

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**BACHARELADO EM QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PAULO HENRIQUE TONIN**

**APLICAÇÃO DE MARCADORES QUÍMICOS FLUORESCENTES EM**  
**BALÍSTICA FORENSE: AVALIAÇÃO VISUAL E POR ESPECTROMETRIA**  
**DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

**CAXIAS DO SUL**

**2022**

**PAULO HENRIQUE TONIN**

**APLICAÇÃO DE MARCADOR QUÍMICO FLUORESCENTE EM BALÍSTICA  
FORENSE: AVALIAÇÃO VISUAL E POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS  
DE ALTA RESOLUÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química pela Universidade de Caxias do Sul na Área de conhecimento das ciências exatas e engenharias.

Orientador Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva

**CAXIAS DO SUL**

**2022**

**PAULO HENRIQUE TONIN**

**APLICAÇÃO DE MARCADOR QUÍMICO FLUORESCENTE EM BALÍSTICA  
FORENSE: AVALIAÇÃO VISUAL E POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS  
DE ALTA RESOLUÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química pela Universidade de Caxias do Sul na Área de conhecimento das ciências exatas e engenharias.

Orientador Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva

**Banca examinadora**

---

Mateus Bonamigo Zupiroli

Perito de polícia

---

Profa. Dra. Adriana E. Gower

Universidade de Caxias do Sul - UCS

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família, principalmente aos meus pais por sempre terem me dado todo apoio em minha vida, sempre tentando me motivar e me aconselhando.

A minha namorada Caroline Santana de Souza que escolheu dividir sua vida comigo, tornando meus dias mais leves.

Ao meu orientador Sidnei Moura e Silva que não mediu esforços para realizar esse trabalho, me ajudando de todas as formas possíveis. Através dele, agradeço ao Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP) que disponibilizou a mim toda sua estrutura.

Ao Clube de Tiro Classe5 por realizarem todos meus testes balísticos, me entregando toda sua estrutura e organização. Em especial ao meu velho amigo e companheiro de Exército, Martin Pinson Tedesco que fez todas minhas munições e tornou este trabalho possível.

E por fim agradeço a todos meus amigos, por entenderem que muitas vezes estive ausente pois precisava estudar e sempre estiveram ao meu lado. Em especial para minhas amigas e ex colegas da UCS Ana Júlia Donada e Tainara Guizolfi que me ajudaram diversas vezes a realizar este trabalho. E também para minha amiga e companheira de LBIO durante minha iniciação científica Caroline Rossi, que me ensinou tudo do zero e também me ajudou muito durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

O Brasil é um país que sofre com a violência nos dias atuais, devido principalmente ao uso de armas de fogo sem controle, favorecendo crimes banais. Atualmente, para confirmação balística são testados residuais de metais como antimônio e chumbo por métodos atômicos como Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), o qual é um teste caro e demorado. Em virtude disso se faz necessário a identificação de novos marcadores balísticos para que haja agilidade na confirmação do atirador. Neste sentido, este trabalho buscou avaliar o corante Azul brilhante (Sal de sódio de *N*-etil-*N*-[4-[[4-[etil[(3-sulfofenil)metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfo-Benzenemetanaminium) como possível marcador balístico em projeteis. Assim, avaliamos visualmente, com auxílio de luz UV com comprimento de onda de 395 nm, bem como por espectrometria de massas de alta resolução (EMAR) com ionização por *electrospray* (ESI). Para isso, o corante foi previamente caracterizado por espectroscopia de infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , além de EMAR. Após, uma porção de 0,1g do corante foi adicionado a munições de revólver calibre .38, que foram deflagrados a 5, 10 e 15 metros do alvo. Por fim, os resíduos de disparos foram coletadas amostras nas mãos dos atiradores e nos alvos, com o auxílio de *swabs* embebidos em álcool etílico, sendo posteriormente essas amostras analisadas no EMAR. A fluorescência do composto foi testada com o auxílio de uma lanterna com emissão de luz UV, nas mãos dos atiradores, alvos, cartuchos deflagrados e na arma utilizada nos disparos. Como resultado, visualmente foi possível verificar a presença do corante nas mãos e alvos e por EMAR. Assim, este trabalho demonstra que o corante azul brilhante pode ser usado como marcador químico em munições, sendo necessários mais testes para adequar a avaliação do mesmo.

**Palavras-chave:** Balística forense; EMAR; ESI; Fluorescência; corante azul brilhante.

## ABSTRACT

Brazil is a country that suffers from violence these days, mainly due to the uncontrolled use of firearms, favoring trivial crimes. Currently, for ballistic confirmation, trace metals such as antimony and lead are tested by atomic methods such as Inductively Coupled Plasma Atomic Emission (ICP-OES), which is an expensive and time-consuming test. Because of this, it is necessary to identify new ballistic markers in order to speed up the confirmation of the shooter. In this sense, this work sought to evaluate the Brilliant Blue dye (N-ethyl-N-[4-[[4-[ethyl[(3-sulfophenyl)methyl]amino]phenyl](2-sulfophenyl)methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-3-sulfo-Benzenemetanaminium sodium salt) as a possible ballistic marker in projectiles. Thus, we evaluated it visually, with the aid of UV light, as well as by high-resolution mass spectrometry (HRMS) with electrospray ionization (ESI). For this, the dye was previously characterized by infrared spectroscopy (FTIR),  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and HRMS. Afterwards, a 0.1g portion of the dye was added to .38 caliber revolver ammunition, which was deflated at 5, 10 and 15 meters from the target. Finally, the firing residues were sampled on the shooters' hands and on the targets using swabs soaked in ethyl alcohol, and these samples were subsequently analyzed in the HRMS. The fluorescence of the compound was tested with the aid of a flashlight with UV light emission with a wavelength of 395 nm, on the hands of shooters, targets, deflated cartridges and the gun used in the shooting. As a result, visually it was possible to verify the presence of the dye on the hands and targets and by HRMS. Thus, this work demonstrates that the brilliant blue dye can be used as a chemical marker in ammunition, but more tests are needed to adequate its evaluation.

Keywords: Forensic ballistics; HRMS; ESI; Fluorescence; Brilliant blue dye.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partes principais de um revólver Taurus® - Adaptada .....	20
Figura 2 - Cartucho completo - Adaptado .....	20
Figura 3 - Tipos de projéteis fabricados pela CBC .....	21
Figura 4 - Comparação entre estojos deflagrados .....	24
Figura 5 - Estrutura química da nitrocelulose .....	25
Figura 6 - Estrutura química da nitroglicerina .....	26
Figura 7 - Estrutura química da nitroguanidina.....	26
Figura 8 - Reação entre rodizonato de sódio e chumbo .....	29
Figura 9 - Reação entre rodizonato de sódio e bário .....	30
Figura 10 - Componentes de um espectrômetro de massas.....	32
Figura 11 - Funcionamento de um analisador de massa com quadrupolo.....	33
Figura 12 - Esquema de um analisador de massas QTOF.....	34
Figura 13 - Revólver Taurus® .38 MAG 5,1”.....	39
Figura 14 - Pontos de coleta de amostras nas mãos .....	39
Figura 15 - Impactos dos disparos.....	40
Figura 16 - Estrutura química do corante azul brilhante .....	42
Figura 17 - Análise de infravermelho para o corante azul brilhante .....	43
Figura 18 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H para o corante azul brilhante.....	45
Figura 19 - Expansão do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H entre 8.8 e 6.3 ppm para o corante azul brilhante .....	46
Figura 20 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C para o corante azul brilhante.....	48
Figura 21 - Expansão entre 180 e 90 ppm do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C para o composto azul brilhante.....	49
Figura 22 - Análise por Espectrometria de Massas de Alta Resolução para o corante azul brilhante.....	51
Figura 23 - Coleta de amostras .....	52
Figura 24 - Teste visual nas mãos do atirador.....	52
Figura 25 – Fotos dos impactos dos disparos.....	53
Figura 26 – Fotos dos estojos e arma após os disparos. ....	54
Figura 27 - Grumos formados no estojo após disparo utilizando corante. ....	54

Figura 28 - Análise por Espectrometria de Massas de Alta Resolução para as amostras do padrão de azul brilhante.....	57
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de emissão de infravermelho para o corante azul brilhante .....	42
Tabela 2 - $^1\text{H}$ RMN obtido a 300,13 MHz em DMSO-d <sub>6</sub> (a 2.50 ppm), para o corante azul brilhante. ....	44
Tabela 3 - $^{13}\text{C}$ RMN obtido a 75,4 MHz em DMSO-d <sub>6</sub> (39.5 ppm) para o corante azul brilhante. ....	47
Tabela 4 - Medidas de massa exata para o corante azul brilhante.....	50

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AF	Arma de Fogo
Ba	Bário
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de bário
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
DPA	Difenilamina
EMAR	Espectrometria de Massas de Alta Resolução
EUA	Estados Unidos da América
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
g	Gramas
GSR	<i>Gunshot Residues</i>
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
KNO <sub>3</sub>	Nitrato de Potássio
LC-MS	<i>Liquid chromatography-mass spectrometry</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV/EDX	Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia de Dispersão de Raios X
NTA	<i>Non Toxic Ammunition</i>
<i>m/z</i>	Razão Massa/Carga
OGSR	<i>Organic Gunshot Residues</i>
PF	Ponto de Fusão
Pb	Chumbo
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de Chumbo
PbO	Óxido de Chumbo
(PbO <sub>2</sub> H(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )	Estifinato de Chumbo
QTOF	Quadrupolo/Tempo de Voo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Sb	Antimônio
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Trissulfeto de Antimônio
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
TOF	<i>Time-Of-Flight</i>
UNODC	<i>United Nations Office on Drugs and Crime</i>

XRF

Espectrometria de fluorescência de raios-X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
3.1	CONCEITOS HISTÓRICOS .....	17
3.2	ARMAS DE FOGO .....	18
<b>3.2.1</b>	<b>Aparelho arremessador</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Cartucho</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Projétil</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Estojo</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Espoleta</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Propelente</b> .....	<b>24</b>
3.3	BALÍSTICA FORENSE .....	27
<b>3.3.1</b>	<b>Rodizonato de sódio</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios X</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado</b> .....	<b>31</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Espectrometria de massas</b> .....	<b>31</b>
3.3.4.1	Introdução da amostra.....	32
3.3.4.2	Fonte de ionização .....	32
3.3.4.3	Analisador de massa .....	33
3.3.4.4	Detectores .....	34
<b>3.3.5</b>	<b>Espectrometria de massa de alta resolução</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3.6</b>	<b>EMAR aplicada a balística forense</b> .....	<b>35</b>

<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
4.1	REAGENTES .....	37
4.2	ANÁLISE POR FTIR .....	37
4.3	ANÁLISE POR RMN.....	37
4.4	ANÁLISE POR EMAR .....	38
4.5	ARMA E MUNIÇÕES .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA CORANTE AZUL BRILHANTE.....	42
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO .....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Química forense é um ramo da ciência que se dedica ao auxílio e embasamento jurídico, tendo como base produzir provas materiais concretas, por meio de análises químicas orgânicas, inorgânicas, toxicológicas, de matrizes criminais, são elas: drogas, venenos, resíduo de incêndio ou disparo com arma de fogo, impressões digitais, documentos e até datação de tintas. A palavra “forense” é originária do latim, significando “de ou aplicado a lei” (CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA – IV REGIÃO, 2011; ROMÃO et al., 2011).

O ramo forense é um tema que possui elevada importância, despertando grande interesse da sociedade científica, pois utiliza técnicas com grande confiabilidade, como a cromatografia e espectrometria de massas, porém no Brasil sua aplicação em criminalística continua sendo uma nova linha de pesquisa (ROMÃO et al., 2011).

