

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANÁLISE MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA NA AVALIAÇÃO
DE RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO UTILIZANDO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

FERNANDA BOMFIM MADEIRA

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA

ANÁLISE MULTIVARIADA COMO FERRAMENTA NA AVALIAÇÃO
DE RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO UTILIZANDO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

FERNANDA BOMFIM MADEIRA

Sob a orientação do Professor

Dr. José Geraldo Rocha Junior

e Co-orientação da Professora

Dra. Vanessa Gomes Kelly Almeida

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica.

Seropédica, RJ

Agosto/2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FERNANDA BOMFIM MADEIRA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/08/2017.

Prof. Dr. José Geraldo Rocha Junior – DEQUIM – UFRRJ
(Orientador)

Dra. Ariana dos Santos – Perita da Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. Evelton Alves Casartelli – DEQUIM – UFRRJ



Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

MM181a Madeira, Fernanda Bomfim, 1991-
Análise multivariada como ferramenta na avaliação
de resíduos de armas de fogo utilizando fluorescência
de raios-X / Fernanda Bomfim Madeira. - 2017.
82 f.: il.

Orientador: José Geraldo Rocha Junior.
Coorientadora: Vanessa Gomes Kelly Almeida.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós Graduação em
Química, 2017.

1. quimiometria. 2. química forense. 3. SIMCA. 4.
PCA. 5. HCA. I. Rocha Junior, José Geraldo, 1984-,
orient. II. Almeida, Vanessa Gomes Kelly, 1983-,
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós Graduação em Química. IV. Título.

"...to boldly go where no man has gone before."

Captain James T. Kirk, Star Trek.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador José Geraldo Rocha Junior, por não ter medido esforços para que este estudo fosse realizado. Por sintetizar numa só pessoa um professor paciente, incansável, dedicado, solícito e inteligente.

A professora Martha Castro e professora Cristina pelo imenso carinho que tiveram comigo.

Ao perito André Canuto, que ajudou ativamente com o trabalho e acompanhou tudo de perto.

À minha família, pelo incentivo, paciência e amor.

Aos professores e técnicos da UNICAMP que permitiram e auxiliaram na utilização do equipamento de fluorescência de raios-X em seus laboratórios.

Às amigas de longa data Laura e Gabriela por se manterem presentes em minha vida em todas as situações.

Aos amigos trekkers Guilherme pela amizade, apoio e ajuda em tudo e qualquer coisa e Henrique pela amizade, dicas e informações.

À UFRRJ por ter sido minha segunda casa por sete anos e meio.

A CAPES pela bolsa concedida.

E a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Revólver Taurus.38 <i>special</i> mostrando as suas partes principais (Fonte: www.rebelgunworks.com.au [Adaptada]). | 7 |
| Figura 2: Ilustração dos componentes de um cartucho de munição (Fonte: CÂMARA, 2014). | 7 |
| Figura 3: Regiões da mão utilizadas para coleta de GSR sendo A) pinça-dorsal, B) pinça-palmar, C) palma e D) dorso (Fonte: autora). | 12 |
| Figura 4: Porta amostra com <i>stubs</i> (Fonte: CANEMCO E MARIVAC, 2016). | 13 |
| Figura 5: Reação de Griess para identificação de nitritos (Fonte: BHAKTA <i>et al.</i> 2014, [adaptada]). | 15 |
| Figura 6: Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb^{2+} e Ba^{2+} | 16 |
| Figura 7: Esquema de formação de elétrons secundários e retroespalhados (Fonte: MALISKA, 2005). | 18 |
| Figura 8: Representação do efeito fotoelétrico (Fonte: SCHWAB, 2011). | 23 |
| Figura 9: Representação do efeito Auger (Fonte: SCHWAB, 2011). | 23 |
| Figura 10: Diagrama de transições de raios-X e notações correspondentes (Fonte: SCHLOTZ & STEFAN, 2006). | 24 |
| Figura 11: Representação dos efeitos Compton e Rayleigh (Fonte: SCHWAB, 2011). | 24 |
| Figura 12: Representação da geometria de um WDXRF sequencial (Fonte: JENKINS, 2000). | 25 |
| Figura 13: Esquema de um WDXRF com goniômetro (Fonte: JENKINS, 2000). | 26 |
| Figura 14: Ilustração para a Lei de Bragg (Fonte: PRANDEL, 2006). | 27 |
| Figura 15: Espectro de emissão de raios-X de uma amostra de aço inoxidável (Fonte: HORINO <i>et al.</i> , 2003). | 27 |
| Figura 16: Limites de detecção dos elementos no WDXRF modelo 1800 (Shimadzu®) (Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 2014). | 28 |
| Figura 17: Espectro de refletância de oito tipos de chá na região do Vis/NIR (Fonte: He <i>et al.</i> , 2006). | 32 |
| Figura 18: Espectros de absorbância na região do infravermelho médio (FT-IR) obtidos para 18 amostras de óleos vegetais (Fonte: SOUZA & POPPI. 2012). | 32 |
| Figura 19: Dendrograma com escala em nível de similaridade entre as amostras (Fonte: FERREIRA, 2015). | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 20: WDXRF-1800 sequencial usado nas análises (Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 2014). | 39 |
| Figura 21: Estande de tiros da Escola de Instrução Especializada durante a coleta das amostras (Fonte: autora). | 40 |
| Figura 22: Armas utilizadas nos disparos: A) Pistola Imbel 9 mm; B) Revólver Taurus .38, e C) Fuzil FN FAL (Fonte: autora). | 41 |
| Figura 23: Cartuchos utilizados nos disparos: A) SM <i>winchester</i> , B) <i>Speer copper bullet</i> , C) <i>Winchester SPL (silver)</i> e D) <i>CBC SPL+P (gold)</i> (Fonte: autora). | 42 |
| Figura 24: Cotonete com a amostra armazenada em um tubo <i>eppendorf</i> de polipropileno (Fonte: autora). | 44 |
| Figura 25: Porta-amostra para WDXRF (Fonte: autora). | 44 |
| Figura 26: Espectros de fluorescência de raios-X das amostras de GSR na região de espalhamento. | 47 |
| Figura 27: Espectros de XRF das amostras de GSR nas faixas dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si. | 48 |
| Figura 28: Espectros de fluorescência de raios-X das amostras coletadas de inocentes na região de espalhamento. | 51 |
| Figura 29: Espectros de XRF das amostras de inocentes nas faixas dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si. | 52 |
| Figura 30: Gráfico dos escores da PC2 <i>versus</i> PC3 e elipse T^2 de Hotelling para as amostras de GSR, destacando a formação de 3 grupos. | 54 |
| Figura 31: Gráfico dos escores da PC2 <i>versus</i> PC3 e elipse T^2 de Hotelling para as amostras de GSR, destacando a formação de 4 grupos. | 55 |
| Figura 32: (A) e (B) Gráficos T^2 de Hotelling para PC2 e PC3, respectivamente relativo ao ajuste das amostras de GSR..... | 57 |
| Figura 33: (A) e (B) Gráficos de resíduos para a PC2 e PC3, respectivamente. | 58 |
| Figura 34: Gráficos de <i>leverage</i> para a (A) PC2 e (B) PC3 do modelo construído com as amostras de GSR, respectivamente. | 59 |
| Figura 35: Gráfico dos escores e elipse T^2 de Hotelling da PC3 <i>versus</i> PC1 para amostras de GSR oriundas de 3 disparos. | 60 |
| Figura 36: (A) e (B) Gráficos T^2 de Hotelling para a PC1 e PC3, respectivamente, relativo ao ajuste das amostras de GSR de 3 disparos. | 62 |
| Figura 37: (A) e (B) Gráficos de resíduos para PC1 e PC3, respectivamente. | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 38: Gráfico de <i>leverage</i> para a (A) PC1 e (B) PC3 construído com as amostras de GSR oriundas de 3 disparos. | 64 |
| Figura 39: (A) Gráfico de escores da PC6 <i>versus</i> PC1 e (B) gráfico de escores da PC6 <i>versus</i> PC1 ampliado na região com maior quantidade de amostras para a discriminação de atiradores de inocentes. | 65 |
| Figura 40: (A) Gráfico de escores da PC6 <i>versus</i> PC1 e (B) gráfico de escores da PC6 <i>versus</i> PC1 ampliado na região com maior quantidade de amostras para a discriminação de atiradores (que efetuaram 3 disparos) de inocentes. | 67 |
| Figura 41: Gráfico de escores da PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de 3 disparos e inocentes. | 69 |
| Figura 42: Dendrograma apresentando a formação de 3 grupos para as amostras de GSR e inocentes. | 70 |
| Figura 43: Gráfico dos escores da PC1 <i>versus</i> PC2 e elipse T^2 de Hotelling para as amostras de GSR e inocentes. | 71 |
| Figura 44: Dendrograma apresentando a formação de 3 grupos para as amostras de GSR e inocentes. | 71 |
| Figura 45: Gráfico dos escores da PC1 <i>versus</i> PC2 e elipse T^2 de Hotelling para as amostras de GSR e inocentes. | 72 |
| Figura 46: Gráfico de pesos para PC1 <i>versus</i> PC2 para amostras de GSR e inocentes. | 73 |
| Figura 47: Gráfico de Coomans para as classes de GSR e Inocentes 2. | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Homicídios por armas de fogo nos 10 países mais populosos do mundo no período entre 2000 e 2014. | 1 |
| Tabela 2: Ordenamento das Unidades Federativas pelas taxas de homicídios por arma de fogo. | 2 |
| Tabela 3: Compostos orgânicos encontrados em GSR e suas origens no cartucho. | 9 |
| Tabela 4: Faixas angulares, em graus, dos elementos observados por WDXRF. | 40 |
| Tabela 5: Características das armas utilizadas. | 41 |
| Tabela 6: Relação arma/cartucho empregados nos disparos. | 42 |
| Tabela 7: Identificação dos atiradores por amostragem e cartuchos utilizados. | 42 |
| Tabela 8: Codificação empregada para a identificação das amostras. | 43 |
| Tabela 9: Nomenclatura das amostras. | 45 |
| Tabela 10: Faixas angulares reduzidas, em graus, dos elementos observados por WDXRF para análise exploratória. | 46 |
| Tabela 11: Composição percentual dos constituintes das amostras de GSR. | 50 |
| Tabela 12: Composição percentual dos constituintes das amostras coletadas de inocentes. | 53 |
| Tabela 13: Tabela de contingência para 3 classes, em um intervalo de 95% de confiança. | 74 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|---|
| AAS | <i>Atomic absorption spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica) |
| AF | Arma de fogo |
| CFAE | Coordenadoria de Fiscalização de Armas e Explosivos |
| cps | <i>Counts per second</i> (contagens por segundo) |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| EDXRF | <i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i> (Fluorescência de raios-X por dispersão de energia) |
| ERE | Elétrons retroespalhados |
| ES | Elétrons secundários |
| FAAS | <i>Flame atomic absorption spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica com chama) |
| FT-IR | Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier |
| GC-MS | Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa |
| GFAAS | <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite) |
| GSR | <i>Gunshot residue</i> (Resíduos de armas de fogo) |
| HAF | Homicídios por armas de fogo |
| HCA | <i>Hierarchical Cluster Analysis</i> (Análise de agrupamentos por métodos hierárquicos) |
| HPLC | <i>High performance liquid chromatography</i> (Cromatografia líquida de alta eficiência) |
| ICP-OES | <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> (Espectrometria de emissão atômica com plasma induzidamente acoplado) |
| ICP-MS | <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (Espectrometria de massa com plasma induzidamente acoplado) |
| K-NN | K^{th} nearest neighbor (K-ésimo vizinho mais próximo) |
| LA-ICPMS | Ablação a laser acoplada a ICP-MS |
| LC/MS/MS | Cromatografia líquida com espectrometria de massa sequencial |
| LDA | <i>Linear discriminant analysis</i> (Análise de discriminantes lineares) |
| MEKC | <i>Micellar electrokinetic chromatography</i> (Cromatografia eletrocínética micelar) |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MEV-EDX | Espectroscopia dispersiva de raios-X associada ao microscópio eletrônico de varredura |
| NAA | <i>Neutron activation analysis</i> (Análise por ativação de nêutrons) |
| NED | Dicloridrato de N-naftiletlenodiamina |
| NIPALS | <i>Nonlinear iterative partial least squares</i> (Algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares) |
| NIR | <i>Near infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho próximo) |
| P | <i>Loadings</i> (pesos) |
| PC | <i>Principal Component</i> (Componentes principais) |
| PCA | <i>Principal Component Analysis</i> (Análise de componentes principais) |
| PLS-DA | <i>Partial least squares - discriminant analysis</i> (Análise discriminante com método de mínimos quadrados parciais) |
| PVAL | Álcool polivinílico |
| SIM | Subsistema de Informação sobre Mortalidade |
| SIMCA | <i>Soft independent modeling class analogy</i> (Modelagem suave independente por analogia de classe) |

| | |
|-------|---|
| SPAF | Serviço de Perícias de Armas de Fogo |
| SVD | <i>Singular value decomposition</i> (Decomposição por valores singulares) |
| UF | Unidades da Federação |
| T | <i>Scores</i> (escores) |
| WDXRF | <i>Wavelength dispersive X-ray fluorescence</i> (Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda) |
| X | Erros |
| XRF | <i>X-ray diffraction</i> (Difração de raios-X) |
| XRF | <i>X-ray fluorescence</i> (Fluorescência de raios-X) |

RESUMO

Neste trabalho foi usada a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) como técnica alternativo para análise de resíduos de armas de fogo (*gunshot residue*, GSR), por ser uma técnica não-destrutiva, rápida e apresentar informações químicas relacionadas aos constituintes orgânicos e inorgânicos das amostras. A fim de que condenações injustas ocorram com menos frequência, é necessário correlacionar a arma utilizada no crime com o suspeito ou pelo menos determinar se o suspeito efetuou algum disparo com arma de fogo. Para realizar essa correlação e reconhecer os padrões nos dados obtidos na análise foram construídos modelos quimiométricos (PCA, HCA e SIMCA) a fim de discriminar os GSR de acordo com os armas (Pistola Imbel 9 mm, Revólver Taurus .38, e Fuzil FN FAL) e os cartuchos utilizados (SM Winchester, Speer copper bullet, Winchester SPL (silver) e CBC SPL+P gold), e diferenciá-los de resíduos procedentes de indivíduos que não dispararam armas de fogo (como mecânicos, pintores, eletricitistas e frentistas), visando auxiliar o trabalho da perícia policial para uma correlação mais confiável entre o suspeito e o atirador. Os resíduos foram coletados em cotonetes embebidos em solução de EDTA 2 g 100 mL⁻¹ e analisados por WDXRF. Os modelos criados com PCA, empregando as faixas dos elementos orgânicos (região do espalhamento) e inorgânicos, foram capazes de discriminar entre tipos de armas para as amostras de 3 e 2 disparos em conjunto, e discriminar entre cartuchos para as amostras de 3 disparos. A classificação hierárquica HCA juntamente com PCA auxiliou na construção de um modelo SIMCA, que classificou corretamente os inocentes, ao empregar três classes de treinamento (1 para amostras de GSR e 2 para amostras de inocentes), sem classificá-los na classe de GSR.

Palavras-chave: quimiometria, química forense, SIMCA, PCA, HCA.

ABSTRACT

In this work, Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF) was used as an alternative technique for the analysis of gunshot residue (GSR), as it is a non-destructive, fast technique and shows chemical information related to the organic and inorganic compounds of the samples. In order for unfair convictions to occur less frequently, it is necessary to correlate the gun used in the crime with the suspect or at least to determine whether the suspect actually used any gun. To perform this correlation and to recognize the patterns in the data obtained in the analysis, chemometrics models (PCA, HCA and SIMCA) were constructed in order to discriminate the GSR according to the guns (Imbel Pistol 9 mm, Taurus Revolver .38, and rifle FN FAL) and the cartridges used (SM Winchester, Speer copper bullet, Winchester SPL (silver) and CBC SPL + P gold), and differentiate them from residues coming from individuals who did not fire any guns (such as mechanics, painters, electricians and gas station attendants), aiming to assist the work of the police for a more reliable correlation between the suspect and the shooter. The residues were collected in swabs soaked in EDTA solution 2 g 100 mL⁻¹ and analyzed by WDXRF. The models created with PCA, using the bands of the organic (scattering region) and inorganic elements, were able to discriminate between types of arms for the samples of 3 and 2 shots together, and to discriminate between cartridges for the samples of 3 shots. The hierarchical classification HCA together with PCA assisted in the construction of a SIMCA model, which correctly classified the innocents, by employing three training classes (1 for GSR samples and 2 for innocent samples), without classifying them in the GSR class.

Keywords: chemometrics, forensic chemistry, SIMCA, PCA, HCA.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 Balística forense..... | 5 |
| 2.2 A química das armas de fogo..... | 9 |
| 2.2.1 Coleta do GSR..... | 12 |
| 2.3 Métodos de análise e identificação de GSR..... | 14 |
| 2.3.1 Métodos qualitativos para identificação de compostos inorgânicos e orgânicos..... | 14 |
| 2.3.2 Métodos analíticos para quantificação de compostos inorgânicos e orgânicos..... | 19 |
| 2.4 Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)..... | 22 |
| 2.4.1 Fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X..... | 22 |
| 2.4.2 Métodos de análise de GSR baseados na espectrometria de fluorescência de raios-X..... | 29 |
| 2.5 Métodos de análise exploratória de dados..... | 30 |
| 2.5.1 Análise de componentes principais (PCA) | 31 |
| 2.5.2 Análise de agrupamentos por componentes hierárquicos (HCA)..... | 35 |
| 2.5.3 Análise SIMCA..... | 36 |
| 3. OBJETIVOS..... | 38 |
| 3.1 Objetivo geral..... | 38 |
| 3.2 Objetivos específicos..... | 38 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 39 |
| 4.1 Materiais e reagentes..... | 39 |
| 4.2 Instrumentação para a análise por XRF..... | 39 |
| 4.3 Coleta de GSR e armazenamento das amostras..... | 40 |
| 4.4 Preparo e análise das amostras..... | 44 |
| 4.5 Coleta de resíduos de pessoas comuns..... | 45 |
| 4.6 Agrupamento de dados empregando PCA..... | 45 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 47 |
| 5.1 Espectros de fluorescência de raios-X dos GSR..... | 47 |
| 5.2 Espectros de fluorescência de raios-X das amostras dos inocentes..... | 51 |
| 5.3 PCA das amostras de GSR..... | 54 |
| 5.4 PCA para a discriminação entre inocentes e atiradores..... | 65 |
| 5.5 Análise de agrupamentos por componentes hierárquicos (HCA)..... | 68 |
| 5.5.1 Seleção de amostras para a construção do modelo SIMCA..... | 68 |
| 5.5.2 Construção do modelo SIMCA..... | 73 |
| CONCLUSÕES..... | 76 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 77 |

1 INTRODUÇÃO

No mundo inteiro, há crimes sendo cometidos a todo o momento. Somente entre os anos de 2004 a 2007 foram registrados 62 conflitos mundiais, desde a Guerra no Noroeste do Paquistão à Guerra contra o narcotráfico no México. Em todos esses conflitos, foram registrados 208.349 homicídios, sendo que, entre os 12 maiores conflitos, foram registrados 169.574 homicídios. Nesse mesmo período, no Brasil, segundo o relatório *Global Burden of Armed Violence*, morreram mais pessoas vítimas de homicídio do que nos 12 maiores conflitos mundiais, um total de 192.804 pessoas (GENEVA DECLARATION, 2016).

Esta estatística brasileira é preocupante, ainda mais quando vemos que a maior parte dela sempre foi devido a conflitos com armas de fogo. No ano de 2014, o Brasil registrou um total de 42.291 homicídios por armas de fogo (HAF). Esse número constitui 71,70% do total de homicídios cometidos no país (WAISELFISZ, 2016).

De maneira geral, não há relação entre o número de HAF com o tamanho da população, nem com a dimensão territorial do país, conforme os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Homicídios por armas de fogo nos 10 países mais populosos do mundo no período entre 2000 e 2014.

| | País | População (em milhões) | Número de HAF | % de HAF | Ano |
|-----|-------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|------------|
| 1° | China | 1.334,5 | 9387 | 70,00% | 2010 |
| 2° | Índia | 1.222,6 | 2961 | 7,00% | 2010 |
| 3° | EUA | 313,6 | 11622 | 60,00% | 2012 |
| 4° | Indonésia | 246,4 | 408 | 28,00% | 2012 |
| 5° | Brasil | 205,2 | 42291 | 71,70% | 2014 |
| 6° | Paquistão | 175,5 | 9446 | 68,22% | 2012 |
| 7° | Nigéria | 170,5 | 1327 | 70,00% | 2013 |
| 8° | Bangladesh | 130 | 1456 | 43,50% | 2000 |
| 9° | Rússia | 143,3 | 3280 | 25,00% | 2012 |
| 10° | Japão | 127,1 | 13 | 1,38% | 2013 |

Fonte: Adaptada de WAISELFISZ, 2016.

A população da China, por exemplo, é quase 7 vezes maior que a população brasileira e, no entanto, o número de HAF do Brasil é 4,5 vezes maior que o da China, e milhares de vezes maior que o do Japão.

O Brasil, em 2012, constituiu o 10º país com a maior taxa de HAF, ficando à frente de muitos países com sérios conflitos internos e de até mesmo dos Estados Unidos, país cujo porte de arma é liberado e facilitado. As causas do alto número de HAF são diversas, dentre as quais

pode-se citar: a cultura da violência, a impunidade e a lentidão na elucidação dos crimes. Devido a esta última, em 2012, cerca de 5 a 8% dos crimes envolvendo armas de fogo foram resolvidos, enquanto que essa porcentagem nos Estados Unidos é de 65% e no Reino Unido de 90% (WAISELFISZ, 2013).

A fim de se ter uma ideia melhor sobre os HAF dentro do Brasil, a Tabela 2 mostra as taxas de HAF por Unidade da Federação (UF) nos anos de 2000 e 2014. Essas taxas correspondem ao número de homicídios a cada 100.000 habitantes.

Tabela 2: Ordenamento das Unidades Federativas pelas taxas de homicídios por arma de fogo.

| UF | 2000 | | 2014 | |
|---------------------|------|------------|------|------------|
| | Taxa | Posição* | Taxa | Posição |
| Rio de Janeiro | 47,0 | 1º | 21,5 | 15º |
| Pernambuco | 46,6 | 2º | 27,5 | 10º |
| Espírito Santo | 33,3 | 3º | 35,5 | 5º |
| Mato Grosso | 29,8 | 4º | 26,2 | 11º |
| Distrito Federal | 28,8 | 5º | 25,6 | 12º |
| São Paulo | 28,7 | 6º | 8,2 | 26º |
| Mato Grosso do Sul | 23,9 | 7º | 13,6 | 23º |
| Rondônia | 22,0 | 8º | 23,7 | 14º |
| Alagoas | 17,5 | 9º | 56,1 | 1º |
| Sergipe | 17,2 | 10º | 41,2 | 3º |
| Rio Grande do Sul | 16,3 | 11º | 18,7 | 19º |
| Roraima | 16,0 | 12º | 9,5 | 25º |
| Goiás | 15,6 | 13º | 31,2 | 7º |
| Paraná | 13,6 | 14º | 19,2 | 18º |
| Bahia | 11,7 | 15º | 30,7 | 8º |
| Paraíba | 11,5 | 16º | 31,9 | 6º |
| Tocantins | 10,6 | 17º | 11,2 | 24º |
| Rio Grande do Norte | 9,8 | 18º | 38,9 | 4º |
| Ceará | 9,4 | 19º | 42,9 | 2º |
| Amazonas | 9,4 | 20º | 20,2 | 16º |
| Minas Gerais | 8,9 | 21º | 16,4 | 20º |
| Acre | 8,8 | 22º | 14,6 | 21º |
| Amapá | 8,6 | 23º | 19,3 | 17º |
| Pará | 8,5 | 24º | 28,5 | 9º |
| Santa Catarina | 5,9 | 25º | 7,5 | 27º |
| Piauí | 4,7 | 26º | 14,0 | 22º |
| Maranhão | 3,6 | 27º | 23,9 | 13º |

*Em negrito, os dez estados com maiores taxas de HAF, nas duas datas. Fonte: WAISELFISZ, 2016.

Os registros do Subsistema de Informação sobre Mortalidade (SIM) permitem verificar que, entre 1980 e 2010, cerca de 800 mil brasileiros morreram por disparos de algum tipo de arma de fogo (AF). Nesse período, as vítimas passaram de 8.710 no ano de 1980 para 38.892 em 2010, um crescimento de 346,5%. Considerando-se que nesse período houve um grande

crescimento da população (cerca de 60,3%), o saldo líquido do crescimento da mortalidade por AF ainda impressionam: de 1980 para 2010, os homicídios por AF cresceram 502,8%, enquanto que os suicídios com armas cresceram 46,8% e as mortes por acidentes com armas caíram 8,8% (WAISELFISZ, 2013).

O uso do conhecimento científico e tecnológico como ferramenta fundamental na elucidação de crimes tem se intensificado nas últimas décadas e, com isto, a Química Forense estabeleceu-se, definitivamente, e vem ganhando força (FARIAS, 2010). Ela tem como principal papel esclarecer os mais variados tipos de crimes, visto que qualquer tipo de contato deixa algum vestígio (BOHAN, 2010).

Diversas técnicas e métodos clássicos ou instrumentais de análise são empregadas para este fim, dentre as quais se encontram as espectrométricas/espectroscópicas (absorção atômica, ultravioleta, infravermelho, visível e massa), cromatográficas, a microscopia eletrônica de varredura, eletroforese, polarimetria, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (FARIAS, 2010).

Este trabalho tem como o foco de estudo a criminalística, mais especificamente, o ramo da balística. Apesar de todo o esforço do trabalho da perícia criminal, condenações injustas ainda ocorrem e são provenientes de vários fatores. Esses fatores incluem, dentre outros, dificuldades de aquisição de equipamentos e materiais para a execução das análises, manutenção e pessoal qualificado e com conhecimento em técnicas alternativas (MELSON, 2003).

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, mais especificamente a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), é apresentada neste trabalho como um método alternativo apropriado para análise de resíduos de armas de fogo, GSR (*gunshot residue*), por ser um método não-destrutivo, rápido e conter informações químicas relacionadas aos constituintes orgânicos (na região espectral do espalhamento) e inorgânicos das amostras.

A fim de que condenações injustas ocorram com menos frequência, é imprescindível correlacionar a arma utilizada no crime com o suspeito ou pelo menos determinar se o suspeito efetuou algum disparo com arma de fogo, demonstrando a importância de se identificar os elementos que compõem os resíduos deixados pelos disparos por AF, tanto de natureza orgânica quanto inorgânica, que são os mais comumente buscados. Para realizar esta correlação é necessário o reconhecimento de padrões nos dados espectrais, obtidos por fluorescência de raios-X, que podem permitir o agrupamento e a classificação das amostras de GSR de acordo

com as suas semelhanças e as diferenças. Este reconhecimento não pode ser realizado de modo subjetivo e, por isso, deve ser realizado por diversos métodos estatísticos (quimiométricos) e computacionais.

Os métodos não supervisionados baseados na Análise das Componentes Principais (PCA) e na Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA) não apenas apresentam grande potencialidade para a identificação destes padrões (PCA) e realização do agrupamento das amostras de mesma procedência (PCA e HCA) como também têm sido amplamente empregados em dados espectrais (SATO-BERRÚ *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2005; NETO & MOITA, 1998). Além disso, as informações obtidas por estes métodos podem ser exploradas em métodos paramétricos supervisionados, como o SIMCA (*Soft Independent Modeling Class Analogy*), para a classificação de amostras desconhecidas como pertencentes a uma ou mais classes previamente modeladas, ou a nenhuma (HENRIQUES, 2008).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Balística forense

No Brasil, o combate a crimes, sejam eles morais, físicos ou psicológicos, pelas forças policiais é realizado por três meios: pelo policiamento ostensivo, realizado pelas forças policiais de cada estado, o qual está relacionado com o confronto direto com criminosos; por investigação realizada pela polícia civil; e pela pesquisa de vestígios nas cenas de crimes, realizada pela polícia científica (OLIVEIRA, 2006).

A Química Forense é a aplicação da Química na resolução de problemas de natureza forense (LIMA *et al.*, 2011). As áreas em que a Química Forense atua não se resumem somente à criminalística, mas vão desde as perícias policiais, industriais, trabalhistas, ambientais e até *dopping* esportivo (FARIAS, 2010).

O trabalho do químico forense é, basicamente, realizar a análise para a identificação de materiais, de modo a estabelecer uma ligação destes com o crime e o suspeito. Um profissional de química treinado deve ser capaz de determinar a composição, natureza e proveniência dos materiais, assim como estabelecer as correspondências de cada tipo de amostra, aplicando uma extensa lista de técnicas analíticas.

A criminalística é uma área da Química Forense que tem por objetivo o conhecimento e interpretação dos indícios materiais intrínsecos relativos ao crime ou à identidade do criminoso. Dentro desta área encontra-se a balística, que é responsável pelo estudo das armas de fogo, suas munições e os efeitos dos tiros por ela produzidos, sempre que estes estiverem relacionados com infrações penais (FARIAS, 2010). Tais estudos visam obter evidências para auxiliar a condenação ou absolvição de um suspeito que tenha, ou não, cometido infração com armas de fogo.

