UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Segurança Cidadã Mestrado Profissional em Segurança Cidadã

ANDRÉ LUÍS SILVA DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO (GSR) DE MUNIÇÃO NTA: critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X

ANDRÉ LUÍS SILVA DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO (GSR) DE MUNIÇÃO NTA: critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Segurança Cidadã - Curso de Mestrado Profissional em Segurança Cidadã - da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Segurança Cidadã.

Professora Orientadora: Dra. Ruth Hinrichs.

André Luís Silva dos Santos

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO (GSR) DE MUNIÇÃO NTA: critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X

BANCA EXAMINADORA

Prof. a Dr. Ruth Hinrichs Universidade Federal do Rio Grande do Sul Membros Dr. Cristina Barazetti Barbieri IGP RS Prof. Dr. Alex Niche Teixeira UFRGS

Prof. Dr. Marcos A. Z. Vasconcellos UFRGS

Porto Alegre, 22 de janeiro de 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Silva dos santos, André Luís
CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO (GSR) DE
MUNIÇÃO NTA: critérios morfológicos e químicos por
microscopia eletrônica de varredura com
espectrometria de raios X / André Luís Silva dos
santos. -- 2020.

86 f.

Orientadora: Ruth Hinrichs.

Dissertação (Mestrado Profissional) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Segurança Cidadã, Mestrado
Profissional em Segurança Cidadã Porto Alegre, BR-RS,
2020.

1. NTA. 2. GSR. 3. Microanálise. 4. Forense. 5. MEV. I. Hinrichs, Ruth, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à universidade pública! À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que agora, na pós-graduação, passa a fazer parte da minha trajetória.

Agradeço ao Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS, pela realização das análises e apoio material.

À minha esposa, Patrícia, pelo apoio, incentivo, auxílio, compreensão e amor.

Gostaria de agradecer à minha família, que sempre me incentivou ao estudo e que vêm apoiando minhas decisões em relação à esta vida de pesquisas.

Agradeço também à minha orientadora Prof.^a Ruth Hinrichs. Obrigado pela paciência das manhãs e tardes no Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS. Por todo apoio e ajuda, especialmente nesta etapa de fim de dissertação!

Aos demais professores do Curso de Mestrado em Segurança Cidadã.

Por fim, um agradecimento especial ao Major QOEM Rafael Venturella, Subcorregedor Geral do CBM-RS, instrutor de tiro, pelo incentivo e apoio na realização do experimento de disparo com munição NTA.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

SANTOS, A.L.S., (HINRICHS, R., Orientadora); Determinação da presença de resíduos de disparo (GSR) de munição NTA através de critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X característicos; Resumo selecionado para apresentação no I COLÓQUIO DE SEGURANÇA CIDADÃ: MESTRADO PROFISSIONAL UFRGS. (1 página)

SANTOS, A.L.S., HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Identificação de resíduos de disparo (GSR) de munição NTA através de critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X; Trabalho completo apresentado no I COLÓQUIO DE SEGURANÇA CIDADÃ: MESTRADO PROFISSIONAL UFRGS (10 páginas).

SANTOS, A.L.S., HINRICHS, R.; Subsídios para elaboração de termo de referência: A configuração instrumental necessária do Microscópio Eletrônico de Varredura na prática forense: uma avaliação de custo beneficio; A ser submetido em revista especializada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes da munição
Figura 2 – Classificação de munição de acordo com o formato do projétil24
Figura 3 – Classificação de munição de acordo com a posição da espoleta26
Figura 4 – Componentes da munição NTA
Figura 5 - Micrografia de uma partícula característica de GSR de munição convencional -
esferulito recoberto por <i>spray</i> submicrométrico
Figura 6 - Fórmulas estruturais de alguns compostos orgânicos presentes nas misturas
iniciadoras
Figura 7 – Estágios de disparo do projétil: Combustão da mistura iniciadora (I), Combustão do
propelente (II) e Solidificação e condensação dos vapores (III)
Figura 8 - Esquema dos componentes de um MEV com EDS
Figura 9 - Micrografias da mesma partícula obtidas com diferentes detectores: a) modo de
elétrons retroespalhados (BEI), privilegiando contrastes de número atômico; b) modo de
elétrons secundários (SEI), que privilegia os detalhes menores
Figura 10 - Micrografia BEI de uma partícula composta por elementos leves, com micro-
partículas aderidas de elementos pesados
Figura 11 - Espectros EDS da partícula mostrada na figura 5, demonstrando a presença dos
elementos Sb, Ba e Pb (além de Al e O) através dos picos de raios X característicos40
Figura 12 - Simulação em software WinCasino2 das trajetórias dos elétrons indicando os
volumes de ionização em cobre utilizando elétrons com: a) 15 keV e b) 20 keV41
Figura 13 - Fotografias das armas utilizadas: a) Pistola G2C40 S&W, marca Taurus; b)
Revólver .38 Special, marca Taurus
Figura 14 – Fotografia da configuração da arma, alvo e mão do atirador no momento do disparo
45
Figura 15- Fotografia da coleta do GSR/NTA da luva utilizada durante o disparo. O stub com
a fita de carbono e a embalagem para amostra estão à esquerda da figura46
Figura 16 - MEV do Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS (JSEM-LV 5800)47
Figura 17 - Categorias de morfologias utilizadas neste trabalho
Figura 18 – Espectros de microanálise obtidos em: a) partícula botroidal sem partículas
brilhantes aderidas (área 6); b) partícula de <i>spray</i> brilhante (ponto 1)49
Figura 19 - Dispositivo disparador fabricado nas oficinas do Instituto de Física da UFRGS50

Figura 20 - a) Micrografia BEI de partícula botroidal (NTA1), com spray de alto número
atômico aderido; b) Espectro EDS da matriz orgânica (vermelho) e espectro EDS do spray
aderido (preto), mostrando a presença de cobre no spray, mas não na matriz52
Figura 21 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos especificados nas
4 categorias morfológicas da amostra NTA1
Figura 22 - Matriz botroidal, amostra NTA2, com spray metálico
Figura 23 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos discriminados nas
4 categorias morfológicas da amostra NTA2
Figura 24 - Histogramas comparativos de NTA1 e NTA2 dos elementos metálicos presentes
em a) spray, e b) esferulitos
Figura 25 - Histogramas comparativos de NTA1 e NTA2 da presença de elementos leves em a)
fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)
Figura 26 – a) Micrografia BEI de partículas da amostra NTA2; b) Identificação das partículas
numeradas pela interpretação de seus espectros EDS
Figura 27 - Espectro EDS da matriz orgânica típica, com alto teor de carbono, teor intermediário
de Cl e O, e traços de elementos leves Na, Mg, Al, Si, K e Ca (ponto 4 da Figura 26 a)59
Figura 28 - Identificação de um fragmento anguloso contendo Si e Mg, compatível com o
mineral olivina (ponto 6 da Figura 26 a)
Figura 29 - a) Micrografia BEI de resíduo de tiro NTA2; b) espectros dos pontos 1 e 2, indicados
em (a)
Figura 30 - Histograma do percentual de partículas NTA3 que contém os elementos
discriminados nas 4 categorias morfológicas
Figura 31 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA3 de elementos metálicos
presentes em: a) spray, e b) esferulitos
Figura 32 - Histogramas comparativos das amostras NT1 e NTA3 da presença de elementos
leves em: a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)
Figura 33 - a) Micrografia BEI de partículas da amostra NTA3; b) Identificação das partículas
numeradas pela interpretação de seus espectros EDS
Figura 34 - Histogramas comparativos das amostras NTA2 e NTA3, dos elementos metálicos
presentes em: a) spray, e b) esferulitos
Figura 35 - Histogramas comparativos NTA2 e NTA3, da presença de elementos leves em: a)
fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)
Figura 36 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos discriminados nas
4 categorias da amostra NTA0

Figura 37 - Micrografia BEI de particulado NTA0, mostrando um fragmento anguloso con
spray metálico
Figura 38 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA0, dos elementos metálico
presentes em a) spray, e b) esferulitos
Figura 39 - Gráfico de dispersão comparando os teores percentuais de Cu e Zn no <i>spray</i> e no
esferulitos das amostras NTA1 e NTA0
Figura 40 - Diagrama de fase da liga Cu e Zn, indicando (em cinza) a faixa composicional de
atão utilizado para confecção de cartuchos e espoletas
Figura 41 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA0, da presença de elemento
eves em: a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)
Figura 42 - Histogramas da frequência percentual dos elementos metálicos nas amostras NTA l
NTA2, NTA3 e NTA0 em: a) spray, e b) esferulitos
Figura 43 - Histogramas da presença percentual de elementos leves nas amostras NTA1, NTA2
NTA3 e NTA0 em a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz orgânica)7

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Proporção de homicídios por arma de fogo nas Unidades Federativas do Brasil entre
2006 e 2016
Tabela 2 - Tipos de pontas em projéteis de munição
Tabela 3 – Tipos mais comuns de projéteis e de munições
Tabela 4 - Composição do latão C26000 "70/30", utilizado para fabricação de cartuchos26
Tabela 5 - Outras composições de latão utilizadas na composição de munição26
Tabela 6 - Tabela balística comparativa de munição CBC .40 S&W: NTA vs vários tipos de
munição convencional
Tabela 7 – Elementos presentes no GSR de munições ambientais de diferentes fabricantes 30
Tabela 8 - Demonstrativo numérico da quantidade de partículas analisadas neste trabalho em
todas as categorias de todas as amostras51

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM American Society for Testing and Materials

BEI Imagem de microscópio eletrônico de varredura, no modo de elétrons

retroespalhados, do inglês backscattered electron image

CACs Colecionadores, Atiradores e Caçadores

CBC Companhia Brasileira de Cartuchos
CBM-RS Corpo de Bombeiros Militar do RS

DDNP Diazodinitrofenol

DOU Diário Oficial da União

DRX Difração de raios X

EDS Espectrômetro de raios X característicos por dispersão em energia, do inglês

energy dispersive X-ray spectrometer

ENASP Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública

GSR Resíduo de disparo de arma de fogo, do inglês *gunshot residue*

IPEA Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

keV Quilo eletron-volt unidade de energia

MEV Microscópio eletrônico de varredura

NTA Munição não tóxica, do inglês non toxic ammunition

OMS Organização Mundial da Saúde

PF Polícia Federal

QI Quociente de inteligência

QOEM Quadro de Oficiais de Estado-Maior

SEI Imagem de MEV obtida através de elétrons secundários, do inglês

secondary electron image

SINOXID Nome comercial de munição com mistura iniciadora não corrosiva

SINTOX Nome comercial de munição com mistura iniciadora não tóxica.

OGSR Resíduo de disparo orgânico, do inglês organic gunshot residue

RESUMO

A norma internacional que rege a identificação de GSR (do inglês gun shot residue) (ASTM E1588¹⁷) é dirigida principalmente para GSR de munição convencional, que contém os elementos antimônio, bário e chumbo (Sb, Ba, Pb). As munições livres de chumbo (NTA do inglês non toxic ammunition), referidas na norma, não são equivalentes àquelas fabricadas no Brasil pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC). Desta forma é necessário propor novos subsídios para o reconhecimento de partículas provenientes da deflagração de munição NTA brasileira. Para avaliar as modificações no aspecto morfológico e químico do resíduo de tiro em comparação ao GSR de munição convencional e a influência da contaminação da arma, foram produzidos resíduos de disparo de munição NTA utilizando arma limpa (NTA1), arma contaminada (NTA2) e outra arma habitualmente utilizada com munição convencional (NTA3). Também foi recolhido o resíduo de uma espoleta deflagrada por impacto, sem uso de arma (NTA0). O GSR foi analisado com microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por microanálise com raios X característicos (EDS). As partículas mais indicativas de GSR de NTA-CBC foram partículas com morfologia botroidal e composição orgânica com traços de outros elementos leves, recobertas com spray metálico micrométrico. Na assembleia de partículas observadas, foram também frequentes os fragmentos arredondados de cloretos de sódio e potássio. O spray metálico das amostras NTA1 continha majoritariamente cobre ou ferro. Quando comparado com o spray metálico do NTA0, observou-se a redução do elemento zinco e o aumento da presença de ferro, o que foi atribuído à maior perda de zinco do latão da espoleta na condição mais quente do disparo com propelente. O aumento de ferro foi atribuído ao material de desgaste do interior do cano da arma. Depois de contaminar a arma nova com tiros de munição contendo Sb, Ba e Pb, observou-se aumento destes elementos no spray dos tiros subsequentes com munição NTA (NTA2) por um fator de 5 a 15 vezes, observados em frequência semelhante nos tiros da arma "suja" (NTA3). Desta forma, a norma ASTM E1588¹⁷ vai permanecer apropriada para detecção de GSR enquanto a munição convencional estiver sendo utilizada eventualmente, tendo em vista que partículas características de GSR convencional são observadas nos disparos subsequentes de munição NTA. Apenas em armas completamente livres de contaminação ou no caso de não ocorrerem partículas univocamente atribuíveis a resíduos de tiro, a detecção de GSR deve ser complementada pela observação da presença partículas botroidais orgânicas revestidas com spray de cobre, ferro e/ou zinco.

Palavras-chave: NTA; GSR; microanálise; forense; MEV.

ABSTRACT

The international standard for the identification of GSR (gun shot residue) (ASTM E1588¹⁷) is directed mainly to the identification of conventional ammunition, which contains the elements antimonium, barium, and lead (Sb, Ba, Pb). The non toxic ammunitions (NTA) referred in the norm are not equivalent to those manufactured in Brazil by Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC). In this way, it is necessary to provide new subsidies for GSR identification of Brazilian NTA ammunition. In order to discriminate the morphological and chemical aspects of the GSR-NTA when compared to conventional GSR and to evaluate the influence of prior weapon contamination, we produced GSR-NTA using a clean pistol (NTA1), a slightly contaminated pistol (NTA2) and another weapon that had been prevalently used with conventional ammunition (NTA3). Additionally the fuse of a NTA bullet was detonated by impact, avoiding the use of a weapon (NTA0). All GSR samples were analyzed with a scanning eletron microscope and by microanalysis with characteristic X-rays (EDS). The most indicative particles of GSR from NTA-CBC were particles with botroidal morphology and mostly organic composition, recovered with micrometric metallic spray. In the particle assemblage, frequently rounded fragments of sodium chloride and potassium chloride were observed. The metallic spray from NTA1 was composed mostly of copper or iron. When compared with the metallic spray from NTA0, Zn was reduced and Fe increased in NTA1. The lower Zn content was attributed a higher loss of Zn in the weapon discharge, which occurrs at higher temperature due to the presence of the propellant. The increase in iron was attributed to the wear of the gun barrel. After contaminating the pistol with conventional ammunition containing Sb, Ba, and Pb, it was observed that these elements were 5 to 15 times increased in the GSR-NTA (NTA2). Approximately the same increase was observed, when using the "dirty" weapon (NTA3). Therefore the recommendations of the ASTM E1588-17 standard will remain appropriate for detection of GSR while conventional ammunition is being used eventually. Only in weapons completely free of prior contamination with conventional ammunition or when no particles uniquely attributable to gunshot residues occur, the detection of GSR should be complemented by the observation of the organic particles, recovered with of copper, iron and / or zinc spray.

Keywords: NTA; GSR; microanalysis; forensic; MEV.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Tipos de munição	23
3.2 Origem da munição NTA	27
3.3 GSR – Misturas iniciadoras	31
3.4 Norma ASTM E1588 ¹⁷	34
3.5 Utilização do MEV/EDS para GSR	35
3.6 Obtenção de imagens e microanálise no MEV/EDS	37
3.7 Munição não tóxica NTA	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 Armas e munições	44
4.2 Obtenção de amostras	45
4.3 Métodos de caracterização	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 NTA1: Análise morfológica e elementar	51
5.1.1 Elementos presentes na amostra NTA1	52
5.2 NTA2: Análise morfológica e elementar	54
5.2.1 Elementos presentes na amostra NTA2	54
5.3 Comparativo das amostras NTA1 e NTA2	55
5.4 NTA3: Análise morfológica e elementar	61
5.5 Comparativo das amostras NTA1 e NTA3	61
5.6 Comparativo das amostras NTA2 e NTA3	64
5.7 NTA0: Análise morfológica e elementar	67
5.8 Comparativo das amostras NTA1 e NTA0	68
5.9 Comparativo Geral das amostras NTA por categoria morfológica	73
6 CONCLUSÕES	77
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

A segurança da população na sociedade em que vivemos hoje está sendo um dos problemas mais inquietantes no Brasil, os índices alarmantes de crimes de morte e assaltos contra o cidadãos estão deixando-os em estado de choque e alarme, já que em vários locais a criminalidade e a violência se desenvolvem em dimensões preocupantes e de modo irrefreável pelo poder público.

Em 2016, o Brasil alcançou a marca histórica de 62.517 homicídios, segundo informações do Ministério da Saúde (MS). Isso equivale a uma taxa de 30,3 mortes para cada 100 mil habitantes, o que corresponde aproximadamente a 30 vezes a taxa de homicídios da Europa (IPEA, 2018). Nos últimos dez anos, 553 mil pessoas perderam suas vidas devido à violência intencional no Brasil (IPEA, 2018). Entre os estudiosos da temática em segurança pública é bem conhecida a correlação entre os crimes de homicídio e o uso de armas de fogo (CERQUEIRA & MELLO, 2012).

Entende-se que a segurança pública de um país deveria garantir a proteção de seus cidadãos, todavia, o cenário instaurado no Brasil é crítico, os resultados são de ineficiência das políticas públicas de segurança e crescimento da criminalidade. De acordo com Xavier, a segurança pública é a política governamental com a qual mais se tem preocupação nos tempos atuais. Nas grandes cidades brasileiras o sentimento é de insegurança, fato que se justifica pela redução das políticas públicas de segurança a ações estritamente policiais, deixando de articular políticas sociais (XAVIER, 2013).