Uma subárea da química forense que vem ganhando espaço a cada dia é a balística forense, esta é o ramo da criminalística responsável pelos estudos relacionados a arma de fogo, munições e efeito dos disparos, quando estes tiverem relação com causas penais, tendo como principal objetivo esclarecer e provar incidentes causados por armas de fogo, podendo assim servir como evidência em um julgamento penal (ROMÃO et al., 2011; VANINI, 2014).

Atualmente os números de crimes violentos vem crescendo devido a larga disseminação da violência e do crime organizado, assim o número de armas de fogo na mão de civis cresce e com ele vem o uso descontrolado das mesmas, podendo assim induzir crimes banais. A balística forense existe para que esses crimes não fiquem sem identificação dos culpados, se valendo de conhecimentos de diversas áreas como química, física, odontologia e medicina legal (REIS *et al.*, 2004). A química desenvolve um importante papel dentro das ciências forenses, empregando metodologias analíticas capazes de identificar elementos traço de crimes de todos os tipos, se valendo de equipamentos analíticos de ponta como, espectrômetros de massas, cromatógrafos, microscópios eletrônicos e espectrômetros de fluorescência de raios -x (REIS *et al.*, 2004; ROMÃO et al., 2011; VANINI, 2014).

A espectrometria de massas é uma técnica muito versátil, que pode ser aplicada em diversos campos, não sendo diferente para a área da química forense. Esta técnica é empregada em diversas subáreas, como balística, fazendo uso de espectrometria de

massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado para determinação de resíduos de disparo; documentoscopia, realizando datação de tintas, cruzamento de traços e identificando falsificações; identificação de drogas de abuso, onde é possível determinar de forma rápida e com pouca preparação de amostra, elementos traço remanescentes do refino ou produção da droga, podendo assim identificar rotas por onde este material ilícito tenha sido fabricado, combatendo assim o narcotráfico (ROMÃO et al., 2011; VANINI, 2014).

Com a criação das munições livres de metais em sua composição, existe a necessidade de utilização de técnicas que consigam detectar traços orgânicos provenientes dos disparos, estes se originam em sua maioria de estabilizantes adicionados ao propelente e ao próprio propelente. Já existem estudos como o realizado por Ferreira (2020), onde foi possível identificar resíduos de disparo por espectrometria de massas com ionização por *eletrospray*, em disparos feitos por armas de mão, Perret e colaboradores identificaram também resíduos na mão de atiradores voluntários usando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com espectrômetro de massas de massas, porém o resíduo orgânico se degradava em poucas horas devido à baixa estabilidade (PERRET et al., 2008; ROMÃO et al., 2011; FERREIRA, 2020).

Outra tendência é a adição de marcadores químicos as munições, principalmente os compostos que possuem fotoluminescência, como os lantanídios, pois assim utilizando somente uma lanterna equipada com luz ultra violeta, um atirador pode ser identificado sem uso de técnicas mais complexas e com grande rapidez (DESTEFANI, 2014).

Neste contexto este trabalho teve como objetivo identificar novos marcadores fluorescentes que possam ser aplicados a balística forense, testando o corante azul brilhante como marcador químico, identificando seu perfil por meio de espectrometria de massas de alta resolução e também avaliar sua fluorescência.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Identificar marcador fluorescente que possa ser aplicado para balística forense.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar o composto Azul brilhante - Sal de sódio de *N*-etil-*N*-[4-[[4-[etil[(3-sulfofenil)metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfo-Benzenemetanaminium) como marcador forense.
- Identificar o perfil do corante via espectrometria de massas de alta resolução, antes e após os disparos.
- Avaliar a fluorescência do composto.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CONCEITOS HISTÓRICOS

A invenção da pólvora é atribuída ao alemão Bertoldo Schwarz e ao britânico Rogério Bacon por volta de 1320, porém historiadores encontraram manuscritos chineses ainda mais antigos falando sobre o uso de uma mistura de carvão vegetal, salitre e enxofre, que em contato com fogo explodia. Estes últimos utilizavam este artifício para confecção de fogos de artifício, apesar de existirem relatos que a pólvora também era usada na China para fins bélicos em flechas incendiárias (RABELO, 1995; VANINI, 2014).

Com o passar do tempo, tanto o uso da pólvora quanto os processos de fundição foram evoluindo e assim por volta do século XVI foram criados canhões, os quais eram inicialmente feitos de ferro fundido, bronze e madeira, sendo usadas pedras como munição. Assim, esta possibilitou o uso da pólvora como material bélico de fato, sendo este conjunto utilizado em peças de artilharia (VANINI, 2014; COSTA, 2016).

Ainda no contexto histórico, em meados de 1300 surgiram as primeiras armas portáteis, as quais eram inicialmente na forma de canhões reduzidos. Com o passar dos tempos estas foram se modernizando e ganhando coronhas e gatilhos, possibilitando ao atirador escolher quando iria efetuar o disparo. Neste sentido, o mosquete foi a primeira arma utilizada em grande escala em batalhas, porém este armamento pesava cerca de 11 kg. No entanto, este era de difícil manejo além de oferecer alto risco ao atirador, tendo em vista que explosões destas armas eram comuns (VANINI, 2014).

Contudo, com o passar dos anos foi surgindo a necessidade da criação de armas com maior capacidade de disparos sem ser necessário o recarregamento, além de serem mais facilmente portadas. Até que em 1836 na Inglaterra, Samuel Colt nascido em Hartford, Connecticut revolucionou a história bélica mundial, patenteando a primeira arma de repetição, batizada de Colt 45. Esta serve de base para todos os projetos de armas tipo revólver produzidas em escala global atualmente (RABELLO, 1995; CONWAY, 2022).

Hoje em dia as Armas de Fogo (AF) são itens comumente utilizados para uma parcela considerável da população mundial, principalmente em virtude da falta de segurança pública. Em países como os Estados Unidos da América, há políticas públicas mais brandas em relação a aquisição de AF's por parte da população. Por este motivo os EUA possuem a maior quantidade de armas por cidadão no mundo. Neste sentido, os

números impressionam sendo estimado que em 2017 existiam mais de 393 milhões de armas registradas nos EUA em posse de civis, sendo cerca de 120 AF para cada 100 cidadãos, este número é quase o dobro do segundo colocado do ranking mundial (Ilhas Malvinas) que possuem cerca de 62,1 AF para cada 100 pessoas. Os EUA possuem cerca de 5% da população mundial, entretanto possui cerca de 40% das armas em posse de civis no mundo. Vale ressaltar que a maioria das armas em posse da população mundial são revólveres e/ou pistolas semiautomáticas (HEPBURN *et al.*, 2007; DONOHUE; CAI; BONDY; COOK, 2022; REVIEW, 2022).

### 3.2 ARMAS DE FOGO

As armas de fogo estão entre as invenções mais antigas criadas pelo homem, sendo indicado que as mesmas tenham surgido ainda na pré-história, onde o homem fez uso de alguma vara ou pedaço de pau ou até mesmo de padras para atacar algo ou alguém, percebendo assim que poderia ganhar força além da física para buscar alimento e proteção (CONWAY, 2020).

Uma arma é qualquer objeto que aumenta a capacidade de combate, seja ela ataque ou defesa de um indivíduo. Certos objetos são produzidos para serem usados unicamente como armas, sendo denominados de armas próprias, enquanto itens como martelos, machados, serras, entre outros, não foram criados visando aumentar as capacidades de ataque e defesa do homem, mas sim para serem usados como ferramentas, sendo denominados como armas impróprias (TOCCHETTO, 2020).

As armas próprias são subdivididas em duas categorias, armas manuais e armas de arremesso. As armas manuais normalmente são utilizadas em combate corpo a corpo, sendo estas um prolongamento do braço do usuário, nesta categoria se enquadram as armas brancas, como facas, espadas e punhais. Armas de arremesso normalmente são utilizadas a distância, sendo estas capazes de expelir projéteis ou até mesmo servir como projétil propriamente dito. Nesta categoria se enquadram os dardos e as granadas de mão, entre outras. Assim, as armas classificadas como perfuro-contundentes se enquadram na categoria de interesse englobada pela balística forense, pelo fato de produzirem lesões graves em indivíduos, como perfuração, laceração e ruptura de tecidos, estas lesões normalmente são causadas por projéteis expelidos das AF (GEORG, 2011; TOCCHETTO, 2020).

Uma AF tem como principal característica a aptidão de lançar a distância e com grande velocidade corpos pesados, denominados projéteis, este lançamento é feito com a força resultante da queima do propelente. Estes gases gerados pela queima têm energia suficiente para ejetar o projétil e este causar ferimentos de grande gravidade tanto em pessoas quanto em animais, além de causar danos materiais a construções e veículos (JÚNIOR, 2017).

As AF portáteis no geral são classificadas em armas curtas e armas longas, no subgrupo das armas curtas se destacam as pistolas e os revólveres, tais armas são as mais vendidas e fabricadas em escala global, estas possuem peso e dimensões menores que as armas longas, facilitando seu manejo e porte, por isso são as mais usadas tanto para defesa pessoal, quanto para crimes (VANINI, 2014).

Os revólveres são as AF mais simples e populares, apresentando um elevado número de apreensões no Brasil, o Sistema Nacional de Armas indica que no ano de 2020, existiam cerca de 2100000 armas registradas. O revólver calibre .38 é o mais popular no país, tanto para uso pessoal como em crimes armados, por esse motivo no âmbito da balística forense, tais AF são as mais estudadas e estas são abordadas neste trabalho (FIGUEIREDO, I.; MARQUES, I, 2021).

As AF no geral necessitam de três elementos essenciais para serem consideradas AF, são eles: aparelho arremessador que é a arma propriamente dita, carga de projeção ou propelente, normalmente pólvora e o projétil, estes dois últimos normalmente integram a unidade de carga ou cartucho. (PEREIRA, 1995; DESTEFANI, 2014).

### **3.2.1 Aparelho arremessador**

O aparelho arremessador forma a base da arma, nele estão contidas as partes físicas da arma, ou seja, onde o atirador irá segurar a arma, municiar e mirar. Na Figura 1 estão ilustradas as partes principais de um revólver comum. O revólver é uma AF composta basicamente de um punho, armação, tambor e cano, sendo ele portátil, curto e de repetição, no tambor estão alojadas as câmaras de combustão, onde o cartucho é colocado e o cano possui raias internas para que o projétil obtenha uma rotação helicoidal ao ser ejetado do cano, mantendo assim a trajetória estável, permitindo acertar o alvo com precisão (PEDROZA, 2003; TOCCHETTO, 2020; TAURUS, 2022).

Figura 1 - Partes principais de um revólver Taurus® - Adaptada



Fonte: Taurus 2022.

### 3.2.2 Cartucho

O cartucho é a unidade de munição das AF, sendo composto pelo estojo, espoleta contendo a mistura iniciadora, a carga de projeção que normalmente é a pólvora e o projétil, como demonstrado na Figura 2 (ROMÃO et al., 2011; DESTEFANI, 2014).

Figura 2 - Cartucho completo - Adaptado



Fonte: Comparativo Técnico Munições CBC 2022.