A balística, do ponto de vista técnico, pode ser dividida em três subáreas (FARIAS, 2010):

- Balística interna (ou interior): se ocupa em estudar a estrutura, os mecanismos e o funcionamento das armas de fogo e a técnica do tiro. Basicamente, tudo que diz respeito ao que acontece antes da saída do projétil do cano da arma.
- Balística externa: se ocupa do estudo da trajetória do projétil em si. Esta irá analisar as condições do movimento, velocidade, forma, massa e superfície do projétil. Assim como os efeitos que o meio tem sobre o projétil, como a resistência que ele sofre pelo ar, a ação da gravidade e seus movimentos intrínsecos.

- Balística de efeitos (ou terminal): se ocupa do estudo dos efeitos gerados pelo projétil desde que ele sai pela boca do cano da arma até atingir o alvo, como os impactos, lesões e danos sofridos pelo corpo atingido.

Neste trabalho, o ramo da balística que será estudado é o ramo da balística de efeitos.

As armas de fogo, que são o objeto de estudo da balística, são máquinas térmicas e, por isso, sua utilização independe da força física (excetuando o acionamento do gatilho) (CHEMELLO, 2007).

Quanto ao funcionamento, as armas se dividem em três grupos:

- Armas de repetição: é preciso acionar manualmente um mecanismo para carregar a munição e efetuar o disparo, sendo que a retirada de cartuchos também é feita manualmente.
- Armas semiautomáticas: a munição é recarregada automaticamente. Dispara um projétil para cada aperto do gatilho usando a energia do disparo para carregar um novo cartucho, eliminando assim a necessidade de recarregar manualmente.
- Armas automáticas: a munição é disparada continuamente enquanto o gatilho estiver pressionado, ao mesmo tempo em que os cartuchos são descartados sem operação manual. Usa a energia do disparo para expelir o estojo e recarregar com um novo cartucho, o que permite a execução de rajada.

Dependendo do tipo de arma utilizada, mais resíduos serão deixados no corpo do atirador e no local do disparo visto que, ao recarregar a munição manualmente, ele manterá contato direto com a munição e outras partes da arma.

A fim de que se tenha o conhecimento das partes das armas de fogo que serão mencionadas ao longo deste trabalho, pode-se observar a Figura 1.



Figura 1: Revólver Taurus.38 *special* mostrando as suas partes principais. (Fonte: REBEL GUNS, www.rebelgunworks.com.au [Adaptada]).

Os cartuchos (Figura 2) são basicamente compostos pelo projétil (1), o propulsor, propelente ou pólvora (2) e a mistura iniciadora ou *primer* (4) que são embalados em uma cápsula ou estojo (3), formando uma única unidade (CÂMARA, 2014). Com o disparo, a ponta do cão deforma a cápsula e comprime a mistura iniciadora. Quando comprimida, ela produz chama de alto poder calorífico que vai dar início à combustão do propulsor/pólvora. Como a combustão do propulsor gera um grande volume de gases, a pressão que os gases exercem expõem os projéteis pelo cano da arma através da força expansiva dos gases (TOCHETTO, 2003).



Figura 2: Ilustração dos componentes de um cartucho de munição. (Fonte: CÂMARA, 2014).

Um dos interesses no estudo das armas de fogo é a residuografia, que é o estudo das partículas orgânicas e inorgânicas expelidas durante o disparo, tanto pela janela de ejeção

quanto pelo cano ou pelas folgas do tambor. Tais partículas são oriundas da combustão total ou parcial ou decomposição dos componentes do propelente e da mistura iniciadora, e serão chamadas ao longo do trabalho de GSR.

Atualmente, grande parte dos centros de pesquisa forense utiliza a microscopia eletrônica de varredura por meio de uma análise EDX (*Energy Dispersive X-ray*) para efetuar a análise residuográfica. O principal objetivo é a detecção dos elementos Pb, Ba e Sb em uma mesma partícula analisada, pois os três são os elementos principais de um GSR. A análise residuográfica, ao detectar os três elementos na mesma partícula é prova suficiente de que esta foi oriunda de um disparo por arma de fogo (FARIAS, 2010).

Portanto, a maior parte dos estudos usa a análise de GSR apenas para a identificação dos três elementos mencionados acima. Apesar disto, pastilhas de freio de automóveis também apresentam, na maioria das vezes Pb, Ba e Sb em seus resíduos. No entanto, elas contêm grandes quantidades de ferro, cobre e zinco, o que as diferencia de um GSR (FARIAS, 2010).

Outras possíveis fontes de resíduos de Pb são as soldas, baterias de carro, combustíveis derivados de petróleo e tintas, enquanto que os contaminantes de Ba podem ser provenientes de tintas, graxas e contaminantes de Sb podem ser oriundos de ligas metálicas (MARTINY & PINTO, 2008).

Apesar da maior parte das análises de supostos GSR procurar apenas a identificação dos compostos inorgânicos mencionados anteriormente, a análise dos compostos orgânicos presentes nos resíduos é capaz de fornecer informações adicionais e igualmente importantes, visto que se encontram em alta porcentagem nas pólvoras e nas misturas iniciadoras (REBOLEIRA, 2013). Dentre os compostos orgânicos, tem-se, por exemplo, a nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina e ftalatos provenientes da pólvora (MARTINY *et al.* 2011; REBOLEIRA, 2013), diversificando-se em 136 compostos orgânicos possíveis (GOUDISMITS *et al.*, 2015). Uma melhor visualização dos compostos orgânicos comumente encontrados em GSR pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3: Compostos orgânicos encontrados em GSR e suas origens no cartucho.

| Composto | Origem do composto | Composto | Origem do composto |
|-------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 2,6,4-Trinitrotolueno | Pólvora / <i>Primer</i> | Dietil ftalato | Pólvora |
| 2,4-Dinitrodifenilamina | Pólvora | Dimetil ftalato | Pólvora |
| 2,3-Dinitrotolueno | Pólvora | Difenilamina | Pólvora |
| 2,4-Dinitrotolueno | Pólvora | Etilcentralite | Pólvora |
| 2,6-Dinitrotolueno | Pólvora | Etil ftalato | Pólvora |
| 2-Nitrodifenilamina | Pólvora | Goma arábica | <i>Primer</i> |
| Tetraceno | Pólvora / <i>Primer</i> | Metil celulose | Pólvora |
| Butil ftalato | Pólvora | Alginato de sódio | <i>Primer</i> |
| Butilcentralite | Pólvora | Metil ftalato | Pólvora / <i>Primer</i> |
| Cânfora | Pólvora | Nitrocelulose | Pólvora / <i>Primer</i> |
| Carbazol | Pólvora | Nitroglicerina | Pólvora / <i>Primer</i> |
| Carvão vegetal | Pólvora Negra | Nitroguanidina | Pólvora |
| Cresol | Pólvora | Dibutil ftalato | Pólvora |
| Dextrina | <i>Primer</i> | Alginato de sódio | <i>Primer</i> |
| Diazodinitrofenol | <i>Primer</i> | Ácido pícrico | Pólvora |
| Diazonitrofenol | <i>Primer</i> | Ciclonita | Pólvora |

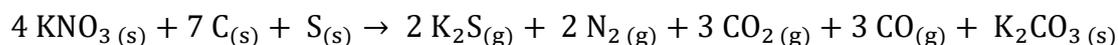
Fonte: DALBY *et al.*, 2010 (Adaptado).

Dessa forma, a determinação dos compostos inorgânicos e orgânicos dos GSR é importante para que o mesmo seja melhor caracterizado e que, ao mesmo tempo, possa ter sua origem correlacionada com o cartucho.

2.2 A química das armas de fogo

O conceito de armas de fogo é basicamente ‘qualquer artefato que tem por objetivo causar dano, permanente ou não, a seres vivos e coisas’ (OLIVEIRA, 2006). As armas de fogo são divididas entre armas curtas, como pistolas e revólveres, e armas longas, como fuzis e metralhadoras.

As primeiras armas de fogo surgiram na China após a invenção da pólvora e eram tubos de bambu contendo 74,64% de salitre (KNO_3 , provedor do oxigênio como agente oxidante) 11,64% de enxofre e 13,51% de carvão vegetal (provedor do carbono como combustível) (VELHO *et al.*, 2012). Ao entrar em contato com o fogo, essa mistura explodia, sendo capaz de arremessar objetos pelo tubo de bambu. Uma das reações químicas que ocorrem na detonação desta pólvora está representada na reação a seguir (BURRESON, 2006):



Nota-se, pela reação, que os reagentes são sólidos e a maioria dos produtos são gasosos. Apesar do K_2S (sulfeto de potássio) ser sólido à temperatura ambiente, na deflagração da pólvora ele está na forma gasosa devido ao calor da reação. É basicamente isso que define um material explosivo: sua capacidade de sofrer combustão rapidamente, liberando muito calor e gases com volume considerável.

No século XIV surgiram os canhões feitos com bronze e isso possibilitou a evolução de outros tipos de armamentos. No século XV surgiram as primeiras armas de fogo portáteis. A primeira delas foi o mosquete, que pesava até 11 kg e tinha um alcance de 220 metros. Com o passar do tempo, aperfeiçoamentos foram feitos, de forma a tornar desnecessário o abastecimento manual da arma com a pólvora e o projétil.

No século XIX foram inventados os mecanismos de carregamento pela culatra (parte posterior de uma arma de fogo) da arma e em 1884 surgiram as primeiras automáticas (TOCHETTO, 2009).

As munições evoluíram ao mesmo tempo em que as armas. Aos poucos a pólvora chinesa foi substituída por compostos que gerassem menos resíduos e fumaça. A nitrocelulose foi descoberta por Théophile Jules Pelouse em 1838, enquanto que a nitroglicerina foi produzida pela primeira vez por Ascanio Sobrero em 1847 e, quase imediatamente, começou a ser utilizada por soldados durante as guerras (REBOLEIRA, 2013). Atualmente, a pólvora CBC 216, por exemplo, utilizada para calibre (diâmetro da boca do cano) .38 SPL, possui 97% de nitrocelulose, 1,5% de difenilamina, 1,0% de sulfato de potássio e 0,2% de carbono grafite. A mistura iniciadora, contida na espoleta, emprega estifnato de chumbo, nitrato de bário, trissulfeto de antimônio e tetrazeno (CHEMELLO, 2007).

Na década de 30, surgiu no Brasil a Forjas Taurus Ltda., quando João Kluwe Júnior, Ademar Orlando Zanchi, Oscar Henrique Purper, Eugênio Ervin Hausen, Herbert Müller e João Guilherme Wallig decidiram criar a própria empresa que, até hoje, produz diversos tipos de armas de fogo e materiais relacionados.

Em 1975 foi aprovada a criação da IMBEL (Indústria de Material Bélico do Brasil), uma empresa estatal vinculada ao Ministério da Defesa que tem como principal função o fornecimento de material bélico de qualidade para o Exército Brasileiro (ANDRADE *et al.*, 2016).

Nesse trabalho será tratado o estudo dos resíduos de armas curtas e longas, visto que a problemática no Brasil não está mais restrita ao uso de armas curtas por criminosos.

Atualmente, grande quantidade de armamento pesado é apreendido das mãos de criminosos pela polícia, nas grandes cidades brasileiras.

A fim de que se possam determinar quais elementos químicos são encontrados em um GSR, é preciso saber qual a composição química do cartucho. Para isso, observa-se a composição da pólvora e da mistura iniciadora contida na espoleta (FARIAS, 2010). Estas variam de acordo com o fabricante, país de origem, calibre, etc.

A mistura iniciadora deflagra o processo de queima da pólvora que acarretará no disparo. A formulação mais comumente encontrada em misturas iniciadoras é feita por três componentes: o componente explosivo, estifnato de chumbo ($C_6H_9N_3O_8Pb$); o componente oxidante, nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2$), nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) ou dióxido de chumbo (PbO_2); e o componente combustível, trissulfeto de antimônio (Sb_2S_3) (CÂMARA, 2014). Tendo em vista todas essas substâncias e os elementos que as compõem, fica claro o porquê de procurar detectar Pb, Ba e Sb nas amostras.

Outros elementos que também podem compor a mistura iniciadora são o alumínio, enxofre, estanho, níquel, cálcio, potássio, cloro, cobre, estrôncio, zinco, titânio, silício ou ferro (DALBY *et al.*, 2010).

Atualmente, é possível encontrar no mercado os cartuchos *clean range*, cuja mistura iniciadora não possui nenhum dos três elementos básicos de um cartucho e seu uso tem dificultado a realização da perícia. Apesar de não possuírem estes três elementos, os cartuchos *clean range* possuem cerca de 23% de óxido de estrôncio (FARIAS, 2010). Como essa munição especial tornou difícil a evidenciação dos GSR inorgânicos, tornou-se mais importante diversificar os métodos de análise e ampliar a caracterização dos GSR orgânicos.

A carga de projeção mais comum de ser utilizada em diversos cartuchos possui a composição aproximada de 75% de salitre, 13% de carvão vegetal e 12% de enxofre (ZARZUELA & ARAGÃO, 1999). Ao sofrer a combustão, têm-se a geração de sulfitos, sulfatos, tiosulfatos e carbonato de antimônio. As concentrações dos três principais metais presentes no GSR variam em torno de 0,001 a 100 mg kg⁻¹ (MAŠTRUKO, 2015).

2.2.1 Coleta do GSR

Para que possa ser levado para análise, os resíduos de possíveis GSR devem ser coletados em quaisquer locais em que haja suspeita de contê-los. A Figura 3 mostra as regiões da mão de um possível suspeito onde mais comumente são procurados e analisados os vestígios de GSR.

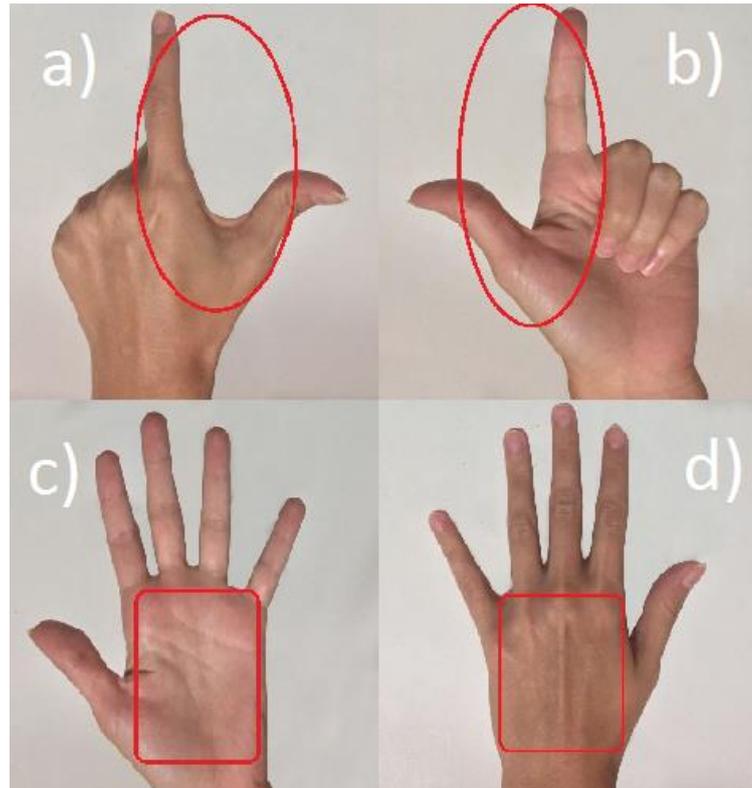


Figura 3: Regiões da mão utilizadas para coleta de GSR sendo A) pinça-dorsal, B) pinça-palmar, C) palma e D) dorso (Fonte: autora).

A respeito da deposição do GSR, pode-se dizer ainda que, para armas pequenas, a deposição ocorre, sobretudo, no dorso (Figura 3d) e na região pinça-dorsal (Figura 3a) da mão do atirador, enquanto que a deposição na palma (Figura 3c), normalmente, é proveniente do manuseio da coronha. Já para uso de armas longas, a maior parte dos resíduos se deposita principalmente no tórax e rosto do atirador e, em menor quantidade, nas mãos (FARIAS, 2010).

Reis *et al.* (2004) coletaram GSR com cotonetes embebidos em solução de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) 2,0 g 100 mL⁻¹ em quatro regiões distintas da mão do atirador (palma, pinça-palmar, pinça-dorsal e dorso). Os cotonetes inseridos em tubos de polipropileno com 2,00 mL de solução de HNO₃ 10% v/v e posteriormente diluídas a 10,00 mL com água e analisadas em um espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Estes autores observaram que a melhor região de coleta para o revólver calibre .38 é a região pinça-

dorsal, encontrando concentrações médias de Pb, Sb e Ba iguais a 475, 22,0, 76,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Enquanto que na região da palma essas concentrações foram de 141, 7,71 e 33,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, na região do dorso foram de 99,7, 9,92 e 56,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e na região da pinça palmar foram de 257, 19,3 e 74,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, Sb e Ba, respectivamente.

Além da busca por GSR ser realizada na mão, é possível averiguar se o cabelo, nariz, face e roupas também possuem algum vestígio, visto que normalmente o atirador suspeita que sua mão será analisada e procura limpar os vestígios. A procura por vestígios em determinadas partes do corpo leva em conta, principalmente, o tipo de arma que foi utilizada no disparo que ocasionou o crime.

Para a coleta, além dos cotonetes, podem ser utilizados os *stubs* (suporte para coleta e análise), fitas adesivas, resinas de alginatos e poliméricas, papéis de filtros com solução tampão, etc. Basicamente, todas as coletas consistem em friccionar o local do possível GSR com estes itens, com alguns métodos tendo algumas diferenças e pormenores entre si. Cada método dependerá da técnica de análise que será empregada após a coleta, assim como da quantidade de amostras disponíveis (FARIAS, 2010; DALBY *et al.*, 2010).

Os cotonetes são embebidos em uma solução de ácido nítrico (5,0 g 100 mL⁻¹) ou EDTA e são comumente empregados análises por espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica acoplada com fonte de plasma induzido (ICP-OES) ou espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS).

Os *stubs* (Figura 4) são empregados somente quando a análise for feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (FARIAS, 2010). Recomenda-se pressionar o *stub* no local desejado pelo menos 10 vezes para garantir a coleta (CÂMARA, 2014).



Figura 4: Porta amostra com *stubs*. (Fonte: CANEMCO E MARIVAC, 2016).

Outros métodos consistem na utilização de resinas sintéticas nas quais são aplicados um polímero sobre o local de coleta e, em seguida, levado à análise química. Uma destas técnicas consiste no uso de um polímero à base de álcool polivinílico (PVAL). Uma solução de PVAL é aplicada sobre o local de coleta e assim permanece até estar completamente seca para ser removida. Os pontos negativos para esses métodos com uso de resinas poliméricas é basicamente o tempo de espera de secagem da resina. Em média, é necessário manter o PVAL durante 40 minutos para a secar a resina (STEFFEN & NIEWÖHNER, 2003, MARTINY & PINTO, 2008).

Vanini (2014) comparou em seu trabalho os coletores cotonetes secos, cotonetes embebidos em solução EDTA (2,0 g 100 mL⁻¹), fitas adesivas, fitas dupla face, esparadrapos e *Scotch*[®] através de análise com ICP-OES de GSR de revólver .38 e pistolas .380 e .40 e determinou que o melhor tipo de coletor de GSR é o cotonete embebido em solução EDTA.

Dentre os principais fatores que dificultam a análise, se encontra a coleta realizada de maneira incorreta, descuidada ou com utensílios inadequados, o armazenamento impróprio da amostra e o tempo entre o disparo e a coleta dos resíduos. O GSR depositado em roupas, superfícies ou até mesmo em cadáveres, quando não expostos ao meio ambiente, podem persistir até mesmo por meses, enquanto que o GSR no corpo do atirador diminui consideravelmente em questão de horas (FARIAS, 2010).

2.3 Métodos de análise e identificação de GSR

Existem muitas metodologias que podem ser aplicadas para detectar resíduos de GSR. Outrora, eram realizados, majoritariamente, testes colorimétricos. Atualmente, estes testes ainda são usados no mundo, principalmente no Brasil, porém em menor escala. Dá-se preferência para técnicas instrumentais, uma vez que cada partícula composta no GSR tem característica, morfologia e composição química distinta. A escolha do método deve sempre levar em conta a necessidade de não perder ou usar o mínimo possível de amostra, porque pode ser que futuramente seja necessário realizar outras análises ou repetições.

2.3.1 Métodos qualitativos para identificação de compostos inorgânicos e orgânicos

O método qualitativo clássico de análise de resíduos consiste, basicamente, na reação entre os resíduos coletados e uma substância que dará origem a um composto colorido. O método colorimétrico é útil, pois, na maioria das vezes, já se tem registro de cada cor de solução que poderá aparecer com determinado composto do resíduo. Assim, por exemplo, se reagir a

galocianina com uma amostra de resíduo que por acaso contenha chumbo, esta formará um precipitado violeta escuro (FARIAS, 2010).

O primeiro método de que se tem notícia é o teste da parafina, desenvolvido por Teodoro Gonzalez, em 1933. Para este teste, a coleta dos GSR é feita utilizando-se parafina líquida quente. Depois de fria, a parafina é retirada da pele do suspeito e pulverizada com uma solução de difenilbenzidina e ácido sulfúrico (Reagente de Lunge). A parafina apresentará coloração azul escuro, caso contenha nitratos. Adicionalmente à averiguação da presença de nitratos, o teste permite observar onde estes foram depositados nas mãos do atirador (REBOLEIRA, 2013).

Em 1940, o teste de Walker começou a ser muito utilizado. Nele utilizava-se papel fotográfico como meio de coleta. O papel fotográfico é imerso em uma solução de ácido de Cassella ($C_{10}H_9NO_6S_2$) e, após seco, é banhado com solução de ácido acético $20,0\text{ g } 100\text{ mL}^{-1}$ e pressionado com um ferro aquecido. A aparição da cor vermelha indica a presença de nitritos ou nitratos. Outros testes surgiram como variações do teste de Walker, tais como os testes de Griess, Marshall e Tewari (REBOLEIRA, 2013). A reação para a identificação de nitritos pelo teste de Griess pode ser observada na Figura 5. Ao reagir com nitritos, a sulfanilamida forma um sal de diazônio que, ao reagir com o reagente de Griess (dicloridrato de N-naftiletilenodiamina, NED), formará um azo composto avermelhado.

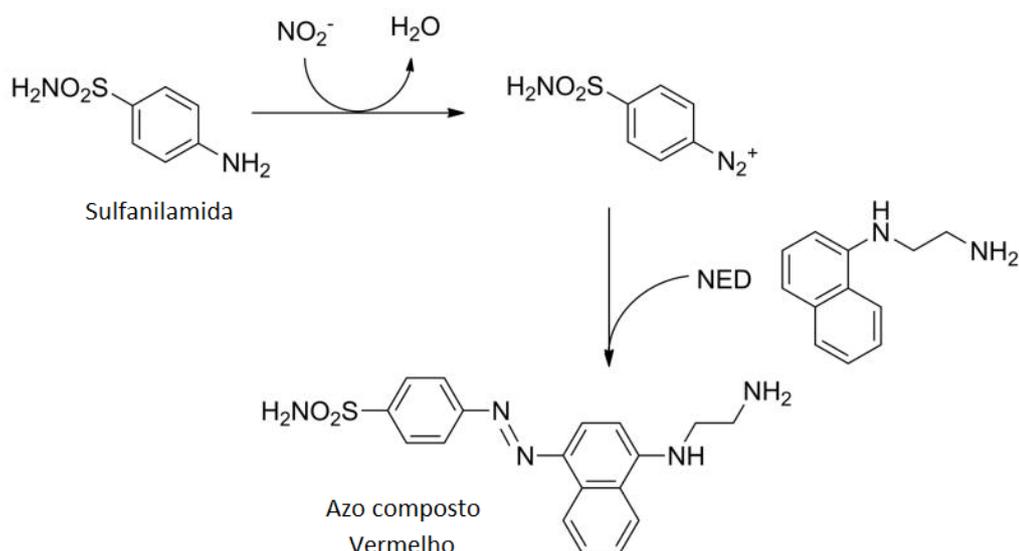


Figura 5: Reação de Griess para identificação de nitritos. (Fonte: BHAKTA *et al.* 2014, [adaptada]).

Conforme relatado anteriormente, o Pb, Ba e Sb tem sido três principais elementos-alvo a serem investigados nos GSR. Por esta razão, os testes qualitativos têm focado nas suas

detecções. Em 1959, Harrison & Gilroy desenvolveram e nomearam um novo teste colorimétrico, que permitiu identificar a presença de Pb, Sb e Ba. Após a coleta do GSR, os cotonetes umedecidos em ácido clorídrico eram tratados com iodeto de trifenilmetil arsênio (C₁₉H₁₈AsI) e, caso surgissem pontos de cor laranja, seria possível confirmar a presença de Sb. Após seco, o cotonete poderia ser tratado com rodizonato de sódio e, caso aparecessem pontos vermelhos, haveria Ba e/ou Pb no cotonete. Por fim, após terceira secagem, o cotonete poderia ser tratado, na ausência de luz, com ácido clorídrico e, caso surgissem pontos azuis, seria possível confirmar a presença de Pb (LUCENA, 2012).

Um teste muito utilizado no Brasil é o do rodizonato de sódio. Neste, pode-se detectar Pb e Ba. O cotonete, neste caso, é borrifado com uma solução tampão de ácido tartárico, usado para evitar a precipitação do Pb como hidróxido de chumbo, e, em seguida, com rodizonato de sódio. A técnica do rodizonato de sódio inicialmente só detectava Pb. No entanto, em 1959, Harrison & Gilroy adaptaram a técnica para a detecção de Ba e Sb. Neste teste, as palmas das mãos do suspeito são esfregadas com cotonete embebido em solução diluída de ácido clorídrico. O cotonete posteriormente é seco e tratado com solução de iodeto de trifenilmetil arsênio. A presença de antimônio é confirmada ao surgirem pontos de coloração laranja. Após isso, ao se adicionar uma solução de rodizonato de sódio e obter pontos de coloração vermelha, tem-se bário ou chumbo. Ao se adicionar ácido clorídrico diluído e observar coloração roxa, tem-se a presença de chumbo (ROMOLO, 2001). As reações do rodizonato de sódio com o chumbo e com o bário podem ser vistas nas Figuras 6 (OLIVEIRA, 2006 [Adaptada]).

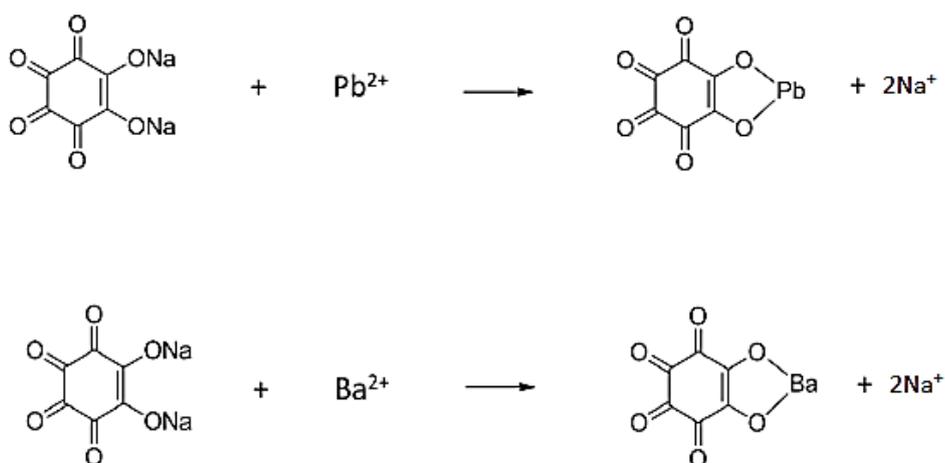


Figura 6: Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb²⁺ e Ba²⁺.

Alguns autores têm relatado que a identificação destes três elementos é prova conclusiva que o material coletado corresponde a um GSR. Contudo, outras fontes concordam que apenas

a identificação destes três elementos não pode caracterizá-los como GSR, devido à existência de outras fontes contaminantes com esses elementos.

Por outro lado, outros autores têm relatado que a ausência destes elementos, em especial o Pb, é prova o suficiente para descaracterizar a amostra como um GSR. Contudo, vale lembrar que os métodos de análise possuem diferentes limites de detecção, e os testes colorimétricos são os menos sensíveis.

Portanto, todos estes testes, apesar de ainda muito usados, não são eficazes a ponto de determinar se os resíduos são um GSR ou de outra fonte.

Apesar destas limitações, os testes colorimétricos clássicos têm sido empregados no Brasil, inicialmente, por serem extremamente rápidos, e, possivelmente, com intuito de não serem gastos tempo nem investimentos em métodos mais caros para uma amostra que facilmente mostraria não conter algum dos elementos de estudo (DALBY *et al.*, 2010).

Apesar de ser inviável garantir que o resíduo seja de um GSR, pelo simples fato de conter chumbo, é possível realizar outros testes colorimétricos para os outros metais de interesse, como Sb e Ba.

Devido a estas limitações, a utilização de técnicas instrumentais para a análise qualitativa dos resíduos têm sido bastante empregados como alternativas para resultados mais confiáveis. Dentre estas técnicas, têm se destacado a microscopia eletrônica de varredura. Atualmente, esta é a técnica mais utilizada para análise dos resíduos coletados e de supostos GSR (FARIAS, 2010).

O microscópio eletrônico de varredura é um dos equipamentos de maior versatilidade na análise micro estrutural de materiais sólidos (MARTINY & PINTO, 2005). Ele funciona basicamente como um microscópio óptico com a diferença que nesta técnica a imagem formada dependerá dos elétrons que serão emitidos pela superfície da amostra. Sua vantagem frente ao microscópio óptico é que este tem seu uso limitado pelo comprimento da luz visível, enquanto que no eletrônico a faixa de comprimento de onda que se consegue detectar é muito mais ampla (CHEMELLO, 2007).