Abramovay aponta que em nenhum país do mundo em que não tenha guerra declarada se matou tanto quanto no Brasil. No ano de 2014 quase 60.000 pessoas foram mortas intencionalmente, o que corresponde ao número de mortos dos Estados Unidos em toda a guerra do Vietnã. Vale destacar que a maioria das mortes ocorridas são de negros, jovens e pobres, o que explica, mas não justifica a falta de atenção do Poder Público em relação ao assunto (ABRAMOVAY, 2015).

O Brasil, desde a promulgação da Constituição Federal de 1988, é oficialmente um Estado Democrático de Direito, que tem como principal função o atendimento dos direitos fundamentais de todos os seus cidadãos e a manutenção da paz social. Todavia, a atual realidade brasileira demonstra que se vive em um Estado de Exceção Permanente (AGAMBEN, 2004), ou nas palavras de Walter Benjamin: "a tradição dos oprimidos nos ensina que o Estado de Exceção em que vivemos é na verdade regra geral" (BENJAMIN, 1992).

O que se pode perceber é uma lógica de guerras para enfrentamento da criminalidade, seja a "guerra às drogas", seja a "guerra ao crime organizado" ou a "luta contra a corrupção" e forte repressão aos "crimes de rua", o que promove o sentimento de que o poder punitivo de um Estado hipertrófico é a única solução, com um discurso de que "situações excepcionais exigem medidas excepcionais" (AGAMBEN, 2004).

Ao longo dos anos é possível verificar o aumento do emprego dos efetivos militares das Forças Armadas Brasileira nas regiões de maiores crises na Segurança Pública dentro do País. Além da necessidade em termos de estratégia propriamente militar, é evidente a grande contribuição dessas instituições para o controle e paz social. As ações militares como as operações de garantia da lei e da ordem em conjunto com as polícias locais trazem de imediato a sensação de segurança para a população e o rápido reestabelecimento da ordem pública. A impressão que se tem, na verdade, é que se busca mais atender ao clamor da sociedade, do que resolver de fato o problema instaurado.

Exemplo dessa situação pode ser visto no Rio de Janeiro, onde desde o dia 16 de fevereiro de 2018 ocorreu uma intervenção Federal. Ações conjuntas de tropas federais, incluindo as Forças Armadas, no combate à violência ocorreram em toda extensão do seu território, abarcando estradas federais que cortam o Estado e os limites marinhos. Com isso, o sistema de Segurança do referido Estado foi comandado pelo general de Exército Walter Braga Netto, nomeado ao cargo de interventor. A intervenção durou até dezembro de 2018 e foi justificada pela urgente necessidade de restabelecimento da ordem pública, reforçando o combate ao crime organizado.

O foco no clamor social pode ser visto no discurso do então Presidente Michel Temer, quando apontou que os resultados dessa intervenção eram extraordinários, pois haviam aumentado sua a aprovação pública para 66%, afirmando que, mesmo este índice de 74%, já era extremamente favorável quando maior que 50% (BARREIRA, 2018). Dessa forma, o enfoque não é dado aos resultados que estão sendo trazidos por essa intervenção, mas sim a quanto agrada aos olhos da população.

Essa mesma intervenção demonstra em seus resultados que essa solução emergencial não é a solução mais viável, visto que, enquanto os índices de roubo foram reduzidos significativamente, foi registrado aumento de 105% das mortes em ações policiais, de 9% nos homicídios dolosos e de 61% no número de tiroteios (BARREIRA, 2018).

De acordo com o Mapa da Violência (IPEA, 2018), o Brasil lidera o ranking de mortes anuais por arma de fogo, conforme se observa na tabela 1, abaixo, os dados indicam que o uso

de arma de fogo é causa de 71% dos homicídios no país, numa série histórica que pouca modificação sofreu:

Tabela 1 -Proporção de homicídios por arma de fogo nas Unidades Federativas do Brasil entre 2006 e 2016

Homicídios Cometidos por Arma de Fogo por 100 mil Habitantes								Variação %					
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2006 a 2016	2015 a 2016
Brasil	71,1	71,6	71,2	71,2	70,4	70,4	71,1	71,1	71,6	71,9	71,1	0,1%	-1,10%
AC	31,7	37,8	30,1	39,9	38,2	30,5	40,9	40,6	49,6	53,5	62,3	96,70%	16,50%
AL	80,8	84,6	84,6	83,3	82,5	85,3	84,9	86,6	86,6	84,4	84,9	5,10%	0,60%
AP	37,1	35,3	31	36,3	39,6	38,3	46,3	46,2	59,4	52,6	58,3	56,90%	10,90%
AM	54,2	58	53,7	62,5	58,7	68	63,6	58,4	61,5	63,2	54,5	0,50%	-13,80%
ВА	73,1	74,4	80	81	77,1	76,3	77,4	77,2	78,9	78,7	76	4,00%	-3,50%
CE	59,2	63,4	66	69,8	76,6	73,9	81,6	81,7	82,1	81,5	79,8	35,00%	-2,00%
DF	65,9	72,7	71,3	75,7	73,3	72,9	76,2	71	75	66	67,9	3,00%	2,90%
ES	73,4	72,6	76,8	78	75,8	80,9	80,1	79,7	80,4	75,5	76,2	3,80%	1,00%
GO	65,3	66,3	67	66,3	66,6	69,5	70	71,9	71,2	72,2	70,6	8,20%	-2,20%
MA	49,7	53,5	54,8	56,2	54,6	59,3	64,9	64,6	68,7	70,5	67,5	35,70%	-4,20%
MTo	55,5	61	61,1	57,5	58,3	60,8	60,5	64,6	63	64,1	63,7	14,80%	-0,60%
MS	54,7	57,3	56,4	59,3	53,3	54,9	49,4	50,6	51,1	50,4	48,6	-11,10%	-3,60%
MG	73,7	72,4	71	69,6	67,5	70,4	70,8	73,6	71,6	71	71,9	-2,40%	1,20%
PA	62,5	63,2	67,5	68,2	71,2	67,7	66,1	65,5	67	69,1	72,2	15,50%	4,50%
PB	76,2	76,2	73	80,7	83	85,4	80,3	81,1	80,8	83,1	78,2	2,60%	-5,90%
PR	72,1	73,8	73,8	72,6	73,6	71,2	70,4	69,6	70	68,9	69	-4,30%	0,10%
PE	80,4	81,3	77,6	78,7	76,3	73,3	74,4	73,6	75,7	79,7	78,1	-2,80%	-1,90%
PI	45,9	48	44,2	47,8	50,4	57,6	59,2	61,3	63,6	61,6	62,8	36,70%	1,80%
RJ	81,6	80,9	80,6	79,2	78,3	74,8	75,7	72,8	67,5	66,5	66,4	-18,60%	-0,10%
RN	67,3	74,4	75,1	77,5	75,4	74,8	76,2	79,5	82	80,2	84,6	25,80%	5,50%
RS	72,3	76,2	75,9	73,7	72,4	74,4	73,5	74,1	75,8	78,2	77,7	7,50%	-0,50%
RO	65,6	74,3	59,6	65,6	64,4	63,8	64,5	62,4	69,7	63,8	66,1	0,90%	3,60%
RR	34,2	24,1	27,9	23,1	24	26,3	22,4	32,7	29,8	28,1	35,3	3,10%	25,70%
SC	58,1	59,8	63,5	62,7	58,8	60,2	60,5	57	57,8	61,2	62,1	6,80%	1,50%
SP	70,5	66,3	63,3	60,7	59,3	57,6	60,7	58,5	59,5	60,1	55,9	-20,70%	-7,10%
SE	69	66,7	66,3	69,1	66,9	71,6	73,7	75,9	81,9	85,1	85,9	24,50%	1,00%
ТО	37,4	39,5	41,4	44,4	40,3	44	47	41,8	46,3	55,8	54,1	44,40%	-3,00%

Fonte: extraído de (IPEA, 2018).

Estudos como o de Lucena (LUCENA, 2016) e Frank (FRANK, 2016) têm demonstrado que essa alta taxa pode ser justificada pela facilidade de acesso a armas de fogo, seja por vias lícitas ou ilícitas, assim, como pela alta taxa impunidade nesses crimes. A pesquisa realizada pelo Instituto "Sou da Paz" em 2017, intitulado "Onde mora a impunidade?" (INSTITUTO SOU DA PAZ, 2017) demonstrou que 80% dos crimes de homicídio não são solucionados. O Relatório Nacional da Execução da Meta 2 da Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública de 2012 (ENASP, 2010), por sua vez, mostrou que somente 5 a 8% dos homicídios cometidos por armas de fogo são elucidados. Verifica-se, assim, que a impunidade de fato é a regra (e não a exceção), e essa realidade precisa ser modificada.

Como bem elucidam Reis *et al.*, o uso descontrolado de armas de fogo tem induzido crimes banais o que, somado à impunidade, tem contribuído para os altos índices de homicídios por armas de fogo no país, fazendo-se fundamental o uso de metodologias eficientes para identificação de suspeitos em ocorrências criminais (REIS et al., 2004). Uma dessas formas é a determinação da presença de resíduos de disparos, *gunshot residue* (GSR), que se configuram como partículas arremessadas e depositadas no corpo do atirador e na cena do crime quando é deflagrada munição com uma arma de fogo.

De acordo com Reis *et al.* (2004), a detonação da mistura iniciadora e da pólvora gera resíduos sólidos (*spray* metálico, resíduos incombustos, sais) e gasosos (monóxido e dióxido de carbono, vapor d'água, óxidos de nitrogênio e outros). Os resíduos sólidos têm características que permitem estabelecer um vínculo entre o atirador e o disparo de uma arma de fogo, visto que esses resíduos possuem peculiaridades de morfologia e/ou composição química.

Inúmeras são as técnicas utilizadas para análise destes resíduos, dentre elas está a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizada neste estudo, que combina informações sobre morfologia (imagem) e composição química (análise dos raios X característicos) pela espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDS do inglês *energy dispersive spectrometer*), revelando elementos que se encontram numa mesma partícula. A análise de GSR por MEV/EDS é recomendada pela norma internacional (ASTM E1588-17, 2017). Esta norma identifica os elementos chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) provenientes do iniciador contido na espoleta de munição convencional, vaporizados durante a deflagração e expelidas da arma junto com o projétil. Estes vapores, condensados em partículas micrométricas e submicrométricas, se depositam em superfícies próximas da arma, principalmente na mão do atirador.

Por exemplo, para identificação de GSR, a norma internacional preconiza a utilização de MEV com EDS para identificação unívoca de vestígios GSR na mão de um suspeito, permitindo a corroboração de sua exposição a disparos, sua associação à cena do crime e, eventualmente, até a determinação da autoria de um disparo, porém apenas alguns poucos institutos de perícia dispõem de equipamentos deste tipo. De outra parte recente alteração legislativa no âmbito do Executivo (DOU- Decreto Nº 10.030, 2019) (DOU - Portaria Nº 1.222, 2019) ampliou o número de calibres de munição de uso permitido, bem como, aumentou a quantidade de munição a ser adquirida pelo cidadão comum. Nesse cenário, apesar de o governo federal reconhecer que na maioria dos homicídios os culpados não são identificados e que fatores como impunidade e altos índices de criminalidade reclamam a necessidade de

modernização das técnicas de investigação de crime, percebemos que isso não resulta em investimentos nos institutos de perícia forense dos Estados.

Dificultando ainda mais esta situação de parcos recursos instrumentais para realização das perícias, na última década foi desenvolvida uma munição "não tóxica", que utiliza uma composição química diferente no iniciador, para minimizar a exposição dos atiradores ao chumbo (Pb) vaporizado. No Brasil, a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) produz munições não tóxicas, com a proposição de que estas munições seriam melhores para o meio ambiente, livres de metais pesados e limpas. São comercializadas no exterior pela empresa MagTech sob a denominação *clean range*® CBC e no Brasil pela própria CBC sob a denominação "Non Toxic Ammunition" – NTA. Esta munição também é conhecida pela alcunha "Sintox" ou munição ambiental, para diferenciá-la da munição convencional denominada "SINOXID" (porque esta munição, na época de seu desenvolvimento na década de 30 do século passado, minimizava a oxidação do cano da arma comparada com a munição histórica).

Esta munição NTA, desenvolvida principalmente para utilização em estandes de tiro para treinamento, e que atualmente representa um elevado percentual na aquisição de munição pelas forças policiais¹ do Estado do Rio Grande do Sul pode eventualmente vir a ser utilizada em situações de crime. No momento atual na maioria dos disparos em cenas de crime ainda é utilizada a munição convencional. Porém, na medida em que a munição NTA apresentar eficiência cada vez melhor, sua disseminação e disponibilidade inexoravelmente vai levar à sua utilização em situações que necessitem de perícia criminal. Nestes casos a norma técnica ASTM E1588¹¹ não auxilia na identificação, porque os elementos diagnósticos (Pb, Ba e Sb) não existem mais na composição do iniciador e do propelente.

Martiny et al. (MARTINY, CAMPOS, SADER, & PINTO, 2008) elucidam que a preocupação com a saúde dos usuários frequentes de armas de fogo e com os impactos ambientais causados por metais pesados provenientes de disparos impulsionaram o desenvolvimento das chamadas munições ambientais, comercializadas no Brasil nos calibres 9 mm Luger, .380 AUTO, .38 SPL, .40 S&W e .45 ACP. Em seu estudo, os autores destacaram a dificuldade de identificação de resíduos desse tipo de munição, destacando a ausência de um elemento pesado marcador dessa munição.

O fato de que o GSR de munição ambiental conter apenas elementos leves inviabiliza a identificação do GSR pela análise química, tendo em vista que os elementos leves estão abundantemente presentes nas rochas e minerais que compõem a crosta terrestre.

¹ A recente edição, no RS, da Portaria SSP/RS nº 127/2019, classificou como secreta a informação referente a aquisição de armamentos e demais insumos das forças de policiais, com prazo de sigilo por 15 (quinze) anos.

Estudos realizados nos Estados Unidos por Oommen *et al.* (OOMMEN & PIERCE, 2006) e no Brasil em munição da Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) por Martiny *et al.* (2008) ratificaram a dificuldade de identificar os resíduos de munição NTA, destacando a grande variação de sua composição e a ausência de um elemento específico que fosse capaz de caracterizá-la. Assim, como afirma Arouca, diante da grande variedade de composição e morfologia das partículas, a identificação do GSR-NTA tornou-se uma tarefa quase impossível e um novo padrão para identificação de GSR ainda precisa ser definido (AROUCA, 2016).

Busca-se, assim, responder ao seguinte questionamento: É possível estabelecer um protocolo de identificação de partículas GSR oriundas da deflagração de munição NTA no disparo de arma de fogo? Questões específicas que são importantes de serem respondidas são:

a) É possível estabelecer um padrão morfológico unívoco para identificação de GSR/NTA? b) Que elementos característicos e consistentes com GSR, segundo a norma internacional ASTM E1588¹⁷, estão presentes nas partículas analisadas? c) Que elementos são característicos/consistentes no conjunto de partículas GSR/NTA? d) Qual a origem das partículas metálicas? e) Que influência tem a contaminação da arma com disparos anteriores com munição convencional sobre a composição geral do GSR/NTA? f) A utilização de técnicas de MEV/EDS permite a discriminação de GSR/NTA de poeira ambiental?

Nesse contexto, este trabalho propõe um protocolo de identificação de resíduos de disparo de arma de fogo (GSR), provenientes da deflagração de munição não-tóxica NTA, utilizando microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectrômetro de raios X EDS

Os subsídios técnicos fornecidos buscam uma sistematização do particulado observado no disparo de munição NTA da CBC para pistola calibre .40 S&W e revólver .38, propondo uma identificação inequívoca deste GSR NTA.

Para tanto, serão descritos os objetivos gerais e específicos deste trabalho para, em seguida, abordar a revisão bibliográfica do estado da arte do tema munições, em especial das munições não-tóxicas ou livres de metais pesados. No quarto capítulo serão descritos os materiais e métodos de análise empregados na obtenção e caracterização das amostras. O quinto capítulo abordará a discussão e resultados da análise das partículas de GSR oriundos dos disparos de arma de fogo utilizando munição NTA. O sexto capítulo trará as conclusões e o sétimo as considerações finais.

2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo principal apoiar as forças de segurança pública, em especial os institutos de perícia forense e polícia científica², propondo subsídios para um protocolo de reconhecimento de partículas GSR provenientes da deflagração de munição NTA da CBC.

E como objetivos específicos:

- a) Identificar as morfologias mais frequentes observadas nas partículas GSR de munição NTA da CBC;
- b) Determinar as composições elementares mais frequentes nas partículas GSR de munição NTA da CBC;
- c) Elaborar histogramas que relacionem a presença de determinados elementos e a morfologia de partículas consistentes com GSR de munição NTA da CBC, de forma análoga à norma ASTM E-1588¹⁷;
- d) Fornecer subsídios para um protocolo de identificação a partir de elementos morfológicos e químicos característicos em partículas de GSR de munição NTA da CBC.

² O termo "polícia científica" é adotado por 18 (dezoito) Estados brasileiros, razão pela qual, mantemos o uso dessa nomenclatura neste trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica realizada sobre a identificação de resíduos de disparo. Serão esboçados os principais tipos de munição para armas curtas, a origem das munições NTA, a formação dos resíduos de disparos (GSR) e a evolução dos métodos de caracterização, com ênfase na Norma ASTM E1588¹⁷ e o histórico de utilização do MEV para identificação de GSR. O capítulo é finalizado com uma revisão sobre as propostas de identificação de GSR das munições NTA, considerando as diversas composições de iniciadores de disparo que são utilizadas no mundo sob esta denominação, e comparando-as com a munição comercializada pela CBC.