Este tipo de cartucho é utilizado na maioria das armas muniçadas via retrocarga, porém nas espingardas o projétil fica alocado dentro do cartucho, o projétil varia conforme o tipo e uso do cartucho, podendo conter um ou mais projéteis de diversos

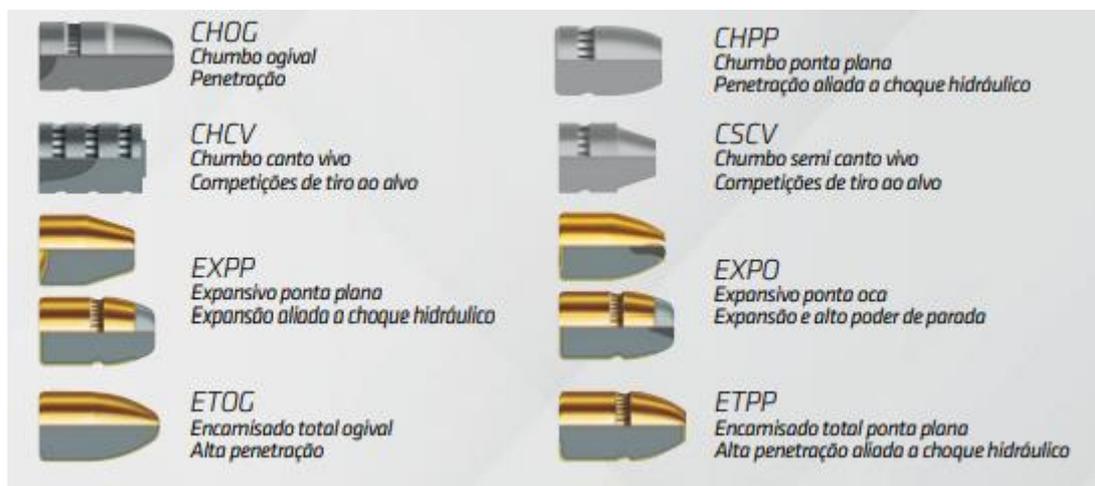
tamanhos, além de ser utilizada uma bucha que separa os projéteis da carga de projeção (TOCCHETTO, 2020).

### 3.2.3 Projétil

Projéteis são objetos sólidos disparados por AF. Inicialmente estes eram esferas feitas de chumbo, normalmente fundidas pelo próprio usuário da arma. Neste sentido, o chumbo foi utilizado desde os tempos remotos por ser um material com ponto de fusão (PF) baixo ( $327,5^{\circ}\text{C}$ ), assim ele podia ser derretido com facilidade e moldado conforme necessidade do atirador, sendo estes baratos e fáceis de serem produzidos, porém apresentavam problemas relacionados a velocidade. Com o passar dos anos foram sendo adicionados outros metais como antimônio e estanho formando ligas de chumbo com maior dureza e PF (PEREIRA, 1995; VANINI, 2014).

Os projéteis apresentam diversas formas, sendo comuns com ponta: redonda, oca, plana e ogival. O projétil usado em cada cartucho depende da necessidade do atirador (MONTEIRO FILHO, 2018). Os principais tipos de projéteis fabricados pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC<sup>®</sup>) estão ilustrados na Figura 3.

Figura 3 - Tipos de projéteis fabricados pela CBC



Fonte: [https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2020/05/catalogo\\_municoes\\_varejo.pdf](https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2020/05/catalogo_municoes_varejo.pdf)

Estes são divididos em três grupos: de liga de chumbo, encamisados e de cobre. Os projéteis de chumbo em sua maioria são cilíndricos e compostos por uma base, o corpo cilíndrico e a ogiva. A base pode ser côncava ou plana, tanto a base quanto o corpo

cilíndrico ficam inseridos dentro do estojo, enquanto a ogiva ou ponta do projétil não fica embutida no estojo (TOCCHETO, 2020; CBC, 2022).

Até setembro de 1986 a CBC fabricava seus projéteis somente com chumbo. Após este período, estes foram substituídos por uma liga formada com antimônio em porcentagem de 1 – 2,5%. Os projéteis encamisados que também são conhecidos como jaquetados são compostos basicamente de uma camisa ou jaqueta, sendo esta uma capa externa e de um núcleo, onde a camisa pode ser composta de diversas ligas metálicas contendo cobre, zinco, níquel, estanho e até mesmo aço. Nas munições produzidas pela CBC, a camisa é composta de latão (90% cobre e 10% zinco ou 85% cobre e 15% zinco) sendo o núcleo é composto de uma liga de chumbo com endurecedor (1-10% de antimônio). Por outro lado, outros fabricantes utilizam outros metais duros e até mesmo aço. Por fim os projéteis de cobre são em sua maioria de ponta oca e utilizados pelas forças armadas e auxiliares empregando ao projétil maior velocidade e poder de parada (DUARTE, 2014; TOCCHETO, 2020; CBC, 2022).

Em 1998 a CBC revolucionou o mercado lançando um novo tipo de munição denominada CleanRange® ou non toxic ammunition (NTA), esta munição inovadora não apresenta metais pesados e possui projéteis inteiramente encamisados, tendo seu núcleo composto de um polímero especial, evitando evaporação de chumbo, este tipo de munição diminui consideravelmente o resíduo de tiro conhecido com GSR (gunshot residues) (ROMÃO et al., 2011).

### **3.2.4 Estojo**

O estojo possui a maior dimensão dos componentes que integram o cartucho (projétil, estojo, propelente e espoleta) e é responsável pela união de todos os componentes inerentes ao disparo, ou seja, a unidade de munição possui formas variadas dependendo do tipo de arma empregada. Em sua maioria são compostos de latão 70:30 (70% cobre e 30% zinco) com banho de níquel, existem também estojos confeccionados em alumínio, estes são de uso único, então não podem ser recarregados e existem também estojos feitos de cobre (COSTA, 2016).

As ligas utilizadas na fabricação dos estojos possuem resistência e elasticidades suficientes para que, no momento do disparo ocorra uma expansão de suas paredes na câmara de disparo, evitando o escape dos gases e quando não houver pressão dos gases o

estoujo volte a sua forma original e seja extraído da arma (PEREIRA, 1995; TOCHETTO, 2020).

### 3.2.5 Espoleta

A espoleta é um disco metálico que fica alocado no centro do culote do estoujo, tem como finalidade deflagrar o propelente contido no estoujo, este irá expulsar o projétil da arma através do cano. Inserida na espoleta está presente a mistura iniciadora composta por um composto explosivo, normalmente estifinato de chumbo  $[(\text{PbO}_2\text{H}(\text{NO}_2)_3]$ , um oxidante, que pode ser nitrato de bário  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ , óxido de chumbo (PbO) ou nitrato de chumbo  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ , além de trissulfeto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) o qual é utilizado como combustível e como sensibilizante utiliza-se o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) (SANTOS, 2011; ROMÃO et al., 2011; VANINI, 2014).

Quando se aperta o gatilho de uma arma o percussor do ferrolho atinge a espoleta contendo a mistura iniciadora, este impacto gera uma rápida reação de combustão, as chamas geradas na espoleta podem chegar à temperatura de até  $2500^\circ\text{C}$  e passam através de orifícios no culote do estoujo dando início a queima uniforme do propelente. A combustão da mistura iniciadora resulta basicamente em três produtos reacionais, são eles: óxidos de carbono, água e óxidos metálicos como óxido de chumbo, óxido de antimônio e óxido de bário (COSTA, 2016; SANTOS, 2020; TOCCHETO, 2020).

Nas munições NTA da CBC a mistura iniciadora não possui nenhum composto derivado de chumbo ou bário, tais compostos foram substituídos por diazol, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de estrôncio e alumínio em pó, tais compostos após a reação de combustão geram como produtos monóxido e dióxido de carbono, água e óxido de estrôncio, estes compostos não são tóxicos são facilmente eliminados pelo organismo e não causam mal ao atirador, a Figura 4 mostra a diferença residual de um estoujo comum e um estoujo NTA (CBC, 2013; SANTOS, 2020).

Figura 4 - Comparação entre estojos deflagrados



Fonte: <https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-61-Muni%C3%A7%C3%B5es-NTA.pdf>

### 3.2.6 Propelente

Um propelente é uma substância ou composto que pode se inflamar sem a necessidade de oxigênio atmosférico, pois em sua composição já possui oxidantes, queimando com velocidade controlada, tal queima emana gases que tem capacidade de realizar trabalho. Um propelente tem como função primária imprimir movimento a um objeto qualquer, atualmente se utilizam propelentes em foguetes, munições variadas e até mísseis (GABRIEL, 2014).

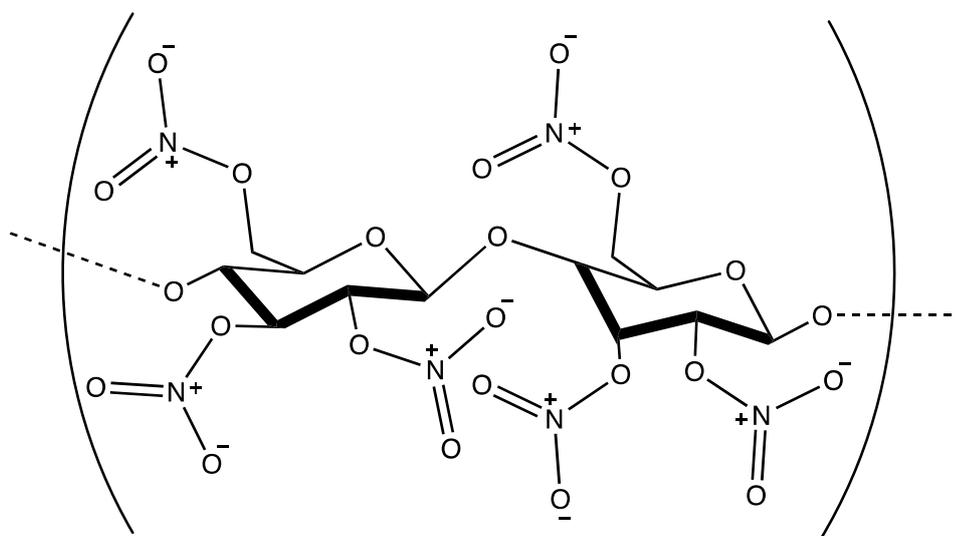
O propelente mais antigo conhecido pelo homem é a pólvora negra, esta possui forma de grãos que assumem diversas formas, sendo composta basicamente de uma mistura de salitre (75%), carvão vegetal (13%) e enxofre (12%). Até os dias atuais a composição da pólvora negra não foi muito alterada, mudando somente as concentrações de carvão e enxofre, possui um processo de combustão muito simples, onde o enxofre assume o papel de catalisador dando início a combustão, o carvão atua como combustível e o salitre atua como oxidante, fornecendo o oxigênio necessário para que a reação de combustão continue, esta reação gerava uma grande quantidade de fumos e também GSR, estes resíduos tem uma proporção aproximada de 55% de sólidos, 43% de gases, e 1% de água (ROMÃO et al., 2011; COSTA, 2019).

A pólvora negra foi amplamente utilizada durante muito tempo, porém a necessidade de um novo propelente se fez necessária, tendo em vista que a pólvora negra possuía algumas desvantagem em seu uso, como o flash (clarão na boca da arma) resultante do disparo, os elevados níveis de fumaça tóxica produzida durante a queima da mesma, a necessidade de limpeza constante dos mecanismos de disparo devido a formação de resíduo sólido após cada disparo e a higroscopicidade elevada que muitas vezes tornava o propelente impróprio para uso em um curto espaço de tempo, apresentava

também em alguns casos insuficiência energética e algumas instabilidades de comportamento, em virtude destes fatos a pólvora negra raramente é utilizada atualmente (VERMELHO, 2012, CHAJISTAMATIOU; BAKEAS, 2019).

Em meados do século XIX as pólvoras químicas ou sem fumaça substituíram completamente a pólvora negra. Estas utilizam nitrocelulose (Figura 5) como carga explosiva básica e são gelatinizadas com álcool etílico e podem ser subdivididas em três categorias: base simples, base dupla e base tripla (VERMELHO, 2012; COSTA, 2019).