O equipamento constitui-se de uma coluna óptico-eletrônica, uma unidade de varredura, uma câmara de amostra, um sistema de detectores e um sistema visualizador de imagem. A coluna óptico-eletrônica gerará o feixe de elétrons, que será captado pelos detectores após a interação com a amostra. Várias lentes eletromagnéticas localizarão o feixe em certa região da amostra. Quando o feixe atinge a amostra, os elétrons que este contém interagirão com os elétrons dos átomos da amostra, excitando-os e liberando energia de

diversas formas, dentre elas por elétrons retroespalhados (ERE) e elétrons secundários (ES) (Figura 7) (CHEMELLO, 2007).

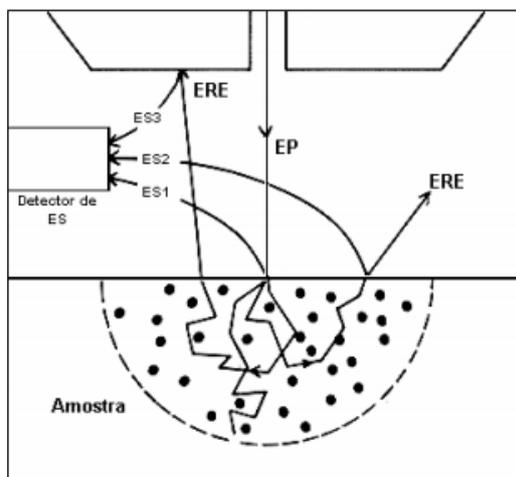


Figura 7: Esquema de formação de elétrons secundários e retroespalhados. (Fonte: MALISKA, 2005).

Quando essa energia é liberada, devido à transição das camadas eletrônicas, ocorre o fenômeno da radiação, gerando ondas com comprimento na faixa dos raios-X. Cada elemento tem suas particularidades químicas e físicas, e também comprimentos de onda na faixa dos raios-X característicos. Dessa forma, ao se analisar o espectro, é possível obter informações quantitativas e qualitativas da substância que está presente na amostra (CHEMELLO, 2007).

Os elétrons secundários fornecerão imagens da topografia da superfície da amostra, tornando possível visualizá-la em alta resolução, enquanto que os ERE permitirão a análise de variação de composição ou contraste de número atômico (CHEMELLO, 2007).

A grande desvantagem da aplicação do método do MEV é o tempo gasto para sua realização, que é extremamente longo (DALBY *et al.*, 2010).

Berk e colaboradores (2007) utilizaram o MEV para identificar partículas de GSR em viaturas da polícia de Chicago. Segundo os autores, o uso desta técnica é viável para esta finalidade, porém a contaminação das amostras ocasionadas por diversas fontes externas até o momento da coleta pode dificultar esta identificação. Para minimizar as fontes contaminantes, os autores propuseram transportar os suspeitos em carros com acento de vinil (em vez de acentos de pano) e não reutilizar os aparatos entre diferentes suspeitos sem realizar a descontaminação.

Martiny e Pinto (2008) discursaram sobre diversos métodos de coleta para análise em MEV e discutiram a interferência de partículas de origem ambiental nas análises. Estes autores notaram que o método mais apropriado para a coleta seria com a fita condutora de carbono

aderida ao suporte do MEV, pois isso reduziria a área de busca por partículas a aproximadamente 126,7 mm².

2.3.2 Métodos analíticos para quantificação de compostos inorgânicos e orgânicos

A análise por ativação de nêutrons (NAA) tem sido usada para identificação dos três principais elementos dos GSR, sendo Ba e Sb mais comumente caracterizados por esse método.

Capannesi e colaboradores (1993) utilizaram a técnica de NAA para examinar os elementos-traço presentes em fragmentos de cartuchos, conseguindo identificar 13 elementos, assim como determinaram a distância de disparos realizados com uma mesma arma e munição, e identificaram os GSR nas mãos de suspeitos. No entanto, apesar de mostrar-se uma boa técnica na análise de Sb e Ba, o mesmo não pode ser dito para a análise de Pb. O Pb tem seção de choque pequena e por isso precisa de mais tempo de irradiação para produzir um isótopo com partículas beta. Estas possuem baixíssima sensibilidade e meia vida de apenas 3 horas, o que tornar a técnica inviável para amostras com Pb.

Chohra e colaboradores (2015) igualmente utilizaram a técnica de NAA com o uso de 4 diferentes armas e reiteraram que a técnica deve ser utilizada complementar a alguma outra, visto que não é capaz de detectar Pb.

A técnica de AAS é bastante utilizada na detecção de compostos inorgânicos presentes nos GSR, apesar de Aleksandar I, em 2003 ter criticado seu uso pelo excesso de falsos positivos nos resultados (40%), como citado por Dalby e colaboradores (2010).

Reed e colaboradores (1990) aplicaram a técnica da AAS em 112 casos de suicídios ao longo do período de um ano. Com limites de detecção de 0,2 µg para Sb e 0,3 µg para Ba, a técnica identificou os GSR em 38% dos casos. Estes autores avaliaram quais condições mais influenciaram nas análises (como efeitos do tempo gasto na coleta, localização e manuseio do corpo, tipo de arma e calibre) e concluíram que o fator mais importante é a condição das mãos antes da coleta com cotonetes. Por isso, propuseram a proteção das mãos dos cadáveres com sacos de papel no local da cena do crime, antes de qualquer transporte destes.

Cooper e colaboradores (1994) coletaram GSR das mãos de pessoas próximas a disparos efetuados com 3 diferentes armas, utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para a análise. Os limites de detecção foram 0,05 µg mL⁻¹ para o Sb e 0,50 µg mL⁻¹ para o Ba. Os autores concluíram que apenas Ba e Sb são depositados nas pessoas, sendo o Ba encontrado em uma distância máxima de 1,2 metros, enquanto que o Sb foi encontrado a uma distância máxima de 1,0 metro.

A absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) tornou-se adequada para o Ba e Sb assim como para o Pb (DALBY *et al.*, 2010).

Outra técnica muito utilizada é a ICP-MS. Esta técnica tem diversas vantagens para esse uso. Dentre elas, reside o fato de ser uma técnica multielementar, onde cerca de 90% dos elementos da Tabela Periódica podem ser detectados e/ou quantificados (SKOOG, 2005), além de ser sensível para os três principais elementos de interesse com valores de concentrações confiáveis (MONTASER, 1998). Ainda, a ICP-MS tem limites de detecção baixíssimos, os espectros são simples e é possível fazer medidas de razões isotópicas. As maiores desvantagens da utilização de ICP-MS são: o custo para a aquisição e a manutenção do equipamento, a necessidade de mão-de-obra qualificada para utilizar o equipamento e o fato de ser um método destrutivo.

Em 2004, Reis e colaboradores desenvolveram uma nova metodologia para coleta e análise de GSR por ICP-MS, utilizando cotonetes embebidos em EDTA 2,0 g 100 mL⁻¹ como coletor. Com este método de coleta foram encontradas faixas bem amplas de concentrações de Pb, Sb e Ba, de 7250,0 – 1,05, 108,0 – 0,72 e 482,0 – 1,25 mg L⁻¹, respectivamente, após a realização de apenas um disparo por revólver .38. Apesar da capacidade da técnica, o custo elevado de instalação e manutenção ainda dificulta a implementação como técnica de rotina em laboratórios forenses.

A técnica do ICP-OES tem aparecido com mais frequência nos trabalhos mais recentes sobre análises de GSR. Alguns utilizaram o ICP-OES, como Vanini (2014), que avaliou a aplicabilidade da técnica para a quantificação dos GSR gerados por revólver de calibre .38 e pistolas de calibre .380 e .40, concluindo que seu uso é possível, assim como realizar a predição do número de disparos.

Outra técnica de análise de GSR, tanto orgânicos quanto inorgânicos, é a técnica da espectroscopia Raman. Abrego e colaboradores (2014) usaram as técnicas de espectroscopia Raman e a técnica ablação a laser acoplada a ICP-MS (LA-ICPMS) para detectar e identificar tanto GSR orgânicos quanto inorgânicos em munições isentas de chumbo. A primeira se mostrou eficaz na análise dos componentes orgânicos das amostras, enquanto a segunda mostrou a presença de vários dos elementos inorgânicos.

Vale ressaltar que os métodos quantitativos citados anteriormente determinam a quantidade total de cada elemento, porém não indicam se estes estão presentes de forma combinada em uma mesma partícula, informação importante para descobrir se os resíduos realmente são provenientes de um disparo de arma de fogo.

Métodos de análise capazes de identificar os componentes orgânicos são importantes para sua identificação. Dentre os principais métodos usados para esse propósito, estão a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia líquida em série MS (LC/MS/MS) e a cromatografia eletrocínica micelar (MEKC).

Andrasko e colaboradores (1998) reportaram o uso de GC-MS para a detecção de constituintes orgânicos retirados diretamente de canos de armas de fogo após os disparos e Kirkbride e colaboradores (1998) confirmaram que muitos constituintes orgânicos das munições podem ser detectados por GC-MS com um limite de detecção na faixa de 10 ng para nitroglicerina, 10 ng para trinitrotolueno e 10 ng para ciclonita. Alguns componentes orgânicos não são suficientemente voláteis para que possam ser analisados por GC, como a nitrocelulose, composto comumente presente nas pólvoras. Além disso, quaisquer análises cromatográficas requerem um extensivo preparo de amostras, além do estudo de solventes ideais para a uso na análise, que podem se mostrar relativamente caros.

Speers e colaboradores (1994) utilizaram HPLC e GC-MS para a análise de componentes orgânicos de pólvora e detectaram nitroglicerina, 2,4-dinitrotolueno, difenilamina e metilcentralite.

Laza e colaboradores (2007) utilizaram LC/MS/MS na análise quantitativa de compostos orgânicos presentes nos GSR das mãos de atiradores. Os autores coletaram as amostras com cotonetes embebidos em solução de etanol 75,0 % v/v e, em seguida, purificaram e realizaram a pré-concentração das amostras. Segundo os autores, esse método é bastante sensível para centralites (1,3-dietil-1,3-difenil ureia) e ruim para akardite II (1-metil-3,3-difenil ureia).

Cascio e colaboradores (2004) compararam as técnicas de HPLC com MEKC na análise de componentes orgânicos presentes nos GSR. Segundo os autores, ambas as técnicas são capazes de tal feito, apesar de que, por abranger uma maior faixa de analitos detectáveis e menores custos de operação, a técnica da MEKC seria mais interessante para uso.

Morales e Vázquez (2004) criaram um método com eletroforese capilar para analisar simultaneamente 11 componentes orgânicos e 11 inorgânicos de GSR. Observaram que os componentes importantes, tal como Ba, Sb e todos os orgânicos não foram bem detectados devido ao alto limite de detecção. Apenas com uma etapa de pré-concentração esse problema pôde ser contornado.

Como a maioria dos métodos citados anteriormente para a análise de GSR orgânicos e inorgânicos é destrutiva, uma análise posterior da mesma amostra fica comprometida. Do ponto de vista da criminalística, é relativamente importante preservar uma alíquota das amostras para que, quando requerido pela Justiça durante o processo de investigação, os ensaios possam ser repetidos e uma contra-prova ser apresentada. Dessa forma, métodos de análise que possibilitem manter a integridade da amostra são extremamente vantajosos sobre aqueles que não o permitem.

2.4 Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)

A XRF é um método de análise qualitativo, semiquantitativo e quantitativo, que pode ser utilizado para análise de amostras sólidas de compostos inorgânicos. Além disso, o espectro de XRF na região do espalhamento fornece algumas informações sobre os compostos orgânicos presentes. Tais características tornam este um método promissor para a análise de GSR.

Dentre algumas vantagens da técnica de XRF sobre as outras, podem-se destacar:

- Análise de amostras sólidas, pulverizadas e líquidas;
- Caráter não destrutivo (amostra é preservada como testemunho);
- Análise em partículas muito pequenas (até 50 μ m).

2.4.1 Fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda está entre 0,01 a 12 nm com frequências na faixa de $3,0 \times 10^{16}$ Hz a $3,0 \times 10^{19}$ Hz e energia entre 110 eV a 100 keV.

Basicamente, a XRF vai correlacionar a intensidade da radiação emitida por uma amostra com a energia irradiada pelo aparelho. Como essas intensidades de radiação são sempre proporcionais às concentrações das espécies nas amostras, é possível realizar análises qualitativas e quantitativas.

A XRF se baseia no efeito fotoelétrico: um fóton atingirá um elétron de uma camada interna de um átomo e, se a energia desse fóton (E) for maior que a energia de ligação do elétron (E_0), o elétron poderá ser expelido com uma determinada energia cinética ($E - E_0$) (Figura 8). Esse efeito deixa o átomo instável e, a partir daí, dois eventos podem acontecer: um elétron da camada mais externa irá se transferir para o orbital vago e, assim, liberando energia na forma de fótons de raios-X; ou ocorrerá um rearranjo sem emissão de fótons de raios-X, mas com emissão de outro elétron (efeito Auger) (Figura 9) (SCHWAB, 2011).

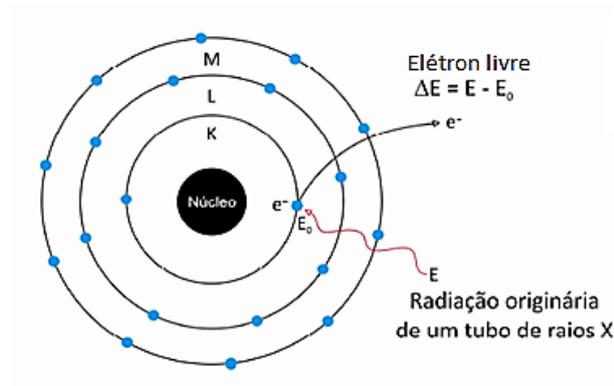


Figura 8: Representação do efeito fotoelétrico. (Fonte: SCHWAB, 2011).

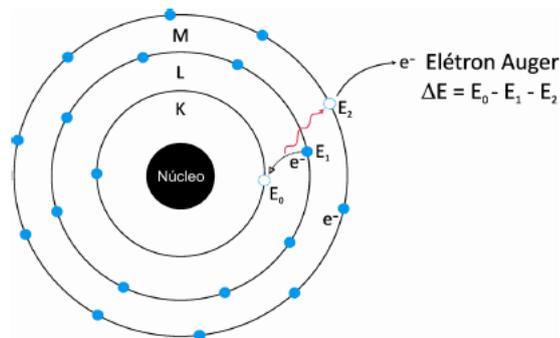


Figura 9: Representação do efeito Auger. (Fonte: SCHWAB, 2011).

Cada elemento é claramente definido por seu número atômico, ou pelo seu número de elétrons, quando o átomo se encontra no estado neutro. Como cada nível (e subnível) de energia dos elétrons são diferentes para cada elemento, eles irão emitir raios-X característicos, o que torna possível a determinação de praticamente todos os elementos da Tabela Periódica.

Os níveis eletrônicos são denominados K, L, M, N, sequencialmente, a partir do núcleo. Uma vacância formada na camada K pode ser preenchida por elétrons de diferentes subníveis das camadas L ou M. Cada transição entre subníveis específicos possui uma energia característica e por isto, uma denominação única. Por exemplo, a vacância da camada K pode ser preenchida por elétrons de dois subníveis da camada L, o que origina raios X com dois valores de energia, $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (Fig. 10). Os números 1, 2, 3, etc. são usados para diferenciar entre os subníveis (SCHLOTZ & STEFAN, 2006). Elétrons da camada M também podem ocupar a vacância da camada K e tal transição dá origem a raios-X $K\beta$. Da mesma forma, vacâncias da camada K são preenchidas por elétrons das camadas M e N, e os raios X característicos emitidos recebem denominações $L\alpha$, $L\beta$ com índices específicos (TRINDADE, 2016).

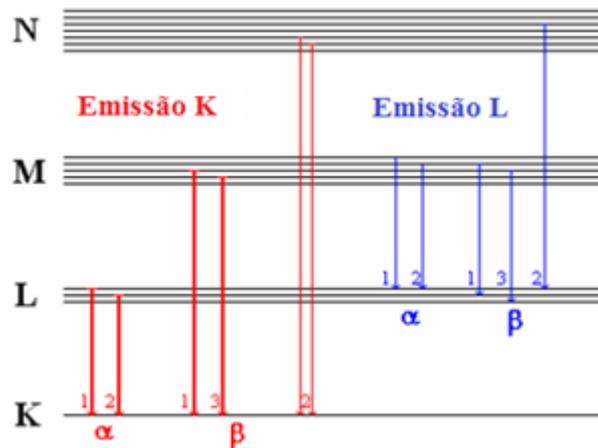


Figura 10: Diagrama de transições de raios-X e notações correspondentes. (Fonte: SCHLOTZ e STEFAN, 2006.)

Além do efeito fotoelétrico, podem ocorrer os efeitos Rayleigh, Compton e Raman. Tais efeitos estão relacionados ao espalhamento do feixe que incidiu sobre a amostra após interação com os elétrons sem ocorrer absorção ou emissão. O efeito Rayleigh é o de maior ocorrência, e nele não há perda ou ganho de energia na colisão: a energia observada no espectro é a mesma que foi emitida. O efeito Compton está relacionado à diminuição de energia do fóton quando este colide com a matéria, que é transferida para os elétrons da camada de valência. Os efeitos Compton e Rayleigh estão representados na Figura 11. Por último, há o espalhamento Raman, que foi descoberto em 1928 por Chandrasekhar Raman, e consiste na diminuição de energia do fóton emitido pela molécula ou átomo quando estes utilizaram parte da energia na forma da vibração (SCHWAB, 2011).

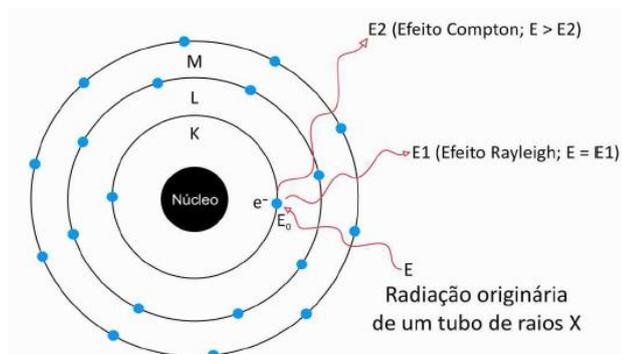


Figura 11: Representação dos efeitos Compton e Rayleigh. (Fonte: SCHWAB, 2011).

Há basicamente dois tipos de fluorescência de raios-X por dispersão: de energia (EDXRF) e de comprimento de onda (WDXRF), sendo esta última, a técnica utilizada neste trabalho.

A técnica WDXRF foi desenvolvida em meados da década de 60 e atualmente está presente em mais de 15.000 laboratórios ao redor do mundo (SILVA *et al.*, 2014), tanto em equipamentos sequenciais como simultâneos. O equipamento sequencial, aparato que foi usado nesse trabalho, emprega geometria “cristal plana”, o que permite que os ângulos do cristal e do detector sejam selecionados por um goniômetro (instrumento de medição de ângulos) e são monocanais, enquanto que o simultâneo emprega geometria de feixe centrado, tem os cristais curvos e analisa apenas um elemento por vez e são multicanais (JENKINS, 2000). A geometria do WDXRF sequencial pode ser vista na Figura 12, e o esquema de um goniômetro pode ser visto na Figura 13. O ângulo θ corresponde ao ângulo formado pelo cristal em uso e amostra e o 2θ corresponde ao ângulo formado pelo detector e linha do feixe refletido.

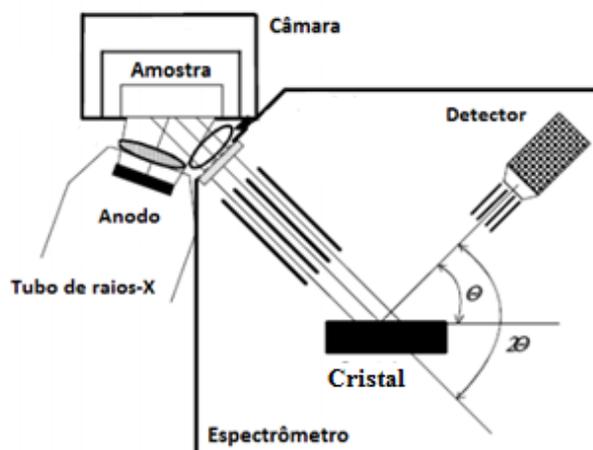


Figura 12: Representação da geometria de um WDXRF sequencial (Fonte: JENKINS, 2000).

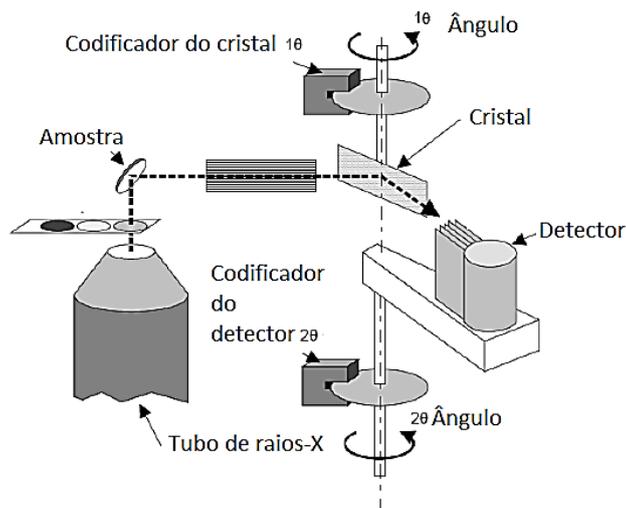


Figura 13: Esquema de um WDXRF com goniômetro. (Fonte: JENKINS, 2000).

Como pode ser observado na Figura 12 e 13, o WDXRF faz uso de um ou mais cristais (atuando um de cada vez) que serão responsáveis por refletir os raios-X (fenômeno de difração). No entanto, eles somente o farão se forem atendidas condições específicas. A Lei de difração de Bragg expõe que, se uma rede plana possuir um espaçamento interplanar d refletindo um comprimento de onda λ de raios-X, essa onda diferirá em caminho percorrido por uma distância equivalente a $2d \sin \theta$ da onda refletida pelo plano ao lado, de acordo com a equação (SCHLOTZ & STEFAN, 2006):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Sendo:

n = número inteiro chamado de ordem de difração;

d = espaçamento interplanar do plano cristalino utilizado;

θ = ângulo de Bragg ou ângulo de difração;

λ = comprimento de onda da linha espectral.

A Figura 14 ilustra a Lei de Bragg para ordens de difração.

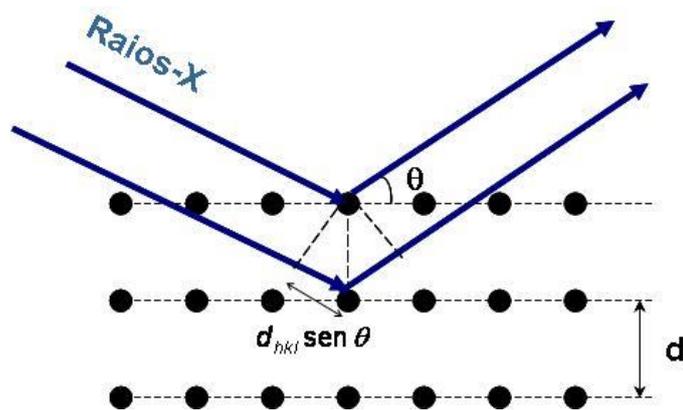


Figura 14: Ilustração para a Lei de Bragg (Fonte: PRANDEL, 2006).

Assim, para um dado plano cristalino e uma dada ordem de difração, cada comprimento de onda no espectro de WDXRF é difratado em um único ângulo. Com a variação do comprimento de onda λ e dos ângulos θ , o detector capta sinais e forma um espectro singular de contagens por segundo (cps) que é a intensidade dos pulsos, *versus* a angulação, em graus. Como cada elemento, após irradiado, emite um fóton com comprimento de onda característico, é possível identificá-lo no espectro de acordo com a configuração da angulação. A Figura 15 ilustra um típico espectro de emissão de uma amostra de aço inoxidável por um WDXRF.

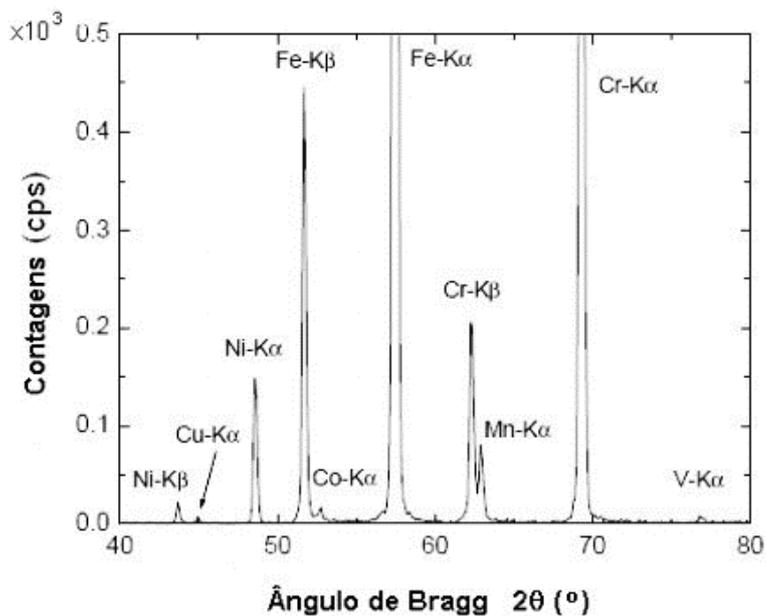


Figura 15: Espectro de emissão de raios-X de uma amostra de aço inoxidável. Fonte: (HORINO *et al.*, 2003).

A técnica WDXRF necessita de um movimento sincronizado entre o cristal difrator e o detector (SANTOS *et al.*, 2013). A função dos cristais é difratar a radiação fluorescente emitida pela amostra enquanto os detectores têm a função de converter a energia dos fótons emitidos

pela amostra em pulsos elétricos. Estes utilizam um processo de fotoionização onde a interação entre a energia dos fótons e o material do detector produz certo número de elétrons. A corrente produzida é convertida em pulsos por um capacitor e um resistor, de forma que um pulso é produzido para cada fóton. No WDXRF, o detector capta as linhas características que foram separadas pelo cristal analisador e separa as radiações através do espalhamento em ângulos diferentes. O sistema de detecção é sequencialmente posicionado, com ajuda do goniômetro, nos ângulos de espalhamento calculados pela Lei de Bragg.

Cada cristal de um WDXRF, que estará a diferentes distâncias interplanares, se encarregará da difração de diferentes elementos da Tabela Periódica. Supondo, por exemplo, a utilização de um cristal de LiF, com distância interplanar $d = 0,201$ nm, para a determinação de Fe em uma amostra, cuja energia do feixe de raios-X característicos para o Fe é $\lambda = 0,194$ nm, então, é possível calcular o ângulo de incidência (θ) com a Equação de Bragg que, neste caso, é igual a $28^\circ 51'$. E, conseqüentemente, 2θ será igual a $57^\circ 41'$. Assim, quando tanto cristal quanto detector estiverem nesta geometria, somente o Fe será detectado. Outros elementos terão ângulos diferentes, podendo requerer, ao mesmo tempo, cristais diferentes (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A WDXRF não consegue identificar alguns dos elementos da Tabela Periódica, como os mais leves (H, Li e He). Para os outros elementos os limites de detecção variam de acordo com o peso atômico (Figura 16).

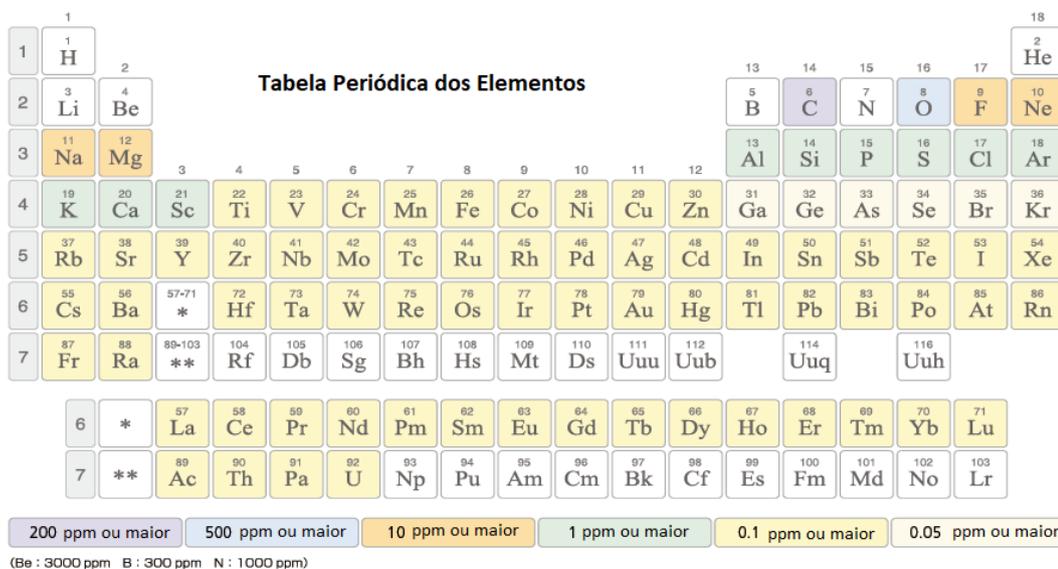


Figura 16: Limites de detecção dos elementos no WDXRF modelo 1800 (Shimadzu®) (Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 2014).