3.1 Tipos de munição

Apesar da história dos armamentos ser antiga e a história das guerras e da produção bélica ser longa, os estudos sobre essa temática ainda são escassos, porque envolvem também o sigilo relacionado com dados de segurança nacional. O Poder Público somente começou a investir em pesquisa na área bélica após a Segunda Guerra Mundial, justificando esse fato com o maior foco em despesas militares e no seu impacto no desenvolvimento econômico do país (LESKE, 2016).

No contexto de mercado de armamentos, define-se armas como bens duráveis e as munições de diferentes tipos como bens de consumo (de prateleira). A munição consiste em: projétil, estojo, propelente (carga de projeção ou "pólvora") e espoleta contendo a mistura iniciadora (*primer*), como está mostrado na figura 1.

1 - Projétil
2 - Estojo
3 - Propelente
4 - Espoleta

Figura 1 - Componentes da munição

Fonte: extraído e adaptado de (VANINI G., 2014).

Classificando as munições pelos tipos de projéteis, temos os diferentes formatos (ogival, expansivo ponta oca, canto vivo e semi-canto vivo), como descritas na tabela 2, e apresentadas na figura 2.

Tabela 2 - Tipos de pontas em projéteis de munição

Tipo	Usos						
Ogival	Uso geral, muito comum, tem boa penetração e pouca expansão						
Canto-vivo	Uso exclusivo para tiro ao alvo; tem carga reduzida e perfura o papel de forma mais nítida.						
Semi canto-	Uso geral						
vivo	USU BELGI						
Ogival ponta plana	Uso geral; muito usado no tiro prático (IPSC) por provocar menor número de "engasgos" com a pistola;						
Cone truncado	Uso geral; muito usado no tiro prático (IPSC) por provocar menor número de "engasgos" com a pistola;						
Ponta oca	Capaz de aumentar de diâmetro ao atingir um alvo humano (expansivo), produzindo assim maior destruição de tecidos.						

FONTE: extraído e adaptado de CBC (CBC, 2018).

Figura 2 - Classificação de munição de acordo com o formato do projétil



FONTE: extraído de (PF/BRASIL, 2017).

As munições podem ser classificadas de acordo com o tipo de projétil, e pela qualidade da munição, conforme apresentado na tabela 3:

Tabela 3 – Tipos mais comuns de projéteis e de munições

Tipos de projéteis	Uso
Expansivo	O projétil tem uma ponta oca e riscos na parte de fora. Quando ele encontra um objeto aquoso ou gelatinoso como um órgão animal, abre como se fosse uma flor, fazendo uma verdadeira cratera dentro do alvo. O dano é tão grande que seu uso é proibido em guerras.
Encamisado	O projétil tem um revestimento de cobre, náilon ou outro material que deslize pelo cano da arma melhor que o chumbo. Resultado: o tiro sai com mais velocidade, o que melhora a precisão e o alcance do disparo.
Traçante	Tem uma pequena quantidade de fósforo na base ou na ponta do projétil que se incendeia a quando da combustão da pólvora ou devido ao atrito com o ar deixando um rastro luminoso visível a olho nu na escuridão.
Explosivo	Após o disparo, a carga líquida contida no interior do projétil (normalmente mercúrio ou glicerina) sofre uma aceleração violenta, e se comprime para trás; quando atinge o alvo, a substância se expande para frente. Nesta expansão, o líquido empurra a ponta, que se projeta para frente. Com isso, o projétil se fragmenta tal qual uma granada, podendo causar ferimentos gravíssimos em um raio de até 20 centímetros a partir do ponto de impacto.
Tipos de munições	
Munição Padrão	É a munição mais básica que iremos encontrar e está disponível em duas versões: com ponta de projétil do tipo OGIVAL (ETOG) e OCA (EXPO). O projétil tem 95g e em termos de balística alcança 288m/s (velocidade) e 256J (energia).
Silver Point	É uma munição com maior potência (e maior poder de penetração / parada) do que a munição Padrão e está disponível em duas versões: com ponta de projétil do tipo OGIVAL (ETOG +P) e OCA (EXPO +P). O projétil tem 95g e em termos de balística alcança 308m/s (velocidade) e 293J (energia).
Gold	É uma munição com potência pouco maior e maior poder de parada do que a munição "Silver Point", mas somente está disponível na versão com ponta de projétil do tipo OCA (EXPO +P). A munição "Gold" tem projétil com camisa (ou jaqueta) de tomback (liga de cobre e latão), o que garante uma melhor expansão e penetração do que a munição "Silver Point". A CBC informa que a munição "Gold" é a melhor para defesa pessoal. O projétil tem 85g e em termos de balística alcança 330m/s (velocidade) e 300J (energia).

Fonte: extraído e adaptado de CBC (CBC, 2018).

O estojo ou cartucho é o invólucro que une os componentes necessários ao disparo, facilitando o manejo da arma e acelerando o processo de carregamento. O estojo é fabricado de latão, com a proporção de Cu e Zn indicada na norma ASTM B129-96 (ASTM B129-96, 2002) . A CBC utiliza o latão C26000, com a composição indicada na tabela 4:

Tabela 4 - Composição do latão C26000 "70/30", utilizado para fabricação de cartuchos

	Cu	Fe	Pb	Zn
Mínimo - máximo	68,5 – 71,5	0,05	0,07	Restante
Nominais	70	-	-	30

Fonte: extraído e adaptado de (ASTM B129-96, 2002).

O pesquisador forense Wallace preconiza a possibilidade de utilizar outras ligas nos processos de fabricação a exemplo das composições indicadas na tabela 5 (WALLACE, 2008):

Tabela 5 - Outras composições de latão utilizadas na composição de munição

Outras composições

- 1) 68% a 74% de cobre e 32% a 26% de zinco. As impurezas não devem exceder 0,2% de níquel, 0,15% de ferro, 0,1% de chumbo, 0,05% de arsênico, 0,05% de cádmio, 0,008% de bismuto. Estanho e antimônio devem estar ausentes e não deve haver mais do que vestígios de qualquer outra impureza.
- 2) 65% a 68% de cobre e 35% a 32% de zinco com até 0,2% de níquel. Não deve haver impurezas individuais acima de 0,1% e no máximo 0,1% de chumbo, 0,05% de ferro e 0,03% de fósforo.
- 3) 70% de cobre e 30% de zinco, com não mais de 0,25% de todas as outras impurezas combinadas.
- 4) 72% a 74% de cobre e 28% a 26% de zinco. As impurezas não devem exceder 0,1% e não deve haver mais de 0,1% de chumbo e 0,05% de ferro.

Fonte: extraído e tradução livre de (WALLACE, 2008).

A presença de Cu e Zn do latão utilizado nos cartuchos é consistente com a presença desses metais no GSR oriundo do disparo com a munição NTA.

Dependendo da localização da espoleta, as munições são classificadas como sendo de fogo central ou fogo circular apresentadas na figura 3.

FOGO CENTRAL

Projétil

Cápsula ou Estojo

Propelente

Espoleta

Figura 3 – Classificação de munição de acordo com a posição da espoleta

Fonte: extraído de (PF/BRASIL, 2017).

A espoleta contém um pequeno volume de uma mistura iniciadora (ou *primer*), que é sensível a impacto, gerando uma explosão no momento da percussão pela agulha da arma. O propelente consiste em uma mistura de explosivos orgânicos que, coloquialmente, ainda é denominado de "pólvora", mas não consiste mais de pólvora negra. Este propelente está presente em um volume muito maior que a mistura iniciadora e sua explosão gera a expansão de um grande volume de gases, que arremessam o projétil ("bala") através do cano.

A literatura (BROZEK-MUCHA, ZADORA, & DANE, 2003) (ZADORA & BROZEK-MUCHA, 2003) refere a existência de uma enorme variedade de *primers* com as mais diversas composições, propondo ser possível identificar o calibre da arma e o tipo de munição pelas características dos resíduos de tiros formados.

Em relação à mistura iniciadora, existe a diferenciação de acordo com sua composição. Por muito tempo predominaram as misturas iniciadoras com presença de estifnato de chumbo (SINOXID), porém, dado os impactos ao ambiente e à saúde do atirador, verificou-se a necessidade de uso de munições que minimizassem a vaporização de chumbo, dando início ao desenvolvimento de vários tipos de munições livres de chumbo (*lead free*). Entretanto, vale salientar que, na munição NTA sem marcador, como é o caso da NTA-CBC, não existe um discriminador químico que possibilite esta identificação.

3.2 Origem da munição NTA

A munição não tóxica, NTA, também conhecida como munição "verde" ou munição ambiental, caracteriza-se pela ausência de chumbo, bário e antimônio na mistura iniciadora e foi desenvolvida inicialmente pela Dynamit Nobel AG e produzida pelas empresas CCI-Speer e Fiocchi (WALLACE, 2008) há mais de 30 anos. Atualmente a maioria das grandes empresas de munição disponibilizam munição ambiental. Entre as primeiras estava a marca SINTOX, disponível comercialmente em 1986, que foi projetada especificamente para reduzir o uso de metais pesados (STEFFEN, et al., 2007).

A origem das munições NTA pode ser atribuída à consciência aumentada da população aos perigos da exposição ao chumbo e à toxicidade para a fauna silvestre decorrente da vaporização de metais pesados (principalmente chumbo) de munições convencionais, bem como o risco de intoxicação por vapores de chumbo do próprio atirador, fazendo com que fosse necessário buscar alternativas para reduzir os problemas causados (MARTINY, CAMPOS, SADER, & PINTO, 2008). Assim, é possível dizer que esse tipo munição surgiu graças à preocupação de organizações com o meio ambiente e a saúde humana e animal.

Arnemo *et al.*, afirma em seu estudo, que essas munições surgiram devido aos esforços de pesquisadores preocupados com a vida selvagem. Cientistas da América do Norte e da Europa publicaram estudos que demonstraram os riscos trazidos pelo aumento do teor de chumbo no meio ambiente à vida selvagem, e à saúde humana, enfatizando o quanto era urgente a substituição das munições convencionais com *primer* de Ba, Sb e Pb, buscando alternativas que não incluíssem essas emanações tóxicas (ARNEMO, et al., 2016).

A intoxicação aguda por chumbo no ser humano é denominada de saturnismo ou plumbismo. Segundo dados da Organização Mundial de Saúde (OMS, 2015), não existem níveis seguros de ingestão de chumbo em seres humanos. Os efeitos tóxicos do chumbo são numerosos e largamente irreversíveis, com a maior preocupação voltando-se para o efeito no sistema nervoso de fetos e crianças, agindo na função intelectual, especialmente no declínio do QI e a perda de habilidades cognitivas. A OMS (2015) ainda cita danos à saúde cardiovascular dos adultos, configurando-se como causa do aumento da mortalidade. Assim, o uso de munições baseadas em primers de chumbo na caça passou a ser visto como um problema de saúde pública, de modo que muitos países tomaram iniciativas legislativas para proibição do uso de munições com mistura iniciadora contendo chumbo.

No passado, os iniciadores não tóxicos eram geralmente menos fiáveis do que os iniciadores de estifnato de chumbo. A sensibilidade dos *primers* não tóxicos melhorou significativamente, chegando próximos à eficiência dos *primers* padrão. No entanto, a munição com *primers* não-tóxicos é considerada mais adequada para propósitos de treinamento e não é recomendada para uso em serviço, tendo em vista que sua energia é menor que a da maioria das munições convencionais, como podemos observar na tabela 6, logo abaixo:

Tabela 6 - Tabela balística comparativa de munição CBC .40 S&W: NTA vs vários tipos de munição convencional

Pro	ojétil				Utilização recomendada
Tipo	Código	Peso (g)	Velocidade (m/s)	E (Joule)	
NTA - Encamisado Obturado Ponta Plana	EOPP	180	302	532	Destinada a treinamento. Não gera gases ou resíduos tóxicos durante o disparo, pois possui projétil totalmente encapsulado, mistura iniciadora livre de metais pesados e pólvora química sem fumaça.
Chumbo, Semi Canto Vivo	CSCV	160	355	653	Alta precisão. Uso em competições policiais na modalidade de tiro prático e treinamento.
Chumbo, Ponta Plana Treina	СНРР	160	355	654	Treinamento e adaptação de atiradores.
Encamisado Total, Ponta Plana	ETPP	180	302	532	Projétil de grande penetração.
Cobre Expansivo Ponta Oca	СХРО	130	390	641	Projétil monobloco de cobre com camada de estanho, que possibilita aumento de velocidade e energia. Apresenta excelente expansão em alvos diretos e grande penetração em alvos indiretos, com menor perda de massa. Ótimo desempenho em armas com cano inferior a 4".
Expansivo Ponta Oca Gold Hex	EXPO	155	367	677	Os projéteis possuem geometria especial: ponta oca e configuração hexagonal em seu interior, o que garante alto desempenho e a perfeita equação entre expansão e penetração ideal, sem transfixação do alvo.
Expansivo Ponta Oca Gold	EXPO	180	320	597	Projétil ponta oca que oferece alta expansão e <i>stop-ping power</i> (poder de parada).
Expansivo Ponta Oca Bonded	EXPO	155	365	669	Devido ao processo tecnológico de fabricação, o projétil Bonded possui camisa metálica e núcleo de chumbo soldados, evitando sua fragmentação no disparo e
Expansivo Ponta Oca Bonded	EXPO	180	321	600	garantindo resultados uniformes e manutenção de trajetória, mesmo em disparos indiretos. Com excelente desempenho no Protocolo do FBI, apresenta resultado superior em expansão, poder de parada, precisão e penetração.
Frangível	-	125	360	525	Projétil destinado a romper-se facilmente ao impacto com uma superfície dura, reduzindo o máximo a possibilidade de ricochete.

Fonte: extraído e adaptado de (CBC, 2018).

Novas formulações de *primer* substituíram o uso de compostos como estifnato de chumbo, sulfeto de antimônio e nitrato de bário tradicionais por uma variedade de compostos contendo elementos mais comuns, como potássio, silício e titânio.

Várias indústrias já produzem cartuchos em cuja espoleta a mistura iniciadora possui uma composição química diferente da usada até hoje na maioria dos cartuchos. A *Dynamit Nobel* AG (Alemanha) produz cartuchos cuja espoleta possui mistura iniciadora com a seguinte composição: diazol, tetrazeno, peróxido de zinco, titânio, pólvora química e pó de vidro. Na Itália, a empresa *Fiocchi*, utiliza espoletas que possuem mistura iniciadora composta por diazol, tetrazeno, nitrato de bário e sulfeto de antimônio (TOCCHETTO, 2020).

As novas formulações de *primers* são específicas de cada fabricante, causando uma variabilidade de composição muito maior do que a observada em munições tradicionais (STEFFEN, et al., 2007), como pode ser verificado na tabela 7, que apresenta os elementos químicos reportados para o *primers* ambientais de diferentes fabricantes.

Tabela 7 – Elementos presentes no GSR de munições ambientais de diferentes fabricantes

Marca	País	GSR
CCI Lazer LeadFree	EUA	Sr
Federal Cartridge Company	EUA	Ca, Si
Fabrique Federale de Munitions	Suíça	Zn, Ti
Fiocchi	Itália	Sb, Cu, Zn, Sr
Hirtenberger-Patronen	Áustria	Sr
Speer Lawman CleanFire™	EUA	Sr, O, Al, Cl (cu, Zn, Ni)
Geco Sintox™	Alemanha	Zn, Ti
Federal BallisticClean™	EUA	Ba, Si, Al, (Cu, Zn)
Winchester WinClean™	EUA	K, Zn, (Al, Cu, S, Zn)
Winchester Super Unleaded	EUA	K, Sr
Companhia Brasileira de Cartuchos CBC	Brasil	Sr (1ª geração) até ano 2002
CleanRange® (MagTech) ou NTA da CBC	Brasil	Al, Ca, Si, K (2ª geração)

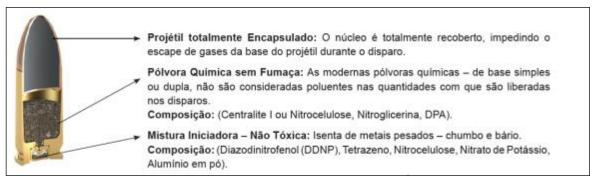
Fonte: extraído e adaptado (STEFFEN, et al., 2007).

O primer da munição NTA da CBC teve uma composição até 2002, quando continha um traçador: o elemento estrôncio (Sr), relativamente raro na crosta terrestre. Nesta época os compostos que compunham a mistura iniciadora eram diazodinitrofenol (DDNP), nitrato de estrôncio e tetrazeno. A partir de 2002 o Sr foi eliminado da composição, que agora consiste em diazodinitrofenol (DDNP), nitrato de potássio, tetrazeno, nitrocelulose e alumínio em pó.

Os projéteis de chumbo da munição não tóxica são completamente revestidos com cobre, atendendo a uma demanda dos usuários e obtendo a aprovação do governo para a sua utilização.

A referida munição está representada na figura 4 com vistas a um melhor entendimento sobre a configuração de seus componentes.

Figura 4 – Componentes da munição NTA



Fonte: extraído e adaptado (CBC, 2013).

Apesar das resistências da indústria em relação à substituição do estifnato de chumbo, é possível verificar que as munições NTA estão ganhando espaço. Com este aumento verificase o problema da identificação de GSR em crimes cometidos com arma de fogo, visto que os elementos identificadores unívocos ou característicos (chumbo, antimônio e bário) não estão mais presentes nos resíduos de disparo.

3.3 GSR - Misturas iniciadoras

Entende-se por mistura iniciadora ou *primer* o conjunto de compostos químicos explosivos altamente sensíveis ao impacto, que, sendo atingida pelo percutor da arma, explode com grande violência, detonando a pólvora química, propelente da munição. De acordo com Saferstein, com exceção da maioria das munições de armas de calibre .22 as misturas iniciadoras atualmente são geralmente compostas por uma mistura de estifnato de chumbo (o iniciador), nitrato de bário (o oxidante) e trissulfeto de antimônio (o combustível) (SAFERSTEIN, 2011).