Figura 5 - Estrutura química da nitrocelulose

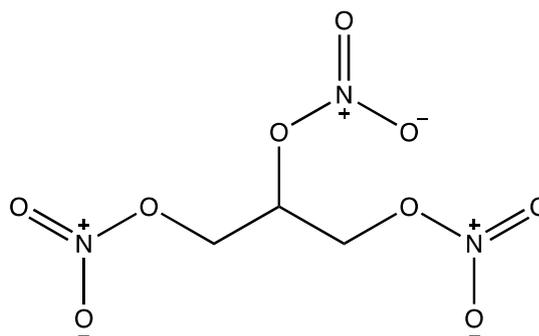


Fonte: [https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese\\_10255\\_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf](https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese_10255_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf)

A pólvora de base simples foi a primeira pólvora química a ser utilizada e é composta basicamente de nitrocelulose, esta é obtida com uma reação entre ácido nítrico e fibras de celulose retiradas do algodão ou madeira. Este propelente apresentava uma combustão muito mais rápida, com maior potência e com menos fumos gerados em relação a pólvora negra. A pólvora de base simples utiliza dinitrodifenilamina (DPA) como estabilizante e utiliza nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), este tem como finalidade diminuir a chama e os fumos provenientes da combustão (VERMELHO, 2012; REBOLEIRA, 2013).

Porém estas de base simples apresentavam problemas de estabilidade, sendo então adicionada a nitrocelulose 50% em massa de nitroglicerina (Figura 6) em sua composição, para estabiliza-la, sendo assim criadas as pólvoras de base dupla (TOZZINI, 2019; TOCCHETO, 2020).

Figura 6 - Estrutura química da nitroglicerina

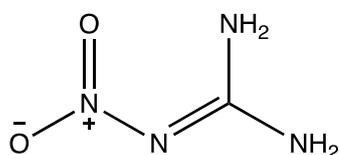


Fonte: [https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese\\_10255\\_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf](https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese_10255_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf)

As pólvoras de base dupla são compostas em proporção 1:1 de nitrocelulose e nitroglicerina, onde a nitroglicerina líquida atua como gelatinizante. Como efeito, houve um aumento de potência e temperatura dos gases durante a explosão, o qual trouxe duas desvantagens: o clarão produzido pelo disparo é muito maior em comparação a uma pólvora de base simples e estas se degradam com maior rapidez (VERMELHO, 2012; LIDORIO, 2020).

Por outro lado, existem também as pólvoras de base tripla, estas são compostas de nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina (Figura 7) que é um sólido cristalino e esbranquiçado, nesses cartuchos a nitroguanidina é adicionada com o intuito de reduzir a temperatura de queima, reduzindo assim o clarão do disparo, mas mantendo a vivacidade da queima do propelente, porém este composto é extremamente tóxico e cancerígeno (COSTA, 2019).

Figura 7 - Estrutura química da nitroguanidina



Fonte: <https://bdex.eb.mil.br/jspui/bitstream/123456789/6368/1/6067.pdf>

A pólvora de base tripla é um propelente caro e com maior restrição para aquisição, pelo fato de que a nitroguanidina apresenta uma certa complexidade para sua sintetização, então munições de base tripla são usadas quase que exclusivamente pelas forças armadas, normalmente em armas de grosso calibre como obuseiros, peças de artilharia e em carros de combate, pelo fato de que a nitroguanidina ajuda a evitar o

desgaste excessivo dos canos, bocais e culatras, mantendo assim a boa condição do armamento mesmo efetuando diversos disparos (TOZZINI, 2019).

### 3.3 BALÍSTICA FORENSE

Mundialmente as AF estão diretamente associadas a maioria dos homicídios registrados. Neste sentido, um estudo realizado pelo Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime, do inglês *United Nations Office on Drugs and Crime* (UNODC) mostrou que os homicídios por AF em âmbito mundial somam 54% dos homicídios registrados no ano de 2017, um total de 238.804 vítimas, sendo que a maior taxa de homicídios por AF aconteceu no continente Americano, representando um quarto de todos os homicídios do mundo. Na América do Sul, o país com maior taxa de homicídios é a Venezuela (57 homicídios para cada 100.000 pessoas) seguida pelo Brasil (31 homicídios para cada 100.000 pessoas), que em 2015 registrou cerca de 58.000 pessoas assassinadas, sendo 72% por meio de AF (UNODC, 2019).

A distribuição de mortes por AF nos estados brasileiros varia bastante. Estas são relacionadas a cultura local e fronteiras com outros países, bem como pela criminalidade das capitais mais populosas, tendo em vista que a maioria dos assaltos são a mão armada. Assim, as regiões norte e nordeste apresentam as maiores taxas de homicídios do país, seguida pela região centro-oeste. Segundo dados do Atlas da Violência as mortes por AF vem subindo no Brasil desde 1992 onde foram registradas 14.785 mortes, até que em 2017 o país alcançou a marca de 47.510 mortes por AF, no ano de 2019 a Bahia foi o estado com mais mortes (4.596), seguido de Pernambuco (2.713) e Pará (2.342) (CERQUEIRA, 2021).

Os motivos para esses números elevados de homicídios são o tráfico de armas e drogas, onde as armas entram pelas fronteiras do país sem nenhum tipo de controle ou fiscalização, assim o armamento ilegal é distribuído a facções criminosas e milícias. O atual governo flexibilizou a legislação para aquisição de armas para a população, sendo pra uso pessoal ou esportivo, entre o ano de 2019 e 2020 a Polícia Federal emitiu 320.000 novos registros de armas, enquanto o exército emitiu 160.000 novos registros de armas para caçadores e atiradores esportivos (MARTINS JUNIOR, 2018; WESTIN, 2021).

Com o passar do tempo surgiu a necessidade de identificar indícios de crimes envolvendo AF, nesse contexto foi criada a balística forense, ramo que faz parte da química forense, esta é o ramo da química com emprego na resolução de crimes e

investigações criminais, onde são utilizadas técnicas de físico-química e química analítica para investigar evidências de crimes, a fim de atender interesses jurídicos (VANINI, 2014).

A balística forense estuda as AF, suas munições bem como os efeitos produzidos pelos disparos e os movimentos dos projéteis com o intuito de esclarecer e provar de forma técnica a ocorrência de infrações penais, servindo como prova em julgamento de acusados em crimes envolvendo AF. A balística forense se divide em três subáreas, são elas: balística interna, externa e a terminal. A balística interna estuda os fenômenos físicos e químicos envolvidos no movimento do projétil desde a combustão da mistura iniciadora, até a saída do projétil pelo cano da arma. A balística externa estuda a mecânica do movimento do projétil após a saída do cano até o destino do projétil, analisando seu movimento, velocidade, resistência do ar, efeitos da gravidade, forma e massa. Por fim a balística terminal estuda os efeitos causados no projétil e no alvo, após o impacto até a dissipação completa da energia cinética do projétil (DESTEFANI, 2014; JÚNIOR, 2017).

Quando um atirador aciona mecanicamente o gatilho da arma, o pino do percussor do ferrolho atinge a espoleta detonando a mistura iniciadora que por sua vez queima o propelente, esta reação forma rapidamente uma nuvem de gás que expulsa o projétil do estojo, essa nuvem de gás possui uma quantidade grande GSR devido a volatilização dos metais presentes principalmente na espoleta e na pólvora, as partículas de GSR são esferas com tamanho de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , estas partículas se solidificam através de choque térmico, ou seja, são gerados pelo fato de a temperatura ambiente ser mais baixa do que a do interior da arma, estas partículas se depositam principalmente nas mãos (em especial a região dorsal dos dedos polegar e indicador e a palma da mão) e braços do atirador, bem como suas vestes, nos arredores do local do disparo e no alvo do disparo (REIS *et al.*, 2004).

Para investigação científica em cenas de crime os GSR são o principal meio de identificação de disparos, pelo fato de que toda e qualquer arma gera GSR, dependendo do modelo em quantidades maiores ou menores, este resíduo se espalha na cena do crime pelas lacunas presentes nas armas, revólveres deixam escapar muito mais GSR que pistolas, pelo fato de terem mais aberturas em sua estrutura (MARTINIS; OLIVEIRA, 2016; FERREIRA, 2020).

No Brasil não há um procedimento padrão para identificação de GSR aplicado por todas as forças de segurança, assim são utilizados diversos métodos analíticos para este fim. A maioria dos procedimentos analíticos utilizam os marcadores químicos presentes em GSR inorgânicos, são eles chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb). Para estes

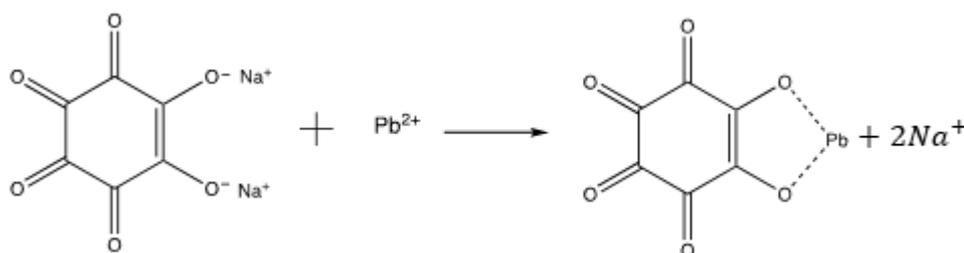
marcadores as técnicas analíticas mais comuns são: rodizonato de sódio (método colorimétrico), microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios X (MEV/EDX), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), porém novas técnicas analíticas são necessárias, como a espectrometria de massas de alta resolução (EMAR) que vem sendo usada para determinação de compostos orgânicos em resíduo de disparos (VANINI, 2014; MARTINIS; OLIVEIRA, 2016; FERREIRA, 2020).

### 3.3.1 Rodizonato de sódio

O reagente rodizonato de sódio é utilizado em ensaios colorimétricos qualitativos com o intuito de detectar resquícios de Pb e em alguns casos de Ba, podendo ser realizado na cena do crime, de maneira rápida e com custo baixo. Este ensaio consiste em coletar uma amostra com o auxílio de fita adesiva na mão do atirador e após borrifar uma solução contendo rodizonato de sódio em um papel filtro onde a fita com a amostra esteja fixada, se a amostra conter Pb ou Ba o rodizonato irá se complexar mudando de cor, rosa para rodizonato de chumbo (Figura 8) ou laranja para rodizonato de bário (Figura 9) (ROMÃO et al., 2011; DESTEFANI, 2014; COSTA, 2016).

Porém este ensaio possui a desvantagem de apresentar falso-positivo, tendo em vista que ele apenas indica a presença dos metais supracitados, mas não necessariamente indica que o suspeito efetuou um disparo com AF, indica que ele teve contato com Pb e Ba que pode ser proveniente de muitos meios, como tintas resíduo de solda, entre outros (ROMÃO et al., 2011; DESTEFANI, 2014; COSTA, 2016). Sendo assim o uso de técnicas instrumentais se faz necessário para identificação do atirador.

Figura 8 - Reação entre rodizonato de sódio e chumbo



Fonte: O autor (2022).

Figura 9 - Reação entre rodizonato de sódio e bário



Fonte: O autor (2022).

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios X

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento que possui alta resolução e tem capacidade de fornecer diversas informações de amostras sólidas como morfologia e composição química, gerando imagens tridimensionais. Este equipamento é composto por um canhão de elétrons, unidade de varredura, câmera de amostras e sistemas de detecção de imagens. Quando o canhão de elétrons dispara um feixe de elétrons na amostra analisada, estes interagem com seus átomos alterando sua velocidade inicial, excitando os elétrons existentes na eletrosfera dos átomos, assim quando cada elétron interage com a amostra, são gerados diferentes sinais energéticos, são eles elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X. (MARTINIS; OLIVEIRA, 2016; FERREIRA, 2020).