É possível observar pela Figura 16 que os limites de detecção, segundo o fabricante, para os elementos presentes em GSR são os mais variados. Para Pb, Ba e Sb, Ni, Sn, Cu, Sr, Zn, Ti e Fe o limite de detecção é maior que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que para S, Ca, P, Cl e Si o limite é maior que 1 mg L^{-1} .

2.4.2 Métodos de análise de GSR baseados na espectrometria de fluorescência de raios-X

Berendes e colaboradores (2006) usaram a técnica m-XRF para obter imagens de GSR produzidos por munições comuns e também por munições ambientais (sem os elementos Pb, Ba e Sb) com intuito de validar o uso da técnica para análise dos componentes inorgânicos presentes nos GSR. Apesar de possuir muitas vantagens sobre outras técnicas, como a da técnica da espectroscopia dispersiva de raios-X associada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDX), como maior área de exposição e visualização direta das amostras, concluíram que a técnica m-XRF é falha na observação de partículas menores que $10 \mu\text{m}$.

Fernandes (2016) utilizou as técnicas do EDXRF, MEV-EDX e difração de raios-X (XRD) em diversas pastilhas de freio de diversas marcas, com intuito de distinguir entre GSR de outras partículas ambientais, e conseguiu observar que, pelo EDXRF era possível detectar tanto Pb, quanto Ba e Sb, porém não observou estes elementos pela técnica do MEV-EDX. A autora recolheu amostras em mecânicos que manusearam as pastilhas de freio, analisou por EDXRF e detectou tanto elementos comumente presentes em GSR como outros que são inconsistentes com as composições destes resíduos.

Correa e colaboradores (2010) utilizaram um EDXRF portátil para identificar e caracterizar GSR coletados por *stubs*, fita crepe, fita dupla face e fita microporo, embebidos em solução de EDTA $16,0 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$. Eles observaram que o EDXRF foi capaz de quantificar os elementos dos GSR contidos nos *stubs*, fita dupla face e fita crepe, tendo esta última Pb na sua composição elementar básica.

Neste trabalho, será dado enfoque à fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda. Vale lembrar que todas as técnicas de fluorescência de raios-X não são destrutivas porque não requerem quaisquer pré-tratamentos das amostras ou separação química dos elementos a serem analisados.

2.5 Métodos de análise exploratória de dados

O reconhecimento de padrões em dados experimentais é frequentemente essencial em diversas áreas da Química. Contudo, em certos casos, a extração de informações é bastante dificultada pela quantidade de resultados, porque envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes pode ser feita, em certos casos, com base na intuição química ou na experiência (critérios subjetivos) ou baseado na aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais (critérios objetivos) quando esta decisão não pode ser tomada por meio de critérios subjetivos (SOUZA e POPPI, 2012; NETO e MOITA, 1998).

Os métodos quimiométricos constituem uma aplicação de ferramentas matemáticas e estatísticas na área da química e, dentre outras aplicações, podem ser utilizados para a identificação de semelhanças e diferenças em variados tipos de amostras com o intuito de agrupá-las e classificá-las. Para esta aplicação, os métodos quimiométricos estão divididos em dois grupos: os métodos supervisionados e os métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões (FERREIRA, 2015).

Nos métodos não supervisionados busca-se o agrupamento natural das amostras com base nos dados experimentais obtidos sem fazer o uso da informação da procedência da amostra na construção do modelo de classificação e, portanto, constituem métodos de análise exploratória de dados. Os métodos supervisionados, ao contrário, utilizam esta informação. Os métodos de análise exploratória comumente empregados são: Análise de Componentes Principais (PCA); e Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA).

Nos métodos supervisionados cada amostra analisada provém de uma classe pré-estabelecida, e essa informação é utilizada durante a análise dos dados e na construção dos modelos de classificação. Neles, uma série de amostras representativas de cada classe (conjunto de treinamento) têm suas medidas experimentais coletadas e o seu padrão definido para a construção de um modelo empírico ou uma regra de classificação. A seguir, um conjunto de amostras externas (conjunto de teste ou validação) é testado para avaliar a sua capacidade preditiva para novas amostras (FERREIRA, 2015). Os métodos mais utilizados na química, para este fim são o *K*-ésimo vizinho mais próximo (K-NN), o SIMCA, a Análise de discriminantes lineares (LDA) e a Análise discriminante com método de mínimos quadrados parciais (PLS-DA).

2.5.1 Análise de componentes principais (PCA)

Este método é utilizado para projetar dados multivariados em um espaço de dimensão mais reduzido, de forma que as relações entre as amostras não são afetadas. Em outras palavras, se há um número grande de correlações em um conjunto de dados, a PCA torna possível encontrar um novo conjunto com um número menor de variáveis (componentes principais, PCs) que sejam capazes de descrever o máximo possível da variação total (variância) dos dados originais (FERREIRA, 2015). A partir destas novas variáveis é possível, quando for o caso, agrupar as amostras de acordo com a variação de suas características dentro da população, além de permitir a detecção de dados que apresentam um comportamento atípico aos demais (*outliers*). Portanto, este procedimento é importante em análises químicas onde as matrizes de dados amostrais são muito grandes (como as deste trabalho) e não permitem uma distinção imediata entre as amostras.

A principal característica deste novo conjunto é a ortogonalidade entre as variáveis, onde a primeira componente principal (PC1) detém mais informação estatística que a segunda componente (PC2) e esta, por sua vez, que a terceira componente (PC3) e assim por diante (NETO & MOITA, 1998; SABIN *et al.*, 2004).

He e colaboradores (2007) empregaram a PCA para a classificação de 240 amostras de oito tipos de chá após análise com espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e visível. A princípio, os espectros das amostras gerados neste trabalho são de difícil distinção imediata, visto que as bandas espectrais se encontravam bastante sobrepostas (Figura 17). No intuito de diminuir a dimensionalidade das variáveis espectrais, estes autores construíram um modelo com oito PCs a partir da PCA, com o auxílio de *software* Unscrambler® v.9.1. Estas oito PCs representaram 99,97% da variância acumulada. Os autores usaram 40 amostras desconhecidas para prever as variedades dentre os 8 tipos de chás amostrados, e as amostras foram preditas com 100% de acerto com o modelo.

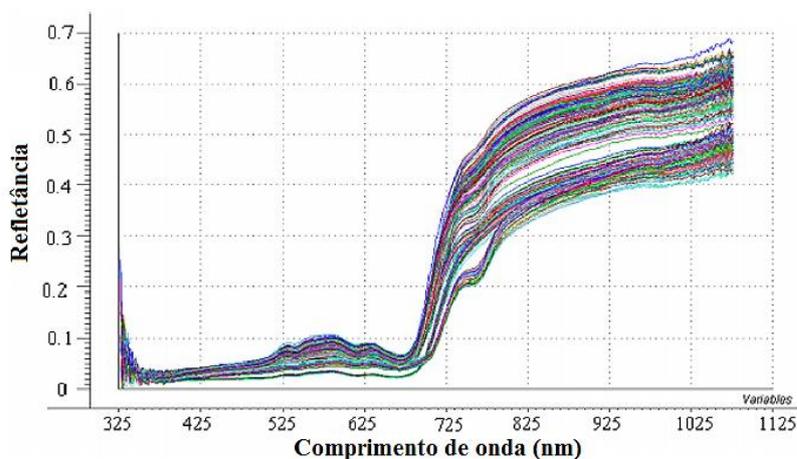


Figura 17: Espectro de refletância de oito tipos de chá na região do Vis/NIR. (Fonte: He *et al.*, 2007).

Outro trabalho semelhante foi realizado por Souza e Poppi (2012). Os autores tinham como objetivo introduzir o conceito de quimiometria para análise exploratória de dados exemplificando a discriminação de óleos vegetais e, para isso, empregaram a PCA nos dados obtidos na análise de 18 amostras com espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR). Estas amostras corresponderam a 3 tipos de óleos vegetais comestíveis (azeite, canola e soja). Os espectros de absorbância, sem passar por um tratamento quimiométrico, encontraram-se sobrepostos, de modo que poucas informações poderiam ser obtidas pela simples inspeção visual dos mesmos (Figura 18).

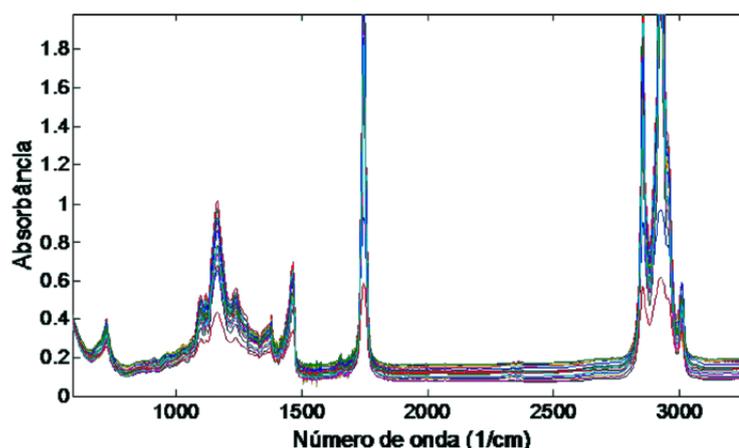


Figura 18: Espectros de absorbância na região do infravermelho médio (FT-IR) obtidos para 18 amostras de óleos vegetais (Fonte: SOUZA & POPPI, 2012).

A variância total dos dados foi explicada pelas 5 primeiras PCs, sendo respectivamente 79,88; 17,73; 1,18; 0,60 e 0,40%. Observou-se que a PC2 era a responsável por distinguir entre os 3 diferentes tipos de óleo, enquanto que a PC3 separa o óleo de canola dos demais óleos.

O ponto de partida para análise de componentes principais é construir a matriz pré-tratada de dados, $X_{n \times p}$, na qual n é o número de objetos arranjados nas linhas, e p variáveis arranjadas nas colunas (SENA e POPPI, 2010).

$$\begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix}$$

Esta matriz é construída usando os valores das propriedades dos elementos e apresenta variáveis com significados físicos, ordens de grandeza e unidades distintas. Estes n objetos podem ser amostras, materiais, indivíduos, etc. e as variáveis p podem ser, por exemplo, medidas de absorvância, de concentrações, intensidades de energia, dentre outras.

Na PCA, a matriz X é decomposta em outras duas, T (escores, ou *scores*) e P (pesos, ou *loadings*), somada a uma matriz E (erros ou resíduos) (Equação 1). Os escores representam as relações entre as amostras, enquanto os pesos são as relações entre as variáveis, e representam o quanto cada variável original contribui para cada PC. A matriz de resíduos deve conter apenas a variação aleatória do ruído, sem qualquer tendência aparente.

$$X = TP^T + E \quad \text{(Equação 1)}$$

Frequentemente, os valores da matriz X precisam ser pré-processados. Esta etapa é fundamental para uma boa análise multivariada. O método mais recomendado para este fim quando se utiliza dados espectrais é a centragem na média. Nela, a origem dos eixos de trabalho é deslocada para o centro do conjunto de dados, sem alterar a relação entre as amostras. Para tal, é feita a média (Equação 2) de cada coluna da matriz de dados, \bar{x}_j , e, em seguida, a média será subtraída de cada variável da coluna (Equação 3) (FERREIRA, 2015).

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{(Equação 2)}$$

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{(Equação 3)}$$

Outro pré-processamento é a normalização pelo desvio padrão, também chamado de escalamento pela variância. Esta técnica é usada quando dados provenientes de variáveis distintas (entre colunas) possuem diferentes faixas de magnitudes. Visto que a faixa que possuir o maior peso dominará os cálculos, a influência das demais variáveis de menor peso será suprimida, podendo ser perdida alguma informação importante ou chegar a resultados equivocados. Neste pré-processamento é medida a variância de cada coluna da matriz (Equação 4) e, em seguida cada variável da coluna é dividida pelo desvio padrão (Equação 5) (FERREIRA, 2015).

$$s_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad (\text{Equação 4})$$

$$x_{ij(sv)} = \frac{x_{ij}}{s_j} \quad (\text{Equação 5})$$

Quando o processo de centrar na média seguido da normalização pelo desvio padrão tem-se o pré-processamento chamado autoescalamento (LYRA, 2010).

Para o cálculo das matrizes de escores e pesos, há dois métodos mais usados pelos químicos: a Decomposição por Valores Singulares (SVD) e o Algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares (NIPALS). A SVD é considerada a técnica mais acurada e estável. No entanto, quando se possui matrizes com muitas colunas, é recomendado o uso do algoritmo NIPALS. Neste último, cada valor dos pesos e dos escores é encontrado de modo iterativo, o que garante otimização no tempo computacional, pois pode interromper os cálculos em qualquer PC quando os valores estão suficientemente convergidos (FERREIRA, 2010).

O número de PCs será tal qual for o suficiente para descrever adequadamente o sistema em estudo. A primeira PC descreverá a informação principal, isto será a componente que explicará a maior parte da variância dos dados originais, enquanto que a segunda PC descreve mais alguma parte da informação (menor variância que a primeira PC), e assim por diante, até que se chegue a um total de 100% de variância explicada.

No que tange aos trabalhos realizados utilizando calibração multivariada e espectrometria de fluorescência de raios-X, é possível afirmar que o par vem facilitando ótimas soluções no desenvolvimento de metodologias, ao minimizar ou até eliminar etapas do processo analítico, principalmente o preparo de amostras (SCHWAB, 2011). Schwab (2011) utilizou a quimiometria como ferramenta para minimizar cálculos de matrizes complexas e obter modelos

com maior habilidade de previsão, propondo criar uma metodologia para determinação de dióxido de titânio de pastas de dente, com calibração multivariada e fluorescência de raios-X.

2.5.2 Análise de agrupamentos por componentes hierárquicos (HCA)

A técnica de agrupamento hierárquico é outro método não-supervisionado de reconhecimento de padrões que interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é esta: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança e homogeneidade entre as propriedades das amostras.

Em cada passo da formação do dendrograma, a matriz de dados é diminuída em uma dimensão, até a reunião de todos os pontos amostrais em um único grupo. O principal objetivo da HCA é exibir os dados multidimensionais em um espaço bidimensional, de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais, além de permitir a detecção de amostras com comportamento diferenciado (*outliers*) (HENRIQUES, 2008; MORGANO *et al.*, 1999).

A determinação do nível de similaridade entre um objeto e outro do grupo amostral é feita pelo cálculo da distância entre estes. Uma das metodologias mais utilizadas para tal é a distância euclidiana, que calcula a distância através da Equação 6 (FERREIRA, 2002):

$$D_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{aj} - x_{bj})^2} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo: D_{ab} = distância entre as amostras A e B; x_{aj} e x_{bj} = valores numéricos da j-ésima coordenada das variáveis das amostras A e B.

A partir do cálculo das distâncias, os grupos são formados por iterações, e os dendrogramas são construídos. Os dendrogramas podem se apresentar na mesma escala das distâncias calculadas, ou em níveis de similaridade (Figura 19), que são calculados pela Equação 7 (HENRIQUES, 2008):

$$s = 1,0 - \left(\frac{D_{ab}}{D_{m\acute{a}x}} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo: s = nível de similaridade; $D_{m\acute{a}x}$ = distância máxima entre todas as amostras, entre os dois grupos mais distantes do conjunto.

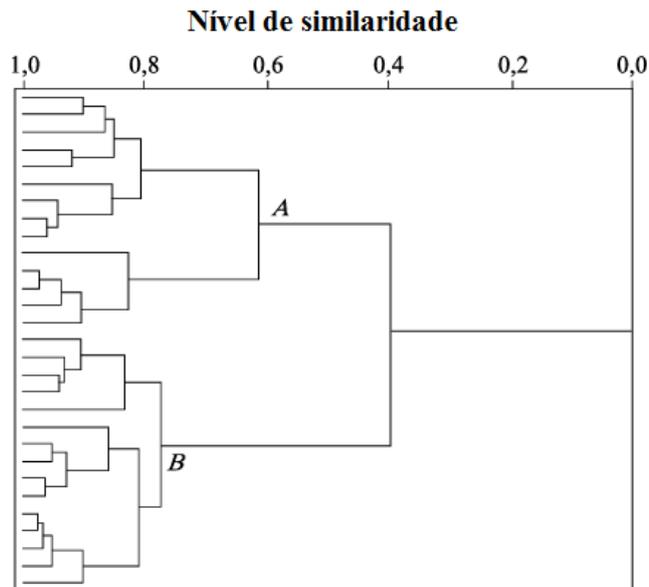


Figura 19: Dendrograma com escala em nível de similaridade entre as amostras (Fonte: FERREIRA, 2015).

Há vários métodos hierárquicos para realizar o agrupamento das amostras, dentre eles estão o Método de Ward, Método do vizinho mais próximo e método da média ponderada. No método de Ward, utilizado neste trabalho, as amostras são agrupadas segundo a soma quadrática das distâncias entre elas: a cada iteração do agrupamento, os dois grupos que possuírem o menor acréscimo na soma quadrática total dentro do grupo serão unidos, e assim por diante (FERREIRA, 2015).

2.5.3 Análise SIMCA

Quando todas as classes de amostras são conhecidas, é possível construir um modelo de reconhecimento de padrões que possibilite a identificação de novas amostras.

O método SIMCA é um método de classificação paramétrico supervisionado que estima um grau de classificação, considerando informações da distribuição da população, com o qual é possível prever a disposição de novas amostras em um ou outro grupo (classe), a ambos, ou até mesmo a nenhum.

Neste método, é necessário que um modelo de componentes principais seja construído para cada classe do conjunto de treinamento, criando um classificador para cada uma das classes que será necessário para delimitar as fronteiras entre cada uma das classes.

A partir daí, é possível projetar dados de amostras-teste nos espaços que as PCs das classes geraram, encontrando assim em qual das classes a amostra-teste irá pertencer, ou não, caso esta seja completamente distinta de todas as outras do conjunto de treinamento.

Silva e colaboradores (2009) utilizaram o método SIMCA de reconhecimento de padrões para classificar atiradores de não-atiradores após a coleta e análise por espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser de 114 amostras retiradas de 9 pessoas antes dos disparos, logo após os disparos, algumas horas após os disparos e de um mecânico que trabalhava com pastilhas de freio. Observaram que a SIMCA é capaz de discriminar as amostras coletadas de quem realizou disparos, de quem não realizou, apesar de terem ocorrido alguns falso positivos, mesmo que nenhum falso negativo tenha surgido.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Delinear o perfil químico dos GSR oriundos de diferentes projéteis, por meio da análise por XRF sequencial, com o intuito de construir modelos quimiométricos (PCA, HCA e SIMCA) a fim de discriminar os GSR de acordo com os cartuchos empregados e diferenciá-los de resíduos procedentes de inocentes, visando auxiliar o trabalho da perícia policial para uma correlação mais confiável entre o suspeito e o atirador.

3.2 Objetivos específicos

- Obter os espectros de XRF sequencial dos GSR oriundos de diferentes cartuchos e de resíduos de indivíduos que não efetuaram disparos;
- Quantificar os teores relativos dos compostos inorgânicos das amostras analisadas;
- Agrupar os resíduos de acordo com o seu perfil químico e classificá-los de acordo com os tipos de projeteis ou armas utilizadas, empregando a PCA;
- Avaliar a influência do número de disparos na classificação realizada;
- Construir um modelo de classificação SIMCA para prever se as amostras coletadas contêm os GSR.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O HNO₃, TraceSELECT[®] *for trace analysis* ≥ 69,0%, foi adquirido da Fluka Analytical – Sigma-Aldrich (Alemanha). Foi utilizada água ultrapura, obtida de um sistema Milli-Q[®] (tipo 1, com resistividade de 18,2 MΩ cm) preparada por um sistema de lâmpadas duplas UV para foto-oxidação (Merck Millipore, Massachusetts, EUA). O ácido etilenodiamino tetra-acético, EDTA, foi ultrapuro (≥ 99,0 %, Sigma-Aldrich, EUA). Todos os demais reagentes e solventes foram utilizados da forma como recebidos, passando apenas por diluições com água ultrapura Milli-Q[®].

Parte dos cartuchos utilizados no estudo foi obtida na Coordenadoria de Fiscalização de Armas e Explosivos (CFAE) e outra parte no Serviço de Perícias de Armas de Fogo (SPAF), duas entidades da Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro.

4.2 Instrumentação para a análise por XRF

As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda Sequencial da marca Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo XRF-1800 (Figura 20) localizado na UNICAMP (Campinas, SP), com mapeamento de 250 μm feito com raios-X de alta ordem, tubo de raios-X de 4kW, sistema de carregamento em amostra tipo pendular e *software* em ambiente com Windows XP.



Figura 20: WDXRF-1800 sequencial usado nas análises (Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 2017).

A Tabela 4 mostra as faixas angulares percorridas pelo goniômetro do WDXRF necessárias para obter uma varredura completa dos elementos presentes nas amostras. Vale ressaltar que para diferentes elementos, ainda foi necessária a mudança do cristal.

Tabela 4: Faixas angulares, em graus, dos elementos observados por WDXRF.

| Elementos | Faixa | Cristal |
|--------------|-----------|-----------|
| Ti-U | 10 – 90 | LiF (220) |
| K, Ca, Sn-Cs | 90 – 140 | Ge |
| Na | 52 – 58 | TAP |
| Cl | 90 – 96 | PET |
| Al | 142 – 148 | PET |
| P | 138 – 144 | PET |
| S | 108 – 114 | PET |
| Mg | 42 – 48 | PET |
| Si | 106 – 112 | PET |

*LiF: fluoreto de lítio; Ge: germânio; PET: pentaeritritol; TAP: hidrogenoftalato de tálio.

4.3 Coleta de GSR e armazenamento das amostras

A coleta de GSR foi realizada em duas etapas:

- 1) Em Seropédica, com a assistência de 2 guardas da Divisão de Guarda e Vigilância da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro;
- 2) No estande de tiro da Escola de Instrução Especializada (EsIE), localizada na Rua Marechal Abreu Lima, 450, bairro de Realengo, Rio de Janeiro, Brasil (Figura 21).



Figura 21: Estande de tiros da Escola de Instrução Especializada durante a coleta das amostras (Fonte: autora).

As armas utilizadas para o disparo foram Revólver Taurus .38 e Pistola Imbel 9 mm (armas de cano curto) e Fuzil FN FAL (arma de cano longo) (Figura 22), com características relacionadas na Tabela 5.



Figura 22: Armas utilizadas nos disparos: A) Pistola Imbel 9 mm; B) Revólver Taurus .38, e C) Fuzil FN FAL (Fonte: Autora).

Tabela 5: Características das armas utilizadas.

| Especificações | Pistola Imbel 9 mm | Revólver Taurus .38 | Fuzil Taurus FN FAL |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Modelo | PST 9 M973 | 38 <i>special</i> | M964 |
| Série | 11323 | MK862421 | 100167 |
| Calibre | 9 mm | .38 | 7.62x51mm |
| Número de tiros | 8+1 | 5 a 8 | 20 |
| Peso (sem munição) | 1,010 kg | 1,015 kg | 4,200 kg |
| Comprimento do cano | 12,8 cm | 10,1 cm | 53,3 cm |
| Comprimento total | 21,6 cm | 23,7 cm | 1,090 m |
| Velocidade do projétil | 921,6 km h ⁻¹ | 700 km h ⁻¹ | 3016,8 km h ⁻¹ |
| Alcance total | 900 m | 125 m | 3800 m |
| Alcance útil | 50 m | 50 m | 600 m |

Foram utilizados quatro cartuchos de diferentes formatos, tamanhos e materiais de cápsula: *Winchester SPL (silver)*, *CBC SPL+P (gold)*, *Speer copper bullet* e *SM winchester* (Figura 23). A relação dos cartuchos empregados para cada arma está especificada na Tabela 6.



Figura 23: Cartuchos utilizados nos disparos: A) SM winchester, B) Speer copper bullet, C) Winchester SPL (silver) e D) CBC SPL+P (gold) (Fonte: autora).

Tabela 6: Relação arma/cartucho empregados nos disparos.

| Arma | Cartucho |
|---------------------|-------------------------|
| Revólver Taurus .38 | Winchester SPL (silver) |
| | CBC SPL+P+ (gold) |
| Pistola Imbel 9 mm | Speer copper bullet |
| Fuzil Taurus FN FAL | SM winchester |

Para cada tipo de cartucho foram efetuadas 4 coletas de amostras de GSR oriundos de três disparos consecutivos e 2 coletas de amostras oriundas de dois disparos. Os disparos foram realizados por diferentes atiradores (A, B, C e D). Para as amostras de um mesmo cartucho e arma, com mais de um atirador, os mesmos efetuaram disparos de modo alternado, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Identificação dos atiradores por amostragem e cartuchos utilizados.

| Cartucho | Amostras com 3 disparos | | | | Amostras com 2 disparos | |
|-------------------------|-------------------------|---|---|---|-------------------------|---|
| | B | A | B | A | B | A |
| Winchester SPL (silver) | B | A | B | A | B | A |
| CBC SPL+P+ (gold) | A | B | A | B | A | B |
| Speer copper bullet | C | C | C | C | C | C |
| SM winchester | D | D | D | D | D | D |

A fim de facilitar a discussão dos resultados, as amostras foram codificadas segundo o tipo de arma, cartucho, atirador e disparos, conforme relacionado na Tabela 8.

Tabela 8: Codificação empregada para a identificação das amostras.

| Código | Arma | Cartucho | Atirador | Disparos | Amostragem | | |
|---------------|-------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|---|---|
| Re1 | | | B | 3 | 1 | | |
| Re2 | | | A | 3 | 2 | | |
| Re3 | Revólver | <i>Winchester SPL (silver)</i> | B | 3 | 3 | | |
| Re4 | | | A | 3 | 4 | | |
| Re5 | | | B | 2 | 5 | | |
| Re6 | | | A | 2 | 6 | | |
| Rv1 | | | | | A | 3 | 1 |
| Rv2 | | | | | B | 3 | 2 |
| Rv3 | Revólver | CBC <i>SPL+P+ (gold)</i> | A | 3 | 3 | | |
| Rv4 | | | B | 3 | 4 | | |
| Rv5 | | | A | 2 | 5 | | |
| Rv6 | | | B | 2 | 6 | | |
| P1 | | | C | 3 | 1 | | |
| P2 | | | C | 3 | 2 | | |
| P3 | Pistola | <i>Speer copper bullet</i> | C | 3 | 3 | | |
| P4 | | | C | 3 | 4 | | |
| P5 | | | C | 2 | 5 | | |
| P6 | | | C | 2 | 6 | | |
| F1 | | | D | 3 | 1 | | |
| F2 | | | D | 3 | 2 | | |
| F3 | Fuzil | SM <i>Winchester</i> | D | 3 | 3 | | |
| F4 | | | D | 3 | 4 | | |
| F5 | | | D | 2 | 5 | | |
| F6 | | | D | 2 | 6 | | |

Os atiradores tiveram as mãos previamente lavadas com detergente, água destilada e água Mili-Q® antes de cada sequência de disparos, a fim de evitar quaisquer contaminações no material a ser analisado devido aos disparos anteriores. A área da mão na qual foram coletados os resíduos foi a região da pinça-dorsal, ilustrada na Figura 3a.

Para a coleta dos GSR, foram utilizados cotonetes umedecidos com solução de EDTA ultrapuro 2,00 g 100 mL⁻¹, utilizando a técnica do esfregaço, mantendo a superfície coletora em contato com a mão do atirador em torno de 30 segundos, conforme a metodologia empregada por Reis e colaboradores (2004). Posteriormente, os cotonetes contendo os GSR foram acondicionados em tubos *ependorf* de polipropileno adaptados de 2,00 mL (Figura 24).



Figura 24: Cotonete com a amostra armazenada em um tubo *eppendorf* de polipropileno (Fonte: autora).

4.4 Preparo e análise das amostras

As amostras não foram submetidas a qualquer pré-tratamento antes de serem analisadas. O algodão de cada amostra de cotonete foi retirado de modo físico, com uma pinça plástica, com cautela, a fim de evitar contato com a área que continha os GSR. Feito isso, cada algodão foi colocado dentro do porta-amostra (Figura 25) do WDXRF, coberto com papel filme, fechado, com a tampa do recipiente e inserido no equipamento.



Figura 25: Porta-amostra para WDXRF (Fonte: autora).

A necessidade de se cobrir cada algodão com papel filme foi devido ao vácuo criado pelo aparelho WDXRF durante as análises. Este vácuo poderia remover o algodão do local de incidência dos raios-X devido à existência de uma abertura circular na tampa do porta-amostra, como é possível observar na Figura 25.

Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos utilizando todos os ângulos permitidos pelo goniômetro, assim com diferentes tipos de cristais (Tabela 4), a fim de identificar todos os elementos permitidos pelo aparelho, dentro do limite de detecção. Com o intuito de eliminar os efeitos da matriz, descontou-se o efeito da celulose ($C_6H_{10}O_5$) nos espectros obtidos durante a varredura.

4.5 Coleta de resíduos de pessoas comuns

Os modelos de PCA construídos com amostras de GSR serão testados em amostras de resíduos coletadas de pessoas comuns, porém que exercem atividades profissionais diárias que as colocam em contato com elementos dos quais os GSR são compostos e que melhor os caracterizam (i.e., Pb, Ba e Sb). Dessa forma, avaliar-se-á os modelos a fim de descobrir se eles oferecem algum risco de fazer associações equivocadas, condenando pessoas inocentes.