Abaixo, na figura 5, está mostrado uma partícula típica de GSR, do tipo esferulito, composta dos elementos Sn, Ba e Pb. O particulado é recoberto com *spray* metálico consistente com elementos característicos de GSR de munição convencional.

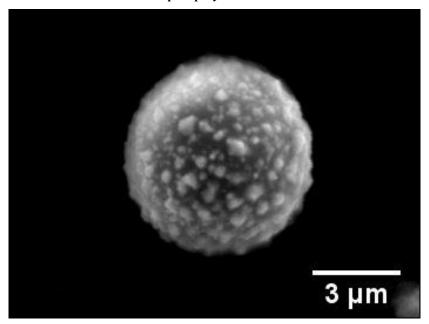


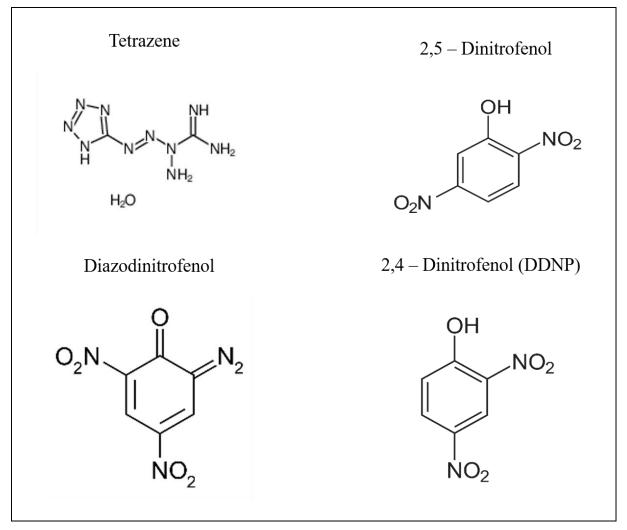
Figura 5 – Micrografia de uma partícula característica de GSR de munição convencional - esferulito recoberto por *spray* submicrométrico

Fonte: dados da pesquisa.

As misturas iniciadoras consistem em quatro componentes químicos básicos: o explosivo inicial, o agente oxidante, o combustível e o sensibilizador. Cada componente pode contribuir com mais ou menos ingredientes para o GSR depois de uma arma ter sido disparada. Essas misturas são classificadas de acordo com sua composição química podendo ser de mercúrio, clorato, não corrosivos e isentos de chumbo, sendo a mais popular o *primer* não corrosivo (SINOXID).

Na composição de misturas iniciadoras os compostos explosivos mais comumente utilizados são dinitrodihidroxidiazobenzeno (diazinato) 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 (FRANK, 2016). A figura 6 apresenta as fórmulas estruturais de alguns compostos orgânicos presentes nas misturas iniciadoras:

Figura 6 – Fórmulas estruturais de alguns compostos orgânicos presentes nas misturas iniciadoras



Fonte: Elaborado pelo autor³.

As misturas iniciadoras são explosivos primários de alta potência que são sensíveis a ponto de explodir quando atingidos pelo percutor. Em seus estudos Basu (BASU, 1982) descreve os três estágios do disparo de projétil conforme figura 7:

³ Estas imagens de fórmulas estruturais simples são inelegíveis para proteção dos direitos de autor e, portanto, de domínio público formadas integralmente por informações de propriedade comum, sem autoria delimitável.

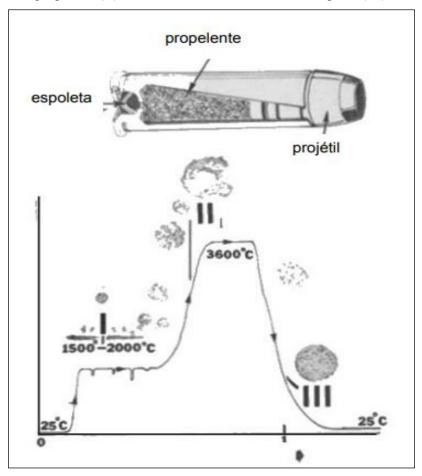


Figura 7 – Estágios de disparo do projétil: Combustão da mistura iniciadora (I), Combustão do propelente (II) e Solidificação e condensação dos vapores (III)

Fonte: extraído de (BASU, 1982).

3.4 Norma ASTM E1588¹⁷

A norma internacional ASTM E1588¹⁷ (ASTM E1588-17, 2017) estabelece que para análise inequívoca de GSR é necessário o uso de um MEV com EDS. Apresenta, também, um conjunto uniforme de procedimentos válidos e aceitos por toda comunidade forense na análise de resíduos de tiro, que serão apresentados resumidamente a seguir. A norma ASTM E1588¹⁷ disciplina os parâmetros de utilização e calibração do MEV e a configuração instrumental mínima necessária para identificação de GSR. Em relação à análise dos dados, sua definição e classificação, estabelece que as partículas de GSR são partículas esferoidais e não cristalinas com 0,5 μm a 5,0 μm de diâmetro, mas podem ocorrer também com forma irregular e diâmetro de 1 μm a 100 μm. Como a morfologia pode variar muito, ela não deve ser o único critério para a identificação de GSR, mas deve ser considerada também a composição elementar.

São denominadas **partículas características** de GSR convencional (isto é, as inequivocamente associadas à deflagração de munição convencional) aquelas partículas esferoidais que em sua composição química apresentam simultaneamente os três elementos chumbo, antimônio e bário. É comum que elementos adicionais como alumínio, silício, fósforo, enxofre (vestígio), cloro, potássio, cálcio, ferro (vestígio), níquel, cobre, zinco, zircônio e estanho estejam incorporados nestas partículas.

São denominadas **partículas consistentes** com GSR convencional (isto é, podem estar associadas ao descarregamento de uma arma de fogo, mas também podem ser originadas de outras fontes não relacionadas) aquelas que possuem uma das seguintes composições elementares:

- bário, cálcio, silício (com ou sem vestígio de enxofre);
- antimônio, bário (com não mais do que um vestígio de ferro ou enxofre;
- chumbo, antimônio;
- bário, alumínio (com ou sem vestígio de enxofre);
- chumbo, bário;
- chumbo;
- antimônio;
- bário

Para munição NTA não existe a designação de composição "característica" ou "consistente". A norma coloca que foram observadas as seguintes composições em diferentes tipos de munição com espoletas "sem chumbo/não tóxicas".

- gadolínio, titânio, zinco; ou
- gálio, cobre, estanho.
- titânio, zinco ou
- alumínio, silício, cálcio, cobre ou estanho (por exemplo: de material de revestimento).
- estrôncio.

3.5 Utilização do MEV/EDS para GSR

A identificação de GSR geralmente é utilizada para determinar se um indivíduo recentemente disparou uma arma, para designar uma ferida de entrada de bala ou para estimar a distância a partir da qual uma arma foi disparada de seu alvo. Os resíduos de tiro são coletados

das mãos (eventualmente da face, das narinas ou do canal auricular) do suspeito por meio de fita adesiva ou de *swabs* específicos, sendo frequentemente as mãos a maior fonte de coleta desses resíduos.

Na pesquisa realizada por Brozek-Mucha (2003), amostras foram coletadas de cinco atiradores em nove intervalos de tempo após um único disparo com uma pistola Luger 9 mm, posteriormente examinadas com MEV/EDS. Nos resultados da pesquisa foi verificado que as amostras coletadas das mãos foram eficientes na identificação de atiradores quando coletadas logo após o disparo, visto que o número de partículas diminui rapidamente com a passagem do tempo.

Amostras de GSR coletadas da face de atiradores apresentam números iniciais menores de partículas, mas permaneceram detectáveis em um nível similar por mais tempo. Os tempos estimados de "meia vida" de permanência das partículas foram inferiores a 1 h para amostras retiradas das mãos, mais de 1 h para roupas e cerca de 2-3 h para o rosto. Nas amostras coletadas em intervalos maiores após o disparo, havia partículas presentes de tamanhos pequenos e formas irregulares. Portanto evidências coletadas da face e cabelo do suspeito podem aumentar a probabilidade de detecção de GSR nos casos em que o suspeito não foi apreendido imediatamente após o incidente investigado (ZADORA & BROZEK-MUCHA, 2003).

Em sua obra mais recente, Tocchetto (2020) discorre sobre as potencialidades do exame através do MEV, enfatizando que este equipamento permite a visualização das partículas oriundas do tiro, e possibilita que elas sejam identificadas e fotografadas, sem que ocorra sua destruição. Na maioria das outras técnicas, a amostra é destruída durante o exame, mas no exame feito com o MEV, a amostra não é afetada pela análise e pode ser reexaminada. Este fato torna possível um novo exame em caso de dúvida, visando a confirmação do primeiro exame realizado. É um exame mais seguro e confiável em relação àquele realizado por reativos químicos, porque torna possível a comprovação da presença de partículas associadas (partículas únicas) contendo chumbo, bário e antimônio, entre os resíduos oriundos do tiro, elementos estes que se originam das substâncias que estão presentes na mistura iniciadora da maioria das espoletas de munição convencional (estifnato de chumbo, nitrato de bário e trissulfeto de antimônio).

A norma internacional ASTM E1588¹⁷ preconiza o uso de MEV/EDS para identificação do GSR através da morfologia e da composição química, substituindo os métodos de identificação de chumbo por reações químicas ou por absorção atômica, em que é possível detectar baixíssimos teores de Pb, Sb e Ba, porém sem poder afirmar que os três elementos estivessem presentes em uma mesma partícula. A microscopia eletrônica de varredura acoplada

ao EDS é capaz de realizar esta análise química com resolução espacial, permitindo afirmar inequivocamente que os elementos Pb, Sb e Ba estão ou não estão presentes na mesma partícula.

3.6 Obtenção de imagens e microanálise no MEV/EDS

Para contextualizar as peculiaridades da microanálise realizada com MEV/EDS, abaixo está mostrado um esquema simplificado do equipamento. Serão discutidos os tipos de imagem passíveis de serem geradas no MEV e a abrangência da análise química realizada pelo feixe eletrônico.

O MEV utiliza um feixe de elétrons primários para percorrer (varrer) a superficie da amostra com o objetivo de obter imagens. A figura 8 mostra um diagrama esquemático do MEV com o EDS. O feixe de elétrons é gerado no canhão de elétrons e acelerado pela voltagem aplicada no anodo. Um conjunto de lentes e aberturas permite focalizar o feixe sobre a amostra. Os efeitos gerados na amostra são registrados por detectores (detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados e EDS). A amostra encontra-se em vácuo sobre um estágio que pode ser movimentado para permitir a visualização de diferentes regiões da amostra.

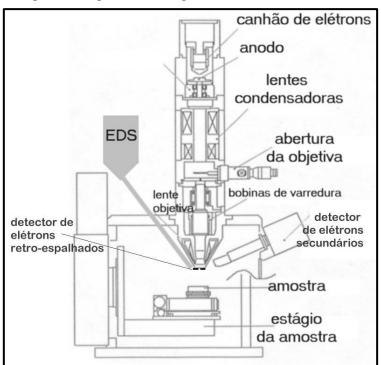


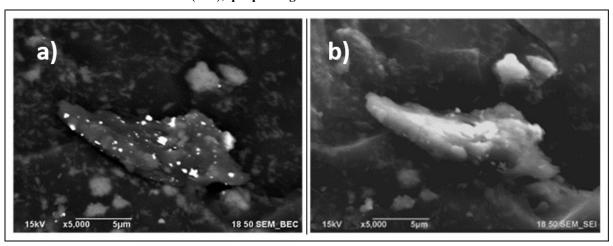
Figura 8 - Esquema dos componentes de um MEV com EDS

Fonte: extraído e adaptado (HINRICHS, 2014).

Uma vez que uma partícula potencial de GSR foi localizada dentro do universo de particulado sobre o porta-amostra, o feixe do MEV é focalizado sobre esta partícula em uma ampliação especificada, e tanto a morfologia da partícula quanto a composição elementar são registradas. Partículas esféricas contendo chumbo-bário-antimônio, bário-antimônio ou chumbo-bário-cálcio-silício-estanho são consideradas características da explosão de um *primer* de munição convencional (ASTM E1588-17, 2017).

Existem no MEV duas formas de aquisição de imagens: o modo de elétrons retroespalhados (BEI, do inglês *backscattered electron image*) e o de elétrons secundários (SEI, do inglês *secondary electron image*) (Figura 9). Estes modos de imagem privilegiam aspectos distintos: BEI possui contraste de número atômico, implicando brilho mais alto para partículas de maior número atômico (metais pesados), permitindo encontrar partículas de metais pesados na profusão de GSR. O modo SEI privilegia altas magnificações, para obter imagens focalizadas de particulado submicrométrico.

Figura 9 - Micrografias da mesma partícula obtidas com diferentes detectores: a) modo de elétrons retroespalhados (BEI), privilegiando contrastes de número atômico; b) modo de elétrons secundários (SEI), que privilegia os detalhes menores



Fonte: dados da pesquisa.

Como elementos de interesse na análise de GSR, o MEV com espectrômetro de raios X (EDS) acoplado permite obter a informação da composição elementar partícula-por-partícula e a caracterização morfológica.

A norma ASTM E1588¹⁷ recomenda que a busca por partículas características do GSR seja feita no modo BEI, para que a aquisição do espectro dos raios X característicos seja feita em partículas cujo brilho excede um determinado limite definido, indicando alto número atômico.

O operador deve coletar um espectro EDS de cada partícula brilhante detectada no modo de elétrons retroespalhados, direcionando o feixe de elétrons para o centro da partícula. O espectro de raios X deve ter um número de contagens suficiente para identificar os elementos de interesse. Quanto menor a partícula, mais alta é a exigência de magnificação, da ordem de 6.000 aumentos, como podemos observar na figura 10:

15kV x6,000 <u>2μm</u> 18 50 SEM_BEC

Figura 10 - Micrografia BEI de uma partícula composta por elementos leves, com micro-partículas aderidas de elementos pesados

Fonte: dados da pesquisa.

A microanálise é realizada a partir da excitação dos átomos da amostra pelo feixe de elétrons e a consequente emissão de raios X característicos. O EDS identifica a energia destes raios X e apresenta os resultados na forma de um gráfico denominado espectro, em que os elementos podem ser identificados pelos seus picos característicos.

A figura 11 apresenta o espectro obtido da partícula de GSR de munição convencional mostrada na Figura 5 – Micrografia de uma partícula característica de GSR de munição convencional - esferulito recoberto por *spray* submicrométrico – em que podem ser visualizados os picos característicos dos elementos Sb, Ba e Pb, Sb, Ba e Pb, além de outros elementos como C, O, Na Al e Si.

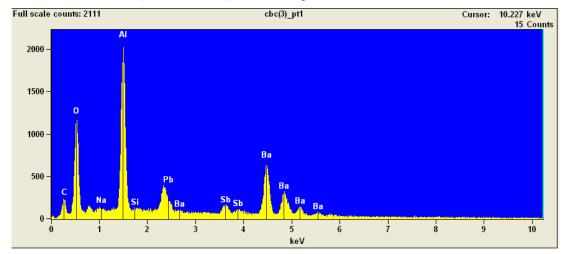


Figura 11 - Espectros EDS da partícula mostrada na figura 5, demonstrando a presença dos elementos Sb, Ba e Pb (além de Al e O) através dos picos de raios X característicos.

Os espectros foram obtidos com duas energias diferentes do feixe de elétrons: 15 keV ou 20 keV, atendendo a duas particularidades, que ocorrem nestas energias: Em energia mais baixa o volume de análise é menor, permitindo individualizar partículas com diâmetro de aproximadamente 1 µm (dependendo da composição), porém as linhas de raios X características de alguns elementos mais pesados são pouco excitadas.

Em energia mais alta, o volume de análise inevitavelmente é maior, abrangendo além da partícula também parte do substrato em que esta micropartícula está aderida. A figura 12 ilustra esta particularidade através das trajetórias (simuladas pelo software WinCasino2 (CASINO, 2019)) dos elétrons no interior da amostra, neste caso um material modelo simples (cobre). Toda região em que as trajetórias dos elétrons estão desenhadas na simulação compreende o volume de onde saem os raios X característicos que identificam os elementos presentes neste "volume de ionização".

Figura 12 - Simulação em software WinCasino2 das trajetórias dos elétrons indicando os volumes de ionização em cobre utilizando elétrons com: a) 15 keV e b) 20 keV

Os raios X de análise são gerados no interior do volume abrangido pelas trajetórias dos elétrons (linhas azuis). Quando o volume de análise excede o tamanho da partícula, é necessário subtrair os elementos provenientes da composição do substrato sobre o qual a micropartícula está aderida, que deve ser analisado em um ponto livre de micropartículas.

3.7 Munição não tóxica NTA

Para que a identificação dos componentes do GSR seja de valor probatório em um processo judicial, é necessário que a origem dos componentes analisados seja determinada com razoável certeza. Alguns pesquisadores propuseram a detecção dos compostos orgânicos do GSR (OGSR), provenientes dos resíduos da pólvora química parcialmente incombusta. Porém esta abordagem não tem alcançado sucesso, porque os métodos de preparação de amostras são onerosos e os vestígios orgânicos são muito voláteis, de modo que técnicas de altíssima sensibilidade precisam ser utilizadas para detectar estes compostos após algumas horas do disparo (MAITRE, et al., 2018). Outra dificuldade na detecção do OGSR é que alguns dos componentes orgânicos do GSR também estão presentes no ambiente, como p.ex. a difenilamina, utilizada como estabilizador de munição SINOXID, também é usada em pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos.

