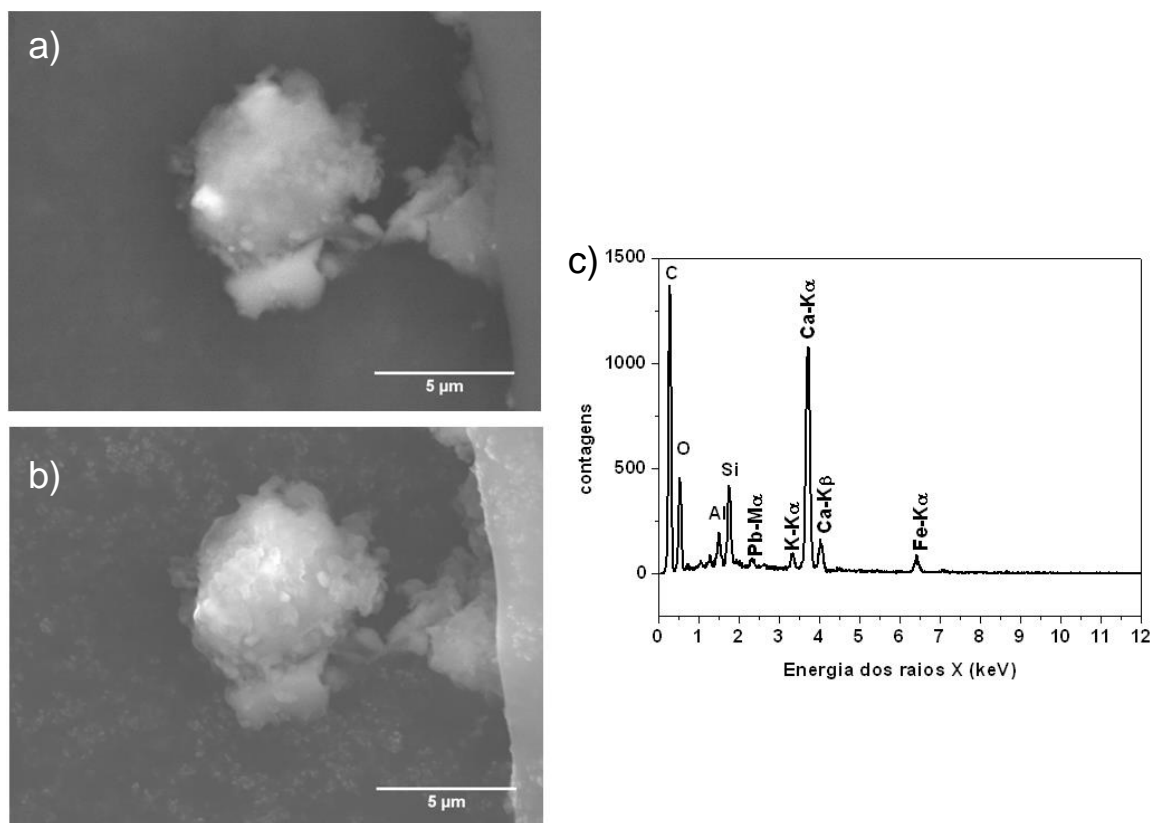


Figura 35: a) Micrografia BEI mostrando a presença de dois esferulitos de alto número atômico; b) micrografia SEI da mesma partícula, mostrando o aspecto escamoso, sem evidências de cristalinidade; c) espectro EDS mostrando a presença de Ca, Si, Al, K, Fe e Pb (concentrado no ponto brilhante).

Ainda que não incrustadas de micropartículas de Pb, grande número de partículas apresentou morfologia anédrica, de aspecto botroidal. As composições das partículas deste tipo foram extremamente variadas, porém em sua maioria continham elementos leves como Al, Si, Mg ou Ca e em geral apresentavam alto teor de oxigênio. Não apresentavam a composição de feldspatos ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ou KAlSi_3O_8 ou $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), que são abundantes na crosta terrestre. Um exemplo de partícula anédrica contendo Si, Al, Mg, Ca Cl, Ti e Fe está mostrado na Figura 36, circundada de esferulitos de chumbo.

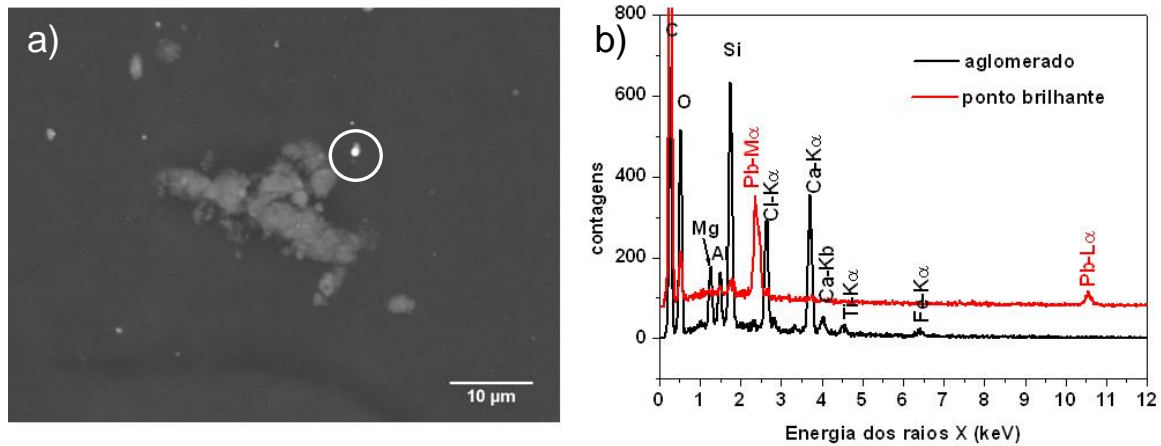


Figura 36: a) Micrografia BEI de aglomerado botroidal e esferulitos brilhantes; b) espectros EDS do aglomerado contendo Ca, Mg, Al, Si, Cl e Fe e do ponto brilhante (círculo).

Partículas angulares (euédricas), com composição compatível com minerais também foram encontradas, porém com menor frequência, como p.ex. na Figura 37, onde uma calcita está incrustada em um grão de composição inespecífica.

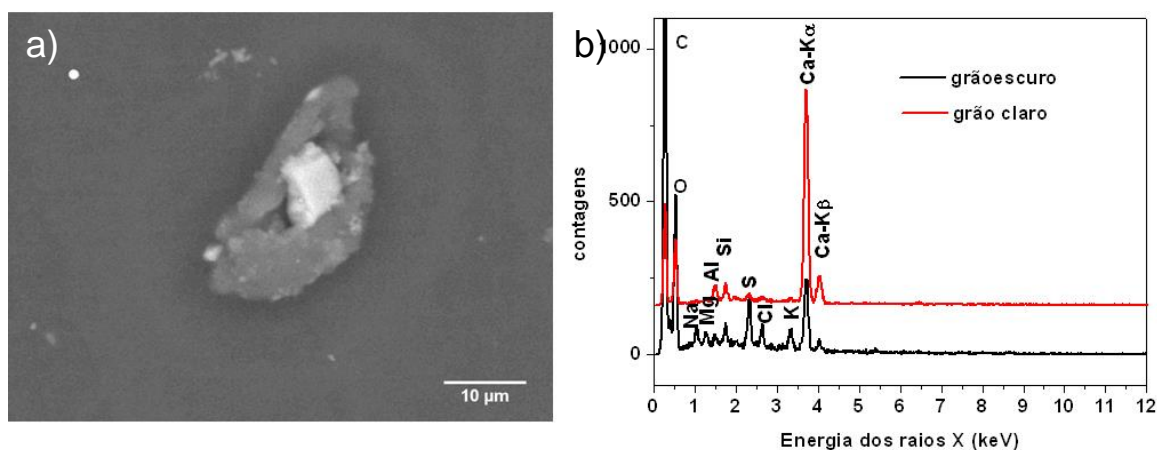


Figura 37: a) Micrografia BEI de grão claro euédrico aderido em grão mais escuro; b) espectros EDS do grão claro (Ca, O, C) e da parte escura do grão (Ca, K, Cl, S, Si, Al, Mg, Na, O).

Apesar de a munição Sintox ter o projétil encamisado e de não ter Pb na mistura iniciadora, foram encontrados *splashes* de chumbo e agregados de chumbo (eventualmente contendo outros elementos), como mostrado nas duas imagens da Figura 38.

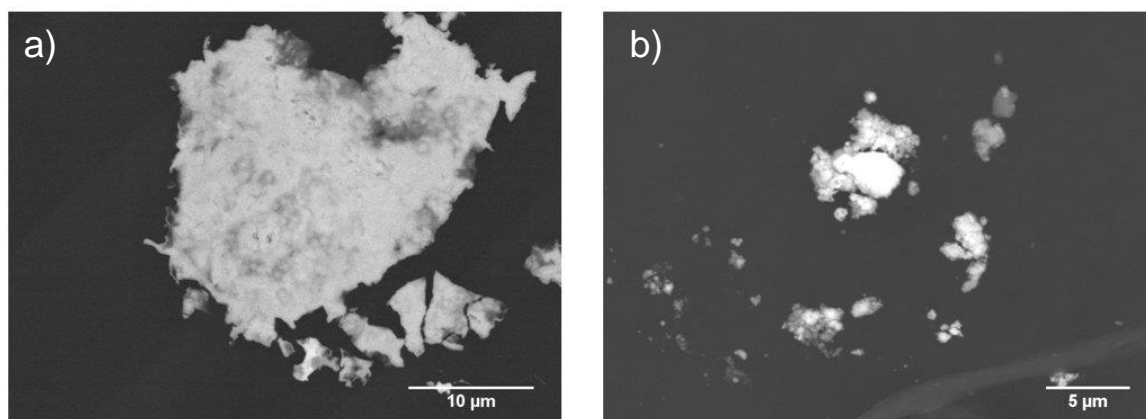


Figura 38: a) Micrografia BEI de um *splash* de Pb proveniente da culatra do tiro 0sp da munição Sintox; b) BEI de aglomerados botroidais de Pb (parte clara do aglomerado) e Pb com carbono (parte escura do aglomerado).

A presença de Pb nos resíduos de culatra de disparos de tiro de munição Sintox evidencia que o Pb não é apenas proveniente da mistura iniciadora, mas também pode ser proveniente de incrustações vaporizadas pela explosão do *primer* e do propelente.

5.2.1 Quantificação de GSR-C da munição Sintox

Nos resíduos de disparo da munição Sintox foram analisadas 903 partículas e foram encontrados um grande número de elementos, Esta variedade de composições tornou difícil a categorização das partículas, porque os critérios para inclusão ou não das partículas analisadas no contexto das "partículas de GSR" não era unívoco.

A frequência de contagem daqueles elementos detectados em mais de duas partículas de resíduo Sintox está mostrada na Figura 39.

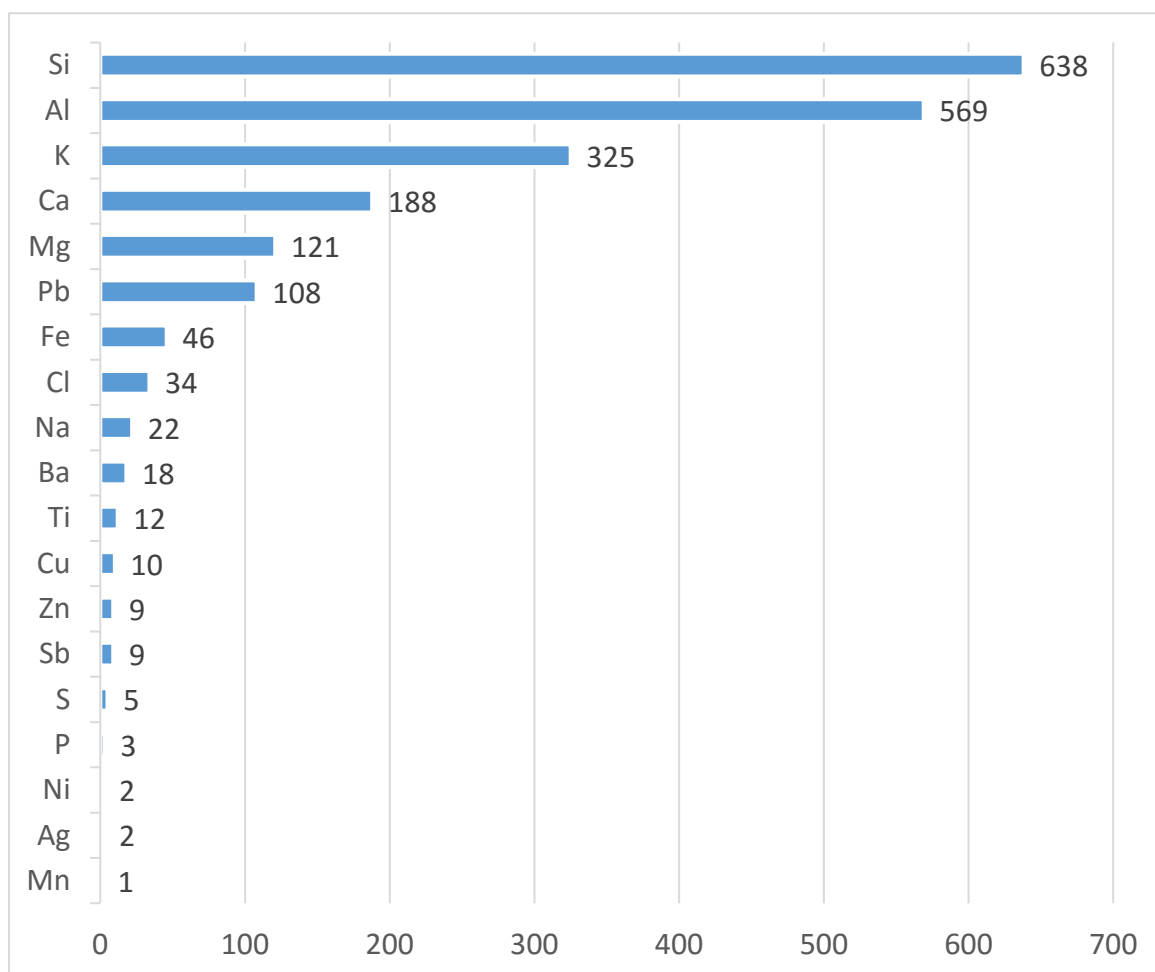


Figura 39: Frequência de elementos no conjunto de partículas analisadas no GSR-C Sintox.

A figura mostra que os elementos mais frequentes foram Si, Al, Ca, K, Mg e Pb. com 70,7 % partículas contendo Si, 63,0 % contendo Al, 36,0 % com K, 20,8 % contendo

Ca e 13,4 % com Mg. A presença destes elementos está de acordo com o observado por autores que analisaram a munição Sintox da CBC^{22,46}.

Apesar dos "tiros de limpeza" antes dos tiros de diferentes distâncias, constatou-se um número relativamente alto de partículas contendo Pb. Isto pode ser parcialmente justificado pelo fenômeno de enchumbamento do cano da arma, tendo em vista que foi utilizada a mesma arma com que foram disparados os tiros de munição convencional. Eventualmente pode ter ocorrido o rompimento de camisa do projétil e exposição do núcleo de Pb por alguma deformação na câmara ou no cano da arma. A presença de Pb foi constatada em 108 (12,0 %) partículas. Vale notar que a presença de Pb pode ser ainda maior, tendo em vista que muitas partículas analisadas apresentaram esferulitos de chumbo muito pequenos (Figura 32 a Figura 38), que podem passar despercebidos na análise por EDS da partícula.

A frequência percentual de Si, Al, K, Ca, Mg e Pb em relação ao subconjunto de 851 partículas que continham qualquer um destes elementos está mostrada na Figura 40, individualizada por distância de tiro e na média.

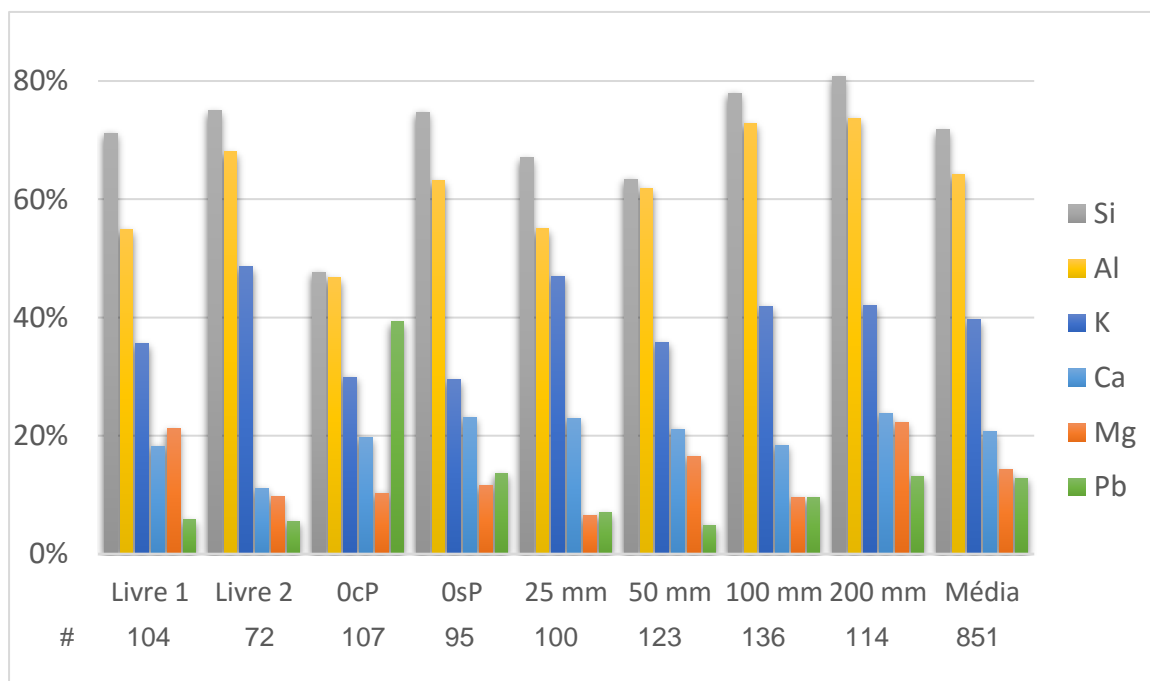


Figura 40: Percentual de partículas que mostraram a presença dos elementos Si, Al, K, Ca, Mg ou Pb nas # partículas de resíduo coletadas na culatra dos tiros com munição Sintox. Frequência média da presença destes elementos nas 851 partículas.