Os profissionais que apresentam este tipo de risco e que se disponibilizaram para coleta das amostras foram eletricitas, mecânicos, frentistas, soldadores e pintores. A coleta de resíduos foi realizada conforme a mesma metodologia empregada na coleta dos GSR, ou seja, usando a técnica do esfregaço de cotonetes de algodão embebidos em solução de EDTA 2,00 g 100 mL⁻¹, na região da pinça-dorsal da mão. As nomenclaturas utilizadas para a identificação das amostras destes profissionais estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9: Nomenclatura das amostras.

| Profissional | Nomenclatura |
|--------------------------------|---------------------|
| Frentista 1 | Fr1 |
| Frentista 2 | Fr2 |
| Eletricista | E1 |
| Mecânico (pastilha de freio) * | MF |
| Pintor 1 | P1 |
| Pintor 2 | P2 |
| Mecânico 1 | M1 |
| Mecânico 2 | M2 |
| Mecânico de caminhões 1 | MC1 |
| Mecânico de caminhões 2 | MC2 |
| Pastilha de freio automotivo | PF |

*Este profissional realizou a troca de uma pastilha de freio imediatamente antes da coleta do resíduo.

Adicionalmente foi realizada a coleta de resíduos de pastilha de freio diretamente sobre a superfície deste material, haja vista que a literatura relata que este material contém os três elementos inorgânicos principais que caracterizam os GSR.

4.6 Agrupamento de dados empregando PCA

Os dados de concentrações de cada amostra encontrados na análise por WDXRF foram agrupados de acordo com seu perfil químico e os tipos de projéteis utilizando a ferramenta PCA, com o uso do *software* Unscrambler X[®] v.9.1.

No entanto, para o trabalho, as faixas foram simplificadas para serem estudadas pelo método de análise multivariada de componentes principais.

Para a criação de modelos de caráter exploratório com PCA, os dados das amostras foram pré-processados por centragem na média seguida de escalamento pelo desvio padrão (autoescalamento).

Para a análise de caráter exploratório, as faixas espectrais da análise das amostras foram reduzidas a estas que se encontram na Tabela 10.

Na análise de caráter classificatório os dados das amostras foram pré-processados por centragem na média, e a faixa espectral da análise das amostras utilizada foi apenas a faixa do espalhamento Ti-U, juntamente com as concentrações percentuais elementares. Todas as análises ao longo do trabalho foram feitas com o uso algoritmo NIPALS.

Tabela 10: Faixas angulares reduzidas, em graus, dos elementos observados por WDXRF utilizadas na análise exploratória.

| Elementos | Faixa reduzida |
|------------------|-----------------------|
| Ti-U | 15 - 20 |
| K, Ca, Sn-Cs | 97 - 140 |
| Na | 53 - 57 |
| Cl | 91 - 95 |
| Al | 142,1 - 148 |
| P | 138 - 144 |
| S | 108 - 114 |
| Mg | 43 - 47 |
| Si | 106 - 112 |

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectros de fluorescência de raios-X dos GSR

Tal como foi mencionado anteriormente na Revisão Bibliográfica, os espectros de fluorescência de raios-X dos dados brutos das amostras ficam relativamente sobrepostos (Figura 26). Essa sobreposição torna difícil o tratamento dos dados, a classificação, e a posterior criação de um modelo satisfatório para avaliar a procedência das amostras, o que faz surgir a necessidade do uso de PCA para agrupá-las de acordo com as suas características espectrais.

A Figura 26 exibe os espectros de fluorescência de raios-X das amostras de GSR apenas na faixa de espalhamento (Ti-U).

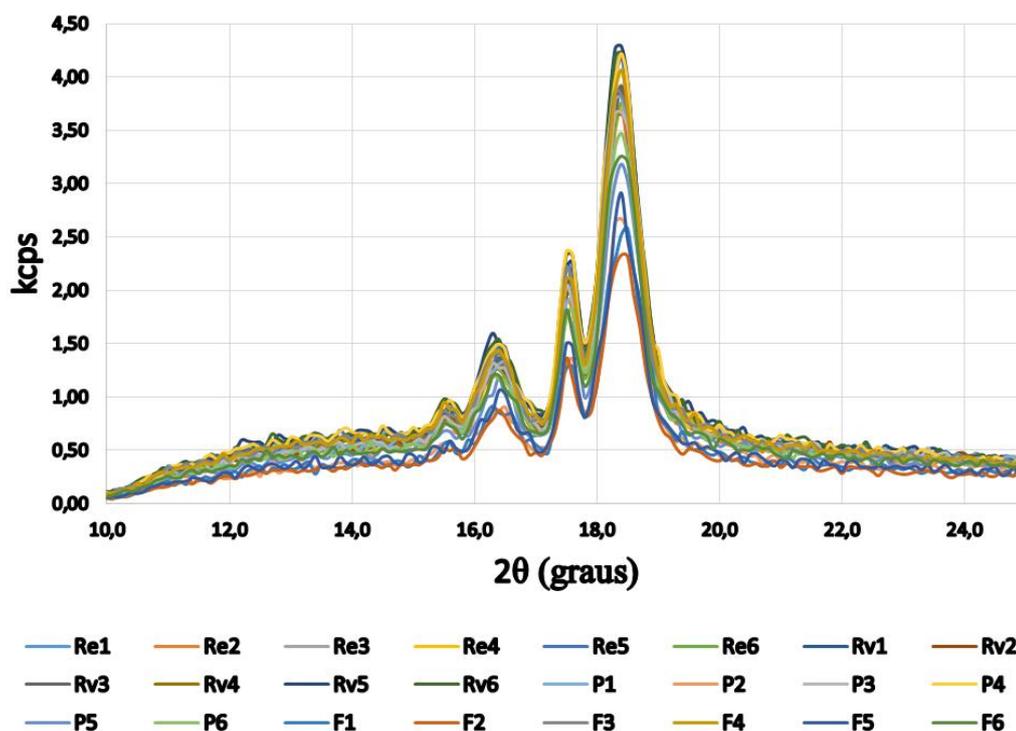


Figura 26: Espectros de fluorescência de raios-X das amostras de GSR na região de espalhamento.

Os espectros correspondentes aos elementos inorgânicos que compõem os GSR das amostras coletadas dos atiradores estão exibidos na Figura 27, nas faixas dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si, apresentadas na Tabela 4.

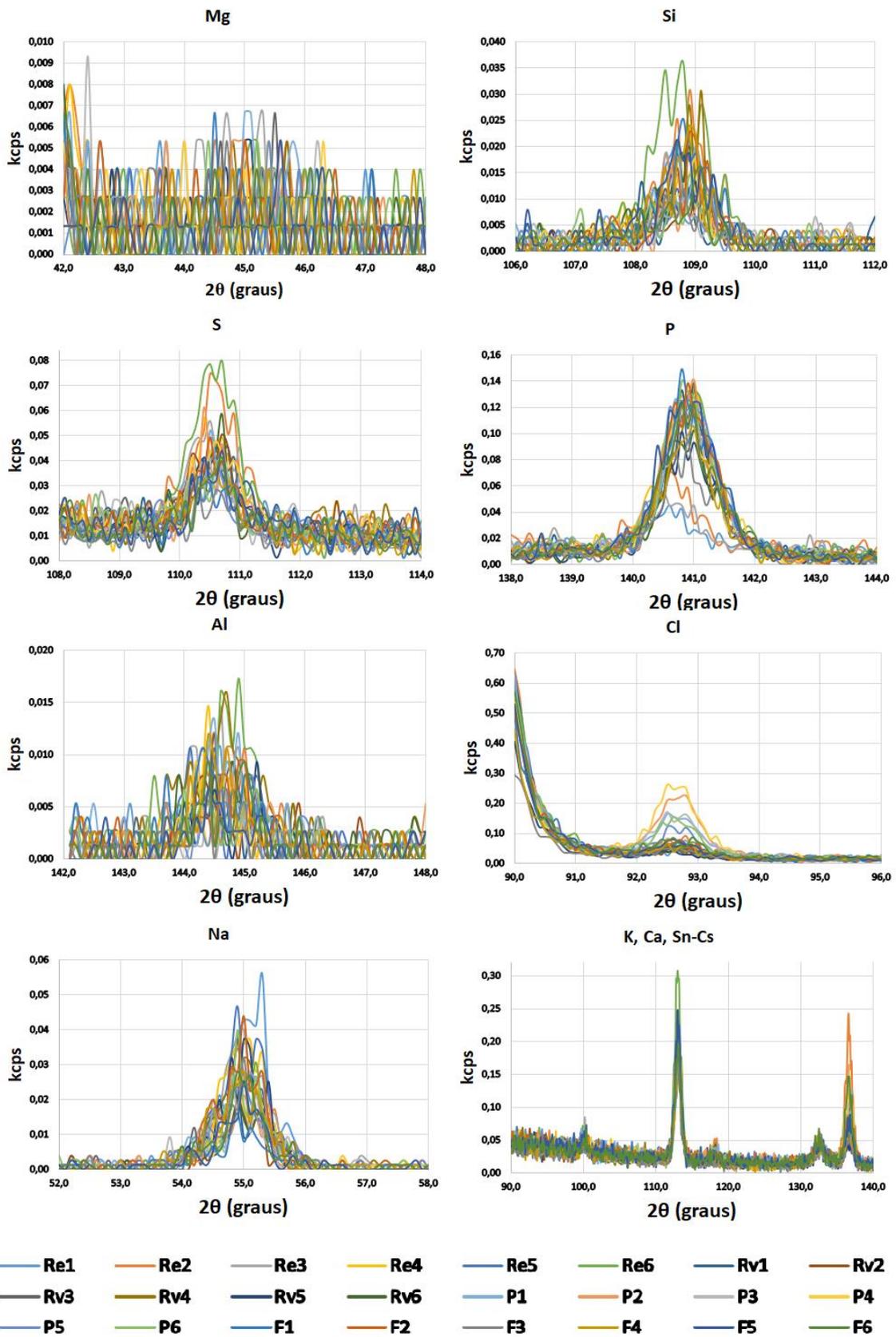


Figura 27: Espectros de XRF das amostras de GSR nas faixas dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si.

Apesar dos procedimentos realizados anteriormente aos disparos (lavagem com água e detergente), o perfil do espectro na região de espalhamento (Figura 26) ainda poderia ser influenciado por resquícios de componentes que constituem a matriz da amostra, como pele, gordura e outros compostos orgânicos provenientes dos atiradores, uma vez que o método do esfregão poderia provocar a remoção mecânica destes materiais. Além disso, a quantidade destes materiais podem variar de acordo os atiradores, aumentando a variabilidade dos espectros nesta região e provocando, acima de tudo, a incidência de erros sistemáticos na composição da amostra.

Variações aleatórias que podem ser citadas são as diferentes quantidades de EDTA presentes no cotonetes, os diferentes volumes de algodão, a reprodutibilidade da coleta de GSR e as diferentes quantidades de resíduos depositados nas regiões de coleta, as quais são bastante influenciadas por fatores externos, como umidade, correntes de ar, ângulo de disparos, etc. Dessa forma, não se pode atribuir, a princípio, que as variações espectrais entre as amostras na região do espalhamento se devam, exclusivamente, aos GSR orgânicos.

A partir das faixas espectrais dos elementos inorgânicos (Figura 27) foi realizada uma análise semi-quantitativa nas amostras, o que forneceu as porcentagens de diferentes elementos contidos na área superficial analisada nos cotonetes (Tabela 11).

Por meio da Tabela 11, é possível perceber que os principais elementos inorgânicos normalmente contidos nos GSR (Pb, Ba e Sb) não foram detectados pelo equipamento de fluorescência de raios-X. Dentre os motivos para este ocorrido está o fato de que o limite de detecção para estes elementos no equipamento não ser baixo o suficiente para que sejam observados. Além disso, o equipamento de fluorescência de raios-X realizou a varredura somente sobre uma das superfícies dos cotonetes, de modo que parte dos GSR que possam estar em outra face, ou até mesmo absorvidos em seu interior, não sofra a incidência dos raios-X.

Contudo, vale ressaltar que, apesar de não terem sido detectados, é possível que estes elementos, assim como os demais, estejam interagindo com o EDTA, o que afetaria diretamente o perfil do espectro na região do espalhamento (CORREA *et al.*, 2010). Portanto, ainda que não tenham sido observados em suas faixas espectrais, o Pb, Ba e o Sb poderiam ser detectados indiretamente a partir da exploração do espectro de fluorescência nesta região.

Tabela 11: Composição percentual dos constituintes das amostras de GSR.

| Elementos | S | P | Si | Na | K | Fe | Ca | C₆H₁₀O₅ | Al | Cr | Ni | Cl |
|------------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Re1 | 0,0085 | - | 0,0193 | 0,4820 | 0,0223 | 0,0072 | 0,0472 | 99,4135 | - | - | - | - |
| Re2 | 0,0159 | 0,0354 | 0,0232 | 0,3211 | 0,0471 | 0,0068 | 0,0492 | 99,5014 | - | - | - | - |
| Re3 | 0,0108 | 0,0414 | 0,0173 | 0,3917 | 0,0171 | 0,0065 | 0,0517 | 99,4636 | - | - | - | - |
| Re4 | 0,0099 | 0,0372 | 0,0182 | 0,3743 | 0,0280 | 0,0061 | 0,0510 | 99,4754 | - | - | - | - |
| Re5 | 0,0069 | 0,0339 | - | 0,3477 | 0,0136 | 0,0065 | 0,0485 | 99,5429 | - | - | - | - |
| Re6 | 0,1650 | 0,0370 | 0,0293 | 0,2697 | 0,0263 | 0,0106 | 0,0705 | 99,5218 | 0,0183 | - | - | - |
| Rv1 | - | 0,0371 | - | 0,2303 | 0,0124 | 0,0053 | 0,0402 | 99,6722 | - | - | 0,0025 | - |
| Rv2 | 0,0095 | 0,0365 | 0,0093 | 0,1896 | 0,0221 | 0,0051 | 0,0393 | 99,6965 | - | - | - | - |
| Rv3 | - | 0,0347 | 0,0123 | 0,2084 | 0,0217 | 0,0059 | 0,0482 | 99,6622 | - | 0,0066 | - | - |
| Rv4 | 0,0077 | 0,0370 | 0,0225 | 0,3093 | 0,0217 | 0,0050 | 0,0460 | 99,5324 | 0,0185 | - | - | - |
| Rv5 | 0,0079 | 0,0269 | 0,0194 | 0,3272 | 0,0084 | 0,0046 | 0,0486 | 99,5614 | - | - | - | - |
| Rv6 | 0,0163 | 0,0278 | 0,0163 | 0,1668 | 0,2400 | 0,0073 | 0,0379 | 99,7097 | - | - | - | - |
| P1 | 0,0091 | 0,0355 | 0,0151 | 0,2793 | 0,0285 | 0,0053 | 0,0427 | 99,4822 | - | - | - | 0,1024 |
| P2 | 0,0097 | 0,0378 | - | 0,1949 | 0,0288 | 0,0048 | 0,0485 | 99,5224 | - | - | - | 0,1531 |
| P3 | - | 0,0335 | - | 0,2466 | 0,0198 | 0,0073 | 0,0324 | 99,5574 | - | - | - | 0,1030 |
| P4 | 0,0091 | 0,0359 | 0,0144 | 0,2219 | 0,0278 | 0,0076 | 0,0474 | 99,4544 | - | - | - | 0,1815 |
| P5 | - | 0,0348 | - | 0,2493 | 0,0117 | 0,0057 | 0,0371 | 99,5966 | - | - | - | 0,0648 |
| P6 | - | 0,0410 | - | 0,2883 | 0,0180 | - | 0,0419 | 99,5243 | - | - | - | 0,0866 |
| F1 | - | 0,0394 | 0,0198 | - | 0,0141 | 0,0084 | 0,0465 | 99,8717 | - | - | - | - |
| F2 | 0,0076 | 0,0358 | 0,0172 | 0,3549 | 0,0182 | 0,0081 | 0,0420 | 99,5162 | - | - | - | - |
| F3 | - | 0,0242 | - | 0,2366 | 0,0109 | 0,0055 | 0,0334 | 99,6894 | - | - | - | - |
| F4 | 0,0067 | 0,0300 | 0,0205 | 0,2661 | 0,0148 | 0,0074 | 0,0409 | 99,6136 | - | - | - | - |
| F5 | - | 0,0350 | 0,0175 | 0,1999 | 0,0163 | 0,0087 | 0,0519 | 99,6707 | - | - | - | - |
| F6 | 0,0075 | 0,0352 | 0,0130 | 0,2740 | 0,0322 | - | 0,0420 | 99,5961 | - | - | - | - |

5.2 Espectros de fluorescência de raios-X das amostras dos inocentes

As amostras coletadas das pessoas que supostamente não utilizaram armas de fogo passaram igualmente por análise com fluorescência de raios-X. A Figura 28 exibe os espectros de fluorescência de raios-X destas amostras apenas na faixa de espalhamento (Ti-U).

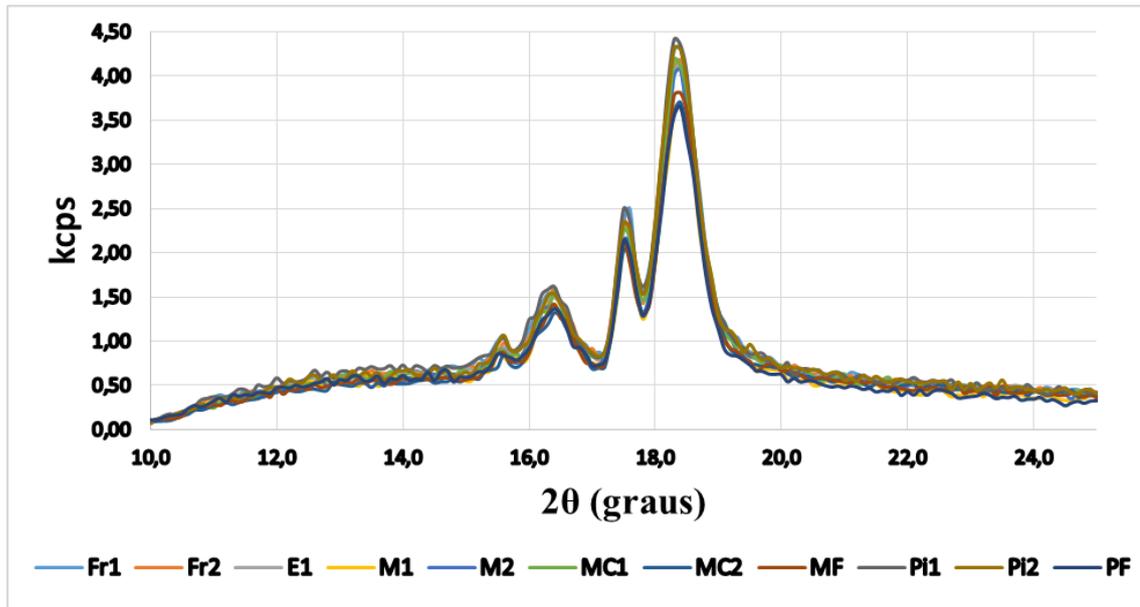


Figura 28: Espectros de fluorescência de raios-X das amostras coletadas de inocentes na região de espalhamento.

Os espectros correspondentes aos elementos inorgânicos que compõem os GSR das amostras coletadas dos atiradores estão exibidos na Figura 29 nas faixas espectrais dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si.

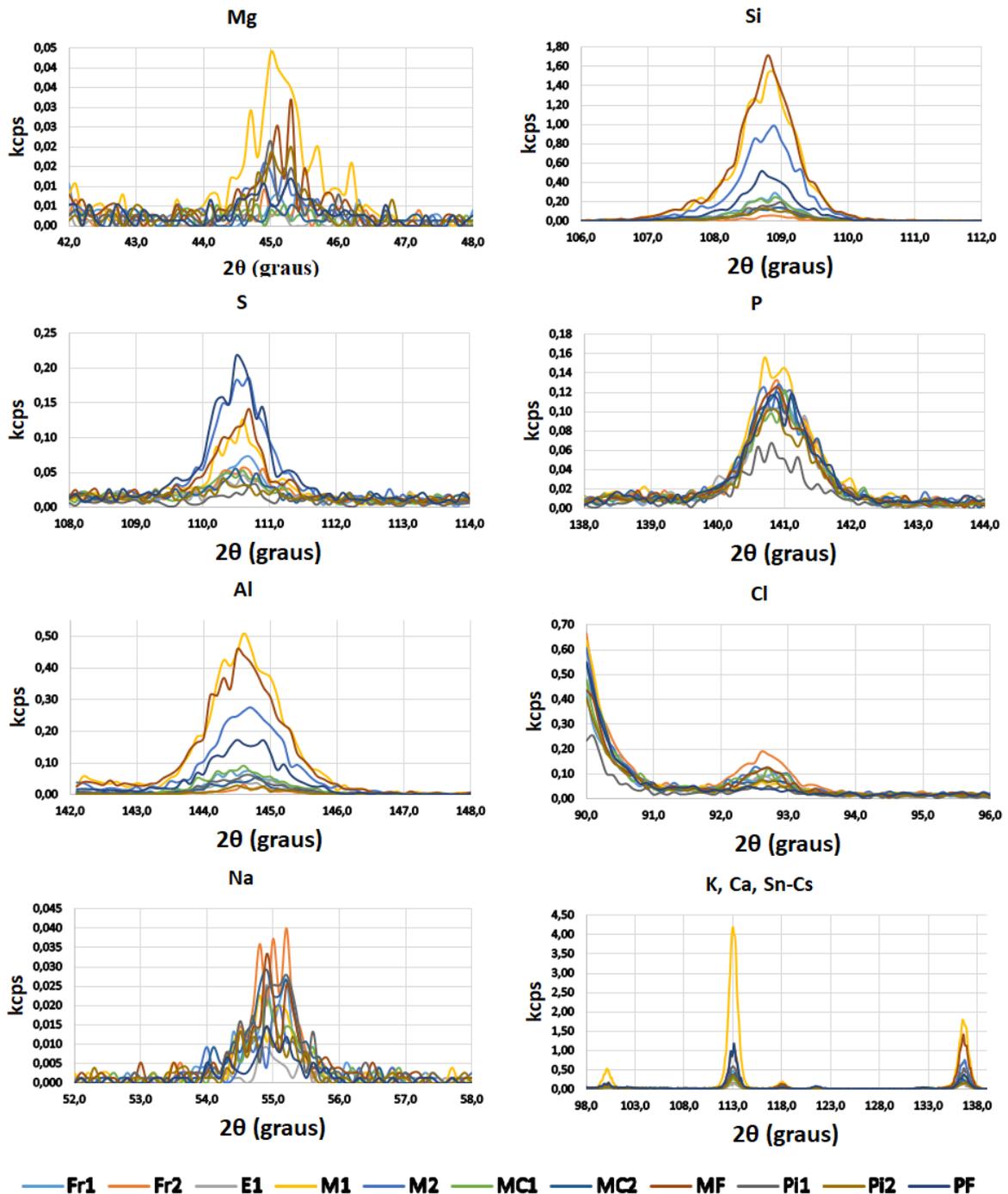


Figura 29: Espectros de XRF das amostras de inocentes nas faixas dos elementos: K, Ca, Sn-Cs; Na; Al; Cl; P; S; Mg e Si.

A partir das faixas espectrais dos elementos inorgânicos foi realizada uma análise semi-quantitativa nas amostras de inocentes, o que forneceu as porcentagens de diferentes elementos contidos na área superficial analisada nos cotonetes (Tabela 12).

Tabela 12: Composição percentual dos constituintes das amostras coletadas de inocentes.

| Elementos | S | P | Si | Na | K | Fe | Ca | C₆H₁₀O₅ | Al | Cr | Ni | Cl |
|------------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fr1 | 0,0157 | 0,0327 | 0,2389 | 0,2176 | 0,0868 | 0,0461 | 0,1209 | 99,0709 | 0,0914 | - | - | 0,062 |
| Fr2 | 0,0082 | - | 0,1363 | - | 0,0294 | 0,0139 | 0,0325 | 99,6742 | 0,0508 | - | - | 0,0517 |
| E1 | 0,0118 | 0,0365 | 0,0554 | 0,3415 | 0,048 | 0,0136 | 0,039 | 99,2934 | 0,0291 | - | - | 0,1258 |
| M1 | 0,0288 | 0,0475 | 1,4537 | 0,1985 | 0,4706 | 0,9751 | 1,2635 | 94,5572 | 0,6283 | 0,0156 | - | - |
| M2 | 0,0461 | 0,0392 | 0,8825 | 0,1837 | 0,1799 | 0,0746 | 0,0955 | 97,9971 | 0,3378 | - | - | 0,08 |
| MC1 | 0,0097 | 0,0309 | 0,2166 | 0,1914 | 0,0828 | 0,0195 | 0,0648 | 99,211 | 0,1045 | - | - | 0,0638 |
| MC2 | 0,0096 | 0,0333 | 0,1284 | 0,2735 | 0,0558 | 0,0097 | 0,0926 | 99,2844 | 0,0655 | - | - | 0,0388 |
| MF | 0,0322 | 0,0409 | 1,5576 | 0,2691 | 0,3539 | 0,1986 | 0,2984 | 96,4173 | 0,5632 | - | 0,0023 | 0,0872 |
| Pi1 | 0,0069 | 0,0171 | 0,1672 | 0,2678 | 0,1202 | 0,1586 | 0,1487 | 98,9145 | 0,0779 | - | - | - |
| Pi2 | 0,0063 | 0,03 | 0,1178 | - | 0,0378 | 0,0142 | 0,0842 | 99,5691 | 0,0337 | - | - | 0,0379 |
| PF | 0,0555 | 0,0372 | 0,4763 | - | 0,0907 | 2,1627 | 0,2819 | 96,1826 | 0,2188 | 0,0224 | - | - |

5.3 PCA das amostras de GSR

Como se sabe, o espalhamento de radiação raios-X se dá quando fótons interagem com elétrons dos elementos químicos das amostras sem que o átomo absorva ou emita energia. O efeito do espalhamento, como o de Compton, de Rayleigh e Raman, ocorrerá juntamente com todos os outros efeitos, como já mencionado no tópico de Revisão Bibliográfica, e será mais proeminente para elementos com baixo coeficiente de absorção de raios-X.

As intensidades destes fenômenos dependem da composição da matriz da amostra e aumentam proporcionalmente com a diminuição de sua massa molar. Assim, amostras com muitos átomos leves, como amostras orgânicas, apresentarão espalhamento muito intenso (BORTOLETO, 2007).

Na análise de componentes principais dos dados espectrais correspondentes aos constituintes orgânicos e inorgânicos, realizada com o auxílio do *software* Unscrambler X[®] v.9.1, foi verificado que as componentes PC2 e PC3 descrevem 18,0% da variação total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. A PC2 descreve 11,0% da variação total e a PC3 7,0% da mesma. A Figura 30 apresenta o gráfico de escores, onde é observado três agrupamentos. Todas as amostras se encontram dentro de um intervalo de 95% de confiança para o modelo, segundo a elipse T² de Hotelling.

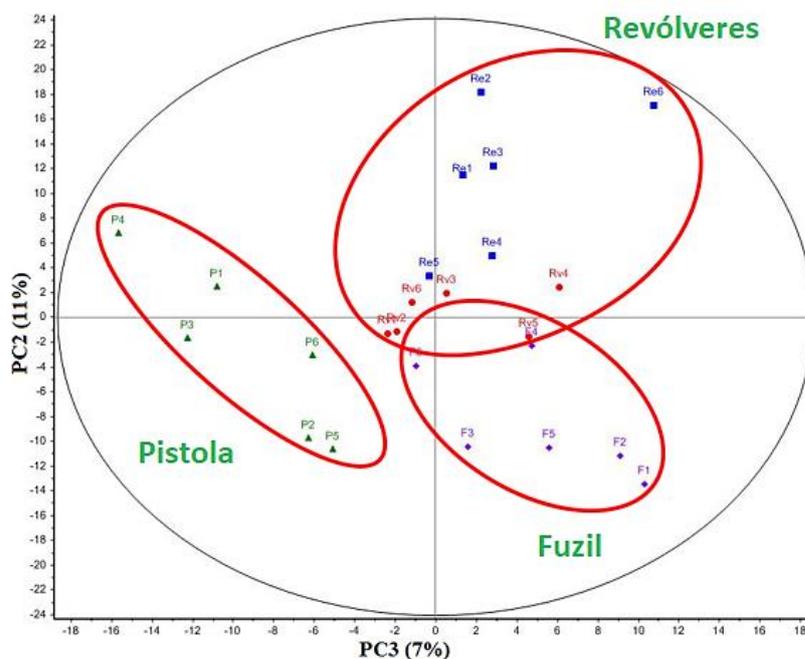


Figura 30: Gráfico dos escores da PC2 versus PC3 e elipse T² de Hotelling para as amostras de GSR, destacando a formação de 3 grupos.

Analisando a Figura 30, é possível notar que as amostras estão discriminadas quanto ao tipo de arma utilizada, independentemente do número de disparos efetuados (2 ou 3). As amostras referentes aos revólveres (Re e Rv) estão agrupadas em um único grupo, enquanto que as amostras referentes ao fuzil e à pistola pertencem a outros dois grupos distintos. A PC2 é a componente que apresenta potencialidade para discernir fuzil e revólveres, enquanto que a PC3 é a responsável por discernir pistola de revólveres e fuzil.

É possível atribuir por esse gráfico, por agrupar as amostras pelo tipo de arma utilizada, que as composições químicas internas dos cartuchos empregados nos disparos com os revólveres devem ser semelhantes entre si. Neste caso, o que diferenciaria os cartuchos seria apenas o revestimento (estojo) da munição. No entanto, ainda assim, nota-se uma tendência de os grupos se separarem de acordo com o tipo de cartucho (Figura 31).