Conforme Martiny (MARTINY & PINTO, 2008) em outros países, onde munições sem chumbo são comercializadas desde a década de 1980, o elemento Sr é um dos principais marcadores (e.g. CCI Blazer Lead Free, Fiocchi, Hirtenberger-Patronen, Speer Lawman, Clean

Fire e Winchester Super Unleaded). O grande problema da ausência de um elemento marcador da mistura iniciadora é que vários resíduos de origem ambiental (ex. poluição) e ocupacionais apresentam similaridades de composição e morfologia com GSR gerado por munições ambientais. O estudo de partículas laborais e a comparação com GSR de munição convencional foi feito por vários pesquisadores, (GAROFANO, et al., 1999), (TORRE, MATTUTINO, VASINO, & ROBINO, 2002). No Brasil a CBC inicialmente utilizava o elemento Sr como marcador, mas desde 2002, este elemento foi eliminado do *primer* para reduzir custos, e os elementos do *primer* de munições NTA-CBC são os mesmos que os abundantemente encontrados no meio ambiente.

Por outro lado, mesmo que a composição de partículas ambientais pudesse ser confundida com GSR, sua morfologia é geralmente diferente. A norma de análise de GSR determina que apenas uma partícula com morfologia esférica e com um diâmetro entre 0,5-5 µm pode ser atribuída confiavelmente a disparo de arma de fogo. A introdução de munições não-tóxicas no mercado oferece mais desafios para distinguir entre GSR e partículas ambientais tendo em vista que o diferenciador elementar não se faz presente.

Todavia, como a composição de *primers* varia de fabricante para fabricante e centenas de patentes foram emitidas para proteger composições específicas, este trabalho foi restrito à munição NTA produzida pela CBC no Brasil depois de 2002, especificamente à munição para pistolas calibre .40 S&W e revolveres calibre 38. As classificações propostas deverão auxiliar na assembleia de partículas passíveis de serem encontradas em uma amostra de GSR.

Martiny et al. (MARTINY, CAMPOS, SADER, & PINTO, 2008) analisaram por MEV/EDS resíduos gerados por duas gerações de munições CBC Clean Range®, uma comercializada até 2002 na Europa e outra na América do Norte. As análises identificaram que a primeira gerou partículas com morfologia relativamente esferoide contendo basicamente Sr, já o segundo tipo de munição gerou partículas com morfologia e dimensões irregulares, contendo Al, Si, K e traços de Ca, Na e Mg. Assim, não apenas a composição, mas também a morfologia esferoide deixa de ser critério de caracterização de GSR, uma vez que nenhum dos elementos encontrados nestas munições podem ser considerados característicos, e no segundo tipo de munição a morfologia predominante foi irregular. Nesse estudo, os autores concluíram que a ausência de um elemento metálico que possa ser utilizado como marcador dessas munições praticamente inviabiliza a sua identificação por qualquer metodologia conhecida e por fim, sugeriram a introdução de marcadores metálicos específicos. Porém, apesar de esta proposta facilitar o trabalho de perícia forense, a indústria tem se mostrado reticente, alegando que a introdução de marcadores de elementos raros acarretaria uma elevação dos custos de

produção da munição. Portanto permanece a dificuldade da identificação unívoca de resíduos de disparo de munição NTA.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

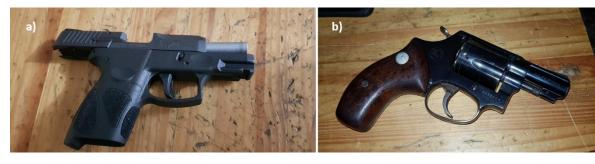
Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para desenvolvimento da pesquisa proposta, mostrando as armas e munições utilizadas; a forma de obtenção de amostras; os métodos de caracterização morfológica e química.

4.1 Armas e munições

Foram utilizadas duas armas (Figura 13), com o objetivo de verificar a influência de tiros anteriores com munição convencional:

- 1) PISTOLA G2C .40 S&W. Marca Taurus, nova, sem uso do proprietário, porém tendo sofrido disparos de teste pelo fabricante antes da comercialização. Para eliminar ao máximo os vestígios dos disparos de teste, o cano desta arma foi desmontado e limpo em banho de ultrassom em acetona por 10 minutos antes dos disparos com munição NTA.
- Revólver .38 Special. Marca Taurus. Arma usada anteriormente com munição convencional (com consequente enchumbamento do cano e provável presença de GSR convencional).

Figura 13 - Fotografias das armas utilizadas: a) Pistola G2C - .40 S&W, marca Taurus; b) Revólver .38 *Special*, marca Taurus.



Fonte: fotos do autor.

As duas armas foram disponibilizadas pelo Major QOEM Rafael Venturella, Subcorregedor Geral do Corpo de Bombeiros Militar do Estado do Rio Grande do Sul. Os disparos foram efetuados no *stand* de tiros do Centro de Material Bélico da Brigada Militar do RS, situado na Rua. Cel. Aparício Borges, 2001 - Partenon, Porto Alegre – RS.

4.2 Obtenção de amostras

As amostras de GSR/NTA foram produzidas seguindo um protocolo para minimizar sua contaminação por resíduos de munição convencional, abundantes no *stand* de tiros. Para cada disparo, a mão do atirador foi coberta com luva de polietileno livre de talco e, depois de empunhar a arma, o conjunto foi inserido em um saco de polietileno. O invólucro era rompido pelo projétil no momento do disparo, mas o saco de polietileno era eficaz na contenção da nuvem de GSR expelida pelas frestas da arma. Uma foto da disposição experimental está mostrada na figura 14, onde pode ser vista a disposição do alvo, a arma ensacada (pistola neste caso) e a mão enluvada do disparador. Após o disparo, o invólucro e a luva foram acondicionados de forma individualizada para posterior coleta do particulado.



Figura 14 - Fotografia da configuração da arma, alvo e mão do atirador no momento do disparo

Fonte: foto do autor.

Foram efetuadas 4 séries de disparos na seguinte sequência:

- 1) Três disparos de pistola G2C .40 S&W, com munição CBC/NTA1 .40;
- 2) Três disparos de pistola G2C .40 S&W, com munição CBC convencional. 40;
- 3) Três disparos de pistola G2C .40 S&W, com munição CBC/NTA2 .40;
- 4) Cinco disparos de revolver 38. Special.com munição CBC/NTA3 .38;

As amostras de GSR/NTA para análise no MEV foram coletadas do interior dos sacos plásticos e da parte externa da luva, utilizando porta-amostras para o MEV recobertos com fita de carbono (SPI Supplies Double Sided Adhesive Carbon Tape, 8 mm). A fita protetora deste

substrato foi removida imediatamente antes da coleta para evitar contaminação, e a amostra individualizada em acondicionamentos apropriados. A amostra coletada da primeira série foi denominada NTA1. Da segunda série de disparos, por ter sido feita com munição convencional com objetivo de contaminar o cano da arma, não foram coletadas amostras. Da série 3 e 4 foram obtidas as amostras NTA2 e NTA3, respectivamente.

A figura 15 ilustra a coleta do GSR/NTA, na superfície externa da luva, por sucessivos contatos da fita de carbono dupla face, na área central e dorso da luva, aderida no porta-amostras do MEV (*stub*) e mostra também a embalagem de acondicionamento da amostra, etiquetada com a numeração e a série do tiro que deu origem ao GSR.



Figura 15- Fotografia da coleta do GSR/NTA da luva utilizada durante o disparo. O *stub* com a fita de carbono e a embalagem para amostra estão à esquerda da figura.

Fonte: foto do autor.

4.3 Métodos de caracterização

As amostras foram analisadas em dois microscópios eletrônicos da marca Jeol (JSEM-LV5800, mostrado na figura 16, e JIB4500).



Figura 16 - MEV do Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS (JSEM-LV 5800)

Fonte: foto do autor.

As análises químicas foram feitas em alto vácuo, em partículas identificadas em imagens obtidas nos modos BEI e SEI. Em casos de carregamento elétrico de alguma amostra sob o feixe de elétrons, o que pode ocorrer na presença de partículas com diâmetro maior que 50 micrômetros, as amostras foram recobertas com um filme de carbono, utilizando uma metalizadora (*Denton Vacuum Desk V Thin Film Deposition Solutions*, EUA).

As diferentes partículas observadas nas imagens foram categorizadas por tamanho em micrometros (μm):

- Até 1,5 μm,
- Entre 2 μm e 5 μm,
- Maiores que 10 μm

A classificação por morfologia foi pelo hábito externo das partículas:

- spray Esférico,
- Esferulitos $> 1.5 \mu m$,
- Fragmentos Angulosos,
- Matriz Botroidal.

Estas categorias morfológicas estão esquematizadas na figura 17.

(a) spray (b) esferulitos (c) fragmentos angulosos (d) matriz botroidal

Figura 17 - Categorias de morfologias utilizadas neste trabalho

Fonte: dados da pesquisa – esboço à mão livre.

Os dois MEV utilizados dispõem de espectrômetros de raios X EDS da marca Thermo Fisher, controlados com o *software* "Noran System Six" (NSS). No caso do JSEM-LV5800 o espectrômetro EDS é do tipo Si (Li), refrigerado com nitrogênio líquido. No caso do JIB-4500 o espectrômetro é do tipo SDD, refrigerado com um dispositivo *Peltier*. Como o software de identificação dos elementos nos dois MEV é o mesmo, os espectros são indistinguíveis nos dois equipamentos.

O software NSS apresenta os resultados de análise, associando os espectros de raios X característicos obtidos nos pontos analisados na imagem, mas considerando os volumes de ionização alcançados pela trajetória dos elétrons, os espectros obtidos precisam ser interpretados, mantendo em vista o tamanho da partícula, pois, parte do espectro pode ser proveniente do substrato.

A figura 18 mostra um exemplo de análise de um fragmento botroidal (região 6, onde não tem particulado aderido no fragmento maior) e de uma partícula de *spray* metálico (ponto 1). Os respectivos pontos de obtenção dos dois espectros (Pt 6) e (Pt 1) estão indicados nas micrografias BEI, inseridas no canto superior direito do espectro.

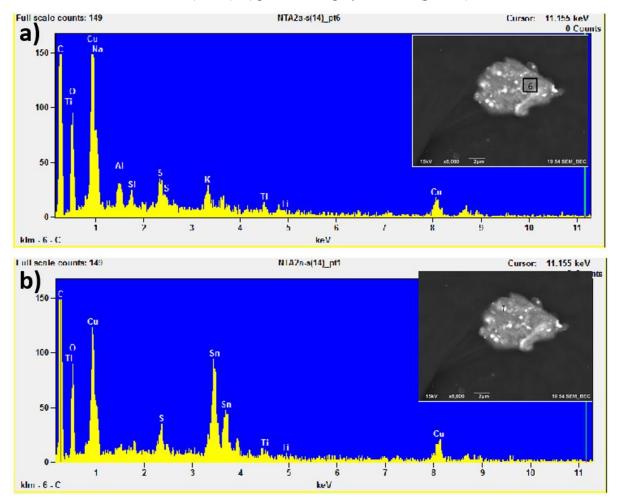


Figura 18 – Espectros de microanálise obtidos em: a) partícula botroidal sem partículas brilhantes aderidas (área 6); b) partícula de *spray* brilhante (ponto 1).

Na Figura 18a está mostrado um espectro típico de partícula botroidal (matriz orgânica), contendo os elementos carbono (C), oxigênio(O), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), potássio (K) e um pouco de titânio (Ti) e cobre (Cu) (espectro obtido na área 6). Na figura 18b está o espectro da partícula de *spray* brilhante, porém com influências do substrato da partícula botroidal. A composição desta partícula pode ser obtida, observando a diferença do espectro (b) com o espectro (a), e constata-se que o *spray* micrométrico consiste principalmente de estanho (Sn).

O objetivo destas análises químicas foi buscar um entendimento qualitativo da presença de elementos provenientes de diversas origens. Em casos de particulado micrométrico, a quantificação da composição é apenas estimativa — procedeu-se esta quantificação para eventualmente poder discriminar a origem de algumas das ligas metálicas mais frequentes no *spray*. Porém o objetivo principal das análises foi verificar, qualitativamente, quais elementos

estavam presentes nas diferentes categorias de tamanho e nas diferentes morfologias observadas.

Para ter um comparativo do GSR proveniente da deflagração da munição em uma arma de fogo, foi feita a deflagração de uma espoleta desmontada de munição NTA da CBC, em um dispositivo disparador (DD) fabricado nas oficinas do Instituto de Física da UFRGS. Com este dispositivo mostrado na figura 19, foi possível obter o resíduo da deflagração sem contaminação do propelente e do cano de arma, coletando-o diretamente sobre o porta-amostras do MEV, recoberto com fita de carbono. Esta amostra de resíduo da espoleta foi denominada NTAO.



Figura 19 - Dispositivo disparador fabricado nas oficinas do Instituto de Física da UFRGS

Fonte: foto acervo do Laboratório de Microanálise UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análise morfológica e química permitem comparar os resíduos do disparo de munição NTA da CBC com uma arma virgem (NTA1), com o GSR do disparo de munição NTA da CBC utilizando a mesma arma, após a contaminação por 3 disparos de munição convencional (NTA2) e com o GSR de munição NTA da CBC deflagrada com outra arma de calibre .38, a qual foi habitualmente utilizada com munição convencional (NTA3).

Dos vários grupos de GSR coletados da mão enluvada do atirador foram obtidas centenas de imagens e de aproximadamente 2224 partículas menores que 20 µm foram obtidos espectros de raios X característicos, para determinar a presença dos elementos constituintes. Os

elementos detectados foram tabulados e categorizados conforme tamanho e morfologia das partículas analisadas.

Na tabela 8 estão mostrados o número total de espectros EDS obtidos em partículas das categorias morfológicas: *spray*, esferulitos, matriz botroidal e fragmentos nas amostras NTA1, NTA2, NTA3 e NTA0.

Tabela 8 - Demonstrativo numérico da quantidade de partículas analisadas neste trabalho em todas as categorias de todas as amostras

Categorias	NTA1	NTA2	NTA3	NTA0	Total de espectros
spray	329	220	359	37	
esferulito	95	58	130	20	
matriz	358	83	51	15	
fragmentos	240	87	101	41	
	1022	448	641	113	2224

Fonte: dados da pesquisa.

5.1 NTA1: Análise morfológica e elementar

As partículas menores que 20 µm da amostra NTA1 apresentaram predominantemente a presença de uma matriz botroidal composta principalmente de carbono (C) e oxigênio (O), elementos muito leves que constituem, junto com hidrogênio, a maioria das moléculas orgânicas. Nesta matriz orgânica foram observados traços de vários elementos leves como: sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K) e/ou cálcio (Ca).

A figura 20 mostra uma partícula de matriz orgânica com morfologia botroidal de aproximadamente 15 μm, na qual está aderida uma partícula de *spray* < 1 μm de morfologia esférica. A análise química desta micropartícula revela que esta, em particular, é composta de cobre (Cu).

NTA1

spray .

matriz

matriz

ppg 200

po y 100

po y 200

po y 2

Figura 20 - a) Micrografia BEI de partícula botroidal (NTA1), com *spray* de alto número atômico aderido; b) Espectro EDS da matriz orgânica (vermelho) e espectro EDS do *spray* aderido (preto), mostrando a presença de cobre no *spray*, mas não na matriz

Na figura 20 é possível visualizar também um conjunto de partículas além da matriz botroidal, que apresentam um tom de cinza intermediário entre a matriz orgânica e o *spray* metálico. Trata-se de fragmentos de cloreto de potássio e sódio que também são abundantes no GSR NTA, em várias categorias de tamanho.

5.1.1 Elementos presentes na amostra NTA1

O particulado do GSR NTA1 está apresentado na figura 21 com um histograma do percentual de partículas que contém os elementos especificados na abscissa, nas quatro categorias morfológicas, quais sejam, partículas de *spray*, esferulitos, fragmentos angulosos e matriz botroidal.

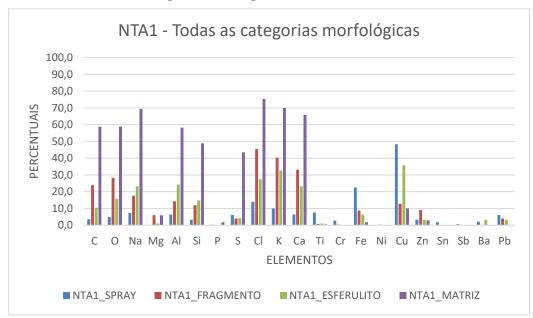


Figura 21 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos especificados nas 4 categorias morfológicas da amostra NTA1

O histograma revela que na matriz botroidal existe a predominância de elementos leves como C, O, Na, Al, Si, S, Cl, K e Ca, enquanto o spray apresenta a predominância de elementos como Fe e Cu. A presença eventual de Cl, K, Ca e Al é em parte devida à reduzida dimensão do spray, que implica análise simultânea do substrato. Apesar da munição NTA supostamente não conter Pb, foram observados fragmentos, esferulitos e spray contendo Pb. Os elementos Pb, Sb e Ba, característicos de GSR convencional, foram encontrados na categoria spray da amostra NTA1. Uma possível explicação para a presença destes elementos é que sejam originados dos disparos de testes efetuados na pistola por ocasião do processo de controle de qualidade conforme informação repassada pela gerência de marketing da CBC/Taurus (CBC Gestão de Marketing, 2019). Isso indicaria a permanência de resíduos na escala do tamanho spray (< 1 μm) mesmo após limpeza da arma em banho de ultrassom. Conforme especificações técnicas (Forjas Taurus S.A, 2018) a pistola utilizada tem um raiamento de 3,05 mm de largura e 0,145 mm de profundidade, considerando 6 raias e um comprimento de cano de 83 mm, resíduos facilmente podem ficar retidos nos cantos agudos deste raiamento. Considerando um preenchimento hipotético das bordas, estima-se a possibilidade de acomodar aproximadamente 5 mm³ de Pb. Este volume é suficiente para gerar 5 bilhões de partículas de *spray* de Pb com 1 μm³ cada. Esta quantidade de micropartículas é tal que se pode esperar que a contaminação com Pb será consistentemente observada em disparos com uma arma que tenha disparado tiros com munição convencional anteriormente.