Observando a evolução da frequência dos elementos nos tiros consecutivos, os primeiros dois tiros mostraram teores baixos de Pb, e depois o número de partículas contendo chumbo subiu no terceiro tiro (0cp), voltando a cair nos três tiros seguintes, para subir nos dois últimos. Os elementos Al e Si ocorrem geralmente juntos, apresentando razão de teores semelhantes..

Os elementos encontrados nas partículas foram agrupados conforme as combinações detectadas. O número das partículas com combinação encontrada em mais de 6 partículas está mostrado na Figura 41. As demais 102 partículas estão em 59 categorias composicionais distintas, que estão enumeradas no Anexo A.

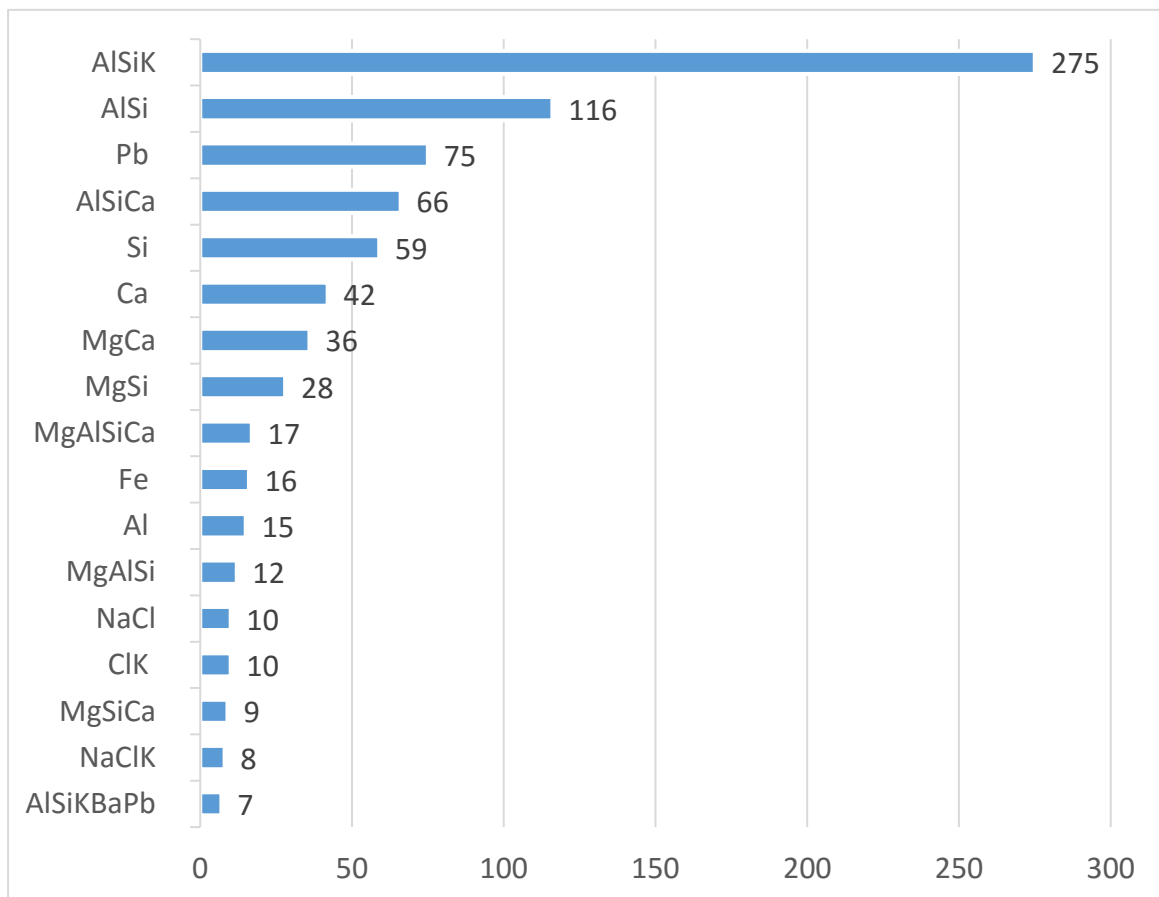


Figura 41: Combinações dos elementos mais frequentemente observados nas partículas de GSR-C Sintox

As combinações mais encontradas foram dos elementos Si, Al, K, Ca, Mg e Pb, combinados entre si ou com outros elementos (frequentemente com oxigênio, que, porém não foi considerado no levantamento dos elementos presentes). Nas 903 partículas analisadas nos resíduos da munição Sintox foram encontradas 30,5 % partículas de AlSiK, 12,9 % de AlSi, 8,3 % de Pb, 7,3 % de AlSiCa, 6,5 % de Si e 4,7 % de Ca.

As composições nos resíduos da munição Sintox são variadas demais para o estabelecimento de categorias para fins de identificação de resíduo de disparo, como é possível fazer na munição Sinoxid. Também o fato de que na munição Sintox predominam os elementos leves dificulta a discriminação do GSR Sintox de resíduos ambientais, tendo em vista que as combinações de Al e Si são extremamente frequentes na crosta terrestre.

A detecção de Pb nos resíduos de culatra da munição Sintox em todos os oito disparos efetuados parece indicar a contaminação da arma com disparos anteriores com munição não encamisada ou com *primer* contendo estifnato de chumbo. Esta possibilidade deve ser tomada em consideração para uma eventual produção de padrão operacional para análise de GSR de munição Sintox.

Os resultados deste estudo indicam que a detecção de GSR de munição Sintox apenas é unívoca, quando se observa esferulitos de chumbo aderidos às partículas de composição qualquer (em geral elementos leves). No caso deste estudo, em que os tiros foram disparados com arma que já havia disparado tiros com munição de projétil de chumbo não encamisado e com *primer* Sinoxid, poderia se supor que o Pb detectado é proveniente da contaminação da arma. Neste estudo ficou evidente que o enchumbamento do cano pode contribuir para vestígios chumbo em pelo menos oito tiros subsequentes. O pequeno volume dos esferulitos de chumbo (da ordem de 0,01 a 0,02 μm^3) pode ser suprido pelo chumbo incrustado no raiamento do cano, mesmo que o volume destas incrustações perfaça apenas algumas centenas de μm^3 .

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES DO GSR

5.3.1 Difração de raios X do GSR Sinoxid

O difratograma do GSR da munição Sinoxid (Figura 42) foi obtido de resíduos de deflagração da espoleta coletados sobre uma lâmina de vidro. Mostrou a presença de:

- Nitrobarita – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (PDF 24-0053) em azul,
- Óxido de bário e alumínio – BaAl_2O_4 , (PDF 17-0303) em verde,
- Ba – (PDF 18-0148) em preto,
- Pb – (PDF 87-0663) em cinza,
- Aluminossilicato de ferro e magnésio– ferrocarfolita (PDF 33-0655) em vermelho.

O difratograma apresentou *background* baixo, indicando pouco material amorfo na amostra. A largura das linhas permite estimar os tamanhos de cristalitos utilizando a equação de Scherrer, O diâmetro dos cristalitos é da ordem de 30 a 40 nm, compatível com resfriamento rápido depois da deflagração da espoleta. Os elementos presentes nas fases são compatíveis com os elementos que compõem a mistura iniciadora, porém são produtos de reação. Ba e Pb são encontrados no estado metálico, mas Ba também ocorre como nitrato e como fase óxida junto com alumínio. A presença de uma fase contendo Ba e Al em teores que correspondem a um composto majoritário no difratograma corrobora os resultados microanalíticos e representa a categoria "NOVA" de partículas características de GSR proposta na seção anterior.

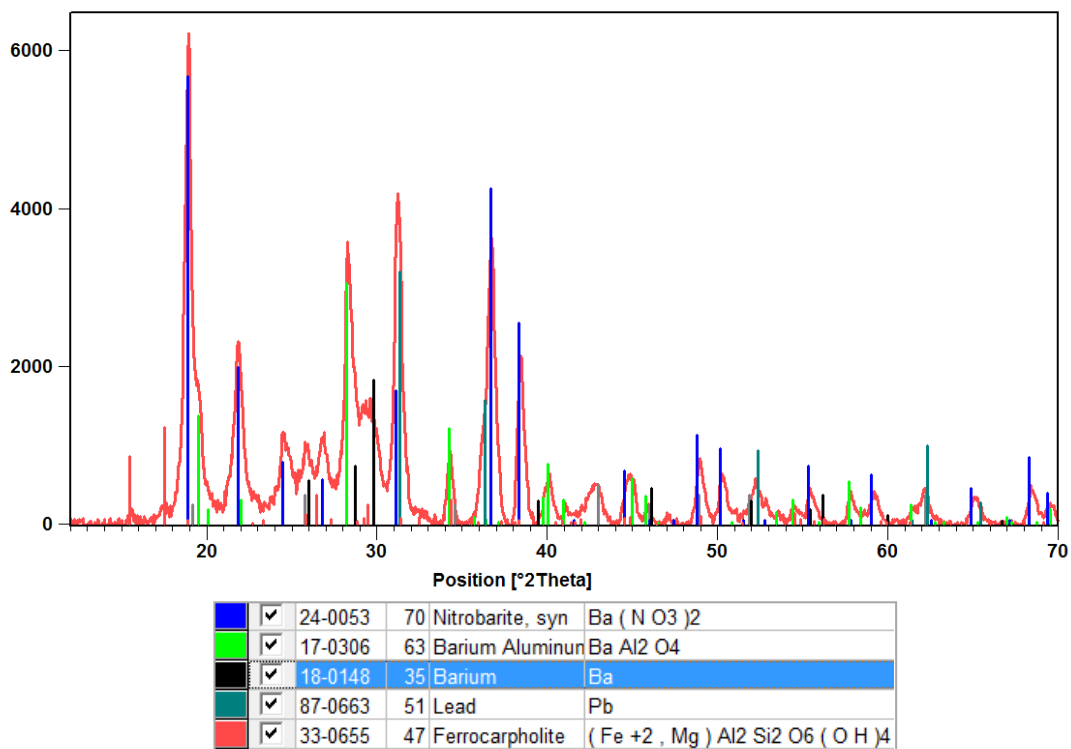


Figura 42: Difratoograma dos resíduos de deflagração de espoleta Sinoxid, com barras que identificam as posições dos picos das fases detectadas: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ em azul, BaAl_2O_4 em verde, Ba em preto, Pb em cinza e ferrocapholita em vermelho.

5.3.2 Difração de raios X do GSR Sintox

O difratograma dos resíduos de tiro da munição Sintox apresentado na Figura 43 mostra diferenças marcantes em relação ao GSR Sinoxid. Além de fases cristalinas diferentes, o difratograma demonstrou a presença de uma fração amorfa inespecífica através do *background* elevado. As fases cristalinas identificadas foram:

- Nitrato de potássio KNO_3 (PDF 74-2055) em verde,
- Alumínio metálico (PDF 85-1327) em preto,
- Feldspato potássico (microclínio- PDF 83-1253) em cinza claro.

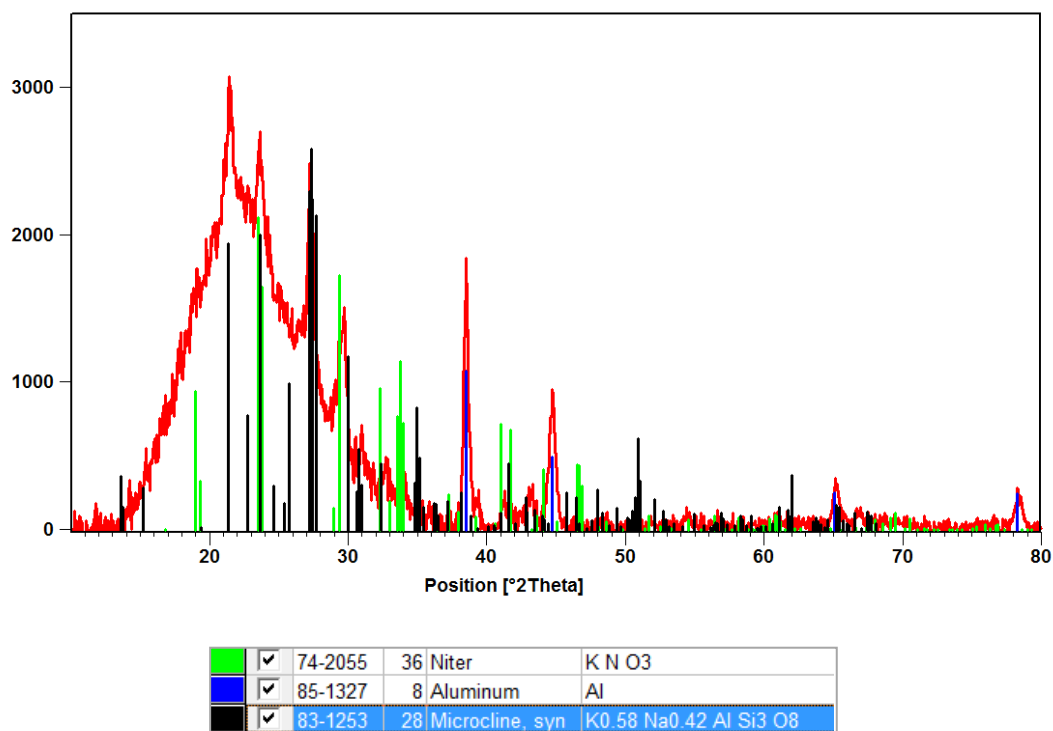


Figura 43: Difratoograma dos resíduos de deflagração de espoleta Sintox, com barras que identificam as posições dos picos das fases detectadas: quartzo em azul, cristobalita em ciano, nitrato de potássio em verde e Al em cinza.

O difratograma mostra como característica proeminente uma banda larga que corresponde à presença de material amorfo, o que é condizente com a observação das inúmeras partículas escamosas, botroidais ou sem hábito cristalino. Pela análise da largura de linhas, utilizando a equação de Scherrer, pode-se estimar o tamanho dos cristalitos de microclínio, que é da ordem de 20-25 nm. Sua composição é compatível com a combinação AlSiK, observada em aproximadamente 30 % dos grãos analisados no GSR Sintox. As fases observadas são compatíveis com os resultados de microanálise, com a notada ausência do chumbo. Como a amostra para DRX foi obtida pela deflagração da espoleta, sem a utilização de uma arma, a explosão da mistura iniciadora ocorreu longe do projétil e do cano da arma. Portanto, a ausência de Pb nesta amostra permite afirmar que a abundante presença de esferulitos de chumbo no GSR de munição Sintox obtido por disparo de revólver está relacionada com o chumbo incrustado no raiamento interno do cano da arma.

5.4 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DOS TECIDOS

Um dos objetivos centrais deste trabalho foi a observação da alteração de fibras de tecido submetidos a disparo de arma de fogo com munição Sinoxid. Os tecidos utilizados para os ensaios de disparo foram adquiridos no comércio de Porto Alegre. Foram usados malha branca de algodão (em metro), brim azul “de algodão” (constatou-se posteriormente que era um brim misto de fibra sintética e algodão) em metro e “camiseta de torcedor” de malha sintética vermelha. As fibras sintéticas dos tecidos foram identificadas por espectroscopia micro Raman e o tecido foi caracterizado utilizando um MEV de baixo vácuo.

5.4.1 Espectroscopia Raman das fibras sintéticas

As fibras sintéticas da urdidura do brim e da camiseta de torcedor foram destacadas e analisadas no espectrômetro micro-Raman, focando o laser sobre cada fibra. As fibras apresentaram fluorescência forte, que diminuiu com tempo de exposição ao feixe do laser (“bleaching”), permitindo identificar os picos característicos do poliéster. Os espectros obtidos estão comparados com um espectro padrão na Figura 44.

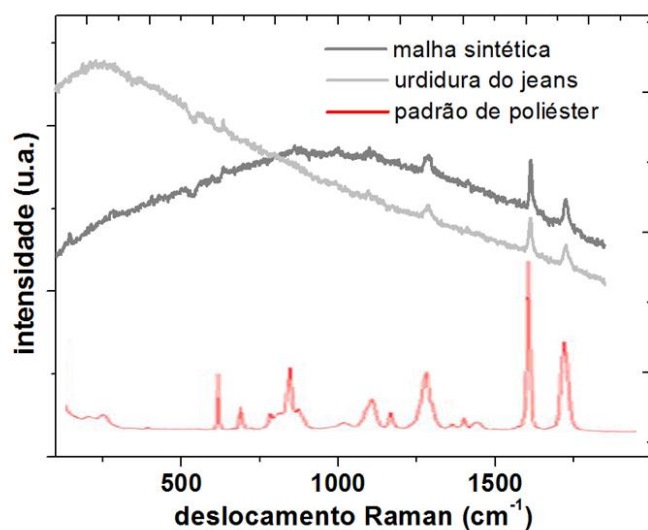


Figura 44: Espectros Raman da malha sintética (cinza escuro), da urdidura do jeans (cinza claro) e o espectro padrão de poliéster (vermelho).

5.4.2 MEV da malha branca de algodão

A malha de algodão utilizada neste trabalho é composta por fios entrelaçados em pontos de tricô com aproximadamente 0,6 mm de largura e 0,5 mm de altura. Os fios apresentam um diâmetro aproximado de 0,25 mm e são fiados por torção de aproximadamente 50 fibras de algodão. Estas fibras primárias de algodão apresentam a secção transversal característica em tubo colapsado, apresentando diâmetro maior de aproximadamente 10-15 μm e comprimento entre 2 e 5 cm. A aparência da malha (lado direito e lado avesso), do fio desfiado e das fibras estão mostradas na Figura 45.