Os elétrons secundários são pertencentes as camadas externas dos átomos e são retirados por meio da radiação incidida sobre a região, fornecem representações topográficas superficiais da amostra e fornecem também as imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados sofrem deflexões simples ou múltiplas, fornecendo representações de composição e contraste do número atômico e por fim os raio-X determinam os elementos qualitativos na composição da amostra onde incide o feixe de elétrons (MARTINIS; OLIVEIRA, 2016; FERREIRA, 2020).

### 3.3.3 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

A técnica ICP-MS é uma técnica de emissão é amplamente usada para determinação de GSR pelo fato de ser multielementar e possuir alta sensibilidade. É composto basicamente por um gerador da radiofrequência, um introdutor de amostras, um sistema ótico e um sistema de emissão (VANINI, 2014; COSTA, 2016).

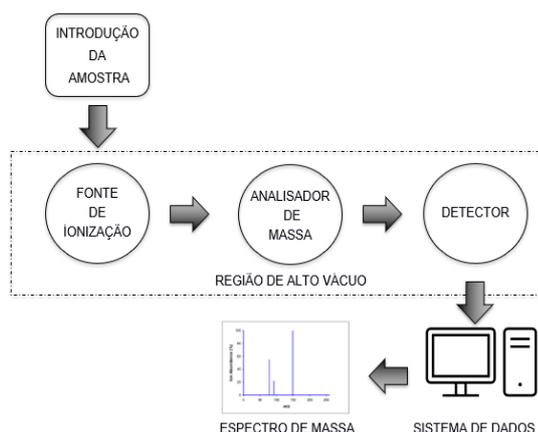
Seu funcionamento consiste bombear uma amostra em solução por meio de uma bomba peristáltica até a câmara de nebulização, onde o nebulizador faz a conversão da amostra líquida em aerossóis, assim somente as menores gotas serão conduzidas até o plasma. O plasma é gerado por argônio que passa através de uma tocha de quartzo equipada com uma bobina de radiofrequência que acelera os elétrons fazendo os mesmos colidirem com átomos neutros formando uma reação em cadeia. A temperatura do plasma é de cerca de 8000 K e faz com que a amostra passe por processos de dessolvatação, dissociação atomização e ionização. Esta técnica analítica possui um custo elevado de manutenção e operação, porém fornece uma análise rápida e precisa dos metais provenientes de GSR (VANINI, 2014; COSTA, 2016).

### 3.3.4 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas nada mais é que o estudo das massas dos átomos, moléculas ou fragmentos. Consiste no cálculo da razão massa/carga ( $m/z$ ) detectando o número de íons. A molécula analisada é ionizada seguido por um processo de seleção (separação) e por fim, o analisador de massa separa os íons por sua razão  $m/z$  (HARRIS, 2017).

Um espectrômetro de massas é composto por uma fonte de íons, um separador de massa e um detector. O espectrômetro de massa é um gráfico com a soma dos íons detectados com os valores da razão  $m/z$ , conforme Figura 10 (HARRIS, 2017).

Figura 10 - Componentes de um espectrômetro de massas



Fonte: Adaptado de Pavia *et. al.* (2015).

#### 3.3.4.1 Introdução da amostra

Para que estes íons sejam formados um fluxo de moléculas precisa ser inserido na fonte de ionização, este fluxo de moléculas provém de uma amostra na forma sólida, líquida ou gasosa que deve ser convertida em vapor para que seja analisada. Estas amostras devem ser injetadas na câmara de ionização por um cromatógrafo ou por meio de infusão direta (PAVIA *et. al.*, 2015). O método de infusão direta possui um alto rendimento pelo fato de que as análises podem ser realizadas em um breve espaço de tempo, aumentando reprodutibilidade e exatidão de análise (PAVIA *et. al.*, 2015; CHIARELLO, 2018).

#### 3.3.4.2 Fonte de ionização

O método de infusão direta normalmente é utilizado com técnicas de ionização por pressão atmosférica, a ionização por eletrospray (ESI, do inglês *Electrospray Ionization*) é um dos métodos mais comuns no âmbito da química analítica (PAVIA *et. al.*, 2015).

Esta técnica consiste em borrifar uma amostra na ponta de um tubo capilar fino para dentro da câmara aquecida em pressão atmosférica. O tubo capilar possui em sua superfície um potencial de alta voltagem, assim as gotículas carregadas são expulsas para dentro da câmara de ionização. As moléculas de solvente são evaporadas das gotículas devido a um contrafluxo de gás inerte em que são submetidas (PAVIA *et. al.*, 2015).

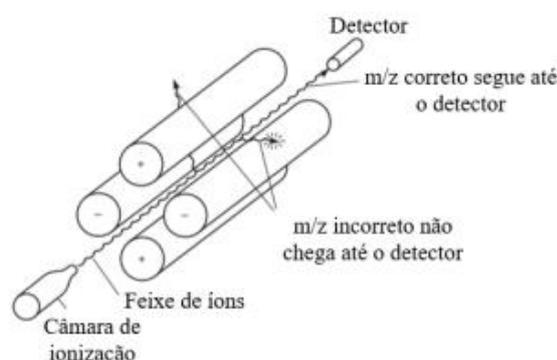
Com a ação de um poderoso campo elétrico, a densidade da carga das gotículas aumenta, também ocorre o aumento das repulsões coulômbicas no interior da gota, dividindo-as em gotículas menores (VIEIRA, 2018). Quando os íons das amostras ficam livres do solvente, ficando na forma gasosa, são atraídos para o espectrômetro de massa por meio de um campo elétrico de polaridade oposta (PAVIA *et. al.*, 2015).

### 3.3.4.3 Analisador de massa

Após a fonte de ionização os íons seguem até o analisador de massa, onde são separados de acordo com suas razões  $m/z$ . O analisador pode ser do tipo quadrupolo, de tempo de voo (TOF, do inglês *Time-Of-Flight*), analisador magnético ou os de armadilha de íons (do inglês *Ion Trap*) (PAVIA *et. al.*, 2015).

Os analisadores de massa com quadrupolo são comumente utilizados devido ao seu tamanho compacto e tempo de varredura curto, possuem quatro hastes metálicas (eletrodos) conectadas em paralelo utilizando um campo elétrico oscilante gerado por radiofrequência para estabilizar ou desestabilizar os íons seletivos que passam pelo centro do quadrupolo. Os íons com oscilações mais estáveis e com razão  $m/z$  imposta no software pelo analista chegam em tempos diferentes no detector, enquanto os demais íons são neutralizados e eliminados, não chegando ao detector (DINIZ, 2011; CHIARELLO, 2018). Na Figura 11 está representado um sistema de analisador de massa quadrupolo.

Figura 11 - Funcionamento de um analisador de massa com quadrupolo



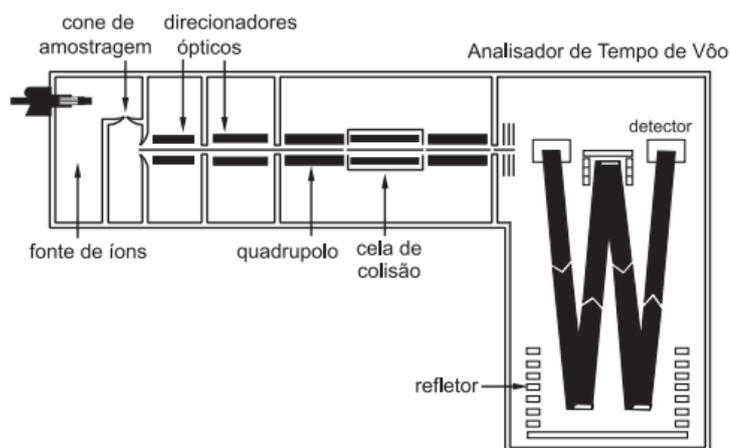
Fonte: Adaptado de Pavia *et. al.* (2015).

Nos analisadores do tipo TOF, a análise baseia-se na velocidade dos íons, onde estes são acelerados dentro do tubo com uma trajetória livre, por meio de um pulso de campo elétrico. A razão  $m/z$  de cada íon produzido na fonte de ionização determina o

tempo que leva para atravessar este tubo, assim os íons mais leves alcançam o detector mais rápido que os íons mais pesados, logo possuem um tempo de voo diferente, baseado em sua massa (CHIARADIA, 2008; DINIZ, 2011; CHIARELLO, 2018).

Atualmente existem equipamentos híbridos como quadrupolo/tempo de voo (QTOF), que são a combinação de dois analisadores, tornando as análises mais versáteis e permitindo um considerável aumento da potencialidade analítica da espectrometria de massas. Amostras injetadas através de infusão direta utilizam espectrômetros de massa com analisador QTOF (QTOF-MS), os espectros de massas vêm da fragmentação do íon selecionado no primeiro analisador, facilitando assim a interpretação dos dados analíticos (DETTMET, 2007). O QTOF apresenta uma alta velocidade de varredura, detectando todos os íons que entram no tubo de voo em um certo tempo específico (CHIARADIA, 2008). Na Figura 12 é possível visualizar o analisador híbrido QTOF.

Figura 12 - Esquema de um analisador de massas QTOF



Fonte: Chiaradia (2008).

#### 3.3.4.4 Detectores

Por fim os íons chegam ao detector do espectrômetro de massas, este tem a função de detectar e amplificar o sinal da corrente de íons e transferir os dados a serem processados. Entre os detectores existentes podemos citar o fotomultiplicador e o multiplicador de elétrons (DINIZ, 2011)

O fotomultiplicador é um detector que converte íons positivos ou negativos em elétrons, após a detecção são transformados em fótons. O multiplicador de elétrons, por sua vez, é o mais utilizado nos espectrômetros atuais pois melhora a sensibilidade do

sistema, utilizando potenciais mais altos nos dínodos de conversão, acelerando os íons de massas altas. Funciona através da emissão de elétrons secundários produzidos por dínodos quando chocam com os íons oriundos dos analisadores (DINIZ, 2011).

### 3.3.5 Espectrometria de massa de alta resolução

Atualmente existe a necessidade de equipamentos que operem com seletividade e sensibilidade, assim cada vez mais aumenta a procura por analisadores de alta resolução que melhorem o processo de identificação e confirmação de uma série de parâmetros como a massa exata, sem que haja interferências (CHIARELLO, 2018).

A espectrometria de massa de alta resolução (EMAR) determina qual a composição correta, se o espectrômetro tiver a capacidade de distinguir diferenças de massas suficientemente pequena. Essa técnica é amplamente utilizada na análise de químicos sintéticos, isolamento de produtos naturais ou para analisar o metabolismo de remédios. Tal aplicação possibilita determinar a razão  $m/z$  com até cinco casas decimais, sendo mais preciso que métodos químicos de determinação de peso molecular (PAVIA *et. al.*, 2015).

Para separar compostos com a mesma massa nominal, os espectrômetros de massa de alta resolução se tornam uma ótima opção. Além disso, permitem a medição mais precisa da massa de sinais de íons moleculares, ou seja, molécula sem adição ou retirada de um componente e sim, somente de elétrons. Por outro lado, a EMAR apresenta a desvantagem de não distinguir isômeros químicos sem passar por uma separação cromatográfica (DETTMET, 2007).

Atualmente a EMAR é utilizada no âmbito forense principalmente na identificação de drogas e documentoscopia, vale ressaltar que esta técnica vem ganhando destaque na área de balística, principalmente na identificação de resíduos de disparo provenientes de munições NTA (ROMÃO *et al.*, 2011).