5.2 NTA2: Análise morfológica e elementar

O GSR NTA2, colhido após a contaminação da arma, apresentou as mesmas categorias morfológicas observadas na amostra NTA1. As partículas menores que 20 µm de morfologia botroidal, na amostra NTA2 mostraram composição análoga àquela categoria no grupo NTA1 (composta principalmente de orgânicos e traços de outros elementos leves).

A figura 22 mostra uma partícula botroidal de matriz orgânica da amostra NTA2, com aproximadamente 20 μm, alguns fragmentos angulosos de 2 μm a 4 μm e partículas de *spray* menores que 1 μm, de elementos pesados aderidas à matriz.

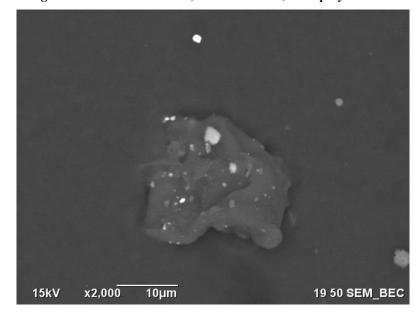


Figura 22 - Matriz botroidal, amostra NTA2, com spray metálico

Fonte: dados da pesquisa.

Ao comparar a figura 20 e a figura 22, percebemos o aumento da quantidade de *spray* metálico aderido nas partículas botroidais, provavelmente em decorrência dos disparos anteriores de munição convencional. Nas duas figuras observam-se fragmentos angulosos de cloreto de sódio e cloreto de potássio.

5.2.1 Elementos presentes na amostra NTA2

Na figura 23 está apresentado o histograma do percentual de partículas que contém os elementos discriminados nas quatro categorias morfológicas do particulado da amostra NTA2.

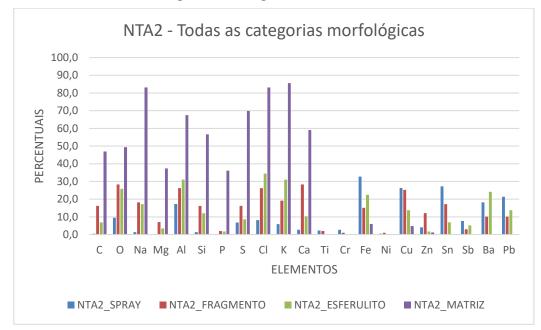


Figura 23 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos discriminados nas 4 categorias morfológicas da amostra NTA2

A análise revela uma matriz com a predominância de elementos leves como C, O, Na Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, enquanto o *spray* apresenta a predominância de elementos como Fe, Cu, Sn, Sb, Ba e Pb. Exceto na categoria de matriz botroidal, as demais categorias, mostraram uma concentração significativa de Sb, Ba e Pb, o que era esperado devido à contaminação anterior por disparos de munição convencional.

5.3 Comparativo das amostras NTA1 e NTA2

A seguir estabelecemos um comparativo entre o *spray* e esferulitos obtidos nas amostras NTA1 e NTA2. Na Figura 24 a, está mostrado o histograma dos elementos pesados encontrados no *spray* das duas amostras e, na figura 24 b, a comparação é análoga para os esferulitos.

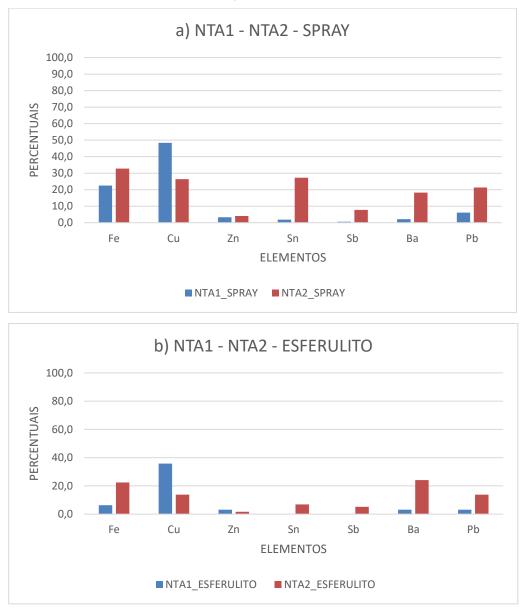


Figura 24 - Histogramas comparativos de NTA1 e NTA2 dos elementos metálicos presentes em a) *spray*, e b) esferulitos

No *spray* percebe-se que Fe, Cu e Zn tem frequência semelhante nas amostras NTA1 e NTA2. Porém os elementos Sn, Sb, Ba e Pb estão presentes em muito mais partículas na amostra NTA2. Nos esferulitos os metais mais leves (Fe, Cu e Zn) tem frequência semelhante ao *spray* e os metais pesados Sn, Sb, Ba e Pb também estão significativamente maiores em NTA2.

Embora apenas 3 tiros de munição convencional tenham sido disparados com a pistola, estes foram suficientes para aumentar de 5 a 15 vezes o número de partículas contendo elementos pesados (Sb, Ba e Pb), considerados característicos em GSR de munição

convencional. Observa-se um aumento no número de partículas contendo estanho (Sn) e ferro (Fe), em detrimento daquelas que contém cobre (Cu) na amostra NTA2.

Na Figura 24/b identificamos uma diferença em relação à composição dos esferulitos. A amostra NTA1 não contém os elementos P, Sn, Sb; enquanto a amostra NTA2 contém os elementos P, Sn, Sb, Ba e Pb em quantidades significativas, revelando a influência dos disparos de munição convencional como contaminantes.

As figuras 25 a/b apresentam histogramas comparando a presença de elementos não metálicos nas partículas maiores (fragmentos angulosos e matriz botroidal).

angulosos; b) partículas botroidais (matriz) a) NTA1 - NTA2 - FRAGMENTOS ANGULOSOS 100,0 90,0 80,0 **PERCENTUAIS** 70,0 60,0 50,0 40,0 30,0 20,0 10,0 0,0 S 0 Na Mg Αl Si Ρ Cl **ELEMENTOS** ■ NTA2_FRAGMENTO ■ NTA1_FRAGMENTO b) NTA1 - NTA2 - MATRIZ BOTROIDAL 100,0 80,0 **PERCENTUAIS** 60,0 40,0

Αl

Mg

■NTA1 MATRIZ

Si

ELEMENTOS

■ NTA2 MATRIZ

S

Cl

Figura 25 - Histogramas comparativos de NTA1 e NTA2 da presença de elementos leves em a) fragmentos

Fonte: dados da pesquisa.

0

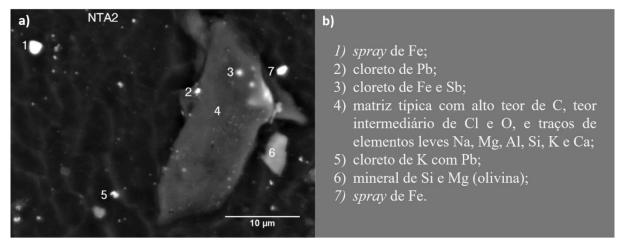
Na

20,0

A comparação entre as partículas botroidais (matriz) e os fragmentos angulosos mostra uma composição semelhante entre os disparos NTA1 e NTA2 (sem/com contaminação), indicando que as partículas maiores (matriz e fragmentos) de GSR não são afetadas pelos tiros de munição convencional, porém passam a ser recobertas com *spray* de composição diferente.

A figura 26, mostra resíduos de disparo com munição NTA2 da arma contaminada com tiros de munição convencional. O ponto 4 representa a matriz típica com alto teor de carbono, teor intermediário de Cl e O, e traços dos elementos leves Na, Mg, Al, Si, K e Ca. O *spray* metálico na amostra NTA2 apresentou elementos diferentes da amostra NTA1, principalmente de Sn, Sb e Ba.

Figura 26 – a) Micrografia BEI de partículas da amostra NTA2; b) Identificação das partículas numeradas pela interpretação de seus espectros EDS



Fonte: dados da pesquisa.

Na figura 27 observamos um espectro EDS resultante da focalização do feixe de elétrons no ponto 4 da figura 26 a, para exemplificar o espectro de uma matriz botroidal típica com alto teor de carbono (C) contendo também outros elementos leves (Na, Al, Si, S, Cl, K e Ca).

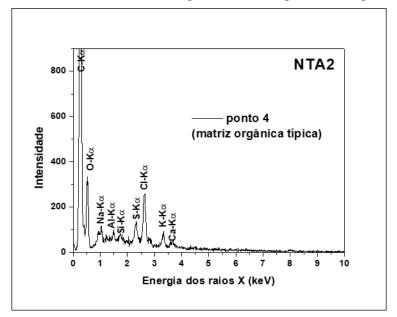


Figura 27 - Espectro EDS da matriz orgânica típica, com alto teor de carbono, teor intermediário de Cl e O, e traços de elementos leves Na, Mg, Al, Si, K e Ca (ponto 4 da Figura 26 a)

Este espectro guarda grande semelhança com o espectro representativo da matriz botroidal da amostra NTA1 (figura 20 b), indicando que a contaminação da arma não interfere na composição das partículas botroidais, apenas modifica o *spray* que as reveste.

Na figura 28 observamos o espectro EDS do ponto 6 da figura 26 a, revelando a presença de carbono, alto teor de oxigênio e alto teor dos elementos Si e Mg. Este espectro é muito diferente do espectro obtido na matriz botroidal usual, e é compatível com um mineral de silício e magnésio, conhecido como "olivina" (Mg₂SiO₄). Neste caso o sinal de carbono vem do substrato (fita de carbono).

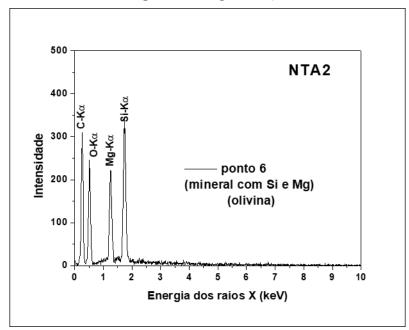


Figura 28 – Identificação de um fragmento anguloso contendo Si e Mg, compatível com o mineral olivina (ponto 6 da Figura 26 a)

Na figura 29a podemos observar uma micrografia BEI de uma partícula botroidal da amostra NTA2, coberta de *spray* com alto número atômico. Os espectros revelam que a matriz apresenta os elementos típicos da matriz orgânica, enquanto o *spray* contém os elementos Sb, Ba e Pb, como revelado pelos conjuntos de picos de raios X característicos destes elementos no espectro EDS na figura 29b. Estes elementos são indicativos de GSR de munição convencional, e são, portanto, contaminantes provenientes dos tiros anteriores deflagrados com esta arma.

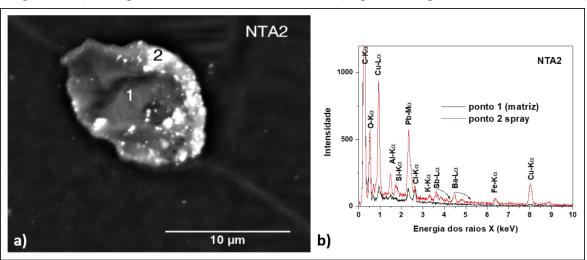


Figura 29 - a) Micrografia BEI de resíduo de tiro NTA2; b) espectros dos pontos 1 e 2, indicados em (a)

Fonte: dados da pesquisa.

5.4 NTA3: Análise morfológica e elementar

A figura 30 apresenta um histograma representativo dos elementos que compõem as quatro categorias morfológicas da amostra NTA3.

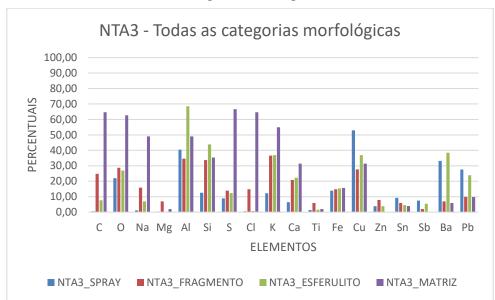


Figura 30 - Histograma do percentual de partículas NTA3 que contém os elementos discriminados nas 4 categorias morfológicas

Fonte: dados da pesquisa.

Analisando o GSR NTA3, percebemos que as partículas botroidais apresentam grande semelhança com GSR NTA1 e GSR NTA2 (figuras 21 e 23), qual seja uma matriz com a predominância de elementos leves como carbono e oxigênio, contendo traços de Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca. Todavia estão presentes em um número maior de partículas botroidais os elementos mais pesados como Fe, Cu, bem como, em várias os elementos Sn, Ba e Pb.

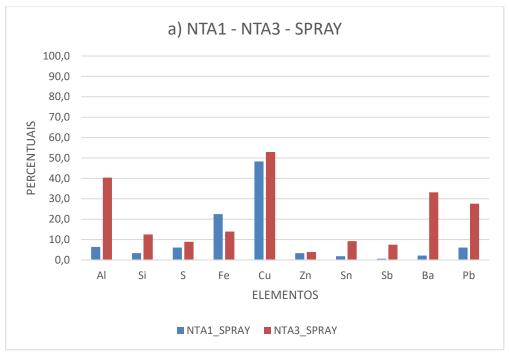
Do mesmo modo, o *spray* apresenta a predominância de elementos como Fe, Cu, Sn, Sb, Ba e Pb. Os esferulitos revelaram uma composição semelhante àquela verificada no *spray*, discrepando apenas um aumento de partículas contendo alumínio.

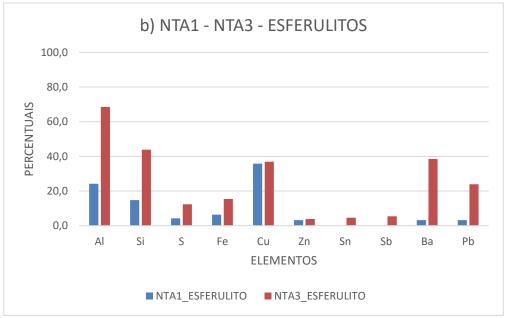
5.5 Comparativo das amostras NTA1 e NTA3

Os resultados da análise morfológica e química dos resíduos dos disparos NTA1 e NTA3 são apresentados em histogramas de percentual de partículas contendo determinado elemento.

As comparações da composição do *spray* e dos esferulitos provenientes do disparo com a arma virgem (NTA1) com as categorias equivalentes do disparo com a arma contaminada (NTA3) estão nas figuras 31 a/b.

Figura 31 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA3 de elementos metálicos presentes em: a) *spray*, e b) esferulitos





Fonte: dados da pesquisa.

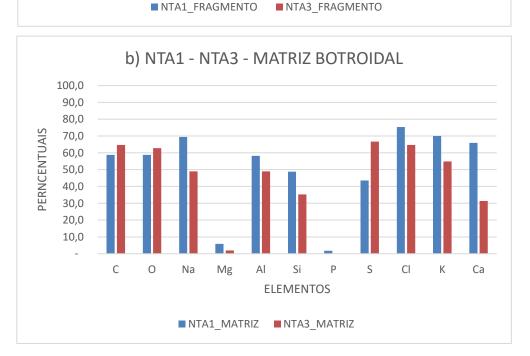
As composições observadas são semelhantes nas categorias de GSR *spray* e esferulitos, neste caso, temos visivelmente a influência do uso contínuo de munição convencional refletida

no aumento da presença de elementos pesados (Sb, Ba e Pb), considerados característicos em GSR de munição convencional. Observa-se uma similaridade no percentual de partículas compostas por cobre em ambas amostras de *spray*.

As figuras 32 a/b apresentam histogramas comparando a presença de elementos não metálicos nas partículas maiores (fragmentos e matriz botroidal).

a) NTA1 - NTA3 - FRAGMENTOS ANGULOSOS 100,0 80,0 **PERCENTUAIS** 60,0 40,0 20,0 0.0 O Na Αl Si S CI Ca Mg **ELEMENTOS**

Figura 32 - Histogramas comparativos das amostras NT1 e NTA3 da presença de elementos leves em: a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)



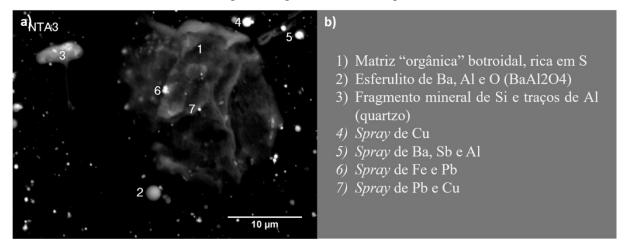
Fonte: dados da pesquisa.

A comparação entre as partículas botroidais (matriz) e os fragmentos angulosos mostra uma composição semelhante entre os disparos NTA1 e NTA3 (sem/com contaminação), permitindo concluir que, como na amostra NTA2, as partículas maiores (matriz e fragmentos)

de GSR não são afetadas pelos tiros de munição convencional, mas passam a ser recobertas com *spray* de composição diferente.

A figura 33 a/b é um exemplo de resíduos de disparo da arma suja (revólver, utilizado corriqueiramente com munição convencional) em que, entre as cinco partículas de *spray* analisadas, quatro contém elementos pesados (Ba, Sb e Pb, sendo consideradas partículas indicativas de GSR convencional).

Figura 33 - a) Micrografia BEI de partículas da amostra NTA3; b) Identificação das partículas numeradas pela interpretação de seus espectros EDS



Fonte: dados da pesquisa.

5.6 Comparativo das amostras NTA2 e NTA3

Comparativo entre o *spray* e os esferulitos das amostras NTA produzidos pelos disparos nas munições NTA2 e NTA3.