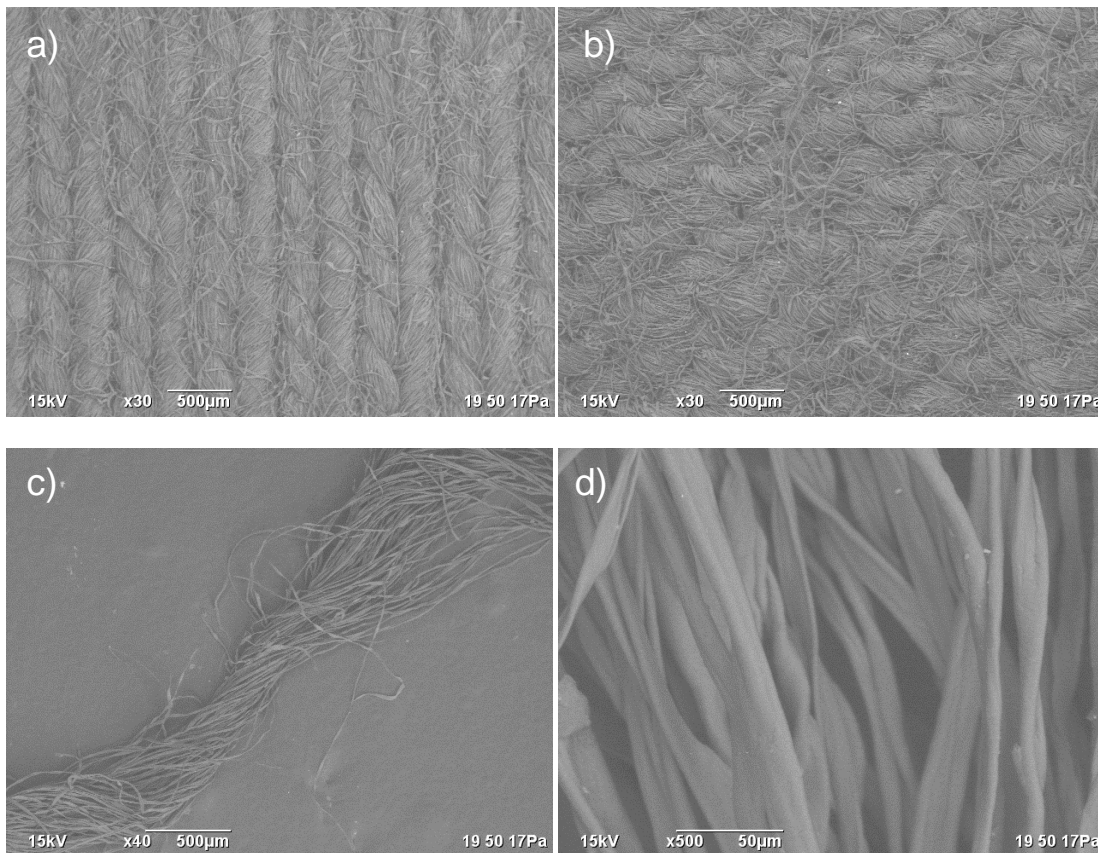


Figura 45: Micrografias BEI de a) malha de algodão, lado direito; b) malha de algodão, lado avesso; c) fio composto por fibras de algodão; d) fibras de algodão.

5.4.3 MEV do tecido de brim

O brim utilizado neste trabalho apresenta fios brancos sintéticos na urdidura e fios azuis de algodão na trama. A tecelagem é do tipo “*twill weave*” dois por um, em que o fio da trama passa por cima de dois fios da urdidura e por baixo de um só, sendo deslocado por um fio (da urdidura) nas carreiras seguintes, o que estabelece um padrão de nervura diagonal, característico do brim (*denim*), o que pode ser observado na Figura 46.

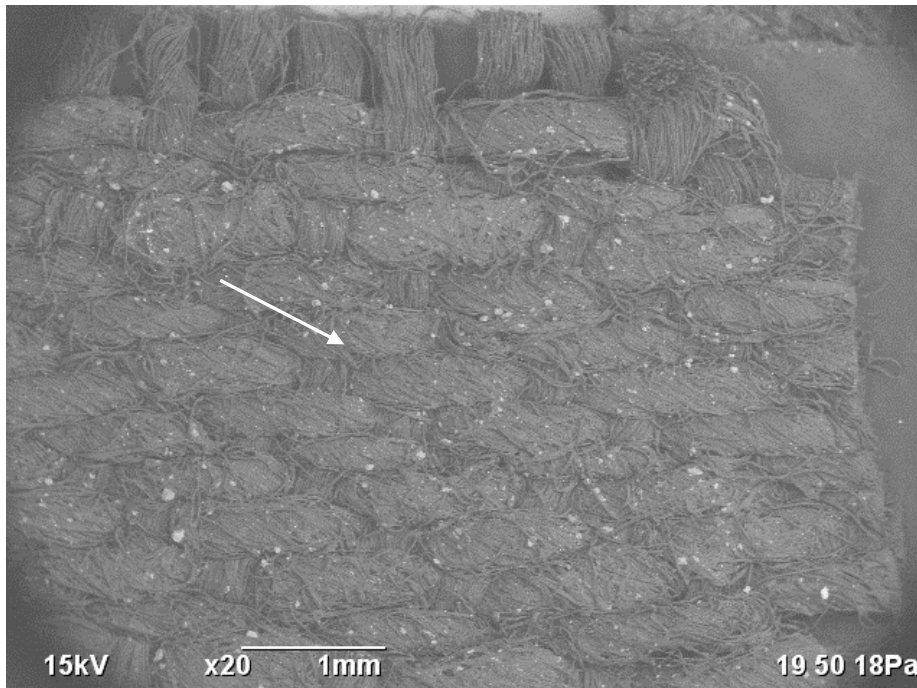


Figura 46: Micrografia BEI do brim do tipo “*twill weave*” utilizado neste trabalho: a urdidura (vertical) e trama (horizontal). A nervura diagonal está indicada por uma seta.

Os fios da urdidura contêm aproximadamente 30 fibras sintéticas (com secção transversal retangular de $10\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$) sem fiação (torção), enquanto que os fios da trama, fiados com torção acentuada, contêm aproximadamente 50 filamentos de algodão. Os fios e as fibras que compõem o brim podem ser visualizadas na Figura 47.

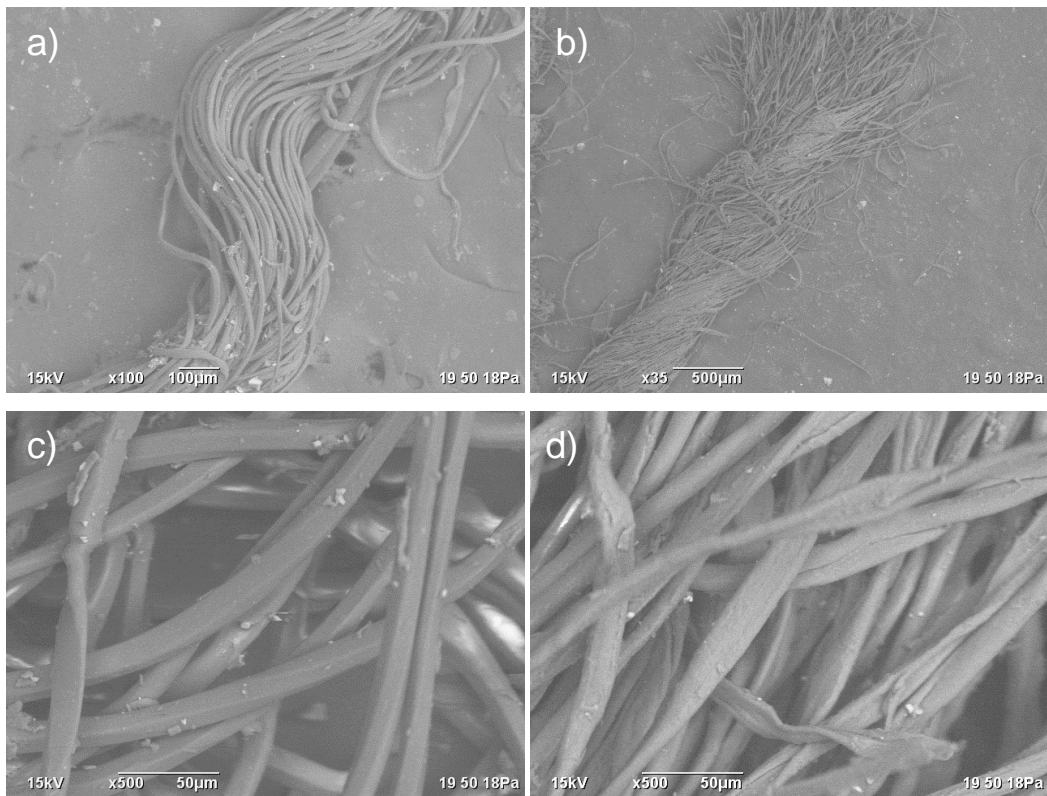


Figura 47: Micrografias BEI de a) fio sintético da urdidura do brim; b) fio torcido de algodão da trama do brim; c) fibra sintética da urdidura; d) fibra de algodão da trama.

5.4.4 MEV da malha sintética

A malha sintética foi adquirida no comércio informal em Porto Alegre e consistia de *tricot*, com pontos de tricô de largura de 0,5 mm e altura de 0,7 mm, fabricada com fios sem torção, compostos de aproximadamente 30 filamentos com secção retangular (aproximadamente 15 μm x 6 μm), mostrado nas micrografias da Figura 48.

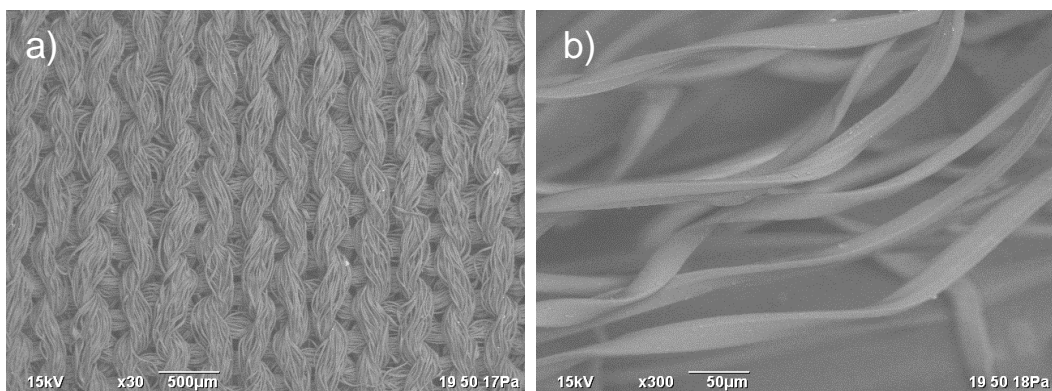


Figura 48: Micrografias BEI de a) malha sintética utilizada neste trabalho; b) fibras sintéticas que compõem o fio multifilamentar das amostras de malha sintética.

5.5 ALTERAÇÕES MACROSCÓPICAS NOS TECIDOS

As diferentes características do aspecto macroscópico das amostras de tecido submetidas a tiro são evidenciadas nas Figuras 49 a 51, para permitir uma avaliação do efeito causado pelos disparos em diferentes distâncias

5.5.1 Malha de algodão

Os esfumaçamentos sobre as malhas de algodão atingidas com diferentes distâncias de tiro podem ser observados na Figura 49.

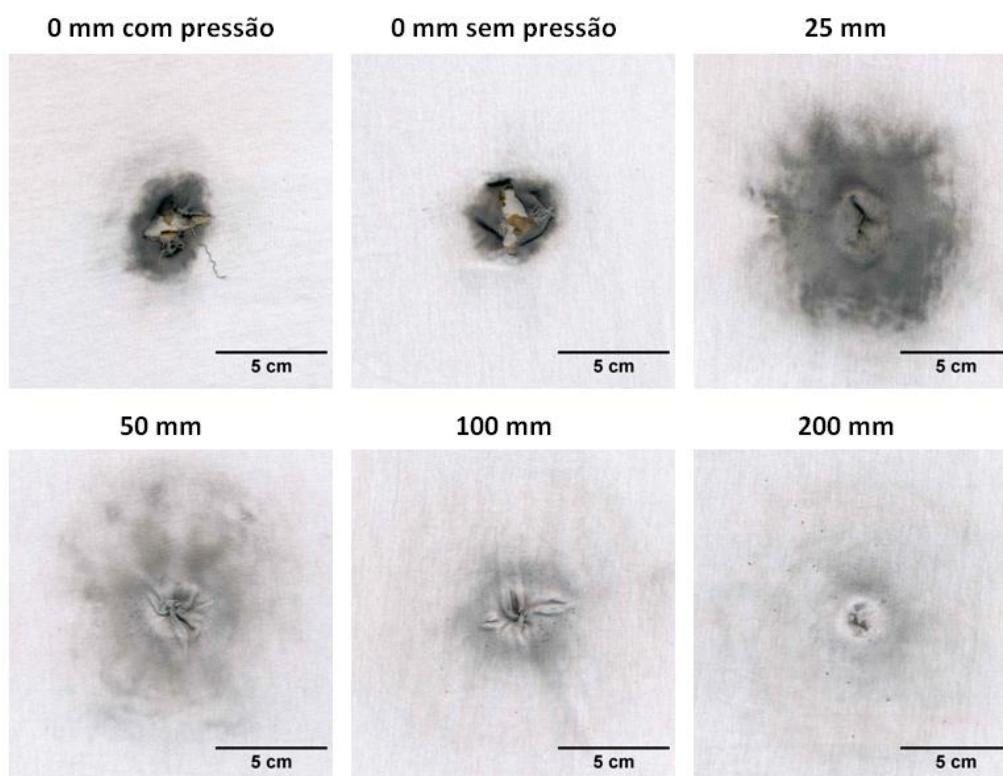


Figura 49: Imagens ópticas de orifícios de entrada de projetis em a malha de algodão alvejada com tiros disparados em diferentes distâncias.

A amostra atingida com uma distância de 25 mm apresentou uma máxima concentração de particulado típico, produzindo o fenômeno já descrito como “zona de esfumaçamento”. Com distâncias menores, a deposição de GSR foi intensa em um raio menor a partir do furo. Com distâncias maiores que 25 mm o esfumaçamento foi menos intenso e o número de partículas GSR encontradas foi menor.

O comportamento elástico-plástico da malha de algodão também foi alterado, dependendo da distância do tiro. Até 25 mm o rasgamento da malha foi o aspecto mais relevante, enquanto em distâncias maiores, a malha se alongou junto com o deslocamento do projétil, mostrando uma deformação permanente (enrugamento).

5.5.2 Tecido (brim) de fibras de algodão e sintéticas

Diferente da malha branca de algodão, sobre o brim o esfumaçamento foi mais difícil de visualizar, como demonstrado na Figura 50. Apesar de ter sido utilizado o mesmo tipo de munição, a mesma arma e as mesmas configurações geométricas da posição do atirador em relação ao alvo, o esfumaçamento aparente foi bem menor. Esta dificuldade foi observada também por Kersh *et al.*⁶⁵ que propuseram a utilização de luz com comprimento de onda de 445 nm para visualizar o GSR presente na amostra através de fluorescência do material depositado e Vinokurov *et al.*, que recomendam o teste de Griess para dar maior realce aos resíduos⁶.

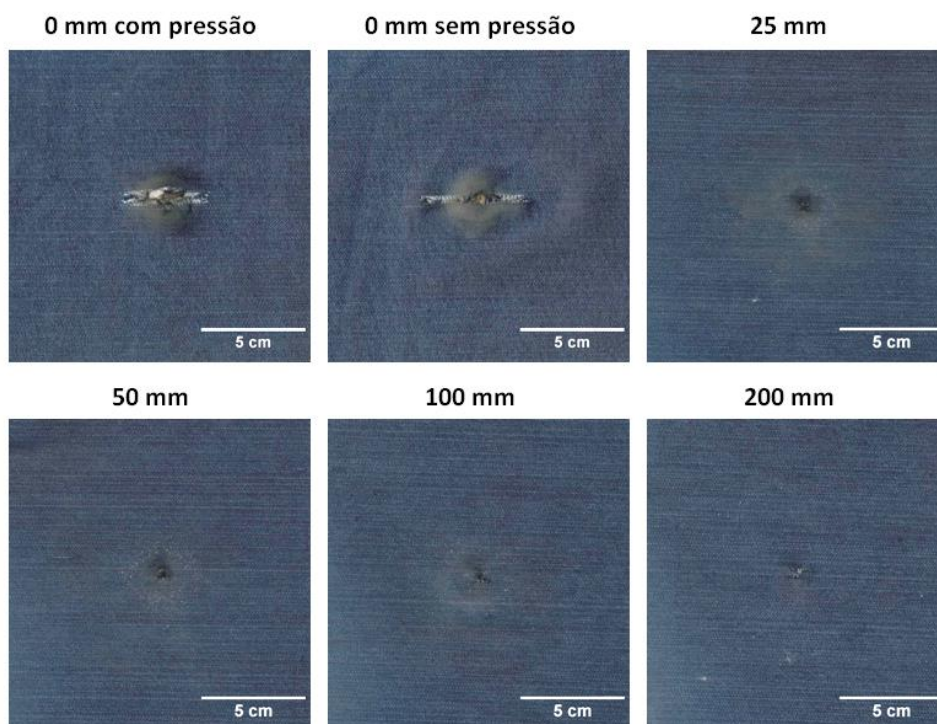


Figura 50: Imagens ópticas de orifícios de entrada de projéteis em brim alvejado com tiros disparados em diferentes distâncias.

O comportamento do brim foi diferente da malha de algodão, tendo em vista a diferença dos dois tipos de entrelaçamento de fibras. O brim, que apresenta a elasticidade

muito menor que a malha, não apresenta deformação plástica permanente ao longo do plano do tecido, mas apenas rompimento, cuja extensão dependeu da energia do projétil no momento do impacto. Nos dois tiros disparados “à queima roupa” (encostados) ocorreu o rasgamento das fibras sintéticas da urdidura (brancas), enquanto que as fibras de algodão da trama (azuis) se mantiveram íntegras. Nos tiros em distâncias maiores romperam tanto a urdidura como a trama.