### 3.3.6 EMAR aplicada a balística forense

As técnicas para determinação de resíduos orgânicos de disparo, do inglês *Organic Gunshot Residues* (OGSR), vem ganhando espaço no cenário forense, devido ao crescente uso de munições NTA, tendo em vista que estas não produzem os GSR comuns

(Ba, Pb e Sb), assim a EMAR pode ser utilizada para este fim, porém ainda existe pouca literatura abordando este assunto (WALLACE, 2008; FERREIRA, 2020).

Ferreira (2020) conseguiu detectar por meio de ESI, OGSR provenientes dos aditivos, plastificantes e catalisadores presentes no propelente, para disparos efetuados com pistola calibre .40 Imbel, Taurus e Glock, 9 mm Taurus, Imbel .380 e também para revólver .38 Taurus, em todas as AF foram utilizadas tanto munições convencionais como NTA. Os principais OGSR detectados foram etilcentralite e DPA, provenientes de estabilizantes, N-nitrosodifenilamina que é produto de decomposição espontânea entre a nitrocelulose e DPA e dimetilftalato que é um plastificante (FERREIRA, 2020)

Laza e colaboradores. (2007) desenvolveram um método de detecção quantitativa de GSR provindo dos estabilizantes do propelente, utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, do inglês *Liquid chromatography-mass spectrometry* (LC-MS), onde foram feitas séries de disparo de 5 tiros utilizando munições NTA de calibre 9 mm, 7,62 mm e .22, de diversos fabricantes. As amostras foram introduzidas no espectrômetro por infusão direta e ionizadas por ESI positiva. Utilizando este método analítico puderam identificar DPA e etilcentralite em todos os disparos, sendo provenientes dos estabilizantes adicionados ao propelente. DPA foi encontrado em sua maioria em associação a compostos nitrados, gerados por meio da reação entre DPA e nitrocelulose (LAZA *et. al.*, 2007).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Para os disparos foi adicionado em cada cartucho um corante azul brilhante com nome químico: Sal de sódio de *N*-etil-*N*-[4-[[4-[etil[(3-sulfofenil)metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfo-Benzenemetanaminium), adquirido da Sensient Colors<sup>®</sup> com pureza  $\geq 98\%$ , lote 5371536. Possui aspecto de pó fino, com coloração roxa escura, não apresentando odor. Este foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e por espectrometria de massas de alta resolução (EMAR).

### 4.2 ANÁLISE POR FTIR

As determinações de espectrometria de infravermelho foram realizadas em um equipamento do tipo IRSpirit Shymadzu em ATR, com janela espectral de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4.0  $\text{cm}^{-1}$  e acúmulo de 45 scans.

### 4.3 ANÁLISE POR RMN

As análises de RMN foram realizadas no espectrômetro Fourier 300 Bruker<sup>®</sup> 9.4 Tesla com sonda BBI de 5 mm de diâmetro interno, com detecção reversa e bobinas de gradiente de campo na coordenada. Os espectros foram obtidos a temperatura de 303 K, em solução de DMSO-*d*<sub>6</sub>, utilizando aproximadamente 15 mg de amostra para 500 mL de solvente diluídos diretamente em tubos de quartzo de 5 mm. O deslocamento químico foi padronizado em relação ao DMSO residual em 2.50 ppm para <sup>1</sup>H e 39.5 ppm para <sup>13</sup>C. Foram realizadas 64 varreduras para <sup>1</sup>H e cerca de 1000 para <sup>13</sup>C para acumular sinais com intensidades suficientes para serem qualificados. Com esses parâmetros, foram definidos o tempo total de análise de cada amostra. Para a coleta e processamento dos dados foi utilizado o programa TopSpin (Bruker Biospin<sup>®</sup>).

#### 4.4 ANÁLISE POR EMAR

Os compostos foram analisados em um espectrômetro de massa de alta resolução (EMAR), com fonte de ionização por *eleto*spray, composto ainda por um sistema de separação de massas do tipo quadrupolo-tempo de voo (Bruker, Q- TOFII® Billerica, EUA). Anteriormente à infusão das amostras, o sistema foi calibrado com solução previamente preparada de formiato de sódio 0,01 M em água:PrOH (1:1). Em seguida, as amostras foram diluídas em uma mistura de acetonitrila:água (1:1) com adição de 0,1% de formiato de amônio para as análises no modo negativo ESI(-), respectivamente. Por fim, as amostras diluídas nas soluções citadas foram injetadas diretamente na fonte ESI, com o auxílio de uma bomba de seringa (Bruker®), à uma velocidade de 180 µL/h. Assim, as análises foram conduzidas no modo negativo ESI(-), com voltagem capilar de aproximadamente +4500 V e +40 V para os ensaios MS e MS/MS, respectivamente. A temperatura de dessolvatação utilizada foi de 180°C. Ainda, para o modo MS/MS os íons foram testados em diferentes energias de colisão (CID, do inglês *Collision Induced Dissociation*). A faixa de análise foi de  $m/z$  50 a 1500 unidades de massa atômica, com velocidade de três leituras por segundo para o modo positivo, gerando uma resolução de aproximadamente 25.000 para uma  $m/z$  de 200 unidades de massa atômica. Os dados foram processados utilizando o Software Data Analysis (Bruker Daltonics®) e para auxiliar na identificação dos fragmentos das moléculas, foi utilizado o software ChemDraw®.

#### 4.5 ARMA E MUNIÇÕES

Os testes foram todos feitos em ambiente controlado no Clube de Caça e Tiro Classe 5, localizado em Caxias do Sul, este possui estande fechado. Para os disparos foi usado um revólver Taurus® .38 MAG 5,1”, com capacidade para 8 munições, como mostrado na Figura 13. Foram utilizados cartuchos CBC, estes foram carregados utilizando espoleta CBC, projéteis Morigi e pólvora de base dupla Fox. Os cartuchos foram carregados utilizando 0,454 g de pólvora, juntamente com 0,1g de corante azul brilhante, adicionando pólvora inicialmente no cartucho e após o corante.

Figura 13 - Revólver Taurus® .38 MAG 5,1”



Fonte: O autor (2022).

Foram efetuadas sequências de 3 disparos, com distâncias de 5, 10 e 15 metros respectivamente. A coleta de amostras foi feita utilizando *swabs* umedecidos em etanol PA da marca Dinâmica com pureza de 99,5%. Foram coletadas amostras em quadruplicata na mão dos atiradores antes de iniciar as séries de tiro, para descartar hipótese de contaminação e um minuto após os disparos, na região da palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal, conforme apresentado na Figura 14 e também nos impactos nos alvos, mostrados na Figura 15. Na distância de 5 metros os disparos foram efetuados por uma atiradora e nas demais distâncias foram atiradores.

Figura 14 - Pontos de coleta de amostras nas mãos



Fonte: O autor (2022).

Figura 15 - Impactos dos disparos



Fonte: O autor (2022).

Após a coleta das amostras, os *swabs* tiveram suas hastes cortadas com o auxílio de uma tesoura, podendo assim serem acondicionados em tubos tipo *ependorfs* de 2,5 mL, os quais foram fechados e mantidos a temperatura ambiente e no escuro. Por fim, 300 uL de metanol foram adicionados a estes, sendo os mesmos mantidos em banho ultrassônico por 10 min. Após este período, com auxílio de uma seringa Hamilton® de 500 mL de capacidade, as amostras formaram uma solução com adição de solução H<sub>2</sub>O:ACN na proporção 1:1 e 0,1% de formiato de amônio, sendo posteriormente avaliadas por infusão direta na fonte ESI no modo negativo ESI(-), no espectrômetro de massas de alta resolução. Para os testes de fluorescência do corante azul brilhante, foi utilizada uma lanterna simples equipada com um led capaz de emitir luz ultravioleta no comprimento de onda de 395 nm. Foram analisadas as mãos dos atiradores, bem como os alvos e a arma utilizada nos disparos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

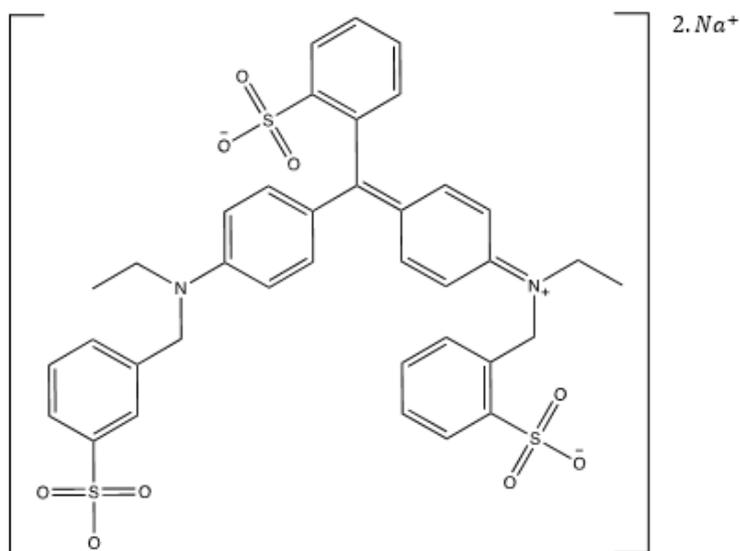
Com a modernização bélica e a facilidade de acesso a armas e munições, existe um aumento considerável nos crimes envolvendo armas de fogo, assim cresce a necessidade de identificação de resíduos de disparo em cenas de crime, para que os culpados sejam julgados e paguem por seus crimes, porém os métodos atuais se baseiam basicamente em compostos inorgânicos, porém com as munições NTA surgem desafios para identificação destes compostos. Sendo assim, a cada dia aumenta a necessidade de novos métodos analíticos para identificação dos disparos que não sejam baseados somente em resíduos da espoleta, abrindo espaço para os marcadores químicos para balística. Estes podem ser adicionados as munições, possibilitando uma gama maior de metodologias analíticas para sua identificação. Com base nessas informações este trabalho teve como objetivo testar um corante orgânico adicionado à pólvora de cartuchos calibre .38, buscando viabilidade de uso por avaliação visual e por espectrometria de massas de alta resolução.

Anteriormente aos testes balísticos para identificação de aplicação do mesmo como marcador para balística forense, o composto foi quimicamente caracterizado. Para isso, utilizamos análise de infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massas de alta resolução (EMAR).

Para este trabalho testamos o composto azul brilhante devido a sua estabilidade química a temperaturas elevadas, podendo assim ser utilizado juntamente com o propelente, sem que ocorra degradação do composto, assim este pode ser identificado mesmo após os disparos.

O corante azul brilhante – (Sal de sódio de N-etil-N-[4-[[4-[etil[(3-sulfofenil)metil]amino]fenil](2-sulfofenil)metileno]-2,5-ciclohexadien-1-ilideno]-3-sulfo-Benzenemetanaminium) tem sua estrutura química indicada na Figura 16. Este tem como fórmula elementar  $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3 \cdot 2Na$  e peso molecular 792,8435.

Figura 16 - Estrutura química do corante azul brilhante



Fonte: O autor (2022).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA CORANTE AZUL BRILHANTE

A análise por infravermelho evidencia certos grupos funcionais na molécula, contribuindo para a caracterização estrutural. O experimento foi realizado em um equipamento IRSpicity Shymadzu em ATR.