Em relação à composição do *spray* resultante dos disparos de munição NTA verifica-se na figura 34 a/b ao comparar às amostras NTA2 e NTA3 à similaridade entre a composição dos particulados, observando, contudo, maiores quantidades de Al, Cu, Ba e Pb, tanto no *spray* como nos esferulitos do GSR resultante da munição NTA3.

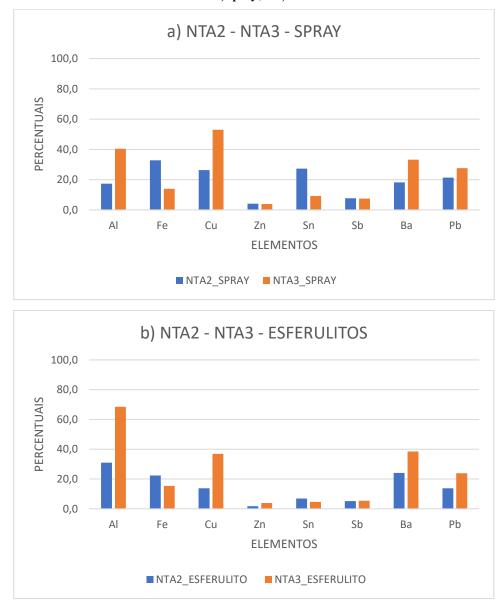


Figura 34 - Histogramas comparativos das amostras NTA2 e NTA3, dos elementos metálicos presentes em: a) spray, e b) esferulitos

Observou-se, a presença mais frequente dos elementos Fe e Sn na amostra NTA2, enquanto na amostra NTA3 são mais frequentes Al, Cu, Ba e Pb. Como a munição que deu origem à amostra NTA3 é de calibre distinto da NTA2, não se pode excluir a possibilidade de que o fabricante faça variações da composição do *primer* destas duas munições, apesar de serem ambas NTA/CBC.

As figuras 35 a/b apresentam histogramas, comparando o GSR dos resíduos dos tiros da munição NTA2 e NTA3, de elementos não metálicos nas partículas maiores (fragmentos e matriz botroidal).

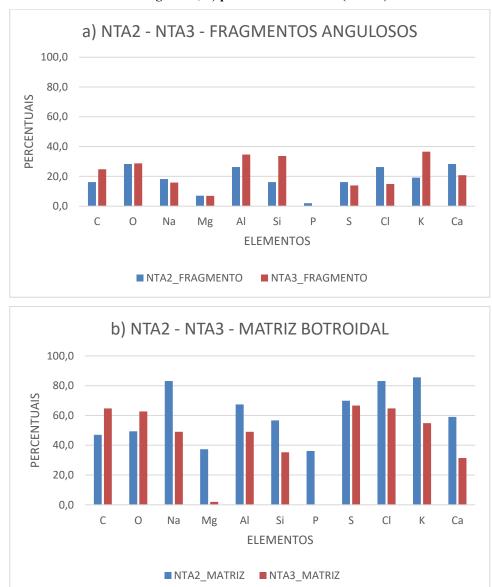


Figura 35 - Histogramas comparativos NTA2 e NTA3, da presença de elementos leves em: a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)

A comparação entre as partículas botroidais (matriz) e os fragmentos angulosos mostra uma composição semelhante entre os disparos NTA2 e NTA3, apresentando composição similar às demais amostras nas partículas maiores (matriz e fragmentos) de GSR. Foi observada a ausência do elemento fósforo (P) e a baixa incidência do elemento Mg nas partículas da amostra de NTA3. Não se encontrou uma explicação plausível para esta observação.

5.7 NTA0: Análise morfológica e elementar

A seguir analisamos as partículas resultantes da deflagração do *primer* da espoleta de munição NTA .40 S&W CBC, utilizando o dispositivo disparador (NTA0). A figura 36 apresenta o histograma do percentual das partículas que contêm os elementos discriminados nas quatro categorias do particulado da amostra NTA0.

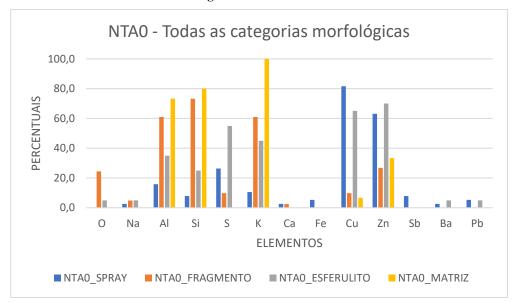


Figura 36 - Histograma do percentual de partículas que contém os elementos discriminados nas 4 categorias da amostra NTA0

Fonte: dados da pesquisa.

Na figura 37, está mostrada uma micrografía no modo de elétrons retroespalhados, representativa de um conjunto de partículas GSR na amostra NTA0.

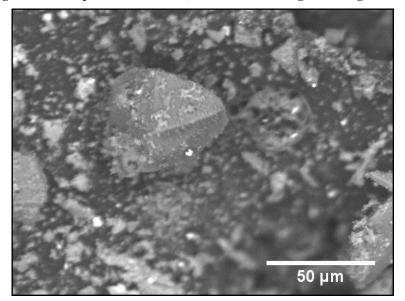


Figura 37 - Micrografia BEI de particulado NTA0, mostrando um fragmento anguloso com spray metálico

5.8 Comparativo das amostras NTA1 e NTA0

As comparações da frequência de presença dos elementos no *spray* e nos esferulitos provenientes do disparo com a arma virgem (NTA1) com as categorias equivalentes da amostra NTA0, estão mostradas na figura 38 a/b.

Tanto nos *sprays* como esferulitos a amostra NTA1 mostra a presença de Fe e Cu com maior frequência enquanto no NTA0 os elementos mais frequentes são Zn e Cu.

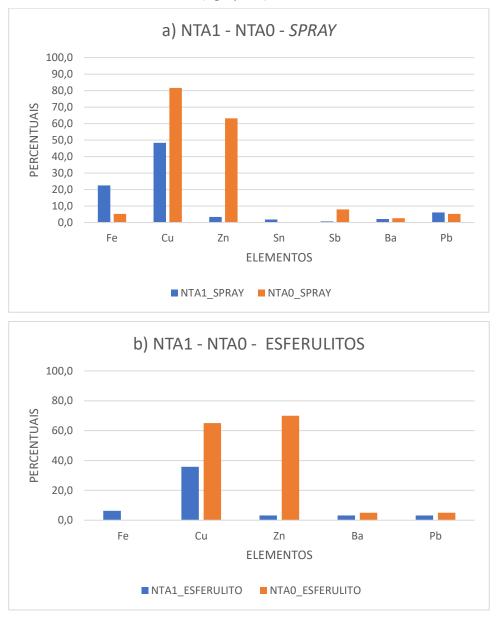


Figura 38 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA0, dos elementos metálicos presentes em a) *spray*, e b) esferulitos

Os elementos Cu e Zn, componentes do latão de que são constituídos a espoleta e o cartucho, são os elementos mais frequentemente encontrados nas partículas de *spray* e de esferulitos do NTAO.

Aproximadamente 30% das partículas de *spray* observadas eram constituídas de Cu e as demais de teores variados de Cu e Zn como está mostrado no gráfico da figura 39 que compara a proporção de Cu e Zn observada no *spray* e esferulito NTA0 e NTA1 com o valor nominal da composição de Cu e Zn do latão utilizado pela CBC na confecção da espoleta.

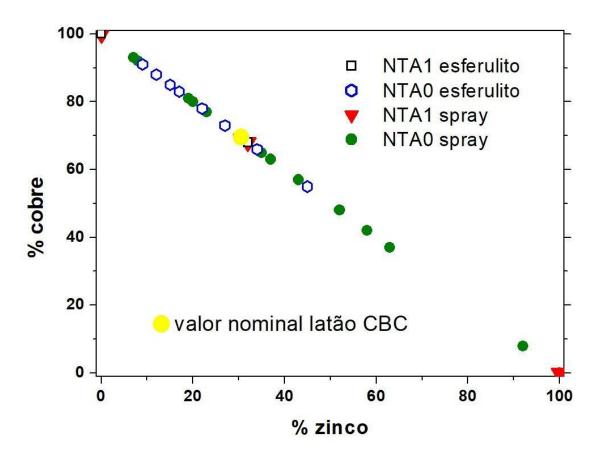


Figura 39 - Gráfico de dispersão comparando os teores percentuais de Cu e Zn no *spray* e nos esferulitos das amostras NTA1 e NTA0

Observa-se que o teor de Zn no *spray* NTA0 varia entre 5% e 95% apesar de o latão utilizado na espoleta conter 30% de zinco e 70% de cobre. Esta variação pode ser entendida pela temperatura alcançada na deflagração da espoleta, que alcança valores em que ocorre a fusão incongruente da liga. A figura 40 mostra o diagrama de fases das ligas Cu/Zn e indica a faixa de composição, em torno de 30% de Zn, utilizada na confecção da espoleta. Pode-se observar que acima 905°C a liga se decompõe em duas fases em que o Zn já está liquefeito e o Cu permanece sólido.

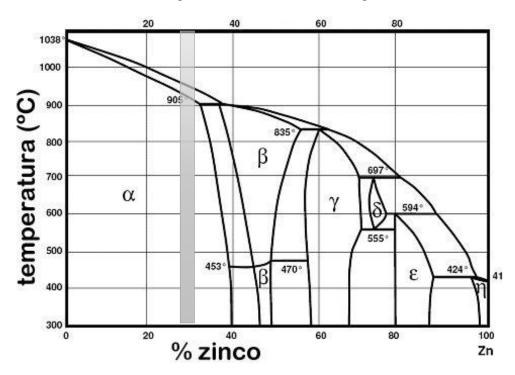


Figura 40 - Diagrama de fase da liga Cu e Zn, indicando (em cinza) a faixa composicional do latão utilizado para confecção de cartuchos e espoletas

Fonte: (Wikimedia Commons contributors, 2019).

O *spray* da amostra NTA1 apresenta uma variabilidade muito menor na composição com partículas de Cu puro, de Zn puro ou com a composição nominal de 30% de zinco. Justifica-se esta observação pela deflagração simultânea do *primer* e do propelente, alcançando o estágio II, conforme visto na **Figura 7** – Estágios de disparo do projétil: Combustão da mistura iniciadora (I), Combustão do propelente (II) e Solidificação e condensação dos vapores (III) (BASU, 1982).

Vale observar que a figura de Basu refere-se ao *primer* convencional, cuja deflagração alcança de 1500 ° C a 2000 ° C. No caso do *primer* ambiental (NTA) as temperaturas parecem não ser tão altas, tendo em vista que em NTA0 (somente estágio I) não se ultrapassou o campo de fusão incongruente do latão no diagrama de fases (aproximadamente 950 ° C para ligas de 30% de Zn).

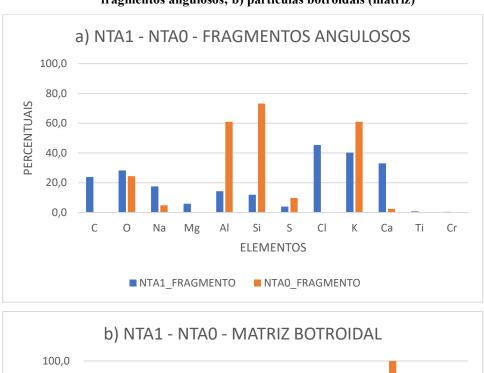
Com a utilização do dispositivo disparador, em tese, a amostra NTA0 não deveria apresentar os elementos Pb ou Ba, todavia, eles foram encontrados em algumas partículas da amostra, nas categorias *spray* e esferulito.

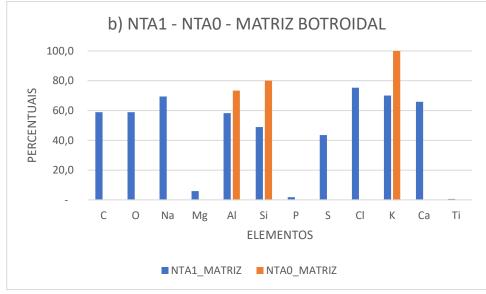
Uma possível explicação para a presença destes elementos, seria de que estas partículas são vestígios do processo de reutilização dos cartuchos, contudo para corroborar tal explicação,

seria necessário um levantamento da frequência desta prática na indústria de munições no Brasil.

As Figuras 41 a/b apresentam os histogramas, comparando os elementos não metálicos nos fragmentos angulosos e matriz botroidal das amostras NTA1 e NTA0.

Figura 41 - Histogramas comparativos das amostras NTA1 e NTA0, da presença de elementos leves em: a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz)





Fonte: dados da pesquisa.

Os fragmentos angulosos da amostra NTA0 apresentam principalmente Al, Si e K, enquanto em NTA1 é marcante a presença de cloretos (KCl) e carbonato de cálcio (CaCO₃), ausentes em NTA0. Na comparação da matriz botroidal chama a atenção a ausência de

partículas caracteristicamente orgânicas na explosão da espoleta do *primer*, de modo que as partículas de morfologia botroidal em NTA0 apresentam composição muito diferente das amostras NTA1, NTA2 e NTA3. Este fato nos faz concluir que a matriz orgânica é proveniente da combustão do propelente, e não do *primer*.

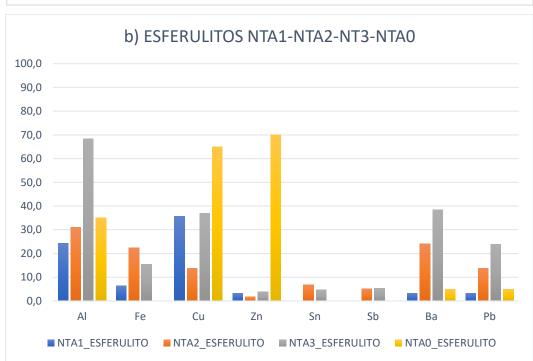
5.9 Comparativo Geral das amostras NTA por categoria morfológica

Analisamos as composições das amostras NTA comparando as categorias classificadas segundo sua morfologia conforme observamos nos histogramas abaixo:

Na figura 42 são comparados a frequência da presença de elementos metálicos nas categorias *spray* e esferulitos de todas as amostras NTA.

a) SPRAY NTA1-NTA2-NT3-NTA0 100,0 90,0 80,0 70,0 60,0 50,0 40,0 30,0 20,0 10,0 0,0 Ва Αl Sb Pb ■ NTA1_SPRAY ■ NTA2_SPRAY ■ NTA3_SPRAY NTA0_SPRAY

Figura 42 - Histogramas da frequência percentual dos elementos metálicos nas amostras NTA1, NTA2, NTA3 e NTA0 em: a) *spray*, e b) esferulitos



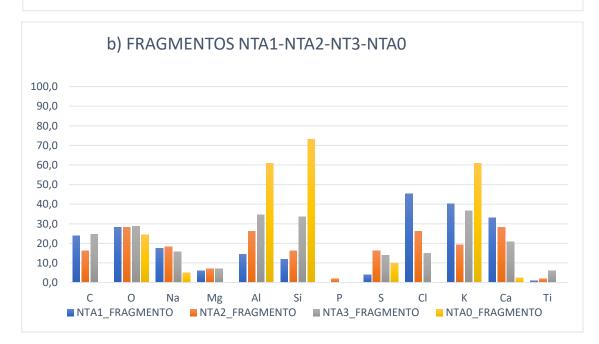
Fonte: dados da pesquisa.

No comparativo geral também é marcante a prevalência de Cu e Zn no *spray* e esferulitos de NTA0 enquanto os resíduos de disparo NTA1, NTA2 e NTA3 apresentam a presença significativa de Al, Fe, Cu, Sn, Sb, Ba e Pb. É marcante o aumento de Al, Ba e Pb nos esferulitos de NTA3.

As Figuras 43 a/b apresentam os histogramas, que comparam os elementos não metálicos nas partículas maiores (fragmentos angulosos e matriz botroidal), nas amostras NTA1, NTA2, NTA3 e NTA0.

a) MATRIZ BOTROIDAL NTA1-NTA2-NT3-NTA0 100,0 90,0 80,0 70,0 60,0 50,0 40,0 30,0 20,0 10,0 Mg C 0 Na S Cl Ca Τi ■ NTA1 MATRIZ ■ NTA2 MATRIZ ■ NTA3 MATRIZ

Figura 43 - Histogramas da presença percentual de elementos leves nas amostras NTA1, NTA2, NTA3 e NTA0 em a) fragmentos angulosos; b) partículas botroidais (matriz orgânica)



Fonte: dados da pesquisa.

Na matriz orgânica é possível verificar que a presença de todos os elementos leves ocorre com frequência semelhante nas amostras NTA1, NTA2 e NTA3. Apenas na amostra NTA2 ocorreram os elementos Mg e P em mais de 30% das partículas, enquanto nas outras

amostras estes elementos foram muito raros ou ausentes. É marcante a diferença das partículas com morfologia botroidal da amostra NTA0 na figura 43 a, em que se verifica que a sua composição é restrita aos elementos Al, Si e K. Estes três elementos também prevalecem nos fragmentos angulosos de NTA0, enquanto nas amostras NTA1, NTA2 e NTA3 as frequências observadas são semelhantes.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos leva a concluir que as partículas mais indicativas de GSR de munição NTA são as partículas botroidais com matriz orgânica, recobertas com *spray* metálico micrométrico, contendo principalmente Cu e Fe. Esta matriz orgânica apresentou alto teor de carbono e oxigênio, acompanhado de traços de vários elementos leves, principalmente cloro e ou enxofre. O fato de que a espoleta deflagrada pelo dispositivo disparador não gerou partículas botroidais orgânicas leva a concluir que as partículas botroidais características do GSR NTA são decorrentes da combustão do propelente, que não estava presente quando a amostra NTAO foi gerada. Os fragmentos angulosos/arredondados de cloretos de sódio e potássio também são constituintes frequentes da assembleia de partículas do GSR NTA.