5.5.3 Alterações macroscópicas na malha sintética

A malha sintética apresentou as maiores alterações macroscópicas dos três tipos de tecido analisados. Na Figura 51 estão as amostras ensaiadas em diversas distâncias de disparo.

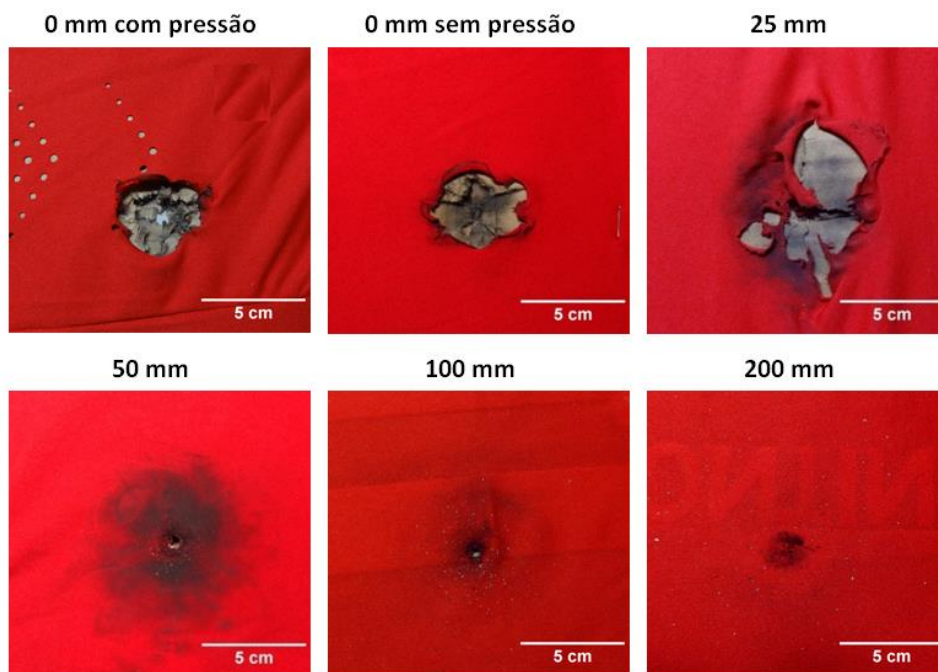


Figura 51: Imagens ópticas da malha sintética alvejada com tiros disparados em diferentes distâncias.

As imagens mostram que os disparos em curtas distâncias (menores ou igual a 25 mm) provocaram deformação na malha e rompimento em escala muito maior que o diâmetro do projétil, enquanto que em distâncias maiores o furo corresponde aproximadamente ao diâmetro do projétil.

5.6 ALTERAÇÕES MICROSCÓPICAS DAS FIBRAS TÊXTEIS.

As alterações microscópicas nos diferentes tecidos têxteis podem ser avaliadas sob dois aspectos distintos:

- i) A alteração das fibras na margem do furo.
- ii) O recobrimento das fibras com GSR na proximidade do furo do projétil.

As imagens que ilustram estes aspectos das alterações foram obtidas no MEV de baixo vácuo no modo de “elétrons retroespalhados” (BEI), de modo que o contraste observado é devido à topografia e ao número atômico. Todas as fibras têxteis apresentam tons de cinza escuros, por terem número atômico baixo, enquanto que o GSR tem contraste brilhante. A condição de pressão no interior da câmara do MEV (em Pa) utilizada para a aquisição das imagens está indicada na legenda de cada figura.

5.6.1 Alterações microscópicas das fibras da malha de algodão

Para visualizar a região em torno do furo, foi confeccionado um mosaico de 9 micrografias da amostra de malha de algodão submetido a tiro à 50 mm (Figura 52), onde se observa o rasgamento mecânico das fibras em torno do furo do projétil.

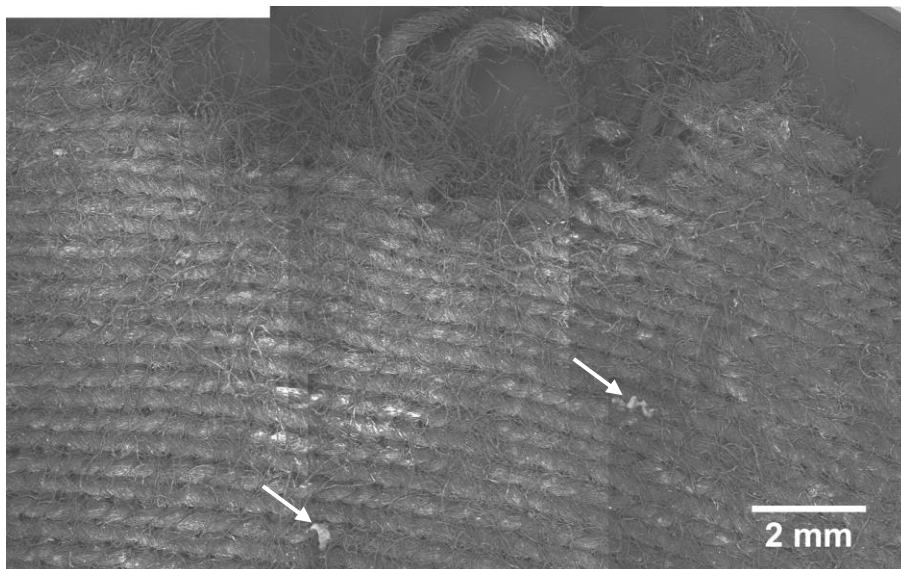


Figura 52: Mosaico de micrografias (BEI) da amostra submetida a tiro com distância de 50 mm mostrando a distribuição heterogênea de GSR e a presença de propelente incombusto (setas brancas). As micrografias foram adquiridas em 15 Pa.

Na amostra submetida à tiro encostado com pressão se observa grande deposição de particulado de alto número atômico próximo ao furo, enquanto que a deposição em regiões a poucos milímetros de distância (Figura 53b) é menor.

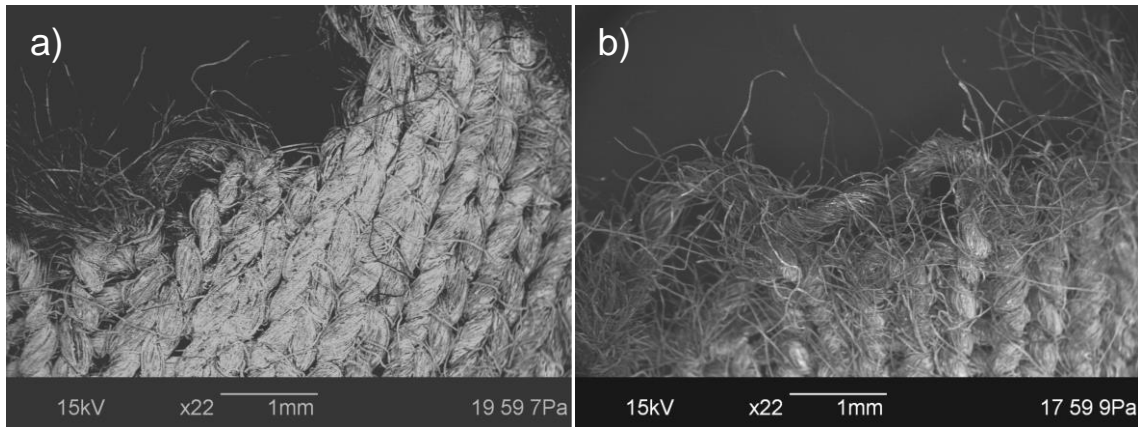


Figura 53: a) Margem do furo de projétil disparado a 0 mm com pressão; b) local de rasgamento mais distante do furo central.

Mapas de raios X característicos (Figura 54) obtidos na proximidade do furo mostram que as fibras (mapas de C-K e O-K) estão recobertas com GSR rico em chumbo (o mapa de Pb-M, tem escala de intensidade de 0-10). Os teores de Sb e Ba são mais baixos (escala de intensidade de 0-3), e não permitem discriminar a textura das fibras.

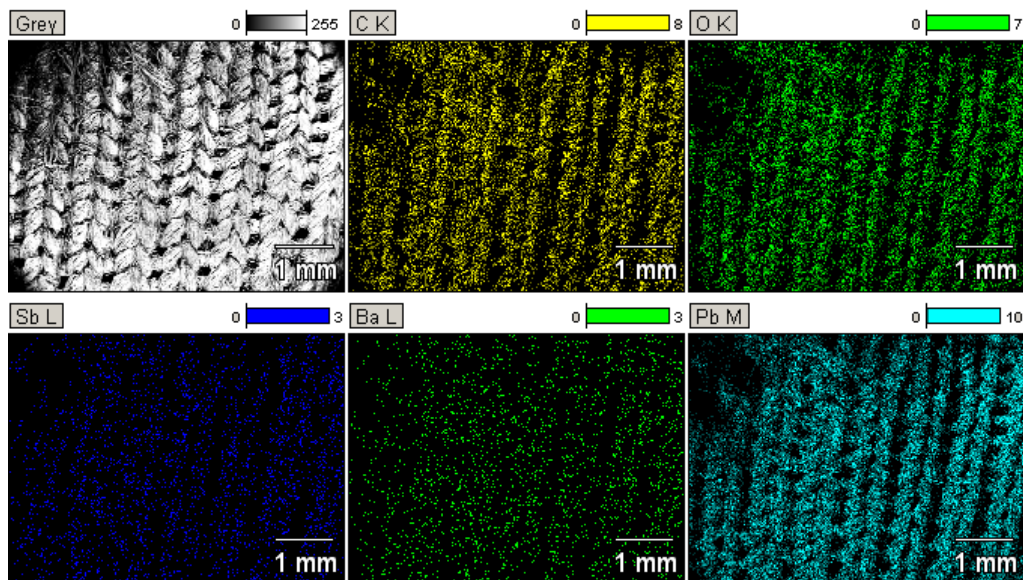


Figura 54: Imagem BEI (Grey) e mapas de raios X característicos dos elementos C, O, Sb, Ba e Pb, a 3 mm da borda do furo obtido em malha de algodão com disparo encostado com pressão.

Próximo ao furo do projétil se observa um grande número de partículas de 5-10 μm , com aspecto de gota. Análises por EDS (Figura 55) indicam que são compostas principalmente de chumbo. A morfologia indica impacto ainda no estado líquido, permitindo estimar temperaturas de deposição acima de 327°C.

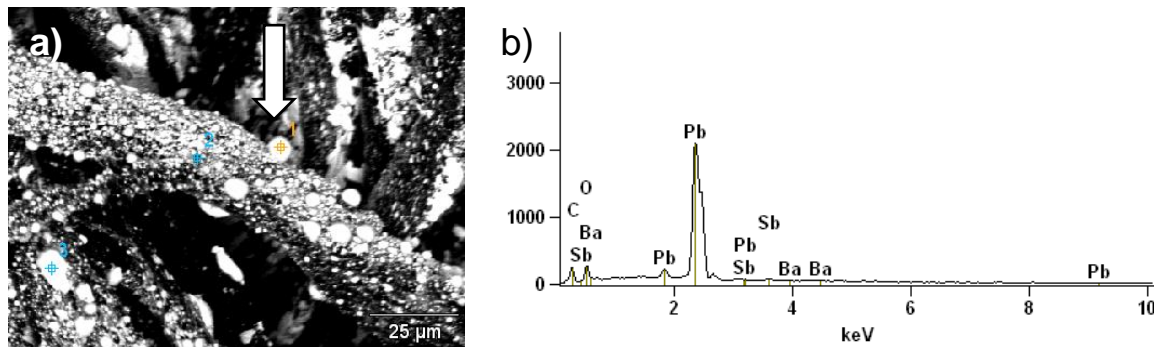


Figura 55: a) Micrografia BEI e b) espectro EDS da partícula indicada com seta, mostrando que ela é composta majoritariamente por chumbo.

No espectro de raios X característicos obtido na amostra submetida a tiro a 25 mm (Figura 56), o GSR detectado mostra a presença de Al, Pb e Ba (partícula da categoria "NOVA").

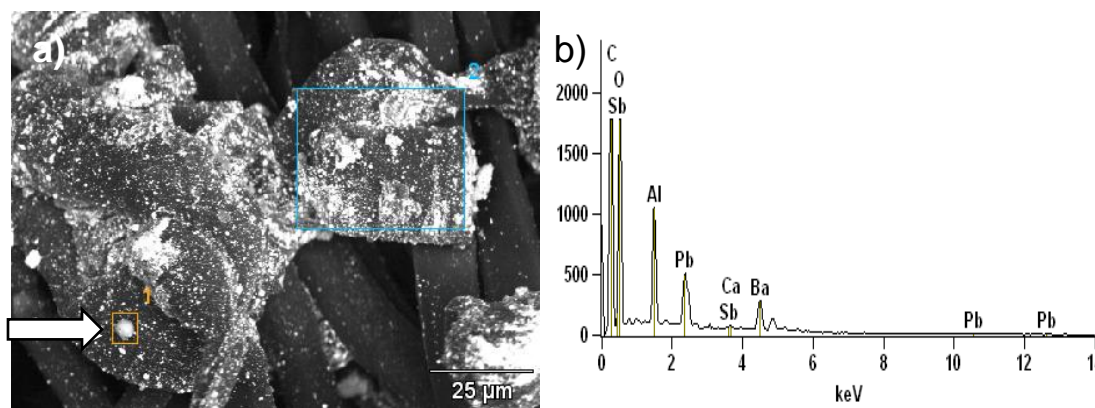


Figura 56: a) Micrografia BEI da amostra com disparo efetuado a 25 mm, mostrando partícula característica de GSR (seta branca); b) espectro da partícula indicada com seta, com picos de Al, Ba, e Pb.

5.6.2 Alterações microscópicas das fibras do brim

Quando observado no MEV, o comportamento dos dois tipos de fibras presentes no brim foi marcadamente distinto: os fios da trama, que faziam a cobertura externa (aparente) na maior parte do tecido, ficaram recobertos de GSR, exceto nos locais onde ficavam "sombreados" pelos fios da urdidura, como pode ser visto na Figura 57.

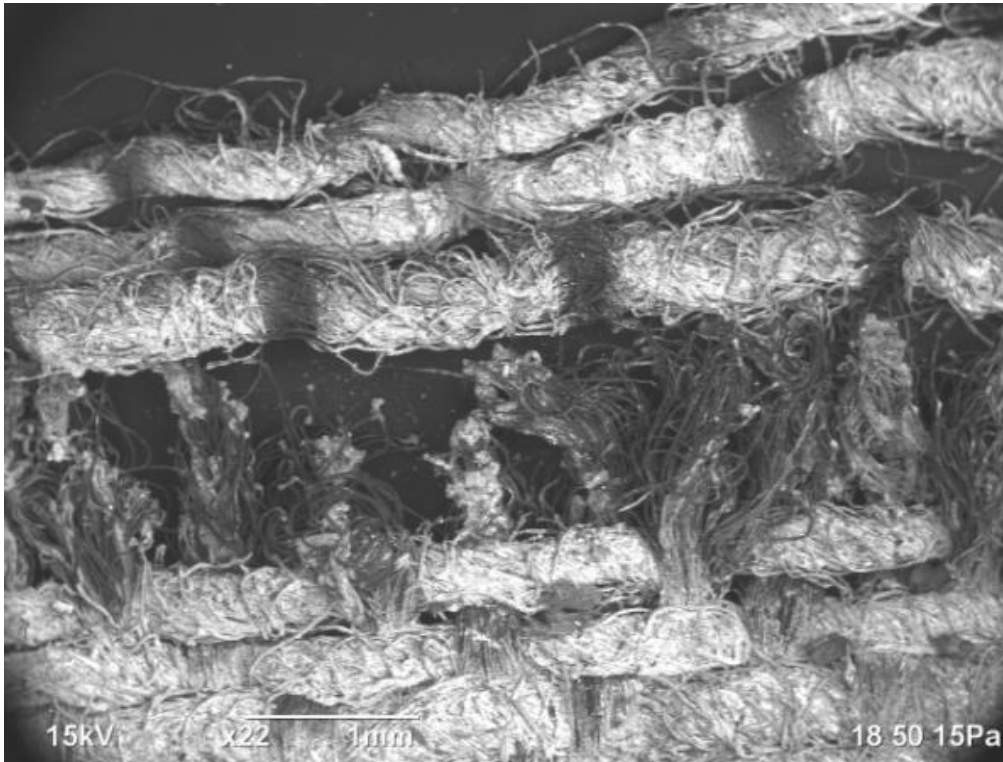


Figura 57: Micrografia BEI da margem do furo em brim, por tiro disparado encostado, sem pressão, mostrando os fios da urdidura rompidos e o desfiamento dos fios da trama, sobre os quais se vê o contraste das regiões sem recobrimento de GSR (escuras), que foram “sombreadas” pelo cruzamento dos fios da urdidura.