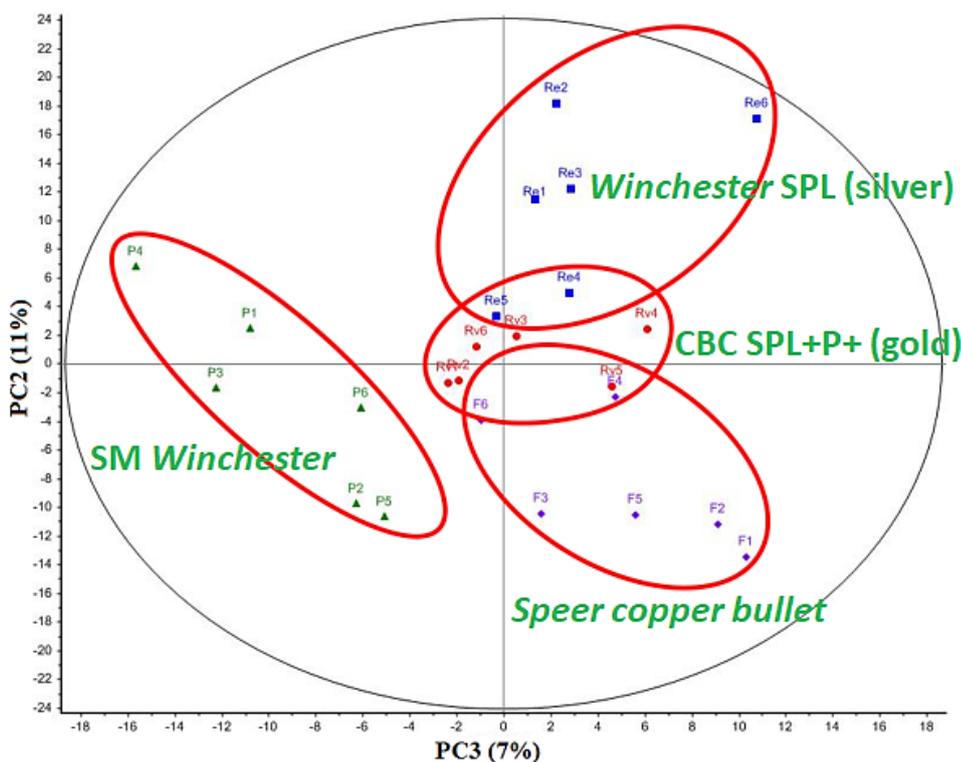


Figura 31: Gráfico dos escores da PC2 versus PC3 e elipse T^2 de Hotelling para as amostras de GSR, destacando a formação de 4 grupos.

Deve-se considerar que alguns eventos, além da composição dos GSR, poderiam influenciar no visual gráfico de escores e, conseqüentemente, provocar este agrupamento. Dentre eles, têm-se os diferentes indivíduos que realizaram os disparos, como discorrido metodologia, o que proporcionaria diferenças naturais entre a composição do material coletado, independentemente da presença ou não dos resíduos de armas de fogo. Contudo, o gráfico de

escores da Figura 30 leva ainda a uma discussão interessante: os disparos realizados pelos revólveres foram feitos por 2 atiradores distintos (mediante a coleta alternada das amostras, de acordo com a Tabela 4, porém não foi observado separação entre eles, demonstrando que o modelo construído está fazendo a discriminação das amostras pelo resíduo do disparo, e não por pessoa que efetuou o disparo, o que confirma a capacidade de diferenciação entre as armas (ou cartuchos) com este modelo de análise exploratória.

Além desse evento, como a coleta das amostras foi realizada em dias diferentes, uma nova solução de EDTA foi preparada para o segundo dia de coleta, o que poderia provocar uma discriminação entre as amostras coletadas de acordo com o dia da coleta, pois haveria uma pequena variação na concentração desta solução, o que afetaria o perfil do espectro na região do espalhamento. Contudo, a coleta das amostras de GSR oriundas de fuzil e pistola foi realizada no mesmo dia e, apesar disso, foram agrupadas separadamente (Figuras 30 e 31).

Tem-se ainda de levar em consideração as diferenças nas condições atmosféricas entre os dias de coleta das amostras e até mesmo entre a coleta de uma amostra e outra. A deposição de GSR sobre a superfície da mão dos atiradores será tanto maior quanto menor for a circulação de ar no local do disparo. Apesar de todos esses eventos proporcionarem variações aleatórias durante a amostragem, o modelo baseado na PCA foi capaz de distinguir entre as armas utilizadas e ainda apresentar uma tendência à separação por cartuchos. Além disso, é possível observar que a quantidade de disparos (3 e 2) pouco influenciou na classificação.

O gráfico T^2 de Hotelling (Figura 32 A e B) demonstra o quanto cada amostra está distante do centro do modelo. Por meio deste, observa-se que todas as amostras analisadas estão sob controle estatístico. No gráfico de resíduos (Figura 33 A e B), onde é possível observar a ordem de grandeza da variação restante em cada amostra após a projeção através do modelo, fica claro que os dados se encontram dentro do limite aceitável para a construção do modelo. Para todos os casos, está sendo considerado o nível de confiança de 95%.

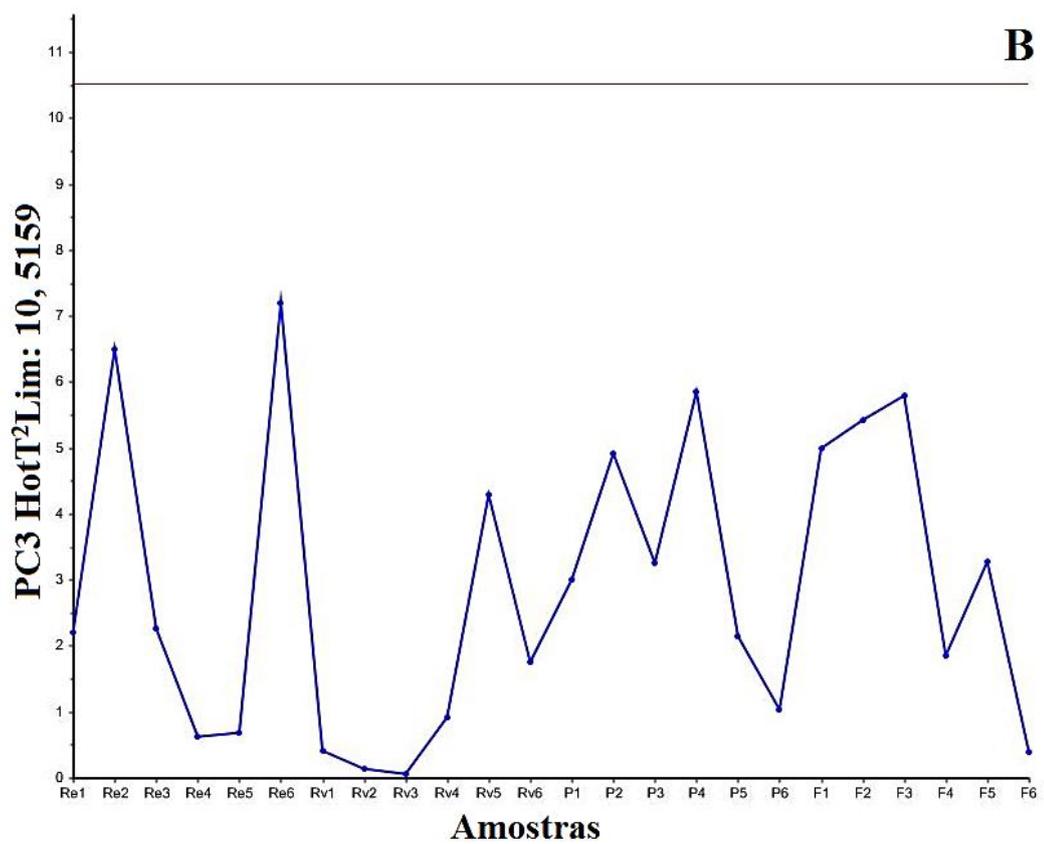
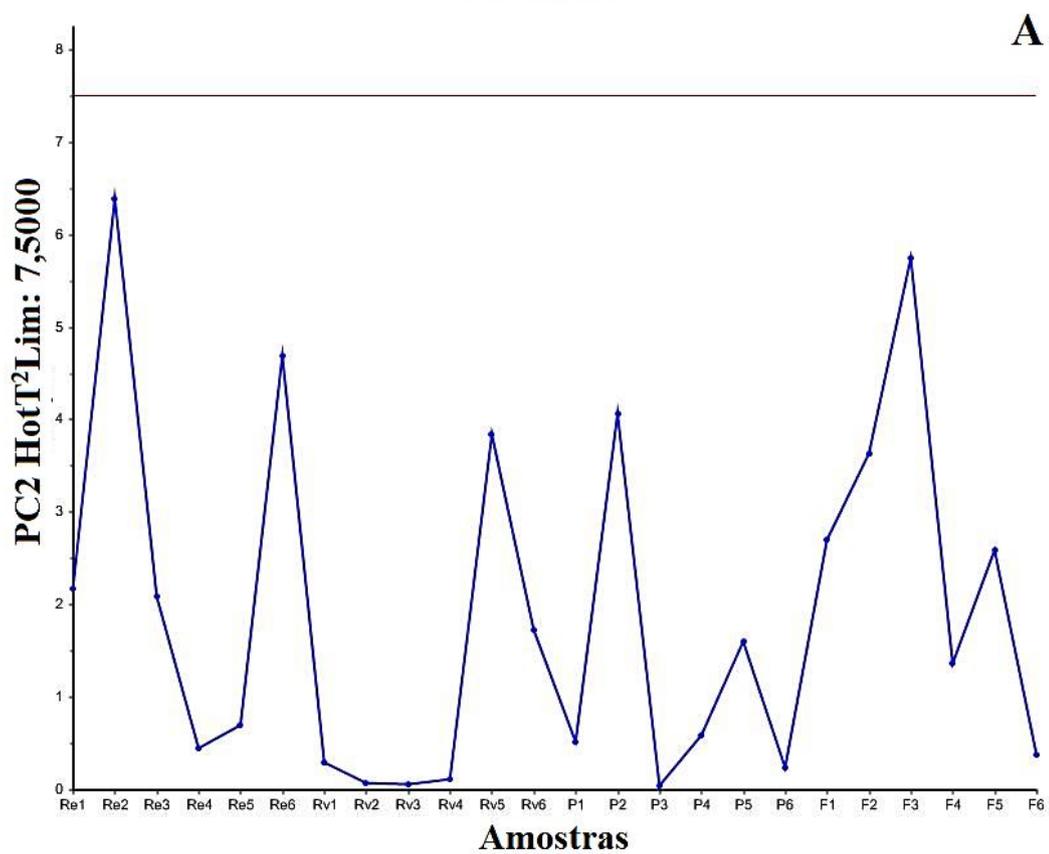


Figura 32: (A) e (B) Gráficos T^2 de Hotelling para PC2 e PC3, respectivamente relativo ao ajuste das amostras de GSR.

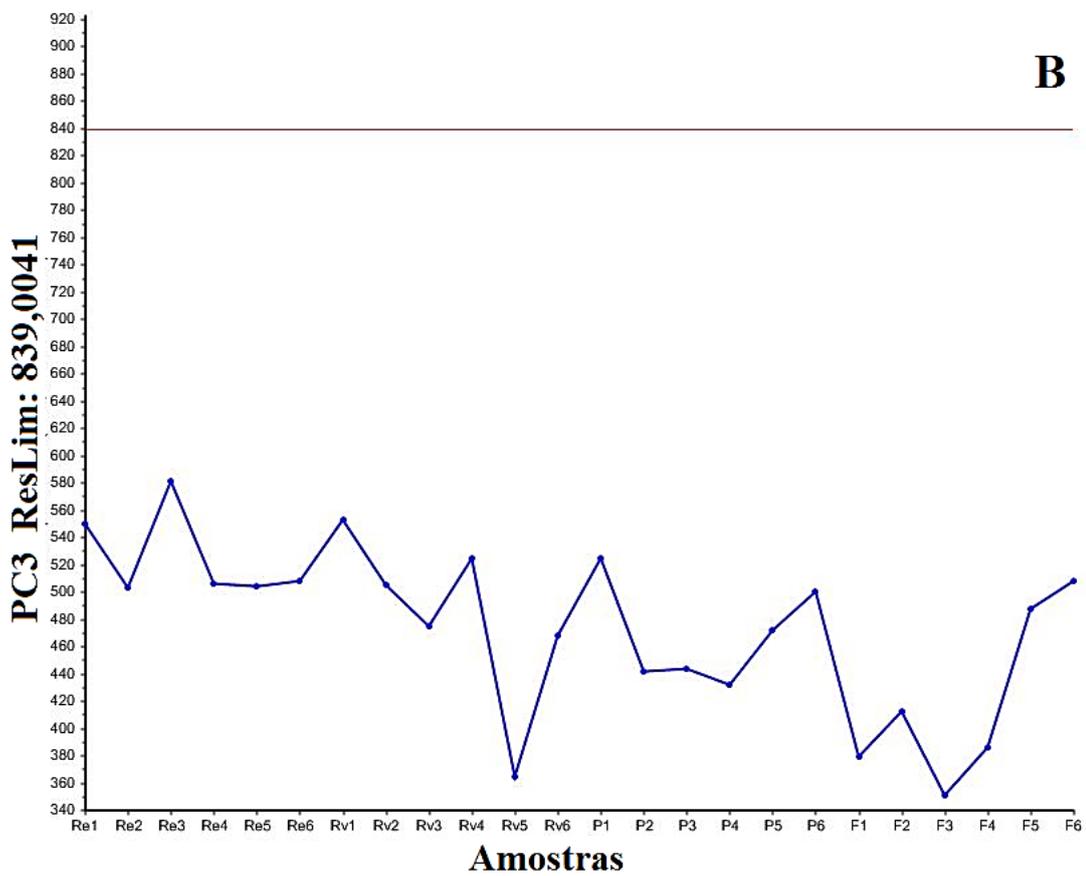
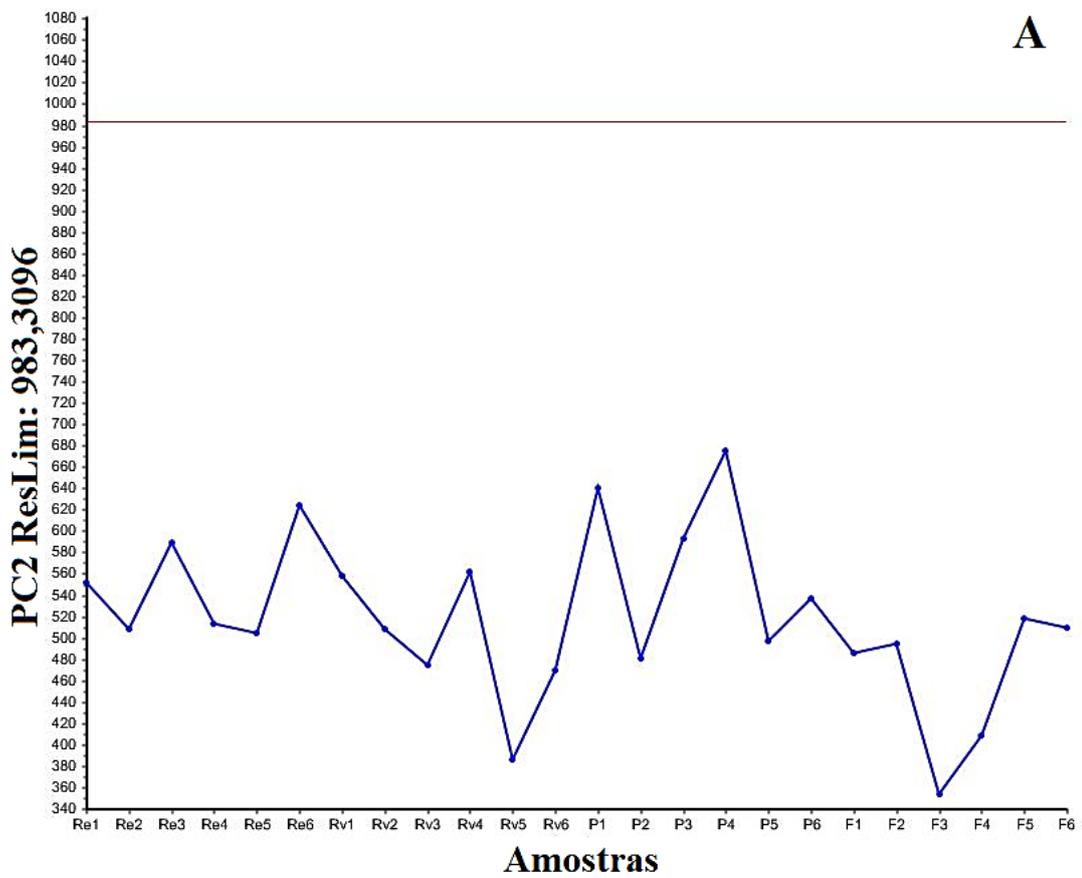


Figura 33: (A) e (B) Gráficos de resíduos para a PC2 e PC3, respectivamente.

Com o gráfico de *leverage* é possível identificar os *outliers* (Figura 34). Quanto mais distante uma amostra estiver do valor de *leverage*, mais distante ela está da média e mais influenciará no modelo.

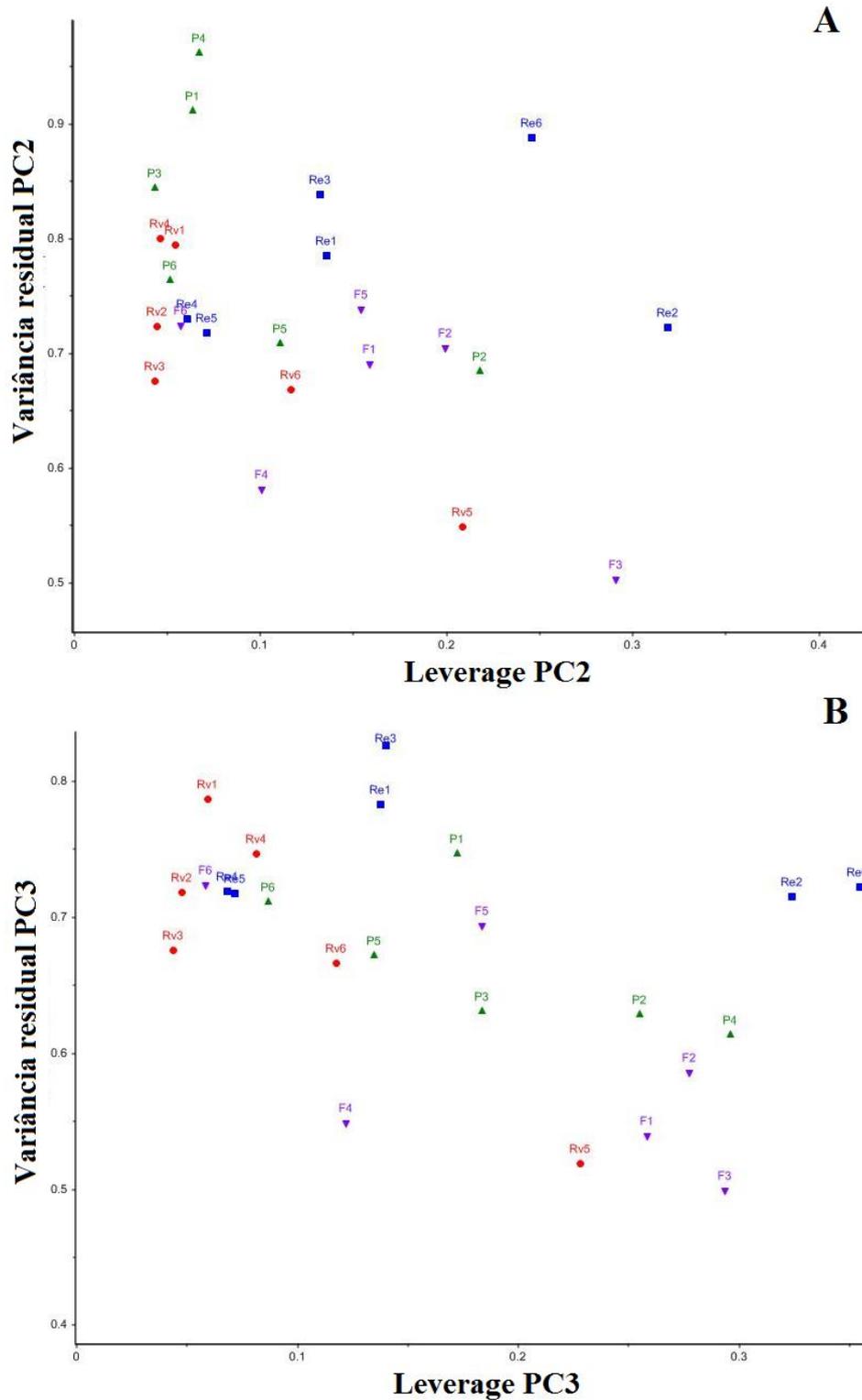


Figura 34: Gráficos de *leverage* para a (A) PC2 e (B) PC3 do modelo construído com as amostras de GSR, respectivamente.

Nota-se que duas amostras do revólver (cartucho *Winchester SPL, silver*) (Re2, Re6) e uma do fuzil (F3) encontram-se ligeiramente mais distantes do restante das amostras, o que faz com que essas amostras tenham um peso relativamente maior na composição do modelo. Contudo, baseado na representação destes dados na Figura 31 e na elipse T^2 de Hotelling representada na Figura 29, elas se encontram dentro do limite aceitável para a construção do modelo.

Um segundo modelo baseado na PCA foi construído da mesma forma que o anterior. No entanto, desta vez, usando somente as amostras de 3 disparos (Figura 35). Verifica-se que as componentes PC1 e PC3 descrevem 23,0% da variação total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. A PC1 descreve 14,0% da variação total e a PC3 9,0% da mesma.

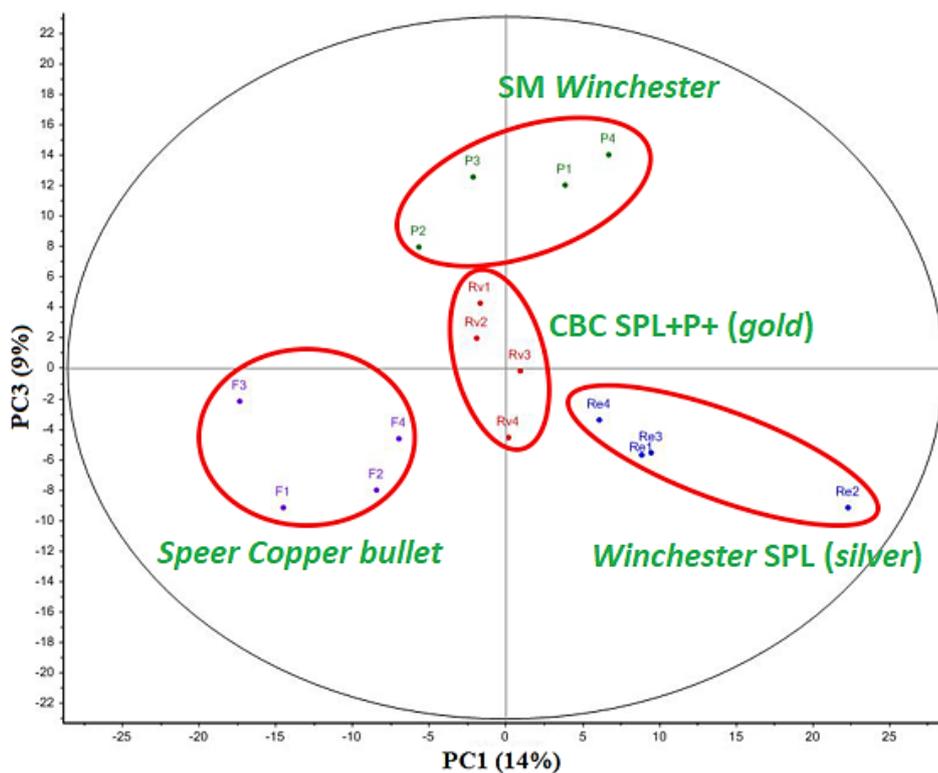


Figura 35: Gráfico dos escores e elipse T^2 de Hotelling da PC3 versus PC1 para amostras de GSR oriundas de 3 disparos.

Analisando a Figura 35, é possível notar que as amostras de GSR de três disparos estão bem discriminadas quanto ao tipo de cartucho empregado e que todas as amostras se encontram dentro de um intervalo de 95% de confiança para o modelo.

O fato de o modelo criado com as amostras de apenas 3 disparos conseguir diferenciar de modo mais eficiente os cartuchos de origem em relação ao modelo contendo todas as amostras deve-se, possivelmente, a uma maior predominância de erros aleatórios na análise das amostras de apenas 2 disparos: estas possuem, logicamente, uma menor quantidade de GSR no algodão. Dessa forma, uma maior uniformidade no uso de amostras de 3 disparos foi suficiente para uma classificação mais nítida das amostras por tipo de cartuchos.

Pode-se observar por meio do gráfico T^2 de Hotelling (Figura 36) que todas as amostras de GSR oriundas de 3 disparos estão situadas dentro dos limites de controle, exceto a amostra Re2 que, além de estar fora deste limite para a PC1 (Figura 36A), apresentou um *leverage* relativamente alto para esta componente (Figura 38A), indicando um *outlier*. Contudo, optou-se em manter esta amostra, pois no gráfico de resíduos (Figura 37 A e B) e na elipse T^2 de Hotelling (Figura 35) este dado esteve dentro do limite para o modelo. Além disso, não haveria necessidade de exclusão, pois o agrupamento das amostras ocorreu de acordo com o esperado, considerando-se as características das amostras.

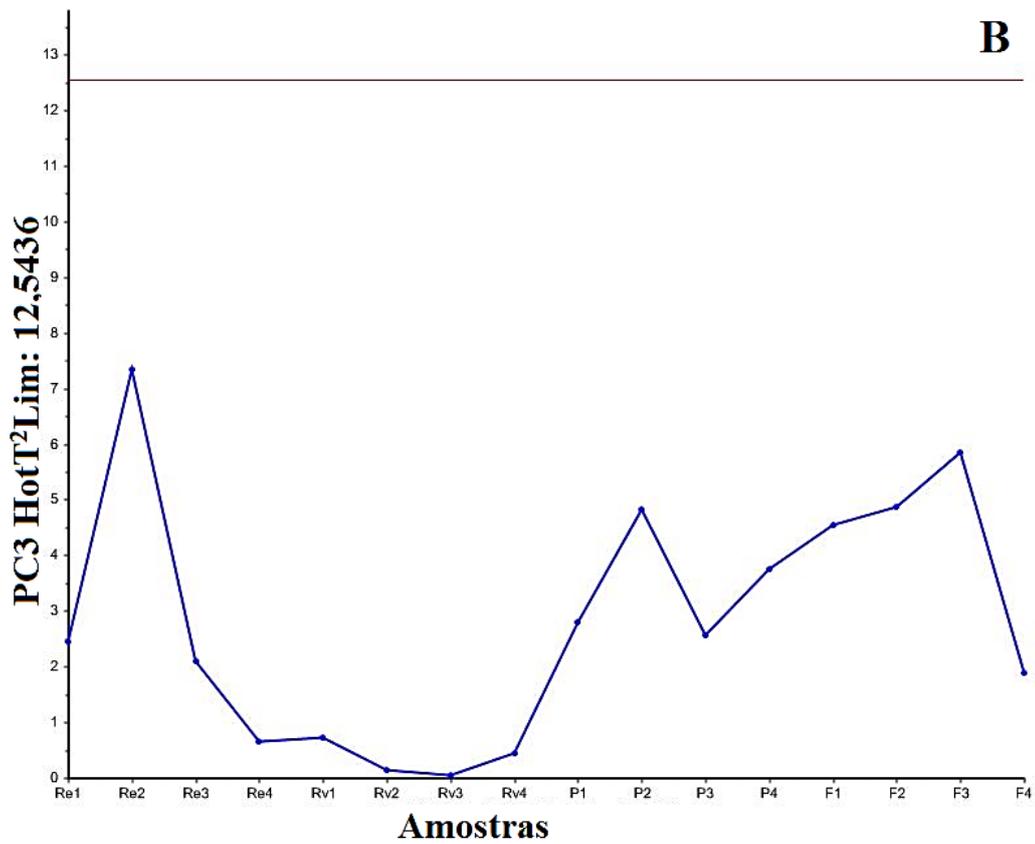
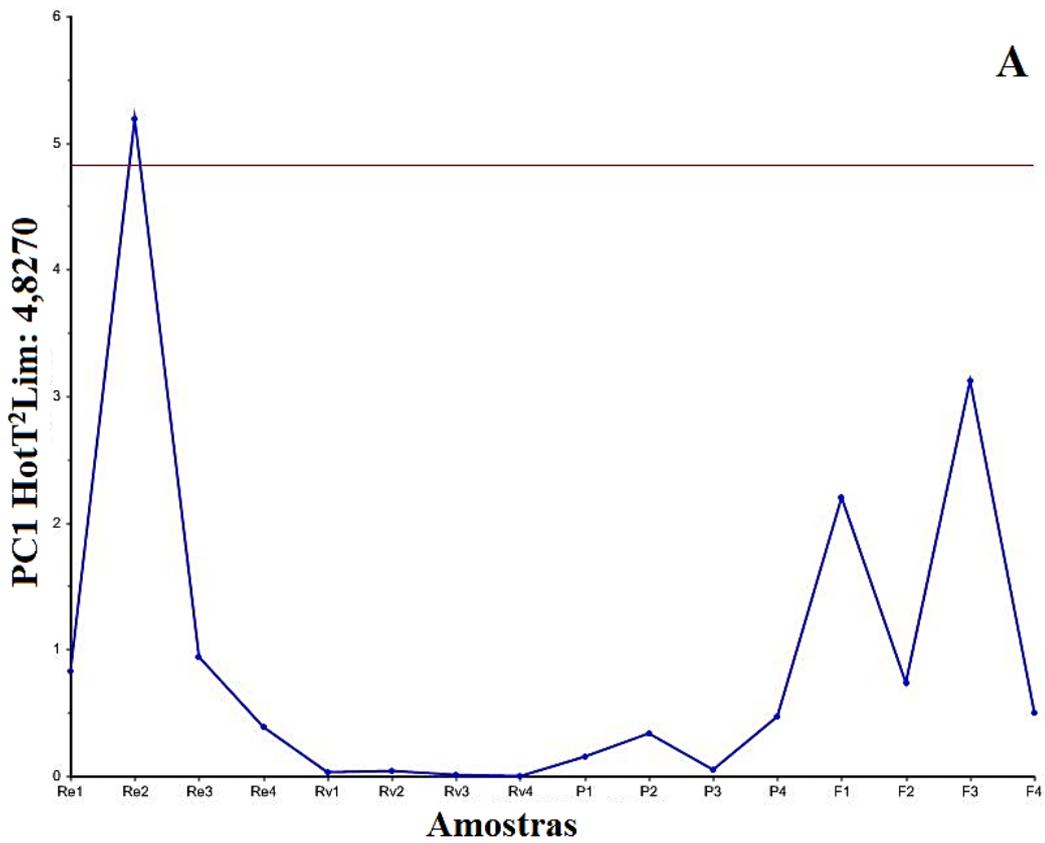


Figura 36: (A) e (B) Gráficos T² de Hotelling para a PC1 e PC3, respectivamente, relativo ao ajuste das amostras de GSR de 3 disparos.