A Figura 17 demonstra o resultado obtido para a amostra S21-011. Nesta vemos os estiramentos entre as ligações O-H, C-H, C=C, C=N em 3400, 3000, 1568 e 1384  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente entre outras. Cabe ressaltar a presença de estiramentos das ligações S=O e S-O, como bandas alargadas em 1161 e 1033-1016  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, as quais confirmam a presença dos grupos sulfato na molécula analisada. Este resultado, indicado na Tabela 1 está de acordo com o reportado para Corante Azul Brilhante por esta técnica.<sup>1</sup>

Tabela 1 - Dados de emissão de infravermelho para o corante azul brilhante

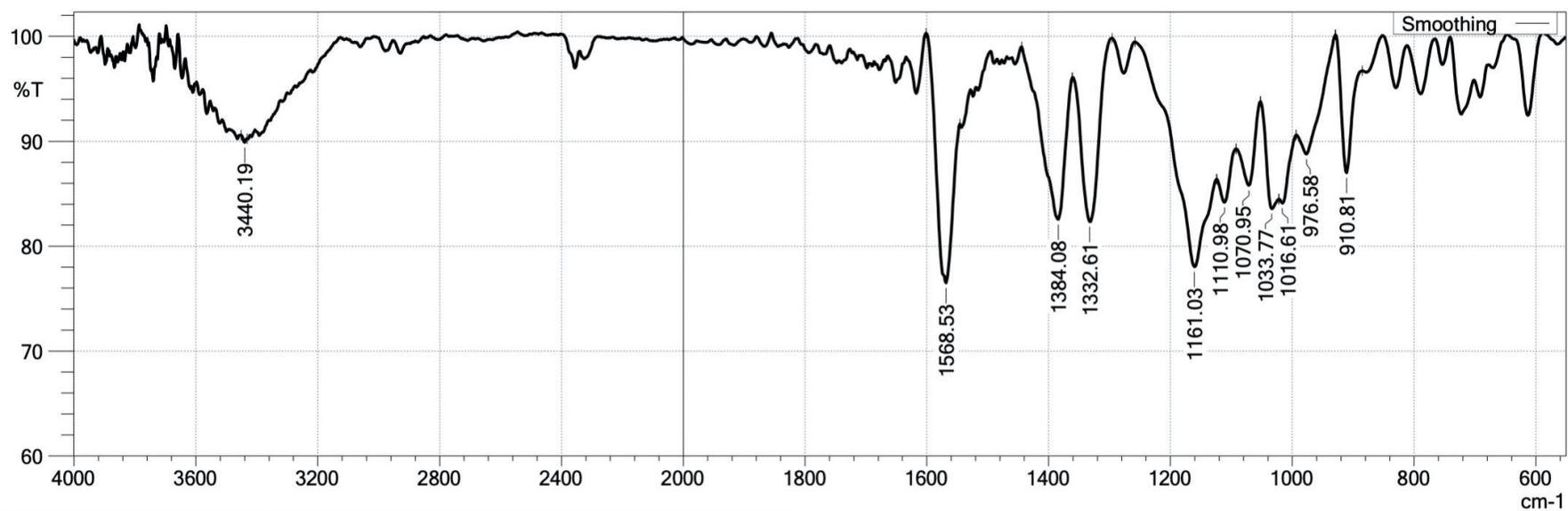
Bandas	$\sigma$ O-H	$\sigma$ C=C-H	$\sigma$ C-H	$\sigma$ C=C	$\sigma$ C=N
Deslocamento em $\text{cm}^{-1}$	3400	3000	2900	1568	1384
Bandas	$\sigma$ C-N	$\sigma$ S=O	$\sigma$ S-O	$\delta$ C=C	$\delta$ C=C-H
Deslocamento em $\text{cm}^{-1}$	1332	1161	1033 - 1016	910	720

$\sigma$  – estiramento;  $\delta$  – deformação.

<sup>1</sup> (a) AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds, **Espectro NIDA28817**;  
 (b) Abdel-Ghani, N.T. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2017**, 62(2), 3505.

Figura 17 - Análise de infravermelho para o corante azul brilhante

SHIMADZU



A análise de RMN foi realizada em um equipamento *Fourrier 300 Bruker*<sup>®</sup>. Através deste método é possível detectar a presença de certos núcleos atômicos e assim confirmar a estrutura química da molécula analisada através das conexões entre átomos. As análises de RMN são consideradas definitivas para a caracterização estrutural de compostos orgânicos. Para esta análise foi utilizado DMSO-*d*<sub>6</sub> como solvente, sendo o residual de dimetilsulfóxido utilizado para calibração do espectro em 2.50 ppm.

A Figura 18 apresenta o resultado obtido para RMN <sup>1</sup>H para a o corante azul brilhante. Na primeira figura temos uma visão completa do espectro onde destacamos a presença dos sinais referentes as metilas terminais – H13 e H26, bem como dos metilenos H12-H25 e H14-27 com deslocamentos de 1.21, 3.69 e 4.89 ppm respectivamente. Enquanto isso, a Figura 19 demonstra uma expansão para evidenciar os sinais do sistema aromático presente, com deslocamentos entre 7.92 e 6.99 ppm. Este resultado está de acordo com o reportado para Corante Azul Brilhante. A ausência de outros sinais, é um indicativo da pureza do composto analisado quanto a outros interferentes orgânicos. A Tabela 2 resume os resultados.

Tabela 2 - <sup>1</sup>H RMN obtido a 300,13 MHz em DMSO-*d*<sub>6</sub> (a 2.50 ppm), para o corante azul brilhante.

<b>Entrada</b>	<b>Deslocamento (ppm)</b>	<b>Multiplicidade*</b>	<b>Número de H</b>
<b>H2,H16,H17,H32</b>	7.53-7.51	m	4
<b>H3,H5,H9,H29,H30,H31</b>	7.34-7.28	m	6
<b>H4</b>	7.42	dt	1
<b>H9',H10</b>	7.16-7.14	d	3
<b>H12,H25</b>	3.69	q	4
<b>H13,H26</b>	1.21	t	6
<b>H14,H27</b>	4.89	s	4
<b>H18</b>	7.91	dd	1
<b>H20</b>	7.57	s	1
<b>H22,H23</b>	7.04-6.99	d	4

\* s – singleto; m – multipletto; t – triplete; d – dubleto; q – quarteto; dt – dubleto de triplete; dd – dubleto de dubleto.

Figura 18 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  para o corante azul brilhante

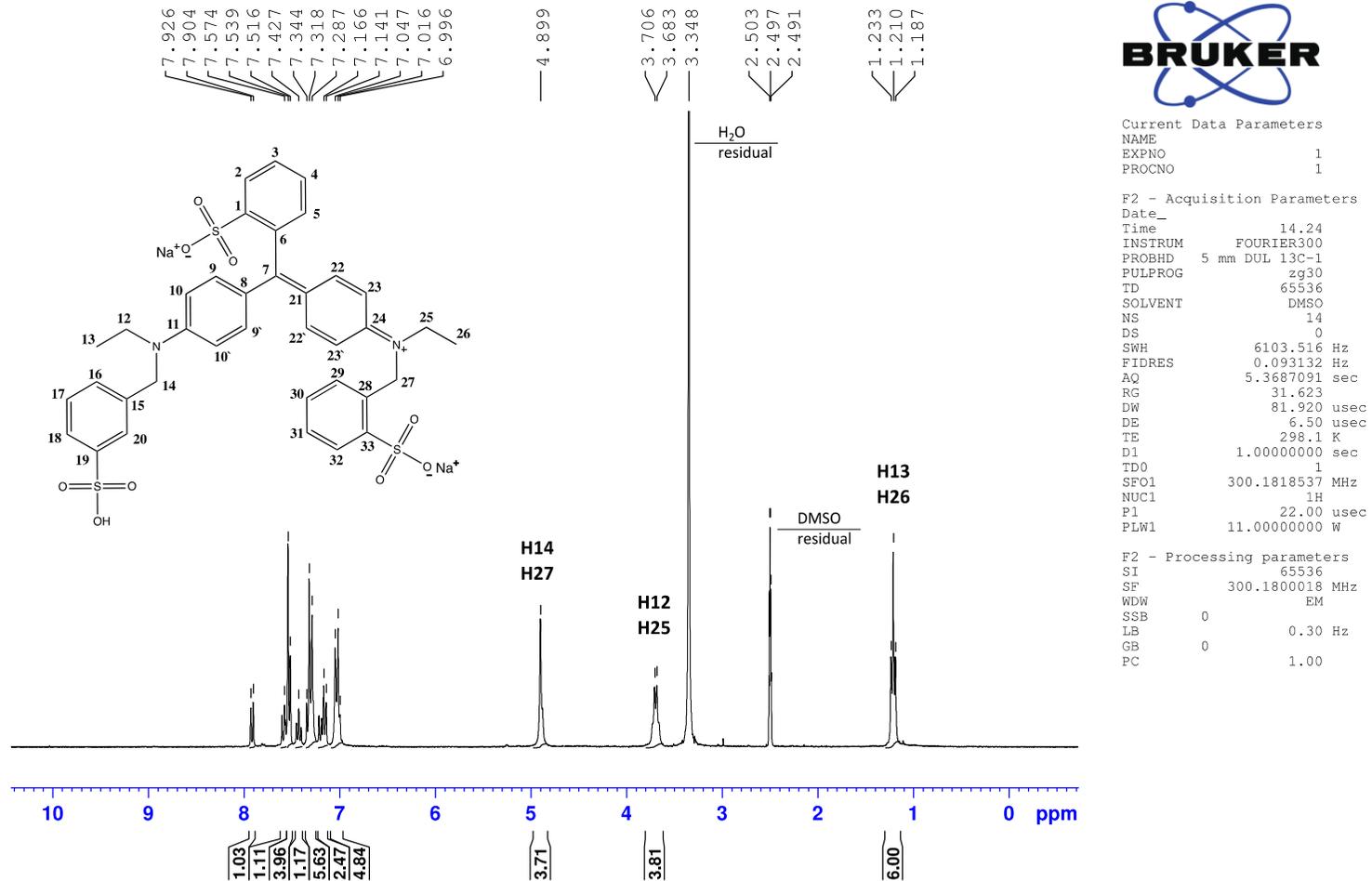
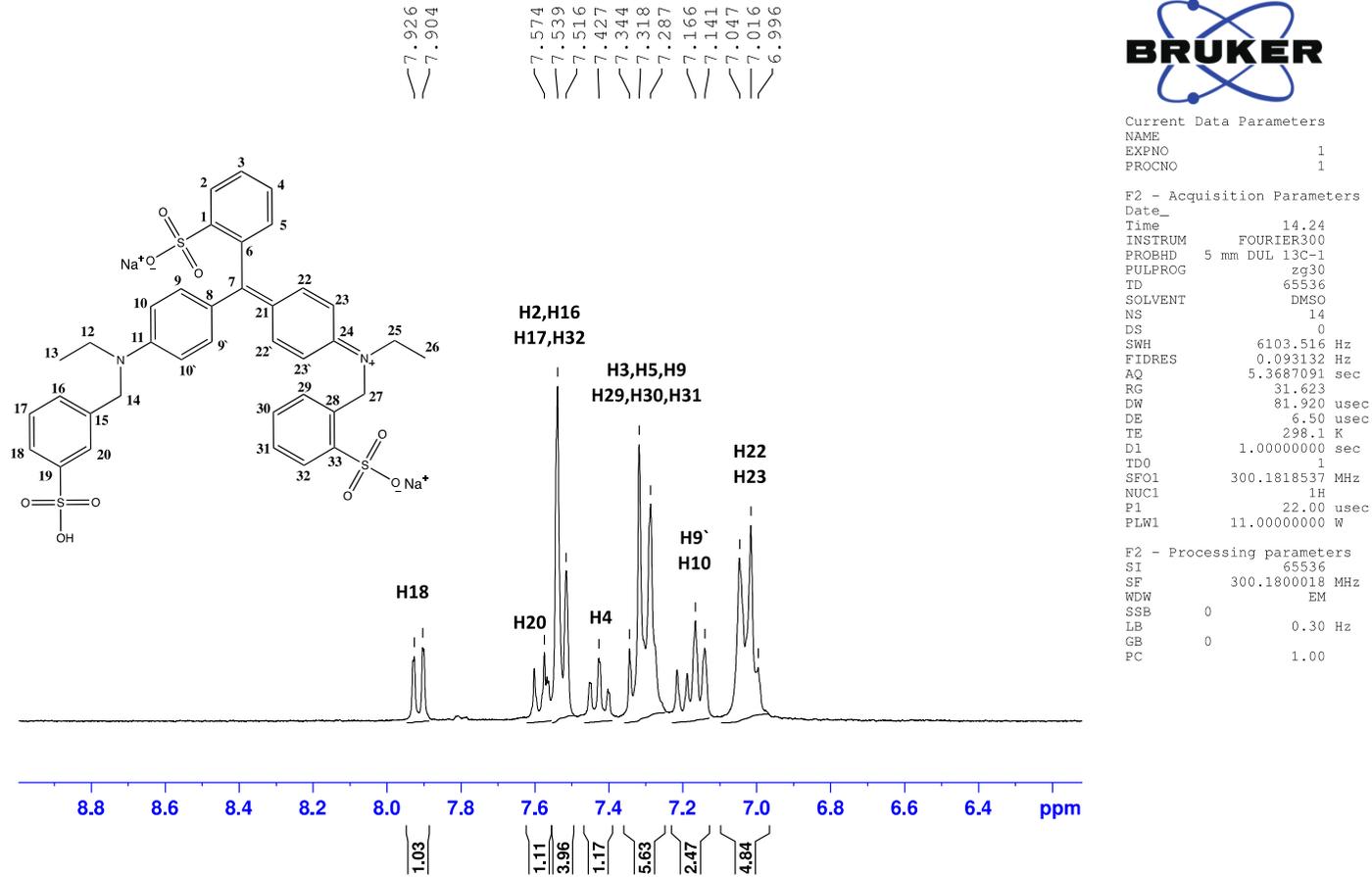