A densidade de depósitos de GSR em diferentes distâncias da borda do furo pode ser observada na Figura 58

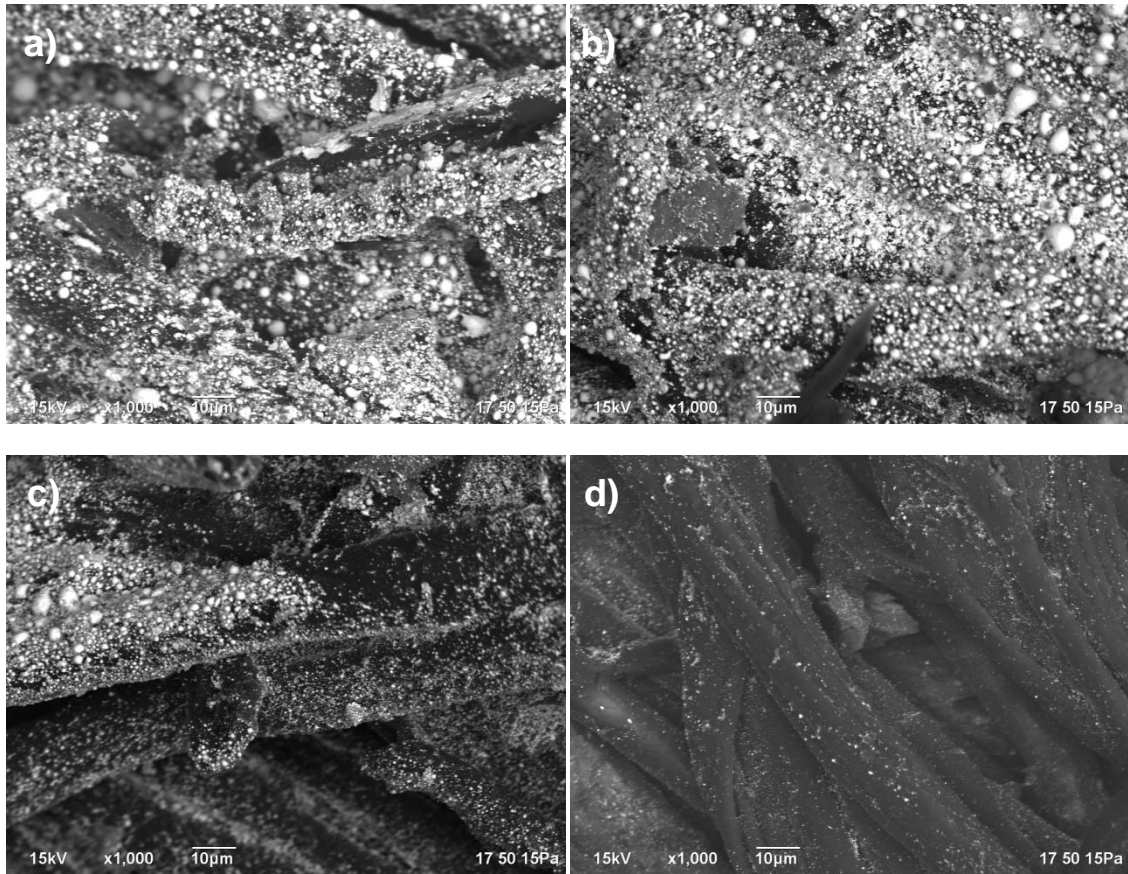


Figura 58: Recobrimento de GSR no brim atingido a 0 mm com pressão em a) 3 mm da borda do orifício; b) 5 mm da borda; c) 7 mm da borda, d) 9 mm da borda do orifício.

O rompimento dos fios da urdidura teve comportamento distinto em duas situações: em tiros à curta distância (encostado) os fios sintéticos da urdidura rompiam por fusão, muito antes do rompimento das fibras de algodão da trama. Em distâncias maiores ou iguais a 25 mm, a ponta rompida dos fios sintéticos não mostra evidências de fusão (Figura 59).

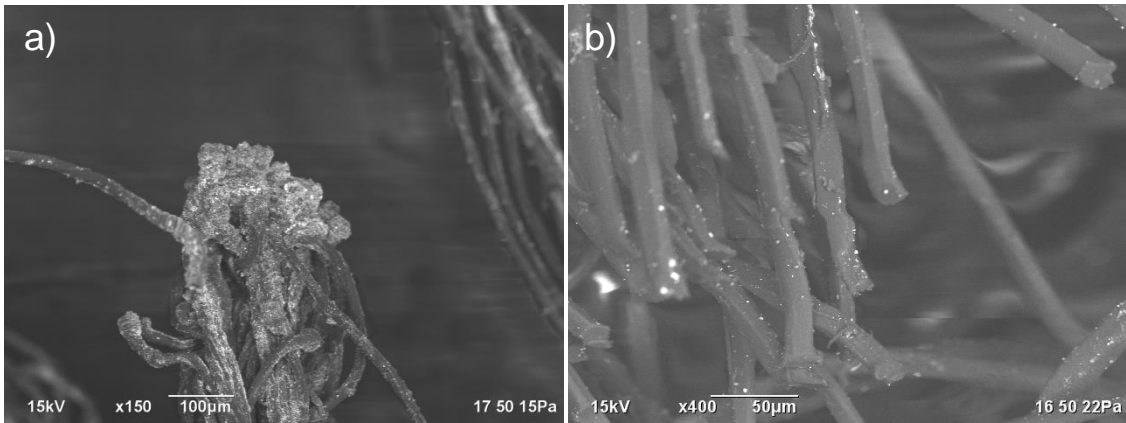


Figura 59: Micrografias BEI mostrando o rompimento das fibras sintéticas do brim: a) por fusão em curta distância de tiro (0 mm sem pressão); b) por rompimento mecânico, com alteração da flexibilidade das fibras e fratura em distâncias de tiro maiores (50 mm).

O rompimento das fibras de algodão do brim (Figura 60) se mostrou semelhante às fibras da malha de algodão, porém foi sistemático apenas a partir de distâncias de disparo acima de 25 mm, tendo em vista que em distâncias inferiores ocorria o rompimento da urdidura, poupando a trama de algodão.

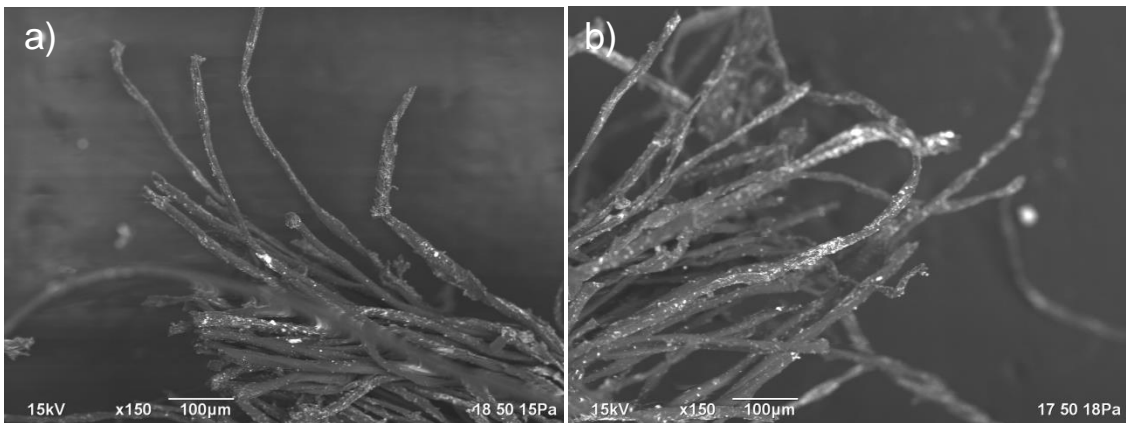


Figura 60: Micrografia BEI de fibras de algodão do brim rompidas: a) disparo a 0 mm com pressão; b) disparo a 25 mm de distância.

5.6.3 Alterações microscópicas de fibras de malha sintética

A malha sintética submetida a tiros de contato com ou sem pressão mostrou bordas do furo de projétil com pouco desfiamento, devido à fusão e soldagem dos fios, como pode ser observado na Figura 61.

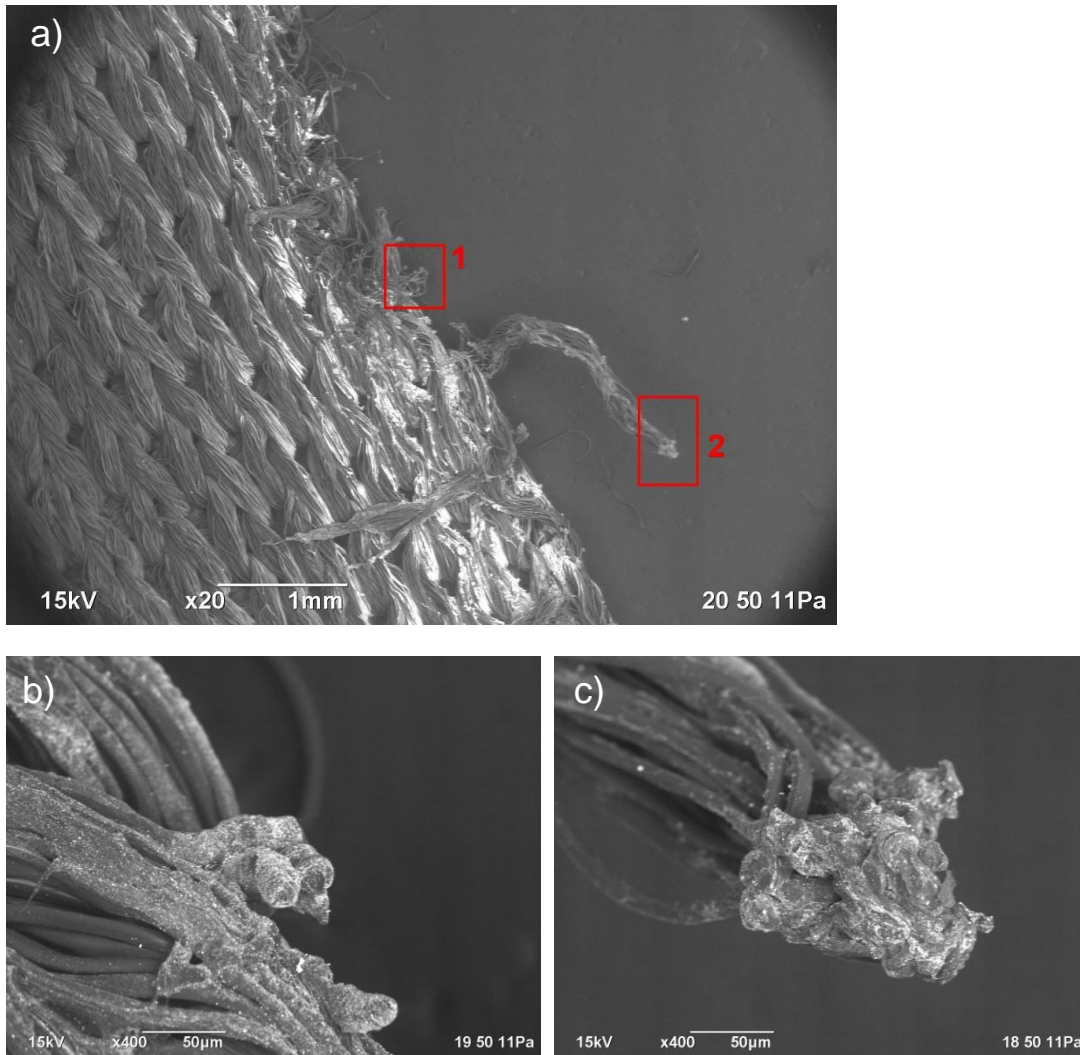


Figura 61: Micrografias BEI a) *Overview* do furo do disparo 0 mm sem pressão; b) detalhes da área 1 e c) da área 2 da alteração de fibras sintéticas após disparo 0 mm sem pressão.

Apenas em distâncias de tiro acima de 50 mm ocorreu o desfiamento da borda e o rompimento dos fios sem fusão (Figura 62).

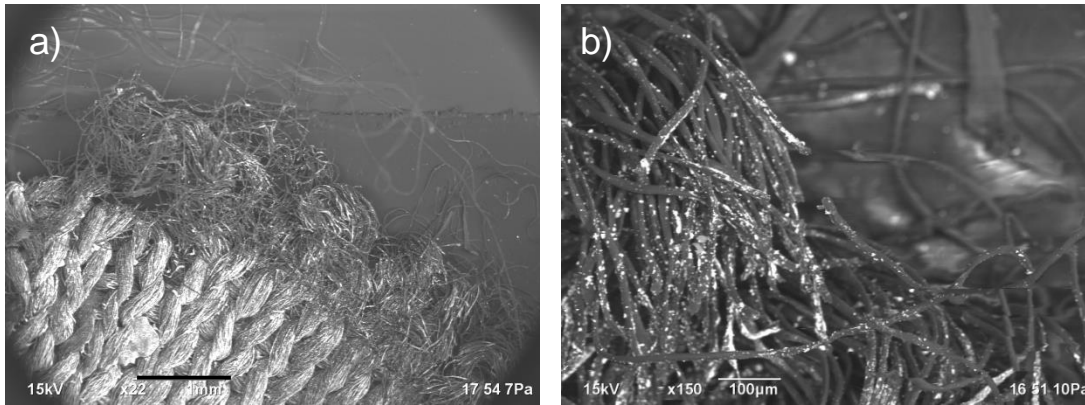


Figura 62: Micrografias BEI da malha sintética, na margem do furo obtido com projétil disparado a 100 mm. a) *Overview* da borda (escala de 1 mm); b) rompimento sem fusão e recobrimento das fibras com GSR (escala de 100 μm).

O tipo de alteração observado em todas as fibras dos tecidos ensaiados está resumido na imagem composta da Figura 63, em que estão mostradas fibras rompidas na borda dos orifícios provocados pelos projéteis. Os fios da malha de algodão mostraram um comportamento semelhante aos fios de algodão do brim. O fio de poliéster do brim fundiu apenas em distâncias de tiro com contato (0sp e 0cp), enquanto o fio da malha de poliéster, sem a proteção da trama de fios de algodão, fundiu ainda com tiros em distância de 25 mm.

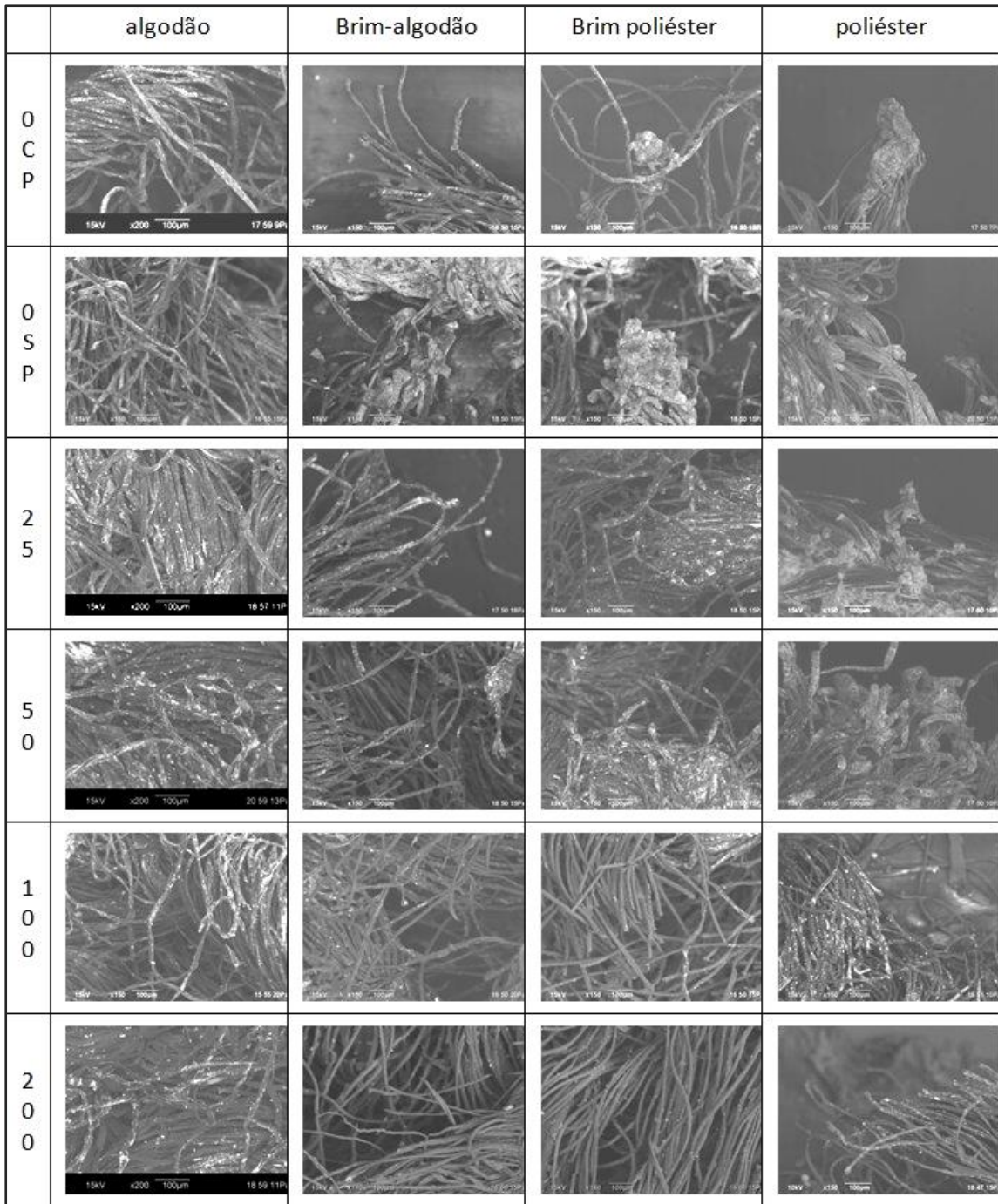


Figura 63: Micrografias BEI obtidas em baixo vácuo das fibras na borda dos furos, nos tiros disparados nas diversas distâncias (indicadas em mm em cada linha). Os tipos de fibra e o tecido de origem estão indicados no alto de cada coluna. A largura das imagens é de 630 μm .

5.7 DISTRIBUIÇÃO DE GSR EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO FURO

Na malha sintética foi realizado um estudo da distribuição do GSR em função da distância de disparo e da distância radial da borda do furo. As imagens obtidas estão mostradas na Figura 64.