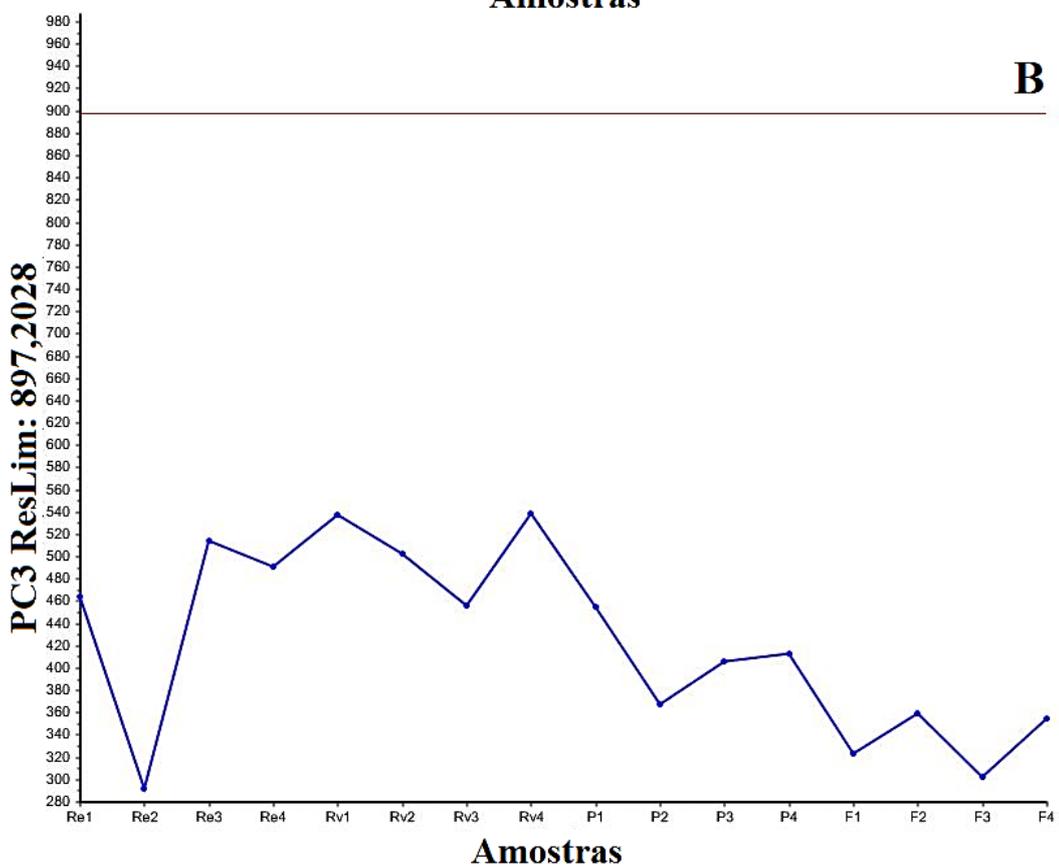
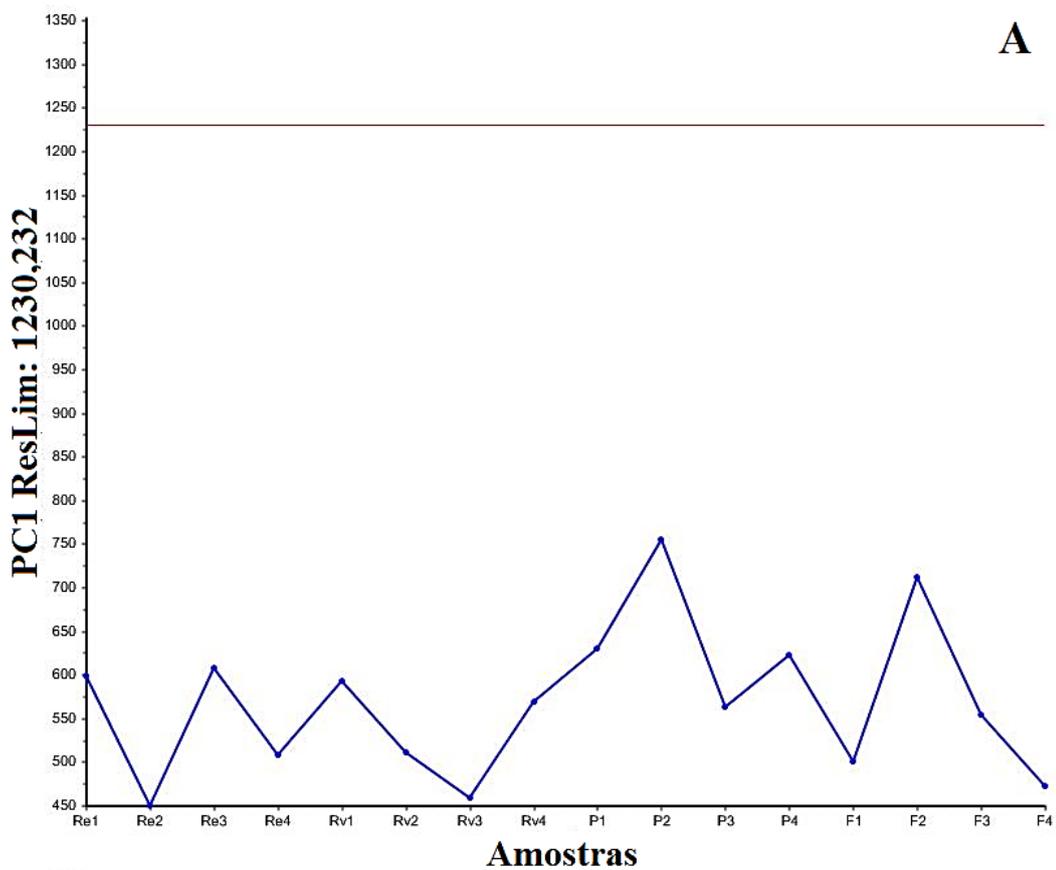


Figura 37: (A) e (B) Gráficos de resíduos para PC1 e PC3, respectivamente.

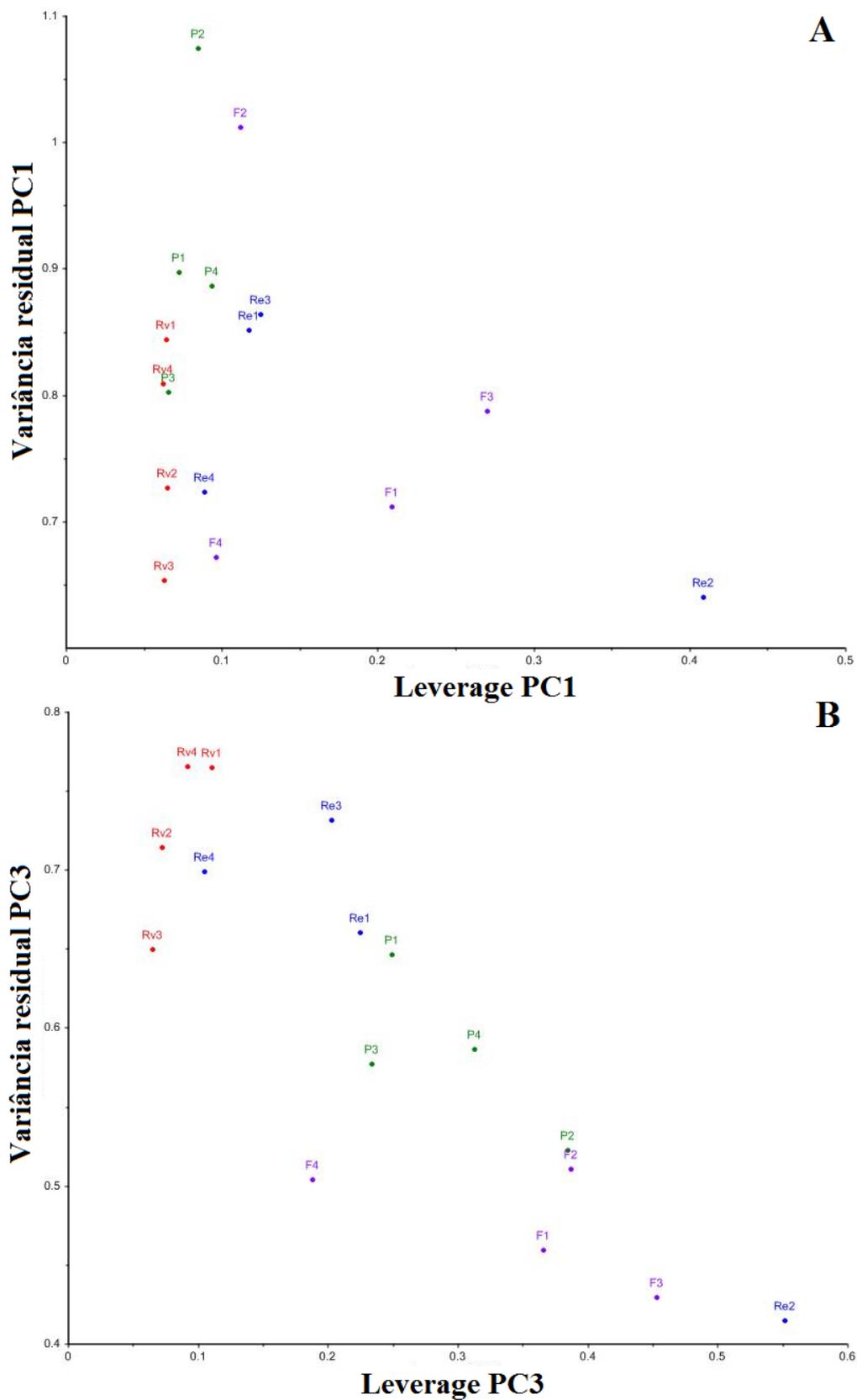


Figura 38: Gráfico de *leverage* para a (A) PC1 e (B) PC3 construído com as amostras de GSR oriundas de 3 disparos.

5.4 PCA para a discriminação entre inocentes e atiradores

Além da classificação e agrupamento entre armas e cartuchos utilizados nos disparos, a análise de componentes principais foi empregada para averiguar se a mesma permitiria a discriminação de amostras coletadas de pessoas que supostamente não efetuaram disparos com armas de fogo (chamadas de inocentes ao longo do trabalho) daquelas que efetuaram. Um novo gráfico de escores foi gerado, dessa vez em conjunto com os dados das amostras dos inocentes (Figura 39).

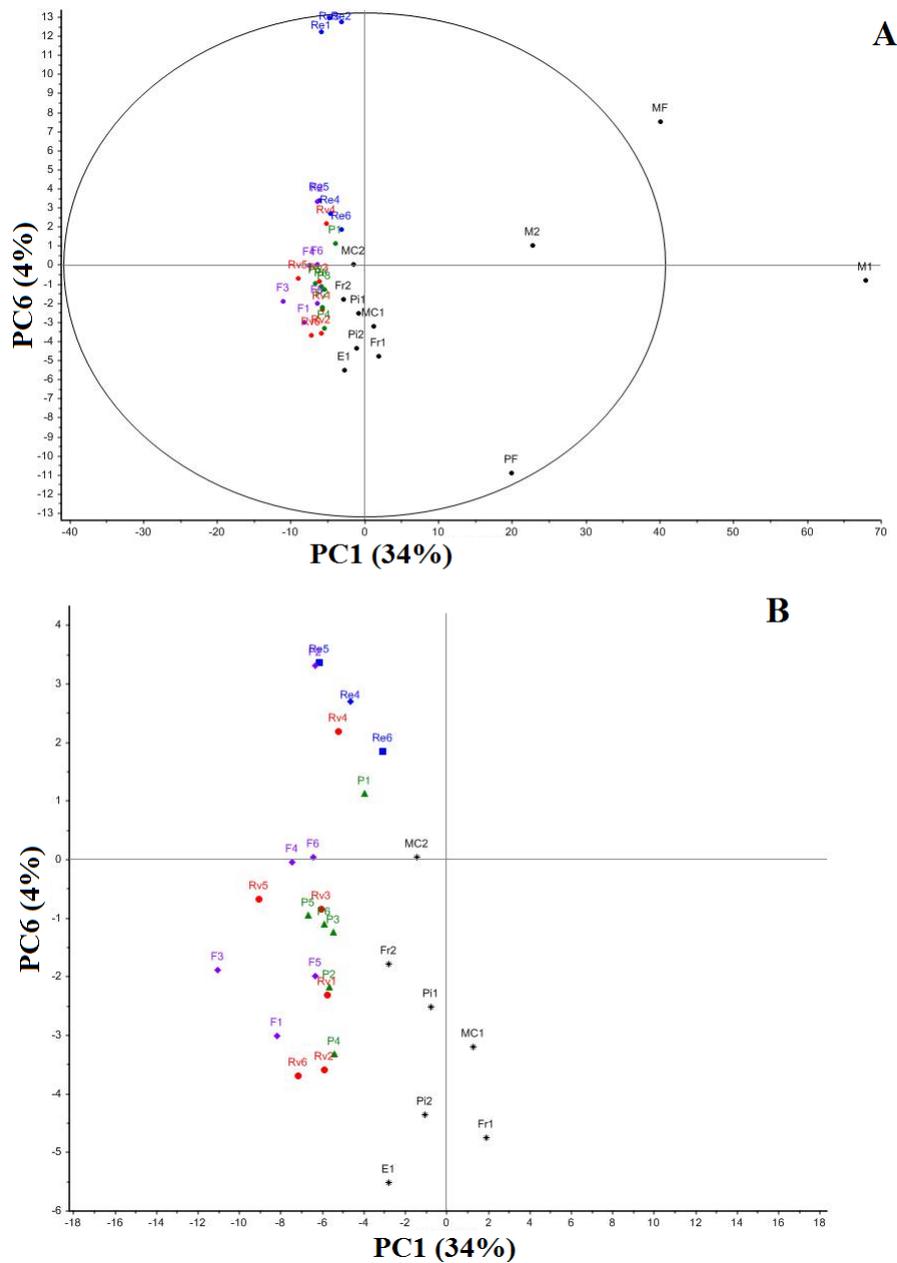


Figura 39: (A) Gráfico de escores da PC6 versus PC1 e (B) gráfico de escores da PC6 versus PC1 ampliado na região com maior quantidade de amostras para a discriminação de atiradores de inocentes.

Verifica-se que as componentes PC1 e PC6 descrevem 38,0% da variação total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. A PC1 descreve 34,0% da variação total e a PC6 4,0% da mesma.

Por meio do gráfico de escores é possível notar que algumas das amostras (MF e M1) coletadas de inocentes estão fora do intervalo de confiança de 95%, o que seria bem provável de acontecer, pois a variabilidade da composição das amostras coletadas de inocentes deve ser relativamente alta, diferindo não apenas entre si, mas em relação aos atiradores. Sua predisposição a serem *outliers* é completamente aceitável e esperado, pois as amostras de inocentes não devem possuir as mesmas características das de GSR.

A ampliação do gráfico de escores na região de maior quantidade de amostras (Figura 39 B) permite observar que as amostras dos atiradores predominam à esquerda, enquanto que os inocentes estão à direita, sendo a PC1 a responsável por essa discriminação.

O modelo de PCA criado com as amostras de GSR oriundas de 3 disparos foi igualmente testado para averiguar se discriminaria as amostras coletadas dos inocentes daquelas coletadas de atiradores. O resultado está apresentado na Figura 40 juntamente com sua versão ampliada na região de predominância de amostras.

Da mesma forma que a Figura 39, que empregou atiradores que efetuaram 2 e 3 disparos, a Figura 40 demonstra que é possível discriminar os inocentes de atiradores que efetuaram 3 disparos empregando as componentes PC1 e PC6.

Verifica-se que as componentes PC1 e PC6 descrevem 39,0% da variação total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. A PC1 descreve 35,0% da variação total e a PC6 4,0% da mesma.

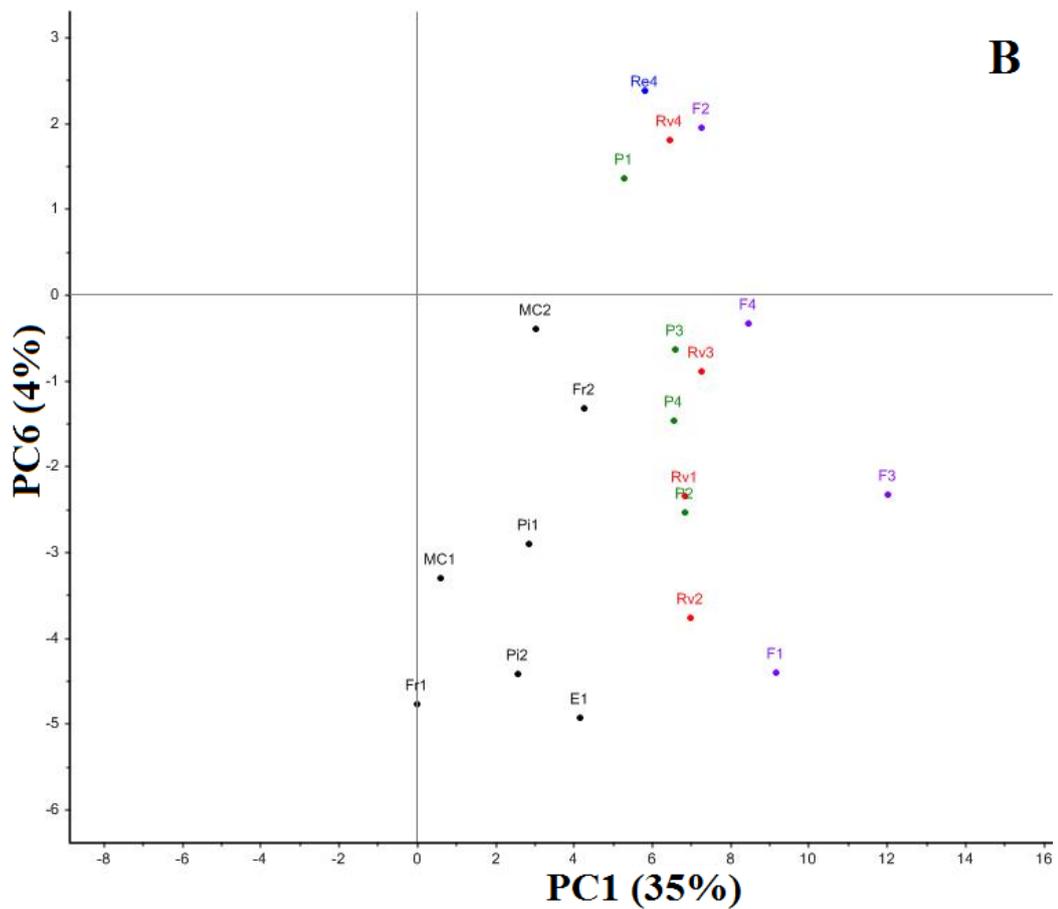
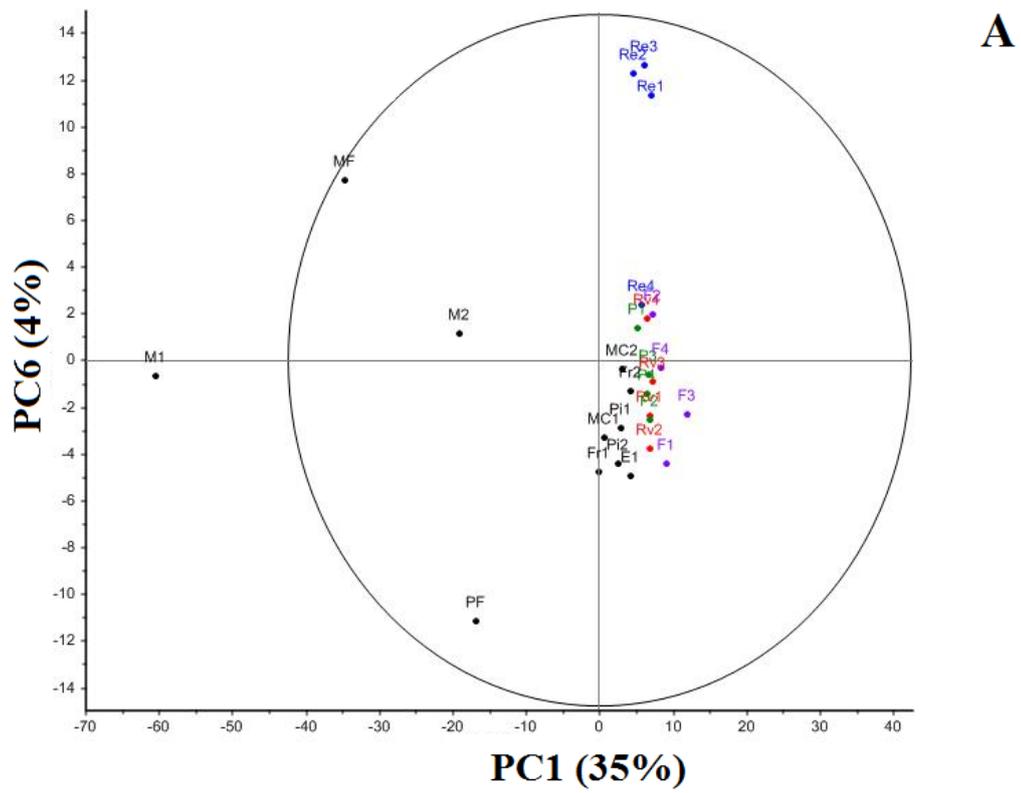


Figura 40: (A) Gráfico de escores da PC6 *versus* PC1 e (B) gráfico de escores da PC6 *versus* PC1 ampliado na região com maior quantidade de amostras para a discriminação de atiradores (que efetuaram 3 disparos) de inocentes.

Portanto, por meio da análise de componentes principais dos dados espectrais obtidos por fluorescência de raios-X, foi possível discriminar tanto o tipo de arma empregada como atiradores e inocentes, a partir do modelo construído com amostras de GSR oriundas de 2 e 3 disparos. A PCA realizada em amostras de GSR provenientes de 3 disparos permitiu tanto a discriminação dos resíduos de acordo com o tipo de cartucho utilizado como a separação de atiradores de inocentes.

Foi realizada a análise dos componentes principais empregando somente a faixa espectral na região do espalhamento dos raios-X e somente as faixas dos elementos inorgânicos, não sendo possível a separação dos grupos de amostras de acordo com os cartuchos, armas ou atiradores e inocentes. Portanto, para uma boa discriminação com a metodologia utilizada, é necessário levar em consideração as duas regiões espectrais (a de espalhamento e a de inorgânicos).

5.5 Classificação de amostras pelo método SIMCA

5.5.1 Seleção de amostras para a construção do modelo SIMCA

A análise hierárquica dos dados e a análise por componentes principais foram feitas com o intuito de procurar obter um modelo capaz de apenas diferenciar amostras de pessoas que dispararam das que não tiveram contato algum com as armas, sem necessariamente fazer distinção alguma entre amostras de diferentes cartuchos.

Para tanto, seguiu-se o trabalho construindo PCAs com as amostras de três disparos. A faixa espectral utilizada para esse procedimento foi a faixa do espalhamento juntamente com as concentrações percentuais dos elementos (Tabelas 11 e 12).

O gráfico de escores obtido com a primeira PCA englobou todas as amostras de GSR de 3 disparos, assim como as amostras dos inocentes, e descreve 91% da variância total das amostras. A PC1 descreve 80% da variância total enquanto a PC2 descreve 11% desta (Figura 41).

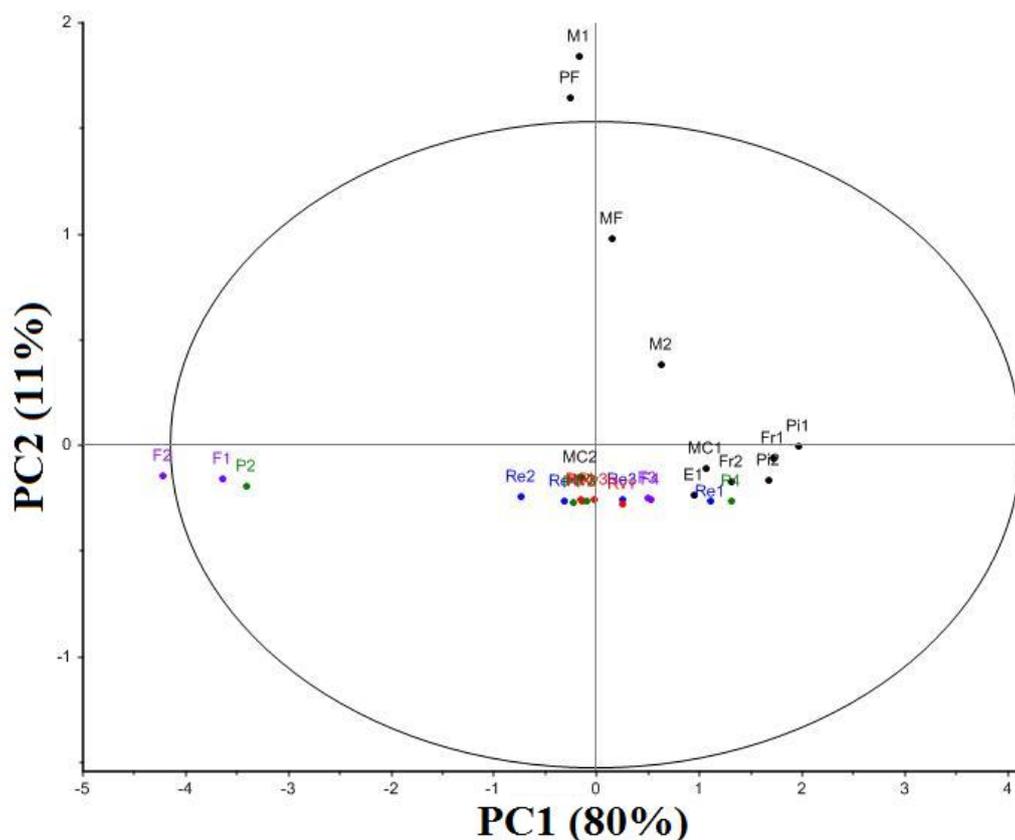


Figura 41: Gráfico de escores da PC1 *versus* PC2 para as amostras de GSR de 3 disparos e inocentes.

Observando-se o gráfico de escores (Figura 41), é possível notar que nem todas as amostras (M1, PF e F2) estão contidas dentro da elipse T^2 de Hotelling para o intervalo de confiança de 95% e algumas amostras (F1, F2 e P2) se encontram mais próximas da margem que a grande maioria das outras.

Para confirmação de que as amostras estão mais próximas de serem *outliers* que pertencentes a qualquer outro grupo, foi feito o dendrograma com essas amostras utilizando-se o Método de Ward, com formação de três grupos (Figura 42). Nota-se, por este dendrograma, que as amostras de GSR citadas anteriormente estão em um grupo completamente distinto das demais.

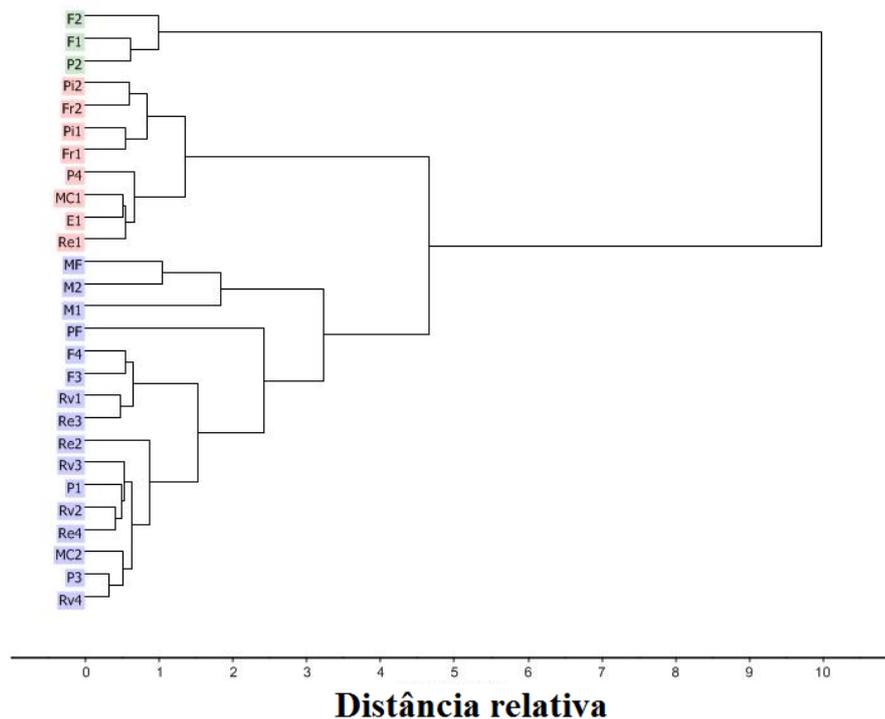


Figura 42: Dendrograma apresentando a formação de 3 grupos para as amostras de GSR e inocentes.