No *spray* metálico, além do Cu e Fe, ocorreram os elementos Al, Zn, Sn, Sb, Ba e Pb, em parte provenientes do cano da arma ou de sua contaminação. Quando comparado com o *spray* metálico da amostra NTA0 mostrou um teor menor de Zn e maior de Fe, o que foi atribuído à maior perda de zinco do latão da espoleta na condição mais quente do disparo com propelente do que no caso da deflagração apenas da mistura iniciadora, sendo o aumento de ferro atribuído ao desgaste do interior do cano da arma. Depois de contaminar a arma nova com tiros de munição convencional contendo Sb, Ba e Pb, observou-se no *spray* dos tiros subsequentes com munição NTA (NTA2) um aumento destes elementos por um fator de 5 a 15 vezes. Deste modo, a pesquisa caracterizou as morfologias mais frequentes observadas nas partículas GSR

A partir dos resultados obtidos para munição CBC/NTA, pode se afirmar que na maioria dos casos a determinação da presença de resíduos de disparo pode continuar sendo feita com a detecção de partículas esféricas contendo Sb, Ba e Pb, conforme preconiza a norma ASTM E1588¹⁷, tendo em vista que partículas características de GSR convencional são observadas no disparo de munição NTA devido à contaminação da arma. Nesse sentido, elaborou-se histogramas relacionando a presença de elementos e a morfologia de partículas consistentes com GSR da munição NTA da CBC, de forma análoga à norma supracitada.

É possível afirmar, ainda, que raramente vai ocorrer o disparo de uma arma que nunca foi utilizada anteriormente com munição convencional. Nestes casos deve-se complementar a norma com as informações morfológicas e químicas obtidas neste trabalho, quais sejam: Caracterização do resíduo de disparo com munição NTA pela ocorrência de partículas botroidais de elementos leves, com *spray* metálico de Cu/Fe aderido em sua superfície.

Assim, o presente estudo alcançou os objetivos propostos uma vez que fornece os subsídios iniciais para um protocolo de reconhecimento de partículas GSR provenientes da deflagração de munição NTA .40 e .38 da CBC.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, mais estudos são necessários sobre o tema, principalmente tendo em conta a recente edição por parte do Exército (entidade responsável pelo controle e fiscalização de produtos controlados, tais como armas, munições, explosivos) da Portaria nº 1.222/2019 (DOU - Portaria Nº 1.222, 2019), a qual ampliou para mais de 50 (cinquenta) os calibres de uso permitido, tornando acessível à população civil os calibres .40 *Smith & Wesson*, 9x19 mm *Parabellum*, 9x23 *Winchester*, 10 mm *Automatic*, .357 *Magnum*, entre vários outros, que ejetam o projétil com energias muito maiores que as armas de porte permitidas até então. A quantidade de munições a ser adquirida por CACs (Colecionadores, Atiradores e Caçadores) passou a ser de até 5.000 (cinco mil) cartuchos de uso permitido e até 1.000 (mil) de uso restrito ao ano, podendo ainda adquirir quantidades superiores ao estabelecido mediante requerimento ao órgão fiscalizador.

Nesse sentido, o cenário é de potencial aumento de circulação de munições legalizadas no país. A tendência mundial indica a adoção de munições livres/isentas de metais pesados. Esses fatores implicam a necessidade de se aprofundar o estudo sobre o GSR de munição NTA e de suas características morfológicas, replicando a análise para munições NTA de outros fabricantes e outros calibres, uma vez que estas munições estão acessíveis a um público mais amplo. É imprescindível uma evolução nas técnicas de identificação de GSR pelos órgãos oficiais de perícia forense.

De outra parte, é necessário investigar também fontes ambientais de partículas semelhantes, a fim de se excluir falsos positivos, atribuindo assim o valor probatório adequado, nos casos em que a munição NTA é utilizada.

É importante destacar a utilização do MEV/EDS na pesquisa forense. O presente trabalho evidenciou a necessidade da aquisição deste equipamento para os órgãos oficiais de perícia dos Estados da Federação. O pesquisador forense Tocchetto, corrobora tal necessidade em sua mais recente obra literária:

Autores modernos[...], são unânimes em afirmar que o melhor equipamento para o exame destes resíduos é o microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo em vista que esse equipamento permite que se correlacione a morfologia e a composição química individual de cada partícula analisada. (TOCCHETTO, 2020, p. 351).

Nesse sentido, o MEV possui aplicações nas mais diversas áreas forenses, tais como: determinação da trajetória; confronto balístico; Microcomparação em fragmentos de vidro;

marcas de ferramenta; unha; fibras; identificação de pelos; tintas automóveis; tintas – comparação química, entre outras.

Desta forma, a aquisição deste importante equipamento deve ser considerado investimento necessário aos órgãos oficiais de perícia forense, apontando para a necessidade de aproximação maior entre os laboratórios de análise das universidades e os órgãos de segurança, a fim de qualificar cada vez mais seus recursos humanos.

REFERÊNCIAS

- ABRAMOVAY, M. (2015). Juventudes, violências e o Estado: Jovens em territórios com o programa Unidades de Polícia Pacificadora no Rio de Janeiro. *Dilemas-Revista de Estudos de Conflito e Controle Social*, 17-41.
- AGAMBEN, G. (2004). Estado de Exceção Tradução de Iraci D. Poleti. São Paulo: Boitempo.
- ARNEMO, J. M., Andersen, O., Stokke, S., Thomas, V., Krone, O., Pain, D., & Mateo, R. (2016). Health and Environmental Risks from Lead-based Ammunition: Science Versus Socio-Politics. *EcoHealth*, *13*, 618-622. doi: 10.1007/s10393-016-1177-x
- AROUCA, A. M. (2016). Estudo da aplicabilidade dos marcadores luminescentes de disparos de armas de fogo. *Dissertação (Mestrado em Química)*, 151. Brasília: Universidade de Brasília. doi:http://repositorio.unb.br/handle/10482/22787
- ASTM B129-96. (2002). ASTM International. *Especificação padrão para Cartucho de bronze cartucho*. West Conshohocken, PA, USA. doi:10,1520 / B0129-96
- ASTM E1588-17. (2017). ASTM. Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. doi:10.1520/E1588-17
- BARREIRA, G. (01 de 08 de 2018). Temer diz que últimos 4 meses da intervenção federal foram 'extraordinários'. G1 Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Acesso em 2018, disponível em https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2018/08/30/temer-faz-balanco-da-intervenção-federal-no-rj-e-se-diz-satisfeito.ghtml
- BASU, S. (1982). Formation of Gunshot Residues. *Journal of Forensic Sciences*, 27(1), 72-91. doi:10.1520/JFS11453J
- BENJAMIN, W. (1992). Sobre Arte, Técnica, Linguagem e Política Tradução de Maria Amelia Cruz et al. Lisboa: Relógio D'água.
- BERK, R. (2009). Automated SEM/EDS Analysis of Airbag Residue.* I: Particle Identification. *J. Forensic Sci*, pp. 54-60. doi:https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00918.x
- BROZEK-MUCHA, Z., ZADORA, G., & DANE, F. (2001). Frequency ofecurrence of certain Chemical classes of GSR from various Ammunition Types. *Problems of Forensic Sciences*, pp. 281-287. Acesso em 04 de 02 de 2018, disponível em http://www.forensicscience.pl/pfs/46 brozek.pdf

- BROZEK-MUCHA, Z., ZADORA, G., & DANE, F. (2003). A comparative estudy of gunshot residue originating from 9 mm Luger ammunition from various producers. *Sci. & Just,* 43, pp. Pages 229-235. doi:10.1016/S1355-0306(03)71782-1
- CBC. (2013). Informativo técnico 61. *Munições NTA non toxic ammnution*. Acesso em 2019, disponível em https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-61-Muni%C3%A7%C3%B5es-NTA.pdf: https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-61-Muni%C3%A7%C3%B5es-NTA.pdf
- CBC. (2018). MUNIÇÕES E CARTUCHOS PARA USO POLICIAL. *Informativo Técnico nº* 32. Acesso em 2018, disponível em https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-32-Muni%C3%A7%C3%B5es-de-Uso-Policial-1.pdf
- CBC Gestão de Marketing. (2019). Comunicação pessoal. Fonte: www.cbc.com.br
- CERQUEIRA, D. R., & MELLO, J. M. (2012). IPEA Texto para Discussão nº 1721. *Menos Armas, Menos Crimes*. Acesso em 2018, disponível em http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/2927/1/TD 1721.pdf
- CHARLES, S., NYS, B., & GEULSENS, M. (2011). Primer composition and memory effect of weapons-Some trends from a systematic approach in casework. *Forensic Sci. Int*, 228, pp. 22-26. doi:10.1016/jforsciint.2011.05.001
- CHOHRA, M., BELADEL, B., BABA AHMED, L., MOUZAI, M., AKRETCHE, D., ZEGHDAOUI, A., . . . BENAMAR, M. (2015). Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. *J. Rad. Res. App. Sci*, 8, pp. 404-410. doi:https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.012
- DITRICH, H. (2012). Distribution of gunshot residues The influence of weapon type. *Forensic Sci. Int, 220*, pp. 85-90. doi:https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.01.034
- DOU. (30 de Setembro de 2019). DECRETO Nº 10.030. *Aprova o Regulamento de Produtos Controlados*. Brasilia, DF. Fonte: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2019/decreto/D10030.htm
- DOU. (12 de Agosto de 2019). PORTARIA Nº 1.222. Dispõe sobre parâmetros de aferição e listagem de calibres nominais de armas de fogo e das munições de uso permitido e restrito e dá outras providências. Brasília, DF. Fonte: http://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-n-1.222-de-12-de-agosto-de-2019-210735786
- DUARTE, A., SILVA, L., DE SOUZA, C., STORI, E., BOUFLEUR, L., AMARAL, L., & DIAS, J. (2015). Elemental quantification of large gunshot residues. *Nucl. Instrum Meth. B*, 348, pp. 170-173. doi:https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.116

- ENASP. (2010). *Relatório Final*. Conselho Nacional do Ministério Público, Brasília. Acesso em 01/04/2019 de 04 de 2019, disponível em https://www.cnmp.gov.br/portal/images/stories/Enasp/relatorio enasp FINAL.pdf
- FRANK, P. (2011). Resíduos de Tiro (GSR-Gunshot residue, FDR -Fire arms discharge residue). Fonte: ACRIGS Associação de Criminalística do Rio Grande do Sul: https://pt.scribd.com/doc/69167062/Residuos-de-Tiro-PF
- FRANK, P. (Maio de 2016). Dissertação PGCIMAT UFRGS. 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 . Porto Alegre, RS, Brasil. Fonte: http://hdl.handle.net/10183/151519
- GAROFANO, L., CAPRA, M., FERRARI, F., BIZZARO, G., DI TULLIO, D., DELL'OLIO, M., & GHITTI, A. (1999). Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Science International*, 103(1), pp. 1-21. doi:https://doi.org/10.1016/S0379-0738(99)00035-3
- HAGEL, R., & REDECKER, K. (1986). Estados Unidos da América Patente Nº United States Patent 4,581,082.
- HINRICHS, R. (2014). *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicacadas a gemas do Rio Grande do Sul.* Porto Alegre: UFRGS. Fonte: https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107246/000918182.pdf?sequence=
- INSTITUTO SOU DA PAZ. (2017). Onde mora a impunidade? Porque o Brasil precisa de um Indicador Nacional de Esclarecimento de Homicídios. São Paulo. Fonte: http://soudapaz.org/upload/pdf/index_isdp_web.pdf
- IPEA. (2018). Atlas da Violência 2018. Fonte: http://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/arquivos/downloads/8626-7457-2852-180604atlasdaviolencia2018.pdf
- LESKE, A. D. (2016). Armas e Munições Leves e Pesadas e Explosivos. Em A. B. Industrial, & I. d. (Org.), *Mapeamento da Base Indústria de Defesa* (1ª ed.). São Paulo: Câmara Brasileira do Livro. Acesso em 02 de 03 de 2019, disponível em http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/livros/livros/160706_livro_mapea mento defesa sumario executivo1 armas municoes explosivos.pdf
- LUCENA, M. A. (julho de 2016). Tese Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO. Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede

- Metal-Orgânica [Ln(BTC)], 217. Fonte: https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/18429
- MAITRE, M., HORDER, M., KIRKBRIDE, K., GASSNER, A., WEYERMANN, C., ROUX, C., & BEAVIS, A. (Novembro de 2018). A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. *Forensic Sci Int.*, pp. 1-10. doi:10.1016/j.forsciint.2018.08.036
- MARTINY, A., & PINTO, A. (Dezembro de 2008). Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. *Revista Militar de Ciência e Tecniologia RMCT*, pp. 24-35. Acesso em 05 de 04 de 2019, disponível em http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_3_quad_2008/aplic_microscop_elet_resid_tiro.pdf
- MARTINY, A., CAMPOS, A., SADER, M., & PINTO, A. (2008). SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Science International*, 177(1), pp. e9-e17. doi:https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2007.07.005
- MELO, L., MARTINIY, A., & PINTO, A. (2014). Nano characterization of gunshot residues from Brazilian ammunition. *Forensic Science International*, 240, pp. 69-79. doi:https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.04.010
- OOMMEN, Z., & PIERCE, S. (2006). Lead-free primer residues: a qualitative characterization of Winchester WinClean, Remington/UMC LeadLess, Federal BallistiClean, and Speer Lawman CleanFire handgun ammunition. *J Forensic Sci.*, 51(3), pp. 509-19. doi:10.1111/j.1556-4029.2006.00107.x
- PF/BRASIL. (04 de 08 de 2017). Cartilha de Armamento e Tiro da Academia Nacional de Polícia Federal ANPF. Brasilia, DF. Fonte: http://www.pf.gov.br/servicos-pf/armas/cartilha-de-armamento-e-tiro.pdf/view
- POLOVKOVA, J., SIMONIC, M., & SZEGENYI, I. (2015). Study of gunshot residues from Sintox® ammunition containing marking substances. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, *5*(4), pp. 174-179. doi:https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2014.09.003
- REIS, E., SARKIS, J., RODRIGUES, C., NEGRINI NETO, O., & VIEBIG, S. (Junho de 2004). Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *Quím. Nova*, 27(3), pp. 409-413. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000300009

- ROMOLO, F. (2002). Standardization in gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy. *International Association for MicroAnalysis IAMA newsletter*, pp. 3-1.
- ROMOLO, F., & MARGOT, P. (2001). Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Science International, 119*(2), pp. 195-211. doi:https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00428-X
- ROMOLO, F., CHRISTOPHER, M., DONGHI, M., RIPANI, L., JEYNES, C., WEBB, R., . . BEAILEY, M. (2013). Integrated Ion Beam Analysis (IBA) in Gunshot Residue (GSR) characterisation. *Forensic Science International*, 231, pp. 219-228. doi:https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.05.006
- SAFERSTEIN, R. (2011). Forensic Science an Introduction. Nova Jersey: Pearson Education.
- STEFFEN, S., Otto, M., Niewoehner, L., Barth, M., Brożek-Mucha, Z., Biegstraaten, J., & Horváth, R. (2007). Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. *62*(9), pp. 1028-1036. doi:10.1016/j.sab.2007.04.005
- TAURUS. (2018). Manual de Instruções PT G2c. São Leopoldo, RS: Forjas Taurus S.A.
- TOCCHETTO, D. (2020). *Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos* (10ª ed.). Campinas, São Paulo: Millennium.
- TOCCHETTO, D., & WEINGAERTNER, J. (2017). Armas Taurus: uma garantia de segurança (6^a ed.). Campinas, São Paulo: Millennium.
- TORRE, C., MATTUTINO, G., VASINO, V., & ROBINO, C. (2002). Brake Linings: A source of Non-GSR Particles Containing Pb, Ba and Sb. *Journal of Forensis Science*, 47, pp. 494-504. doi:http://doi.org./10.1520/JFS2001093
- VANINI, G. (2014). Dissertação Programa de Pós-Graduação em Química Universidade Federal do Espírito Santo. *Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES :desenvolvimento de uma nova metodologia analítica*. Acesso em 2019, disponível em http://repositorio.ufes.br/handle/10/4699
- VANINI, G., DESTEFANI, C., MERLO, B., CARNEIRO, M., FILGUEIRAS, P., PPOPPI, R., & ROMÃO, W. (Janeiro de 2015). Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. *Microchemical Journal*, 118, pp. 19-25. doi:10.1016/j.microc.2014.07.016
- VASCONCELLOS, M., HINRICHS, R., GASPARONI, C., & FRANK, P. (Setembro de 2013).

 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, 1, 40. Brasília: ABC, Distrito Federal. Acesso em 2018, disponível em http://rbc.org.br/index.php/noticias/item/60-revista-dos-anais-do-xxii-congresso-de-criminalistica-brasilia
- VELHO, J. A., & BRUNI, A. T. (2013). Fundamentos da Química Forense: uma análise prática da química que soluciona crimes (1ª ed.). Campinas: Millenniun.
- WALLACE, J. S. (2008). *Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue*. Boca Raton: CRC Press.
- WHITE, T. (2014). Developing a quality assurance program for gunshot primer residue analysis. *Proc. SPIE 9236, Scanning Microscopies, 9236*, pp. 92360K-1. doi:10.1117/12.2073770
- XAVIER, L. N. (2013). Responsabilidade constitucional e comunitária em segurança pública. *Revista Jurídica*, 1(30), 138-171.
- YANEZ, J., FARIAS, M., ZUNIGA, V., SOTO, C., CONTRERAS, D., PEREIRA, E., . . . SAEZ, P. (2012). Differentiation of two main ammunition brands in Chile by Regularized Discriminant Analysis (RDA) of metals in gunshot residues.

 Microchemical Journal, 101*, pp. 43-48. doi:https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.003
- ZADORA, G., & BROZEK-MUCHA, Z. (2003). SEM-EDX—a useful tool for forensic examinations. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2-3), pp. 345-348. doi:10.1016/S0254-0584(03)00018-X