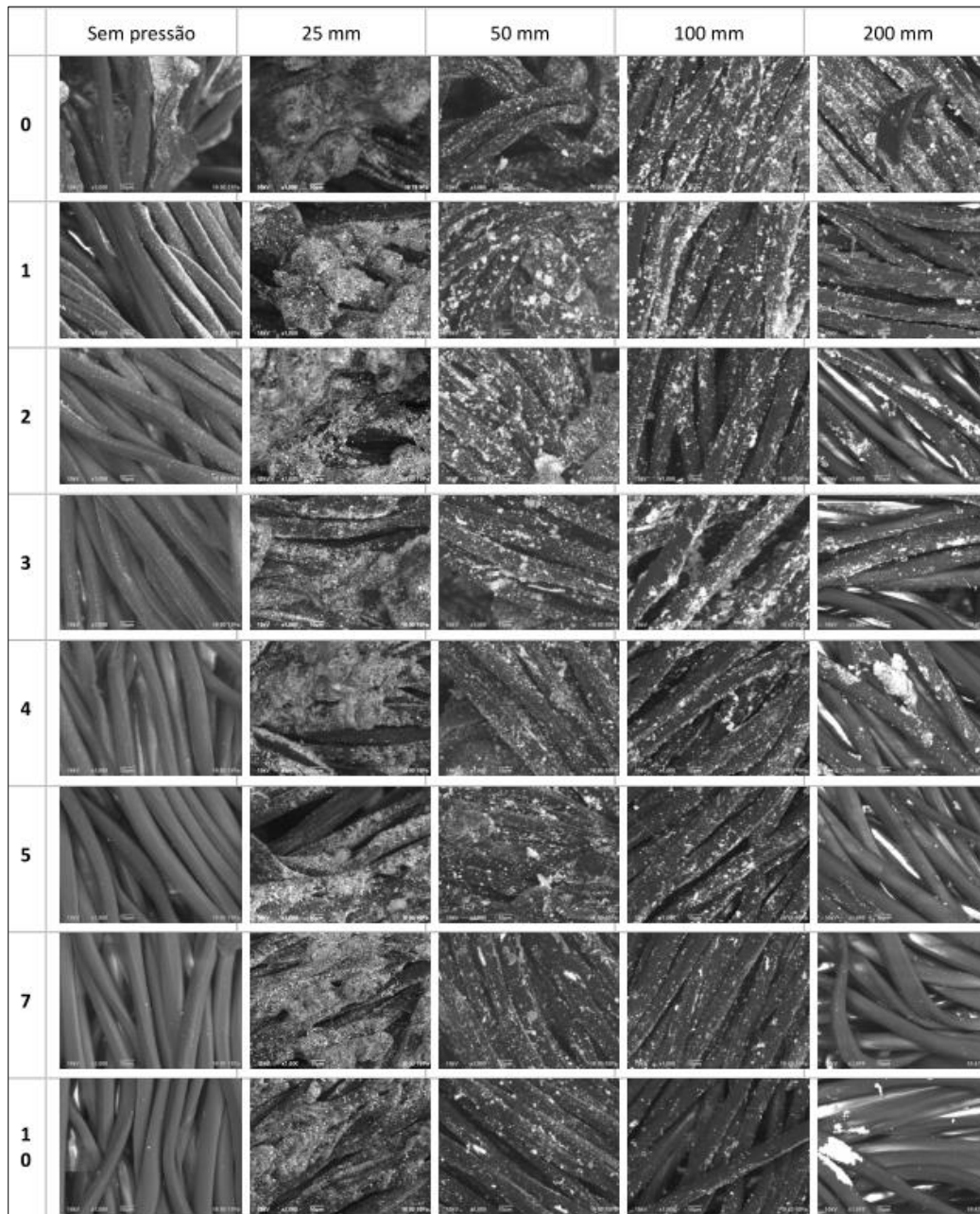


Figura 64: Recobrimento das fibras da malha sintética em função da distância de disparo em mm (coluna) e da distância do furo em mm (linha). Largura das imagens 130 μm . Nesta figura e nas demais, “sem pressão” significa tiro com a boca do cano levemente encostada no anteparo.

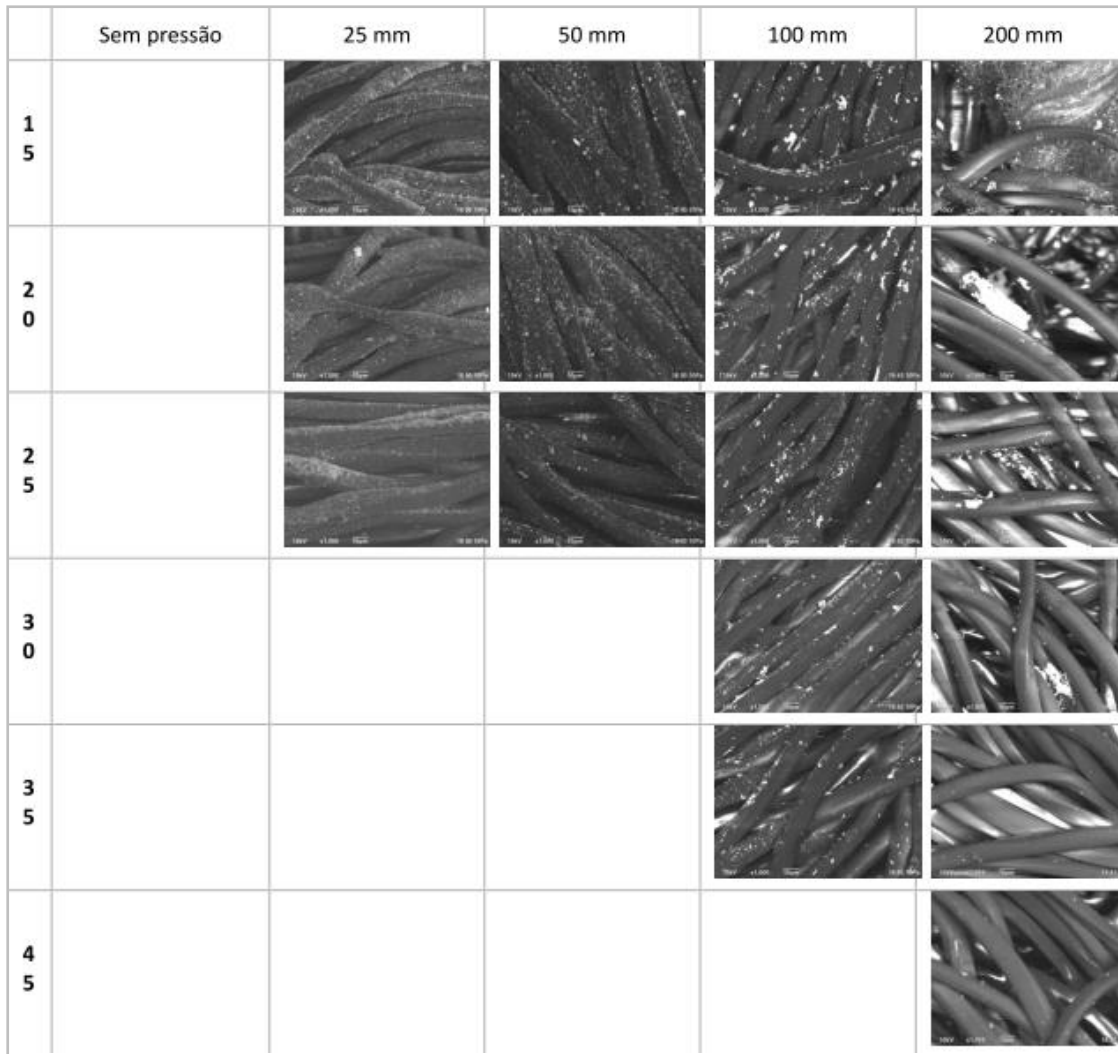


Figura 64: Recobrimento das fibras da malha sintética em função da distância de disparo (coluna) e da distância do furo em mm (linhas). Largura das imagens 130 μm . (Continuação da página anterior)

Para quantificar o grau de recobrimento das fibras em função da distância da borda e em função da distância de disparo, as micrografias tiveram seu contraste aumentado e a profundidade de cores binarizada, de modo que os de pixel claros passaram a ser brancos, e os demais foram convertidos em pixel pretos. Nos casos em que o *software* convertia regiões de carregamento elétrico em pixel brancos, estes foram removidos manualmente. A Figura 65 mostra o resultado da binarização aplicada às micrografias da Figura 64.

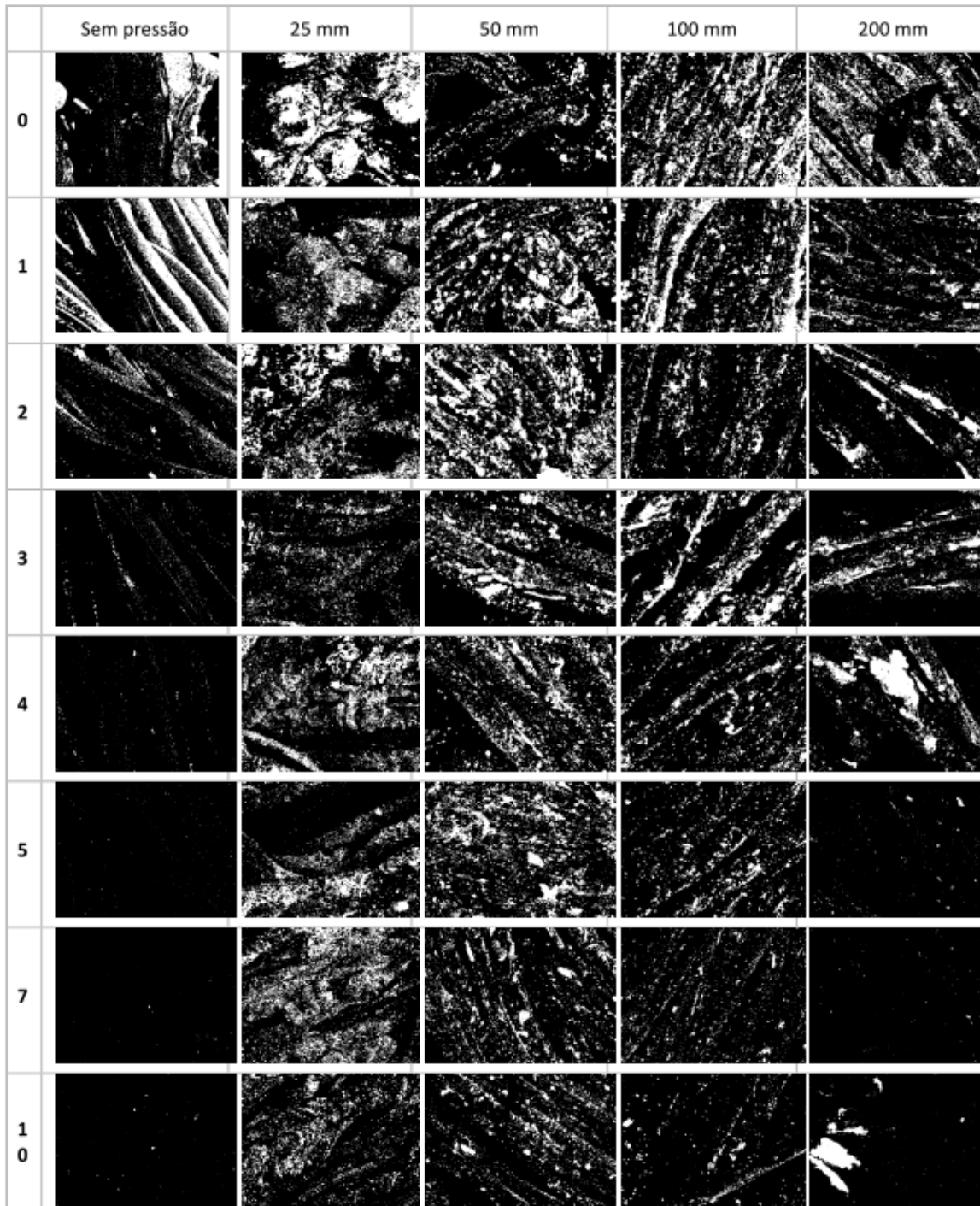


Figura 65: Binarização da micrografias da Figura 64, para permitir a quantificação do percentual de recobrimento com GSR. Largura das imagens 130 μm .


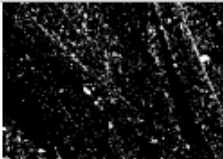

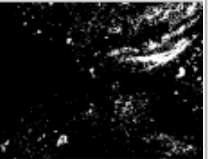

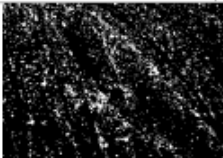
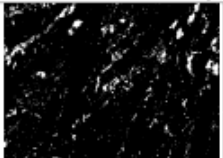


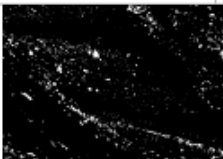
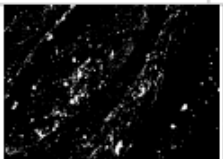
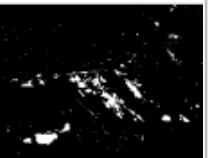
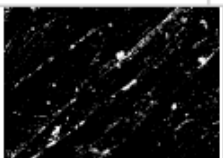

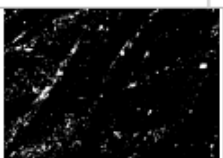


| | Sem pressão | 25 mm | 50 mm | 100 mm | 200 mm |
|--------|-------------|---|---|---|---|
| 1 5 | |  |  |  |  |
| 2 0 | |  |  |  |  |
| 2 5 | |  |  |  |  |
| 3 0 | | | |  |  |
| 3 5 | | | |  |  |
| 4 5 | | | | |  |

Figura 65: Binarização da micrografias da Figura 64, para permitir a quantificação do percentual de recobrimento com GSR. Largura das imagens 130 μm . (Continuação).

Quando a área de pixel brancos é comparada à área total da imagem, obtém-se o conjunto de curvas da Figura 66, que mostram a redução de recobrimento em função da distância radial da borda do furo para os tiros 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm.

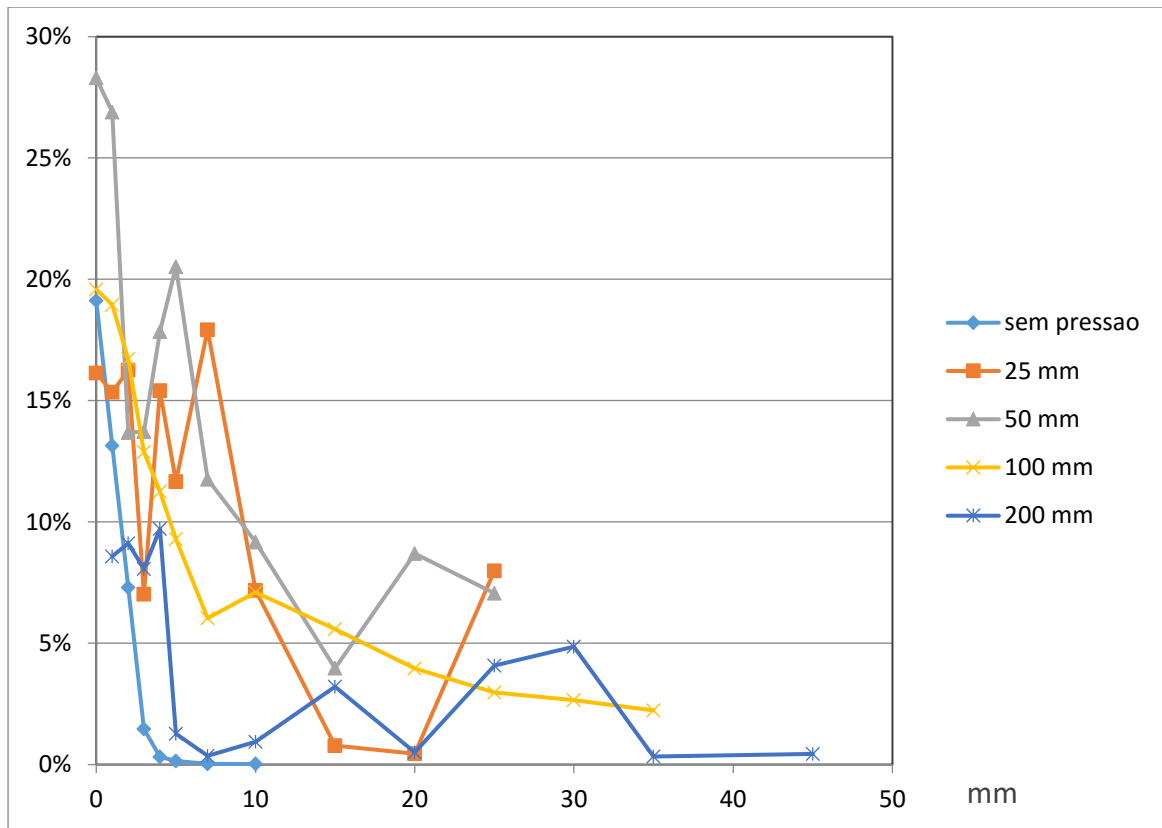


Figura 66: Evolução do percentual de recobrimento das fibras em função da distância radial do furo, para os tiros 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm.

Esta distribuição de GSR tem alcance semelhante ao da fuligem (enegrecimento) observado nas imagens ópticas (Figura 49 até Figura 51: Imagens ópticas da malha sintética alvejada com tiros disparados em diferentes distâncias., porém pode ser discriminada sobre tecidos de qualquer coloração.

A redução de recobrimento R em função da distância radial da borda do furo x (em mm) é aproximadamente um decaimento exponencial, conforme a equação

$$R = A \exp(-\lambda x)$$

onde A é a densidade percentual de GSR na borda do furo e λ a constante de decaimento, como pode ser visto na Figura 67, onde as cinco curvas da Figura 66 estão ajustadas com esta equação. A constante de decaimento pode ser expressa em função da distância necessária para que o recobrimento caia à metade, ou seja $R_{1/2} = \ln 2/\lambda$. Os valores de A , λ e $R_{1/2}$ dos tiros disparados em diferentes distâncias estão mostradas na Tabela 6.