Com base nas informações obtidas nessa primeira PCA (Figura 41) e na HCA (Figura 42), as amostras F1, F2 e P2 foram removidas. As amostras M1 e PF foram mantidas porque referem-se a amostras de inocentes e partilha de freio, cuja composição diferenciada é aceitável, conforme discutido anteriormente.

Uma nova PCA foi feita com as amostras restantes e o gráfico de escores indica que a PC1 explica 51% da variância total acumulada, e a PC2 explica 27% desta (Figura 43).

Desta vez, nota-se pelo gráfico de escores que as amostras Re1 e P4 estão mais próximas das amostras de inocentes que do restante das amostras de GSR.

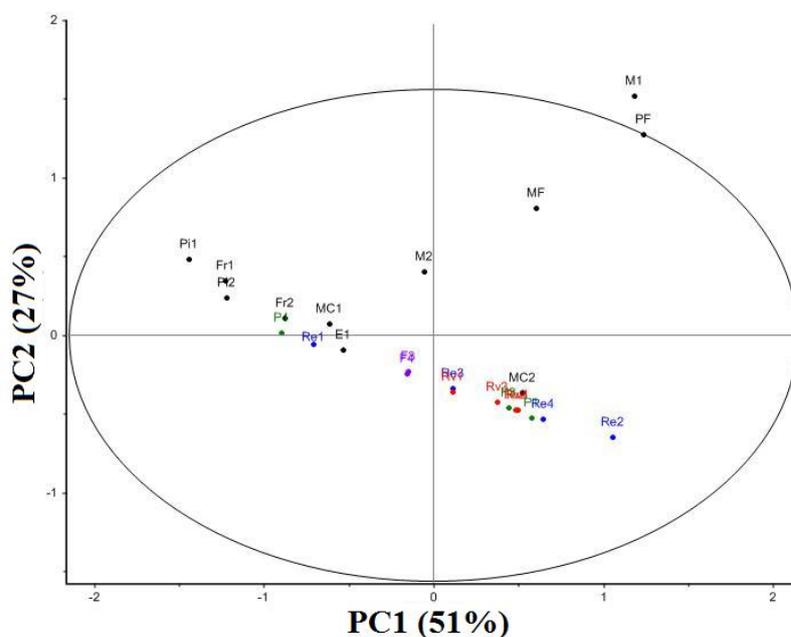


Figura 43: Gráfico dos escores da PC1 *versus* PC2 e elipse T² de Hotelling para as amostras de GSR e inocentes.

O agrupamento hierárquico pelo Método de Ward com formação de três grupos indica que as amostras P4 e Re1 são mais semelhantes com as amostras de inocentes do que com as demais amostras de GSR (Figura 44). O ramo do seu grupo no dendrograma mostra uma significativa distância das amostras seguintes. Portanto, as amostras P4 e Re1 foram excluídas para a construção posterior do modelo SIMCA.

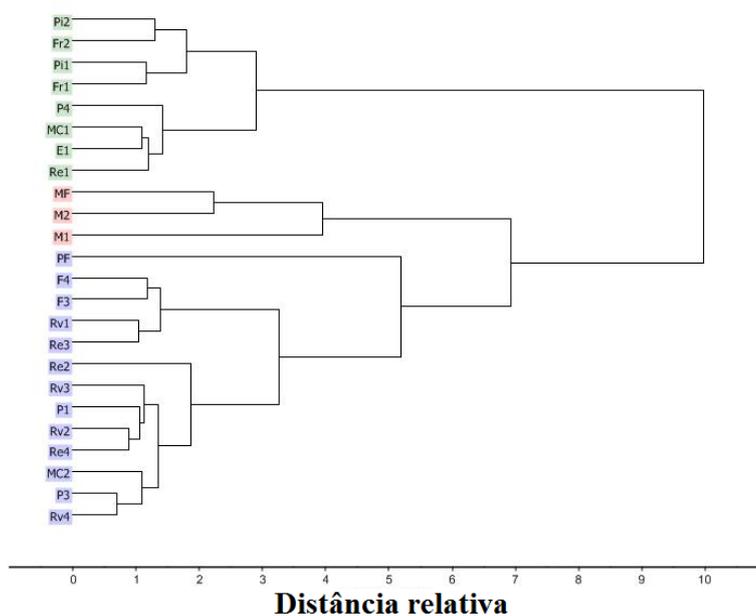


Figura 44: Dendrograma apresentando a formação de 3 grupos para as amostras de GSR e inocentes.

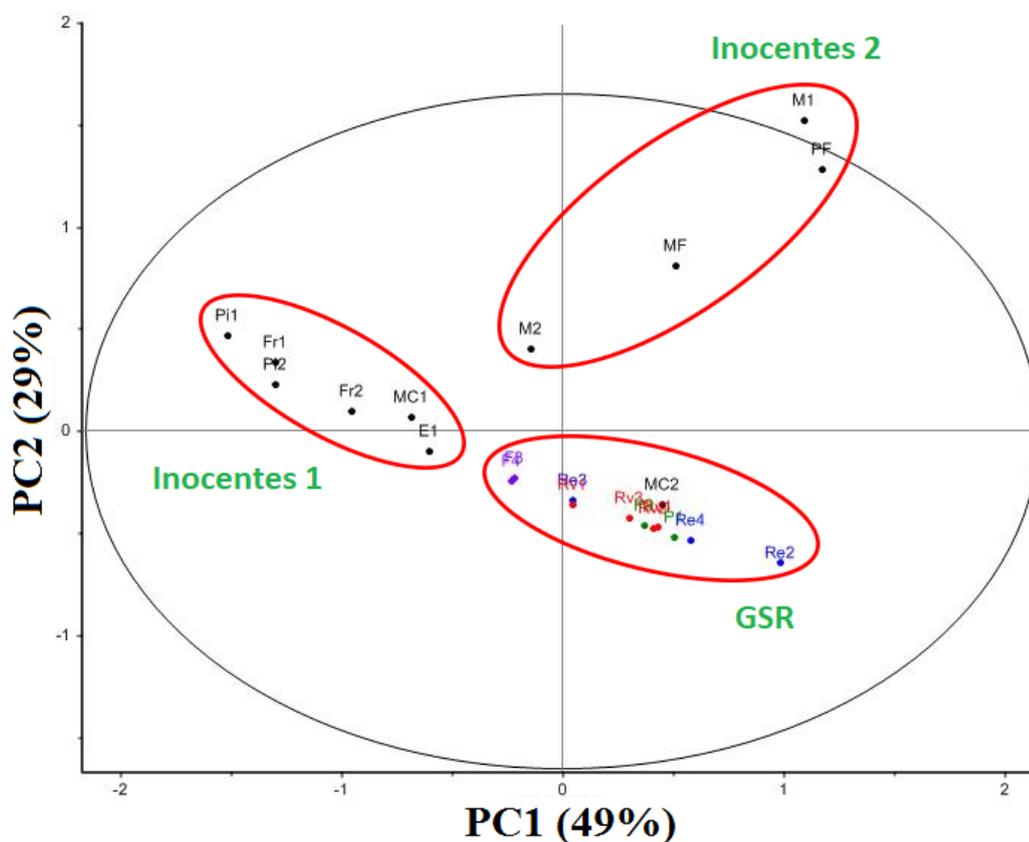


Figura 45: Gráfico dos escores da PC1 *versus* PC2 e elipse T² de Hotelling para as amostras de GSR e inocentes.

A formação dos 3 grupamentos da Figura 45 é interessante. Observa-se que, apesar de os dois grupos conterem apenas amostras de inocentes, estes devem possuir características de natureza diferentes, o que causa essa distinção entre elas.

Por meio do gráfico de pesos (Figura 46) é possível observar quais variáveis contribuem mais para o posicionamento de cada amostra no gráfico de escores. Observa-se que os inocentes que exercem profissão de mecânicos são mais influenciados pelos componentes inorgânicos das amostras, enquanto que as faixas espectrais da região de espalhamento exercem maior influência nas amostras de GSR.

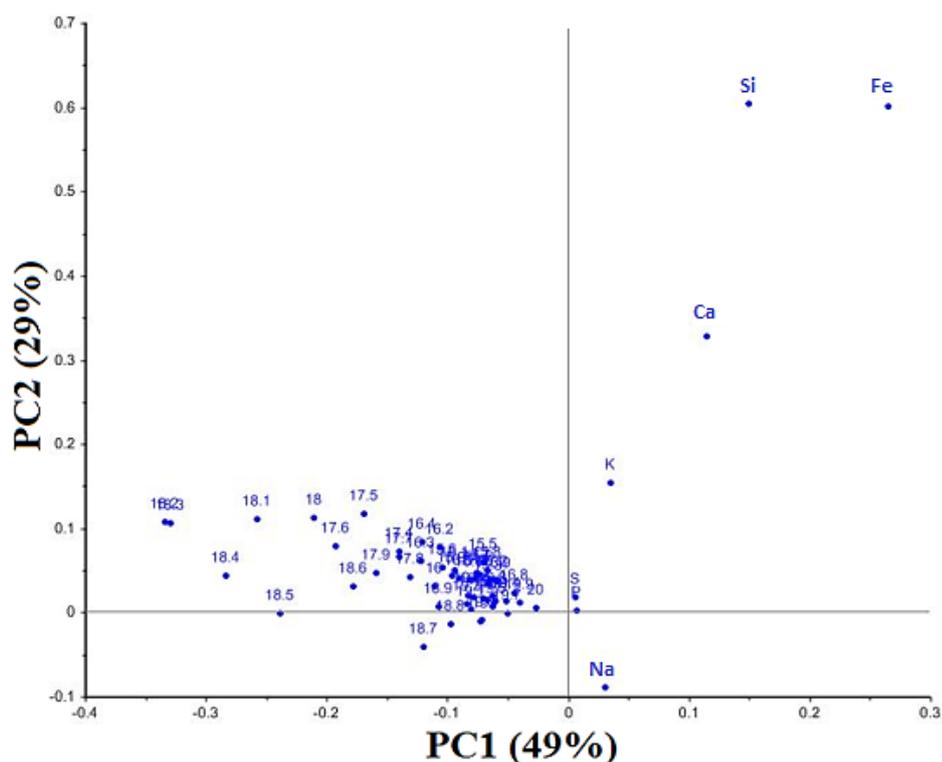


Figura 46: Gráfico de pesos para PC1 *versus* PC2 para amostras de GSR e inocentes.

5.5.2 Construção do modelo SIMCA

De acordo com a classificação apresentada nas Figuras 44 e 45, uma SIMCA foi realizada com as amostras de GSR e inocentes considerando a formação de três grupos. A classe 1 de inocentes compõe as amostras Fr1, E1, MC1, MC2 e Pi1. A classe 2 de inocentes compõe as amostras M1, M2, MF e PF. A classe do GSR compõe as amostras Re2, Re3, Re4, Rv1, Rv2, Rv3, Rv4, P1, P3, P4, F3 e F4.

O conjunto de teste utilizado para avaliar o modelo de classificação construído pelo método SIMCA foi constituído pelas amostras Fr2 e Pi2 e Re3 e Rv3, sendo 2 delas pertencentes a inocentes e as outras 2 a atiradores.

De acordo com a predição das classes destas amostras, apresentadas na Tabela 13, o modelo SIMCA construído foi capaz de discriminar os inocentes dos atiradores (Fr2 e Pi2 foram duplamente classificadas como inocentes). Por outro lado, as amostras dos atiradores (Re3 e Rv3) foram classificadas como GSR e oriundas de inocentes.

Tabela 13: Tabela de contingência para as classes de GSR, inocentes 1 e inocentes 2, em um intervalo de 95% de confiança.

| Amostras | Classe GSR | Classe inocentes 1 | Classe inocentes 2 |
|-----------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| Re3 | * | | * |
| Rv3 | * | | * |
| Fr2 | | * | * |
| Pi2 | | * | * |

Foi observado que, ao alterar o intervalo de confiança na faixa de 80% à 99,9%, a classificação pelo SIMCA das amostras se manteve a mesma. Esta última análise leva a concluir que, quando uma amostra está sendo classificada no grupo de inocentes, a chance dessa amostra não ser oriunda do grupo de atiradores é alta, ou seja, alguém que não realizou disparos dificilmente será classificado como culpado; porém, se a amostra estiver classificada no grupo de atiradores, ter-se-á o benefício da dúvida, ou seja, alguém que realizou os disparos poderá ser classificado como inocente, indicando que o modelo tende a apresentar falsos negativos apenas para as amostras dos atiradores.

O gráfico de Coomans (Figura 46) indica que todas as amostras pertencentes exclusivamente à classe de Inocentes 2, em vermelho, foram reconhecidas como sendo desta classe. As amostras de GSR e de Inocentes 1 que se localizam no terceiro quadrante pertencem a apenas uma classe, mas foram reconhecidas por ambas pelo modelo. Essas amostras serão classificadas na classe que melhor se ajustarem, ou seja, naquela cujo desvio padrão residual for menor. Não há presença de amostras no primeiro quadrante, o que indicaria a existência de amostras anômalas.

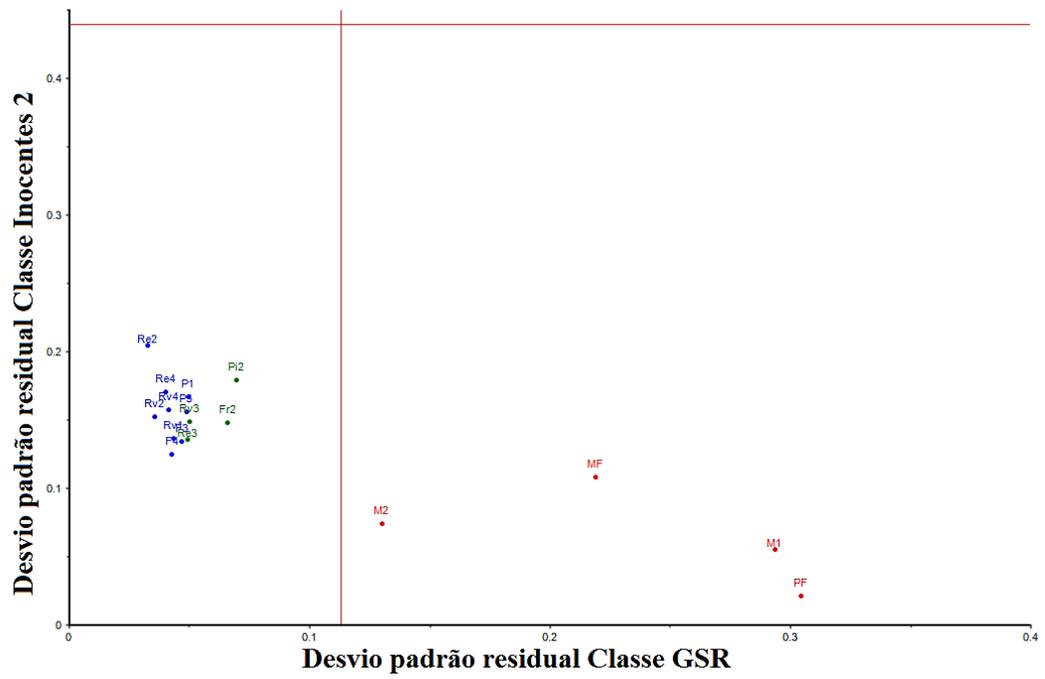


Figura 47: Gráfico de Coomans para as classes de GSR e Innocentes 2.

CONCLUSÕES

A análise de componentes principais foi eficiente para a discriminação entre os tipos de armas de fogo utilizadas no disparo pela análise de GSR oriundos de 3 e 2 disparos e para a discriminação entre tipos de armas e cartuchos em amostras de 3 disparos. O uso da faixa de espalhamento e da faixa de elementos inorgânicos para esse fim foi necessário para que houvesse uma boa discriminação com a metodologia utilizada.

A análise hierárquica, juntamente com a PCA, se apresentou apropriada para a identificação de *outliers*, auxiliando na construção do modelo de classificação SIMCA.

O SIMCA classificou corretamente os inocentes nas classes apropriadas, distinguindo-os de indivíduos que tiveram os GSR coletados de suas mãos. A existência de falsos negativos ao classificar as amostras de GSR tanto nas classes de GSR como na de inocentes não inviabiliza o uso do modelo, pois o que não poderia ocorrer seriam os falsos positivos para as amostras de inocentes sendo classificadas na classe de GSR.

Apesar das diversas fontes de erros aleatórios que podem ter afetado a quantidade de GSR analisado pela WDXRF, esta técnica se mostrou adequada para ser usada na análise de amostras de GSR tanto por não requerer o pré-tratamento das amostras como por fornecer dados suficientes para a discriminação das mesmas quanto à sua origem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, Israel de Oliveira et al. **O fortalecimento da indústria de defesa no Brasil**. 2182 Texto para discussão. IPEA, Rio de Janeiro, mar. 2016. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/TDs/td_2182.pdf>. Acesso em: 20 set. 2017.
- ABREGO, Zuriñe et al. A novel method for the identification of inorganic and organic gunshot residue particles of lead-free ammunitions from the hands of shooters using scanning laser ablation-ICPMS and Raman micro-spectroscopy. **The Analyst**, [s.l.], v. 139, n. 23, p. 6232-6241, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4an01051e>.
- ANDRASKO, J.; NORBERG, T.; STÄHLING, S. Time since discharge of shotguns. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 43, n. 5, p.1005-1015, 1 set. 1998. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/jfs14349j>.
- BERENDES, Antje et al. A Versatile Technique for the Investigation of Gunshot Residue Patterns on Fabrics and Other Surfaces: m-XRF. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.1085-1090, set. 2006. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2006.00225.x>.
- BERK, Robert E. et al. Gunshot Residue in Chicago Police Vehicles and Facilities: An Empirical Study. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 52, n. 4, p.838-841, jul. 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00457.x>.
- BHAKTA, Samir A. et al. Determination of nitrite in saliva using microfluidic paper-based analytical devices. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 809, p.117-122, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.11.044>.
- BOHAN, Thomas L. Strengthening Forensic Science: A Way Station on the Journey to Justice. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 55, n. 1, p.5-7, jan. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2009.01255.x>.
- BORTOLETO G. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios x e quimiometria**. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- BURRESON, J.; COUTEUR, P. le. **Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história**. Ed. Zahar, 2006. 344p.
- CÂMARA, Sarita Silva. **Propriedades luminescentes upconversion do YVO₄:Er,Yb aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro**. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- CANEMCO E MARIVAC. **Canemco e marivac: storage boxes for specimen stubs**. Disponível em: <<http://www.canemco.com/product-catalog/sem-supplies/18-products/205-storage-boxes-for-specimen-stubs>> Acesso em: 3 jul. 2017.

CAPANNESE, Geraldo; CIAVOLA, Claudio; SEDDA, Antioco Franco. Determination of firing distance and firing angle by neutron activation analysis in a case involving gunshot wounds. **Forensic Science International**, [s.l.], v. 61, n. 2-3, p.75-84, out. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-0738\(93\)90216-w](http://dx.doi.org/10.1016/0379-0738(93)90216-w).

CASCIO, Orazio et al. Analysis of organic components of smokeless gunpowders: High-performance liquid chromatography-micellar electrokinetic capillary chromatography. **Electrophoresis**, [s.l.], v. 25, n. 1011, p.1543-1547, jun. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.200305883>.

CHEMELLO, E. Série Ciência Forense: balística. **Química Virtual**, fev. 2007. Disponível em: <http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2007fev_forense3.pdf> Acesso em: 18 jul. 2017.

CHOHRA, M. et al. Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.404-410, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.012>.

COOPER, R.; GUILYARDO, J. M.; STONE, I. C.; HALL, V.; FLETCHER, L. Primer residues deposited by handguns. **The American Journal of Forensic Medicine and Pathology**, v. 15, n. 4. p. 325-327, 1994.

CORREA, D. N. et al. **Aplicação da fluorescência de raios X portátil (XRF) na identificação e caracterização de resíduos de disparo de arma de fogo**. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2010.

DALBY, Oliver; BUTLER, David; BIRKETT, Jason W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 55, n. 4, p.924-943, 8 abr. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x>.

FARIAS, R. F. de. **Introdução à química forense**. 3 ed. Campinas, SP: Átomo, 2010. 100 p.

FERNANDES, Andreia Filipa de Moura. **Discriminação entre partículas características de GSR e partículas de pastilhas de travão de automóveis: estudos por SEM/EDS, XRF e XRD**. 184 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Física, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.

FERREIRA, E. C. et al. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Eclética Química**, v. 27, n. 1, 2002.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos aplicações**. Ed. Unicamp. Campinas, SP: 2015. 496 p.

GENEVA DECLARATION. **Global burden of armed violence**. Genebra, Suíça, 2008. Disponível em: <<http://www.genevadeclaration.org/fileadmin/docs/global-burden-of-armed-violence-full-report.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2016.

GOUDSMITS, Ellen; SHARPLES, George P.; BIRKETT, Jason W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 74, p.46-57, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.05.010>.

HE, Yong; LI, Xiaoli; DENG, Xunfei. Discrimination of varieties of tea using near infrared spectroscopy by principal component analysis and BP model. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.1238-1242, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.042>.

HENRIQUES, Claudete Bernardo. **Espectrometria de raios-X aliada a quimiometria na determinação de parâmetros de petróleo**. 208 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

HORINO, Y. et al. Development of a wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer using a multi-capillary X-ray lens for X-ray detection. **International Centre for Diffraction Data**. v. 46. 2003.

JENKINS, R. X-Ray Techniques: Overview. **Encyclopedia of analytical chemistry**, 2000.

KIRKBRIDE, Kenneth Paul; KLASS, Gunter; PIGOU, Paul Edwin. Application of Solid-Phase Microextraction to the Recovery of Organic Explosives. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 43, n. 1, p.76-81, 1 jan. 1998. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/jfs16093j>.

LAZA, Désiré et al. Development of a Quantitative LC-MS/MS Method for the Analysis of Common Propellant Powder Stabilizers in Gunshot Residue. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 52, n. 4, p.842-850, jul. 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x>.

LIMA, A. S. et al. **Revista Eletrônica Química forense**. Centro Universitário Amparense, 2011. Disponível em: <http://unifia.edu.br/revista_eletronica/revistas/gestao_foco/artigos/ano2011/qui_forense> Acesso em: 25 jul. 2017.

LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo. **Síntese, caracterização e avaliação do sistema ZnAl₂O₄:TR³⁺ como marcador luminescente para resíduo de tiro**. 2012. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

LYRA, W. S.; SILVA, E. C. da; ARAUJO, M. C. U.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**. v. 33, n. 7. 1594-1597. Dezembro, 2010.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC: 2005. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf> Acesso em: 16 ago. 2017.

MARCKZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2000.

MARTINY A.; PINTO, A. L. Implantação de uma rede de microscopia eletrônica para análise de provas periciais. **Perícia Federal**, n. 22 p. 8-12, 2005.

MARTINY, A.; PINTO, A. L. Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 25, p. 24-35, 2008.

MARTINY, A. et al. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, vol. 34, No 10, 1717-1728. 2011.

MAŠTRUKO, V. **Forenzična balistika**, Bósnia, 2005. Disponível em: <http://www.forenzika.com/gsr_analysis_e.htm> Acesso em: 2 nov. 2016.

MELSON, K. E. President's editorial: the journey to justice. **Journal of Forensic Sciences**, v. 48, n. 4, p. 557-560, mar. 2003.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Wiley-VHC, 1998. 1004p.

MORALES, Ernesto Bernal; VÁZQUEZ, Alma L. Revilla. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, [s.l.], v. 1061, n. 2, p.225-233, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.083>.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C do N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 19, n. 3, p. 344-348, 1999.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. 32 f. Laboratório de Instrumentação Nuclear, Departamento de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo, Piracicaba: 1999.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

OLIVEIRA, M. F. de. Química Forense: A utilização da química na pesquisa de vestígios de crime. **Química Nova**, v. 24, p. 17-19, nov. 2006.

PRANDEL, L. **Fisicatuus raios X**. UEPG, Paraná: 2006. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/fisicattus/raiox.htm>> Acesso em: 18 jul. 2017.

REBEL GUNS. **Rebel gun works for all your shooting needs**. Disponível em: <www.rebelgunworks.com.au>. Acesso em: 18 jul. 2017.

REBOLEIRA, Nuno Gonçalo Inácio. **Caracterização química de resíduos de pólvora na identificação de munições**. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013.

REED, George E.; MCGUIRE, Phillip J.; BOEHM, Alan. Analysis of Gunshot Residue Test Results in 112 Suicides. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.62-68, 1 jan. 1990. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/jfs12801j>.

REIS, E. L. T. dos et al. 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. **Química Nova**. v. 27 n. 3 p. 409-413. São Paulo: jun. 2004.

ROMOLO, Francesco Saverio; MARGOT, Pierre. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Science International**, [s.l.], v. 119, n. 2, p.195-211, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0379-0738\(00\)00428-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0379-0738(00)00428-x).

SABIN, Janusa Goelzer; FERRÃO, Marco Flôres; FURTADO, João Carlos. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 40, n. 3, p.387-396, set. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322004000300015>.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S. da; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

SATO-BERRÚ, R.Y. et al. Application of principal component analysis and Raman spectroscopy in the analysis of polycrystalline BaTiO₃ at high pressure. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 66, n. 3, p.557-560, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.03.032>.

SCHLOTZ, R.; STEFAN, U. **Introduction to X-ray fluorescence analysis (XRF)**. Bruker AXS, Germany: 2006.

SCHWAB, Nicolas Vilczaki. **Determinação de dióxido de titânio em cremes dentais por fluorescência de raios-X e calibração multivariada**. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SENA, M. M.; POPPI R. J. **Introdução à quimiometria: como explorar grandes conjuntos de dados químicos**. UFMG, 2010. Disponível em: <<http://joinqui.qui.ufmg.br/2010/download/MC15-1.pdf>> Acesso em: 18 jul. 2017.

SHIMADZU CORPORATION. Assistência técnica. **Manual do equipamento Lab Center Sequencial X-ray Fluorescence Spectrometer XRF-1800**. 2014.

SILVA, Maria José et al. Gunshot residues: screening analysis by laser-induced breakdown spectroscopy. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 20, n. 10, p.1887-1894, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532009001000017>.

SILVA, R. M. da C.; FILHO, V. F. do N.; APPOLONI, C. R. Fluorescência de raios-X por dispersão de energia. **Publicação técnica do laboratório de física nuclear aplicada**. v. 8 n. 1 Paraná: mar. 2014.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 8ª edição. Editora Cengage Learning, 2005.

SOUZA, A. M. de; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35 n. 1 p. 223-229. 2012.

SPEERS, S. J. et al. Evaluation of improved methods for the recovery and detection of organic and inorganic cartridge discharge residues. **Journal of Chromatography A**, [s.l.], v. 674, n. 1-2, p.319-327, jul. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)85237-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(94)85237-5).

STEFFEN, S.; NIEWÖHNER, L. Improved Methods for the Collection of Gunshot Residues (GSR) and for Chemographic Testing of Lead-Free Sintox™ Ammunition. **Afte Journal**, v. 35, n. 2, p. 152-156, 2003.

TOCHETTO, D. **Balística Forense**. Campinas: Millenium Editora, 2003.

TOCHETTO, D. **Balística Forense**: aspectos técnicos e jurídicos. 5ª Edição, Editora Millennium, 2009.

TRINDADE, E. **Quimicando**: espectrometria de fluorescência de raios-X. 2016. Disponível em: <<https://quimicandovzp.com.br/espectrometria-de-fluorescencia-de-raios-x/>> Acesso em: 16 ago. 2017.

VANINI, Gabriela. **Análise de resíduos de disparos de armas de fogo (GSR) usando ICP-OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

VELHO, J. A; BRUNI, A. T.; ANDRADE, J. F. **Fundamentos de Química forense**: uma análise prática da química que soluciona crimes. 1ª ed, p. 1-15 Campinas, SP: Editora Millenium, 2012.

WASELFISZ, J. J. **Mapa da violência 2013**: mortes matadas por armas de fogo. Rio de Janeiro: FLACSO/CEBELA, 2013.

Disponível em: <http://www.mapadaviolencia.org.br/pdf2014/Mapa2014_JovensBrasil.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2017.

WASELFISZ, J. J. **Mapa da violência 2016**: homicídios por armas de fogo no Brasil. Brasília: FLACSO/CEBELA, 2016. Disponível em: <www.mapadaviolencia.org.br/pdf2016/Mapa2016_armas_web.pdf> Acesso em 18 jul 2017.

YANG, H; IRUDAYARAJ, J; PARADKAR, M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.25-32, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.039>.

ZARZUELA, J. L; ARAGÃO, R.F, **Química Legal e Incêndios**, Porto Alegre: Editora Sagra Luzatto, 1ª ed. 1999.