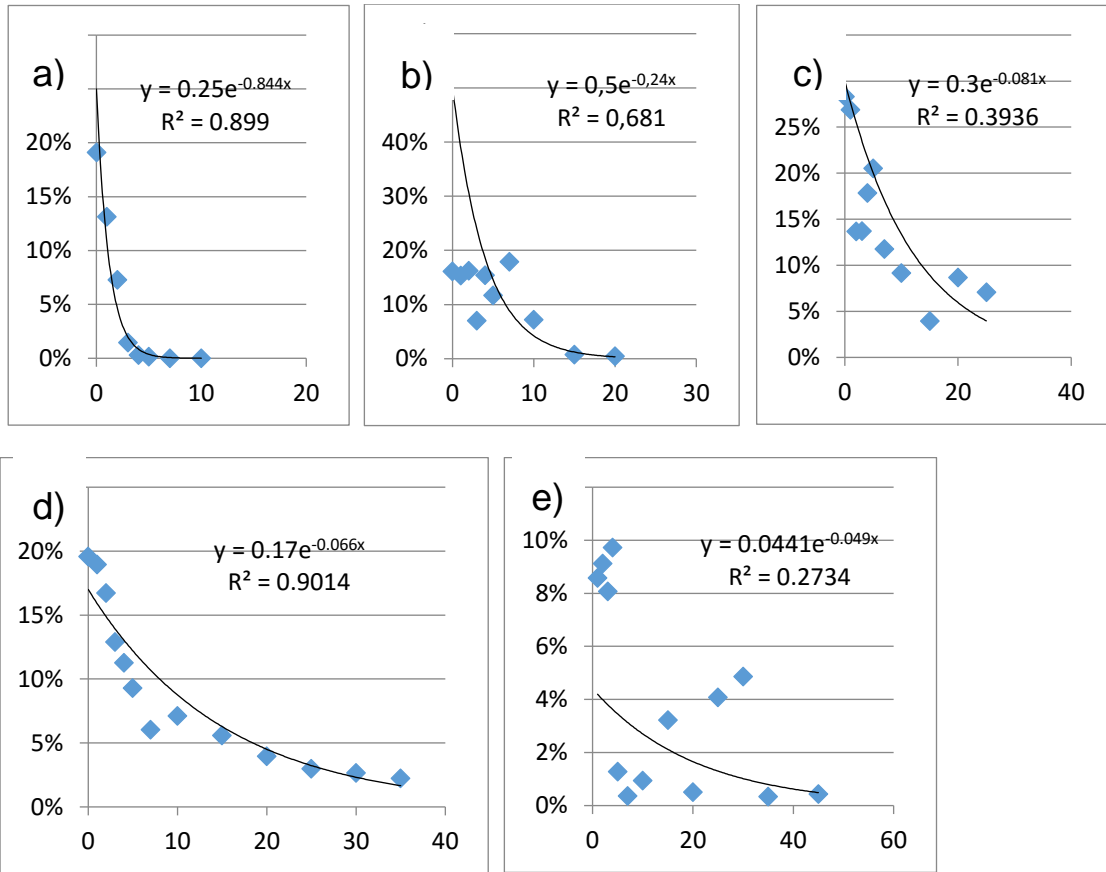


Figura 67: Ajuste de decaimento exponencial da densidade de recobrimento com GSR para as distâncias de tiro: a) 0 mm-sp; b) 25 mm; c) 50 mm; d) 100 mm; e) 200 mm.

Tabela 6: Valores de A , λ e $R_{1/2}$ do ajuste exponencial da densidade de recobrimento com GSR em função da distância radial da borda do furo para os tiros 0sp, 25 mm, 50 mm, 100 mm e 200 mm.

| Distância de tiro (mm) | A | λ (mm ⁻¹) | $R_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ (mm) |
|------------------------|------|-------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 0,25 | 0,84 | 0,8 |
| 25 | 0,5 | 0,24 | 2,9 |
| 50 | 0,3 | 0,08 | 8,7 |
| 100 | 0,17 | 0,06 | 11,6 |
| 200 | 0,04 | 0,04 | 17,3 |

Pode ser observado na Tabela 6 que a distância para redução do recobrimento para metade ($R_{1/2}$) depende da distância em que o tiro foi disparado e pode ser considerada característica para determinado tipo de munição e dispositivo de disparo, neste caso munição Sinoxid e revólver de seis tiros e cano de três polegadas.

Na literatura³⁰ esta redução foi medida em função do teor de Sb no entorno do furo, constatando decaimento exponencial em função do quadrado da distância radial da borda. Naquele trabalho foi estudada a distribuição dos resíduos para tiros disparados em distância maiores que 30 cm, e o autor fez a ressalva que com outras distâncias de tiro este padrão não é obedecido, propondo uma correção que leva em conta a viscosidade do ar, que altera o transporte de partículas contendo Sb, com densidade diferente das que contenham p.ex. chumbo. O mesmo autor estudou também a diferença na retenção de particulado sobre tecido e sobre anteparos de papel filtro, explicando a presença mais abundante de particulado sobre tecido com a maior capacidade do tecido de retenção de GSR.

6 CONCLUSÕES

6.1 SINOXID VERSUS SINTOX

A comparação entre os resíduos das munições Sinoxid e Sintox corroborou o fato conhecido de que existem diferenças fundamentais entre os dois e que é possível diferenciar resíduos de munição Sinoxid de resíduos de munição Sintox por MEV/EDS.

Nas amostras produzidas com munição Sinoxid as partículas de GSR-C e GSR-B foram atribuídas às seguintes categorias características (PbSbBa, PbBa), consistentes (PbSb, PbBa, Pb, Sb, Ba), “NOVA” ($BaAl_2O_4$) e outras (Al, Fe, Zn, Sn, etc.). As partículas de Pb e Sb podem ser originários da mistura iniciadora ou do projétil, Ba pode ser proveniente da mistura iniciadora ou do propelente, Sn pode ter origem na mistura iniciadora, no projétil, no propelente ou no estojo. No resíduo Sinoxid a composição das partículas é bastante heterogênea. Dada a dificuldade de se obter dados acerca da composição de misturas iniciadoras e propelentes dos diversos fornecedores, é conveniente comparar o material coletado na mão do atirador com o material coletado nos estojos percutidos encontrados na cena do crime. Tendo em vista que o número de partículas coletadas em geral é baixo, as conclusões periciais devem ser cautelosas.

Nos resíduos de munição Sintox foram observadas composições contendo AlSiK, AlSi, Pb e AlSiCa. Destas categorias três têm composição semelhante a minerais abundantes na crosta terrestre (aluminossilicatos em geral). Exceto pela presença dos esferulitos de Pb, não se tem indicativo seguro para afirmar que estes resíduos são provenientes de disparo de arma de fogo.

As categorias da norma ASTM⁵⁸ não contemplam suficientemente a variedade de composições de munições existentes no mercado, sendo direcionada para munição do tipo Sinoxid. As micrografias de partículas representativas das duas munições estudadas (Sinoxid e Sintox) mostram que o denominador comum entre os vestígios é a presença de esferulitos submicrométricos de metais pesados, principalmente chumbo.

A busca por partículas que comprovem o disparo de arma de fogo com MEV/EDS, mesmo sem o software de busca automatizado, mostrou-se adequada e viável para a determinação de GSR dentro da prática forense de investigação na Perícia Oficial do Estado

do Rio Grande do Sul. O protocolo de análise deve ser adequado para as diferentes munições. Para munição Sinoxid, a análise deve ser feita no modo de elétrons retroespalhados e a imagem deve ter seu brilho e contraste calibrados para privilegiar a visualização de metais pesados. O EDS indicará a presença da combinação de elementos indicativos ou característicos. Para munição Sintox a análise deverá ser feita no modo de elétrons secundários, que permitem magnificações maiores, e a identificação de GSR será pela constatação da presença de esferulitos submicrométricos de chumbo, que demonstram a proveniência de arma de fogo.

A presença de uma fase característica de $BaAl_2O_4$ em GSR-Sinoxid não é reportada na literatura e tendo em vista que inúmeras partículas com composição compatível foram encontradas no contexto deste trabalho, propõe-se esta composição como nova categoria característica de GSR de munição CBC.

No GSR Sintox a observação característica de microesferulitos de chumbo pode estar associada ao enchumbamento e impregnação de resíduos de espoletas tradicionais decorrentes de disparos anteriores com munição tradicional. Esta limitação não invalida a análise, tendo em vista que a munição Sinoxid é muito mais presente no crime no Brasil, e o atirador comum não irá produzir uma limpeza rigorosa no equipamento ao trocar de munição convencional para NTA.

Desta forma os testes com MEV/EDS que constatem a presença de Ba, Pb e/ou Sb ou a presença de microesferulitos de chumbo foram corroborados sendo válidos para estabelecer conhecimento acerca do(s) tiro(s) objeto(s) de investigação.

6.2 ALTERAÇÕES DE TECIDOS SUBMETIDOS A DISPARO DE ARMA DE FOGO

Os ensaios realizados com tiros de munição Sinoxid disparados sobre tecidos encontrados em cenas de crime no Estado do Rio Grande do Sul mostraram que existem importantes informações tanto na alteração da fibra como na distribuição de resíduos de tiro em volta do rompimento do tecido furado pelo projétil.

Fibras de poliéster no tecido alvejado permitiram estimar distâncias de tiro tipo "encostadas" por fusão das fibras, tipo "distâncias curtas" (abaixo de 5 cm), por apresentarem rompimento por fusão, enquanto que em distâncias maiores ocorre o rompimento mecânico. Fibras de algodão apresentaram apenas rompimento mecânico.

A deformação macroscópica do tecido, o alcance radial do esfumaçamento, apresentaram correlação com a distância de disparo. Foi desenvolvida uma medida quantitativa através da medida com MEV do recobrimento de fibras com GSR, que mostra um decaimento exponencial em função da distância radial do furo do projétil, cuja constante de decaimento apresenta dependência da distância de disparo.

6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da constatação de que não existe GSR genérico e sim um GSR para cada tipo de espoletamento, propelente e constituição de cartuchos e projéteis, torna-se oportuno considerar que são necessárias mais pesquisas detalhadas sobre a natureza das partículas dos resíduos e que é preciso obter padrões de GSR das munições reais mais encontradas na área de atuação de cada órgão de perícia oficial. As trocas de informação entre as instituições sobre os diferentes GSR encontrados permitirá manter-se permanentemente atualizado sobre as munições utilizadas para atividade de crime ou repressão ao mesmo. Este tipo de abordagem poderia trazer informações não somente sobre a produção de tiro, mas também responder a questões acessórias sobre a origem da munição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUS. <http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/> (acesso em 14/04/2016).
2. Estatuto do Desarmamento; http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/L10.826compilado.htm; (acesso em 14/04/2015).
3. Enasp. Relatório Final 2010; http://www.cnmp.gov.br/portal/images/stories/Enasp/relatorio_enasp_FINAL.pdf (acesso em 10/05/2015).
4. Romolo, F.S.; Standardization in Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy-Dispersive Spectroscopy; *IAMA newsletter*, **2002**, 3, 1.
5. Price, G.; Firearms discharge residues on hands; *J. Forensic Sci. Soc.*, **1965**, 5, 199.
6. Vinokurov, A., Zelkowicz, A., Wolf, E.; Zeichner, A.; The influence of a possible contamination of the victim's clothing by gunpowder residue on the estimation of shooting distance; *Forensic Sci. Int.*, **2010**, 194, 72.
7. Rennison, A.; Report on Sodium Rhodizonate Testing in the 1970s. <https://www.gov.uk>. 2013. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/249205/Report_on_Sodium_Rhodizonate_1970s_v2_0.pdf (acesso em 24/05/2016).
8. Heard, B.J.; Handbook of Firearms and Ballistics: examining and interpreting forensic evidence; 2nd Ed.; Wiley and Sons: Chichester UK, **2008**.
9. Garofano, L., Capra, M., Ferrari, F., Bizzaro, G.P., Di Tullio, D., Dell'Olio, M., Ghitti, A.; Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin, *Forensic Sci. Int.*, **1999**, 103 (1), 1.
10. Torre, C., Mattutino, G., Vasino, V., Robino, C.; Brake linings: a source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony. *J Forensic Sci.*, **2002**, 47(3), 494.
11. Styers, G.R; History of Black Powder; *AFTE Journal*, **1987**, 19 (4), 443.
12. Wallace, J.S.; Discharge residue from mercury fulminate-primed ammunition, *Sci. & Just.*, **1998**, 38(1),7.
13. Wallace, J S.; Chemical analysis of firearms, ammunition and gunshot residue. CRC Press: Boca Raton, **2008**.
14. Hagel, R., Redecker, K.; Primer charges free of lead and barium. United States Patent 4,581,082 Estados Unidos da América, **1986**.

15. Haag, M.G e Haag, L.C.; Shooting Incident Reconstruction. Academic Press: San Diego, **1995**.
16. Hogg, S.R. Analysis of lead-free ammunition by scanning electron microscopy using energy dispersive x-ray spectroscopy and discrimination of samples using principal components analysis. Michigan State University: MSc Thesis, **2013**.
17. Chemello, E.; Ciência Forense: Balística; *Química Virtual*, **2007**, 2, 1.
18. CBC. Informativo Técnico 61: Munições NTA - *non toxic ammunition*. **2013**; www.cbc.com.br (acesso em 14/04/2016).
19. DiMaio, V.J.M.; Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques. CRC Press LLC: Boca Raton, **1999**.
20. Basu, S.; Formation of Gunshot Residues; *J. Forensic Sci.*, **1982**, 27, 72.
21. Wolten, G. M., Nesbitt, R.M.; On the Mechanism of Gunshot Residue Particle Formation; *J. Forensic Sci.*, **1980**, 25, 533.
22. Martiny, A., Campos, A.P.C., Sader, M.S., Pinto, A.L.; SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition, *Forensic Sci. Int.*, **2008**, 177, e9.
23. Rosenberg, M.B. e Dockery, C.R.; Determining the Lifetime of Detectable Amounts of Gunshot Residue on the Hands of a Shooter Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; *Applied spectroscopy* **2008**, 62(11), 1238.
24. Trimpe, M.; The current status of GSR examinations; *FBI law enforcement bull.*, **2011**, 5, 24.
25. Nesbitt R.S., Wessel J.E., Jones P.F.; Detection of gunshot residue by use of the scanning electron microscope. *J. Forensic Sci.*, **1976**, 21, 595.
26. Kruesemann, H.; Innovations in Scanning Electron Microscopy: Preserve Sample Integrity and Validity in Forensic Analysis; *Forensic Mag.*, **2008**, 238, 1/6.
27. Warmenhoven, J.W.; A New Procedure in the Forensic Analysis of Gunshot Residue Using Integrated Ion Beam Analysis in Conjunction with Multivariate Canonical Discriminant Function Analysis. Thesis: University of Surrey, Surrey, **2013**.
28. Stoney, D.A., Stoney, P. L.; Illustration and analysis of a coordinated approach to an effective forensic trace evidence capability; *Forensic Sci. Int.*, **2015**, 253, 14.

29. Brozek-Mucha, Z., Jankowicz, A.; Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM–EDX method, *Forensic Sci. Int.*, **2001**, *123*, 39.
30. Bhattacharyya, C.; Dispersion of firing discharge residues using a modified Maxwellian model; *Forensic Sci. Int.*, **1990**, *47*, 31.
31. Brozek-Mucha, Z.; Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis for Chemical and Morphological Characterisation of the Inorganic Component of Gunshot Residue: Selected Problems; *BioMed Res. Int.*, **2014**, 428038-1.
32. Cardinetti, B., Ciampini, C., D’Onofrio, C., Orlando, G., Gravina, L., Ferrari, F., Di Tullio, D., Torresi, L.; X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin, *Forensic Sci. Int.*, **2004** *143(1)*, 1.
33. Cardinetti, B., Ciampini, C., D’Onofrio, C., Orlando, G., Gravina, L., Ferrari, F., Di Tullio, D., Torresi, L.; X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin, *Forensic Sci. Int.*, **2004** *143(1)*, 27.
34. Melo, L.G.A., Martiny, A., Pinto, A.L.; Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition, *Forensic Sci. Int.*, **2014**, *240*, 69.
35. Charles, S., Lannoy, M., Geusens, N.; Influence of the type of fabric on the collection efficiency of gunshot residues, *Forensic Sci. Int.*, **2013**, *228 (1–3)*, 42.
36. Chohra, M., Beladel, B., Baba Ahmed, L., Mouzai, M., Akretche, D., Zeghdaoui, A., Mansouri, A., Benamar, M.E.A.; Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition, *J. Rad. Res. App. Sci.*, **2015**, *8(3)*, 404.
37. Grima, M., Butler, M., Hanson, R., Mohameden, A.; Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue; *Sci. & Just.*, **2012**, *52(1)*, 49.
38. Gunaratnam, L., Himberg, K.; The identification of gunshot residue particles from lead-free Sintox ammunition; *J. Forensic Sci.*, **1994**, *39*, 532.
39. French, J., Morgan, R.; An experimental investigation of the indirect transfer and deposition of gunshot residue: Further studies carried out with SEM–EDX analysis, *Forensic Sci. Int.*, **2015**, *247*, 14.

40. Kabir, A., Holness, H., Furton, K.G., Almirall, J.R. Recent advances in micro-sample preparation with forensic applications, *Trends Anal. Chem.*, **2013**, *45*, 264.
41. Meng, H.H., Lee, H.C., Chen, Y.L.; The analysis of primer mixtures and gunshot residues using scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray analysis.; *Proceedings. IEEE 37th Annual 2003 International Carnahan Conference on Security Technology*, **2003**, 359.
42. Niewoehner, L., Wenz, H.W., Andrasko, J., Beijer, R., Gunaratnam, L.; ENFSI Proficiency Test Program on Identification of GSR by SEM/EDX; *J. Forensic Sci.*, **2003**, *48*, 1.
43. Phillips, S.A.; Pyrotechnic residues analysis – detection and analysis of characteristic particles by scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, *Sci. & Just.*, **2001**, *41(2)*, 73.
44. Polovková, J., Šimonič, M., Szegényi, I.; Study of gunshot residues from Sintox® ammunition containing marking substances, *Egyp. J. Forensic Sci.*, **2015**, *5(4)*, 174.
45. Romolo, F.S., Margot, P.; Identification of gunshot residue: a critical review, *Forensic Sci. Int.*, **2001**, *119(2)*, 195.
46. Vaconcellos, M.A.Z., Hinrichs, R., Gasparoni, C., Frank, P.O.; Comparação de resíduos de disparo de munição convencional e ecológica por mapeamento elementar e determinação de fases por difração de raios X. XII Congresso Nacional de Criminalística Brasília: ABC, **2013**, *1*, 40.
47. White, T.R.; Developing a quality assurance program for gunshot primer residue analysis, *Proc. SPIE*, **2014**, *9236*, 92360K-1.
48. Zadora, G., Brožek-Mucha, Z.; SEM–EDX—a useful tool for forensic examinations, *Mat. Chem. Phys.*, **2003**, *81(2–3)*, 345.
49. Duarte, A., Silva, L.M., de Souza, C.T., Stori, E.M., Bouffleur, L.A., Amaral, L., Dias, J.F.; Elemental quantification of large gunshot residues; *Nucl. Instrum. Meth. B* **2015**, *348*, 170.
50. Romolo, F.S., Christopher, M.E., Donghi, M., Ripani, L., Jeynes, C., Webb, R.P., Ward, N.I., Kirkby, K.J., Bailey, M.J.; Integrated Ion Beam Analysis (IBA) in Gunshot Residue (GSR) characterization; *Forensic Sci. Int.* **2013**, *231(1–3)*, 219.
51. Brožek-Mucha, Z., Zadora, G.; Grouping of ammunition types by means of frequencies of occurrence of GSR, *Forensic Sci. Int.*, **2003**, *135(2)*, 97.

52. Vermeij, E., Duvalois, W., Webb, R., Koeberg, M.; Morphology and composition of pyrotechnic residues formed at different levels of confinement; *Forensic Sci. Int.*, **2009**, 186, 68.
53. Wallace, J S e McQuillan, J. Discharge Residues form Cartridge-operated Industrial Tools. *J. Forensic Soc.*, **1984**, 24, 495.
54. Dockery, C.R., Turner, J., Rosenberg, M.B., Kammerdiener, K., Mungai, S.W.; Gunshot Residue Analysis in the Undergraduate Laboratory Using Toy Cap Gun; *Spectroscopy Lett.*, **2010**, 43, 534.
55. Berk, R.E.; Automated SEM/EDS analysis of airbag residueI: particle identification; *J. Forensic Sci.*, **2009**, 54, 60.
56. Ditrich, H., Distribution of gunshot residues – The influence of weapon type, *Forensic Sci. Int.*, **2012**, 220(1–3), 85.
57. Brožek-Mucha, Z.; Variation of the chemical contents and morphology of gunshot residue in the surroundings of the shooting pistol as a potential contribution to a shooting incidence reconstruction, *Forensic Sci. Int.*, **2011**, 210(1–3), 31.
58. ASTM International. Standard guide for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy-dispersive spectrometry, ASTM standards, designation E 1588-10 (Re-approved 2010). West Conshohocken, PA: ASTM International, **2010**.
59. Brožek-Mucha, Z.; Distribution and properties of gunshot residue originating from a Luger 9 mm ammunition in the vicinity of the shooting gun, *Forensic Sci. Int.*, **2009**, 183(1–3), 33.
60. Stoney, D.A., Stoney, P. L.; Illustration and analysis of a coordinated approach to an effective forensic trace evidence capability; *Forensic Sci. Int.*, **2015**, 253, 14.
61. Wolten, G.M., Nesbitt, R.S., Calloway, A.R., Loper, G.L., Jones, P.F.; Final report on particle analysis for gunshot residue detection; Aerospace report n° ATR77 (7915)-3; The Aerospace Corporation, El Segundo, Ca, **1977**.
62. Hannigan, T.J., McDermott, S.C., Greaney, C.M., O’Shaughnessy, J., O’Brien, C.M.; Evaluation of gunshot residue (GSR) evidence: Surveys of prevalence of GSR on clothing and frequency of residue types; *Forensic Sci. Int.*, **2015**, 257, 177.
63. Dalby, O., Butler, D., Birkett, J.W.; Analysis of gunshot residue and associated materials – a review, *J. Forensic Sci.*; **2010**, 55, 924.

64. Brožek-Mucha, Z., Zadora, G., Dane, F.; A comparative study of gunshot residue originating from 9 mm Luger ammunition from various producers, *Sci. & Just.*, **2003**, 43(4), 229.
65. Kersh, K. L., Childers, J. M., Justice, D., & Greg, K. Detection of gunshot residue on dark-colored clothing prior to chemical analysis. *J. Forensic Sci.*, **2014**, 59, 754.
66. Wallace, J.S., McKeown, W.J.; Sampling procedures for firearms and/or explosives residues; *J. Forensic Sci. Soc.*, **1993**; 33, 107.
67. Coxon, A., Grieve, M., Dunlop, J.; A method of assessing the fibre shedding potential of fabrics; *J. Forensic Sci. Soc.*, **1992**, 32(2), 151.
68. Pounds, C.A.; The Recovery of Fibres from the Surface of clothing for Forensic Examinations; *J. Forens. Sci. Soc.*, **1975**, 15, 127.
69. Grieve, M., Deck, S.; A new mounting medium for the forensic microscopy of textile fibres; *Sci. Justice*, **1995**, 35(2), 109.
70. Grieve, M.C., Kotowski, T.M.; The identification of polyester fibers in forensic science; *J. Forensic Sci.*, **1977**, 22(2), 390.
71. ASTM International Standard Guide for Forensic Examination of Fabrics and Cordage 1 Designation: E2225 – 10; West Conshohocken, PA: ASTM International, **2010**.
72. Grieve, M.C.; An index of textile fibres introduced during the last decade; *J. Forensic Sci. Soc.*, **1992**, 32(1), 35.
73. De Wael, K, K., Lepot, L., Lunstroor, K, Gason, F.;. 10 years of 1:1 taping in Belgium - A selection of murder cases involving; *Sci. & Justice*, **2016**, 56, 18.
74. Jochem, G., Lehnert, R.J.; On the potential of Raman microscopy for the forensic analysis of coloured textile fibres; *Sci. Justice*, **2002**, 42(4), 215.
75. Goynes, W.R., Rollins, M.L.; A scanning electron microscope study of washer dryer abrasion in cotton fibers; *Textile Res. J.*, **1971**, 3, 226.
76. Hearle, J.W.S., Lomas, B., Cooke, W.D.; Atlas of fiber fracture and damage to textiles, 2nd ed.; CRC Press LLC: Boca Raton, **1998**.
77. Pelton, W., Ukpabi, P.; Using the Scanning Electron Microscope to Identify the Cause of Fibre Damage Part II: An Exploratory Study; *Canadian Soc. Forensic Sci. J.*, **1995**, 28(3), 189.

78. Andrasko, J., Petterson, S.; A simple method for collection of gunshot residues from clothing; *J. Forensic Sci.*, **1991**, *31*, 321.
79. Aksoy, C., Bora, T., Şenocak, N., Aydın, F.; A new method to reduce false positives due to antimony in detection of gunshot residues; *Forensic Sci. Int.*, **2015**, *250*, 87.
80. Cimino, A.M., Debney, J.E.; Distance of Shot from Discharge Residues of Rifled Weapons; *J. Forensic Sci.*, **1968**, *8*, 8.
81. CBC Informativo Técnico 43 Munições para Armas Curtas. **2005**; www.cbc.com.br (acesso em 14/04/2016).
82. CBC Informativo Técnico 44 - Pólvoras CBC. s.l. : CBC, **2012**; www.cbc.com.br (acesso em 14/04/2016).
83. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.; Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3rd edition; Springer: New York, **2003**.
84. Hinrichs, Ruth. Técnicas Instrumentais não Destrutivas Aplicadas à Gemas. Editora UFRGS: Porto Alegre, **2014**.
85. Yañez, J., Farías, M.P., Zúñiga, V., Soto, C., Contreras, D., Pereira, E., Mansilla, H.D., Saavedra, R., Castillo, R., Sáez, P.; Differentiation of two main ammunition brands in Chile by Regularized Discriminant Analysis (RDA) of metals in gunshot residues, *Microchem. J.*, **2012**, *101*, 43.

ANEXO A

Enumeração de composições encontradas em resíduo de GSR Sintox, com contagens com menos de 7 partículas em 903 analisadas.

| Composto | Quantidade |
|-----------------|-------------------|
| AlSiFe | 6 |
| AlSiK Ti | 5 |
| CuZn | 5 |
| MgSiFe | 5 |
| AlSiPb | 4 |
| MgAlSiKFe | 4 |
| SbPb | 4 |
| SCa | 4 |
| AlPb | 3 |
| Ag | 2 |
| AlBa | 2 |
| AlBaPb | 2 |
| AlCa | 2 |
| AlSbBaPb | 2 |
| AlSiKCa | 2 |
| AlSiTi | 2 |
| MgAlSiFe | 2 |
| MgAlSiK | 2 |
| MgFe | 2 |
| MgSiCaFe | 2 |
| PCa | 2 |
| TiFe | 2 |
| AlCaPMn | 1 |
| AlCaTi | 1 |
| AlClK | 1 |
| AlCu | 1 |
| AlCuZn | 1 |
| AlFe | 1 |
| AlKCuZn | 1 |
| AlKPb | 1 |
| MgAlPb | 1 |
| AlSiBa | 1 |
| AlSiBaPb | 1 |
| AlSiCaPb | 1 |
| AlSiFeNi | 1 |
| AlSiKCuBa | 1 |

| | |
|------------|-----|
| AlSiKFe | 1 |
| AlSiKPb | 1 |
| AlSiSbBaPb | 1 |
| AlTi | 1 |
| CaFe | 1 |
| ClCu | 1 |
| ClFeNi | 1 |
| ClKZn | 1 |
| ClPb | 1 |
| FeSi | 1 |
| KPb | 1 |
| MgAlCa | 1 |
| NaAlPb | 1 |
| NaAlSiClK | 1 |
| NaAlSiK | 1 |
| NaAlSiKCa | 1 |
| SbBaPb | 1 |
| SFeSb | 1 |
| SiK | 1 |
| SiPb | 1 |
| SiTi | 1 |
| Zn | 1 |
| TOTAL | 102 |

ANEXO B

Comparação de resíduos de disparo de munição convencional e ecológica por mapeamento elementar e determinação de fases por difração de raios X

M.A.Z. Vaconcellos^{1,3}, R.Hinrichs^{1,2}, C.Gasparoni³, P.O. Frank^{4,5}

¹ Laboratório de Microanálise Instituto de Física UFRGS

² Instituto de Geociências UFRGS

³ Programa de Pós-Graduação em Física UFRGS

⁴ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais UFRGS

⁵ Instituto Geral de Perícias Rio Grande do Sul

A identificação de resíduos de tiro de armas de fogo (*gun shot residue* GSR) fornece informações úteis nas investigações forenses envolvendo confirmação de existência de tiro. O método mais utilizado faz uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para analisar a morfologia e composição dos particulados coletados de um suspeito (e.g. mãos e roupas). Os resíduos são originados da queima do material do *primer* que contém os elementos chumbo, antimônio e bário, “exclusivos” deste tipo de material. A munição não tóxica ou ecológica (NT - *non toxic ammunition*) foi desenvolvida nas últimas décadas principalmente para reduzir o impacto do chumbo volatilizado durante o disparo de munição com espoletas convencionais, tendo em vista a contaminação com chumbo dos profissionais que trabalham com armas de fogo e dos efeitos patogênicos que esta contaminação provoca [1]. Como a munição NT não contém os elementos indicativos da munição convencional, são necessários novos critérios para a identificação dos resíduos em suspeitos de disparos. Neste trabalho, são apresentados resultados preliminares de uma investigação mais ampla sobre a comparação entre a composição química e a composição de fases da munição tradicional e NT utilizando várias técnicas analíticas.

Foram selecionados os cartuchos de calibre .38 SPL (*special*) e NT fabricados pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) e fornecidos pelo Instituto Geral de Perícias do Estado do Rio Grande do Sul. Os projéteis e o propelente foram removidos e então realizadas ignições diretamente sobre a fita dupla face de carbono aderida ao porta-amostras do MEV, em um dispositivo construído especialmente para este fim. As amostras para análise no MEV foram metalizadas. Foram adquiridas imagens de elétrons secundários e mapas de raios X característicos no MEV Jeol modelo LV5800. Também foram realizadas deflagrações do *primer* sobre vidro recoberto com uma fina camada de vaselina para a caracterização de fases pela análise por difração de raios X (DRX), que foi realizada em geometria de Seeman-Bohlin, com o ângulo de incidência mantido fixo em 1°. Estas análises foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD6000.

A Figura 1 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundários da ignição dos cartuchos convencionais (SPL) e não-tóxico (NT) e seus respectivos mapas de distribuição elementar.

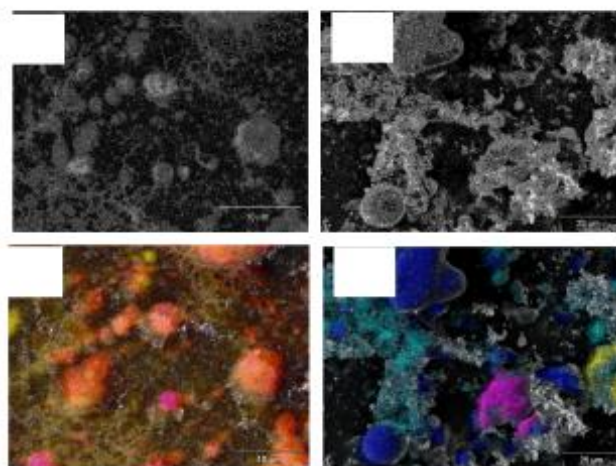


Figura 1. Imagem de microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundários dos resíduos de disparo do *primer* a) SPL e b) NT. Os mapas correspondentes são apresentados em c) (Pb – amarelo; Al – magenta; Pb+Sb+Ba+O – salmão) e d) (Si – azul; Al – magenta; Zn – amarelo e K – cian).

A morfologia da munição convencional indica a presença de grãos irregulares de até 100 μm , mas com predominância de tamanhos de grão abaixo de 25 μm . São observados também grãos esféricos com dimensões abaixo de 10 μm . Em toda a extensão da amostra verifica-se a presença de fios nanométricos entrelaçados. As partículas irregulares apresentam composição variada (Al, Pb isolados ou combinações de Pb+Sb+Ba e Ba+Al) enquanto as partículas esféricas mostram a presença de Pb/Sb/Ba como esperado. A munição NT apresenta aglomerados de partículas de morfologia irregular com tamanhos de até 50 μm , mas com predominância de tamanhos abaixo de 25 μm . As partículas esféricas podem atingir até 10 μm de diâmetro. A composição é variada entre os particulados irregulares (principalmente alumínio, mas o particulado esférico é constituído majoritariamente por Si e O).

Os difratogramas apresentaram um *background* proveniente do substrato de vidro, que foi subtraído dos resultados de difração de raios X dos resíduos originados da ignição do *primer* SPL e NT, que são apresentados na Figura 2.

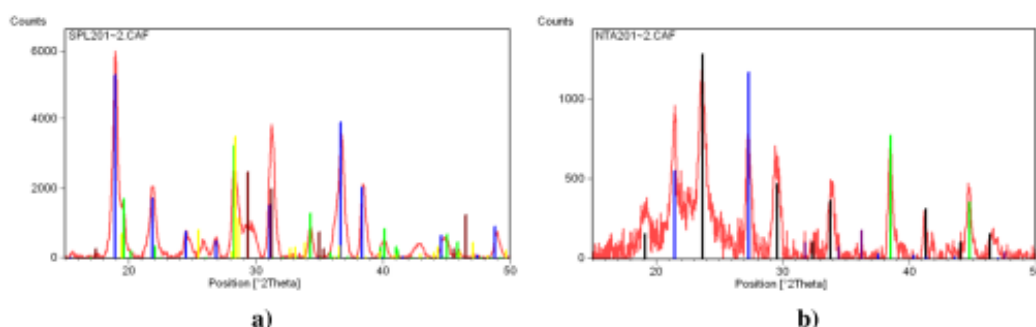


Figura 2. Difratogramas dos resíduos do *primer* de a) da munição convencional (verde escuro: nitrato de bário, verde claro: óxido de alumínio e bário, marrom óxido de chumbo, cian: sesquióxido de antimônio) e b) munição não tóxica (preto: nitrato de potássio, azul: quartzo, verde: alumínio metálico, lilás: óxido de zinco).

A DRX dos resíduos do *primer* da munição convencional apresentou uma composição de fases consistindo de nitrato de bário, óxido de bário e alumínio, óxido de chumbo e sesquióxido de antimônio, indicados com barras das cores verde escuro, verde claro, marrom e azul claro, respectivamente na Figura 2a, enquanto que as fases detectadas no GSR da munição NT foram nitrato de potássio, quartzo, alumínio metálico e óxido de zinco (indicados na Figura 2b com as cores preto, azul, verde e lilás, respectivamente).

Cabe enfatizar a observação de grande quantidade de particulados esféricos na munição NT que podem servir como indicadores de disparo de arma de fogo da munição avaliada neste estudo. Esta morfologia esférica com dimensão micrométrica é resultante da rápida solidificação de vapores condensados provenientes da reação em alta temperatura (3000 $^{\circ}\text{C}$) do processo explosivo [4]. Da mesma forma que ocorre com as munições convencionais, onde contaminações laborais podem gerar falsos positivos a partir de análises químicas apenas, é necessário fazer também uma análise morfológica do material coletado como evidência. No caso da munição NT, existe a possibilidade de geração de partículas de sílica esféricas em resíduos expelidos de chaminés de altos-fornos que utilizem carvão mineral como combustível. Em áreas de vulcanismo ativo piroclástico, pode ocorrer uma contaminação natural por esferulitos microscópicos de sílica. Mais estudos serão necessários para estabelecer parâmetros de diferenciação dos resíduos da munição não-tóxica destes de origem industrial e/ou natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MARTINY, A. CAMPOS, A.P.C., SADER, M.S., PINTO, A.L., SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition, *Forensic Science International* 177 (2008) e9–e17
- CARDINETTI, B., CIAMPINI, C., D'ONOFRIO, C., ORLANDO, G., GRAVINA, L., FERRARI, R., DI TULLIO, D., TORRESI, L., X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin, *Forensic Science International* 143 (2004) 1–19
- ROMOLO, F.S., MARGÓT, P., Identification of gunshot residue: a critical review, *Forensic Science International* 119 (2001) 195–211
- GRIMA, M., BUTLER, M., HANSON, R., MOHAMEDEN, A., *Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue*, *Science and Justice* 52 (1) (2012) 49-57.