Figura 19 - Expansão do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  entre 8.8 e 6.3 ppm para o corante azul brilhante



Da mesma forma que RMN  $^1\text{H}$ , a análise por RMN  $^{13}\text{C}$  permite obter informações importantes sobre a estrutura da molécula analisada. Os experimentos foram realizados em um equipamento *Fourrier 300 Bruker®*.

As Figuras 20 e 21 apresentam o resultado obtido para RMN de  $^{13}\text{C}$  para o corante azul brilhante. Nestas observamos os sinais alquílicos C13-C26, C12-C25, e C14-C27 simétricos com deslocamentos de 12.4, 45.9 e 53.1 ppm respectivamente. Além disso, são evidenciados na expansão apresentada na Figura 21 os sinais aromáticos entre 178 a 113 ppm, Tabela 3. Desta forma, o resultado está de acordo com o que tem sido indicado para a molécula de Corante Azul Brilhante.

Tabela 3 -  $^{13}\text{C}$  RMN obtido a 75,4 MHz em  $\text{DMSO-}d_6$  (39.5 ppm) para o corante azul brilhante.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>
<b>Deslocamento (ppm)</b>	136.9	126.6	126.5	130.7	126.0	128.2	140.5
	<b>C8</b>	<b>C9</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>	<b>C13</b>	<b>C14</b>
<b>Deslocamento (ppm)</b>	127.2	126.0	113.3	148.8	45.9	12.4	53.1
	<b>C15</b>	<b>C16</b>	<b>C17</b>	<b>C18</b>	<b>C19</b>	<b>C20</b>	<b>C21</b>
<b>Deslocamento (ppm)</b>	136.2	128.1	127.0	123.8	155.5	123.7	136.3
	<b>C22</b>	<b>C23</b>	<b>C24</b>	<b>C25</b>	<b>C26</b>	<b>C27</b>	<b>C28</b>
<b>Deslocamento (ppm)</b>	136.7	113.4	178.1	45.9	12.4	53.1	136.0
		<b>C29</b>	<b>C30</b>	<b>C31</b>	<b>C32</b>	<b>C33</b>	
<b>Deslocamento (ppm)</b>		127.7	130.5	124.7	124.7	147.1	

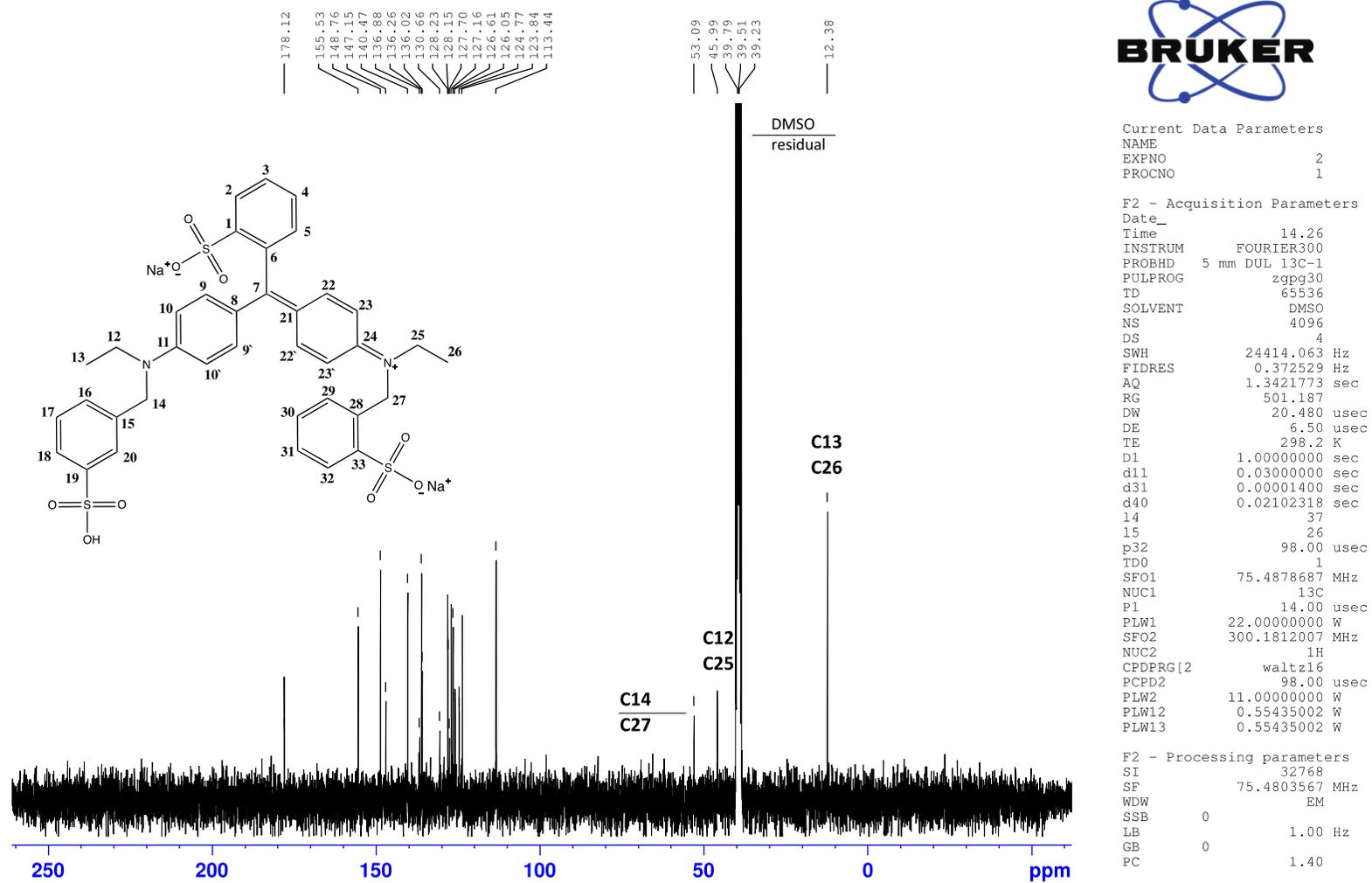
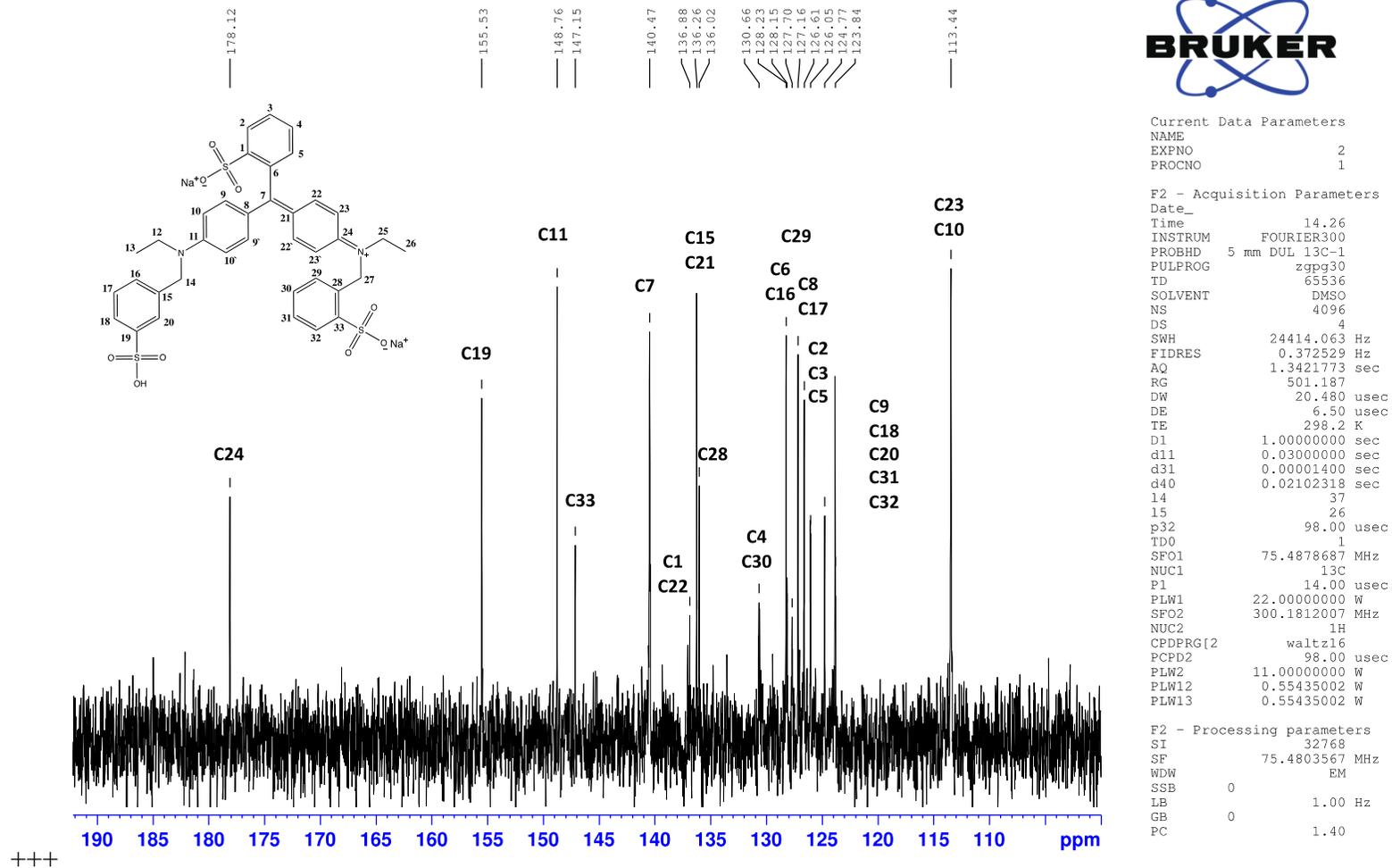
Figura 20 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  para o corante azul brilhante

Figura 21 - Expansão entre 180 e 90 ppm do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  para o composto azul brilhante



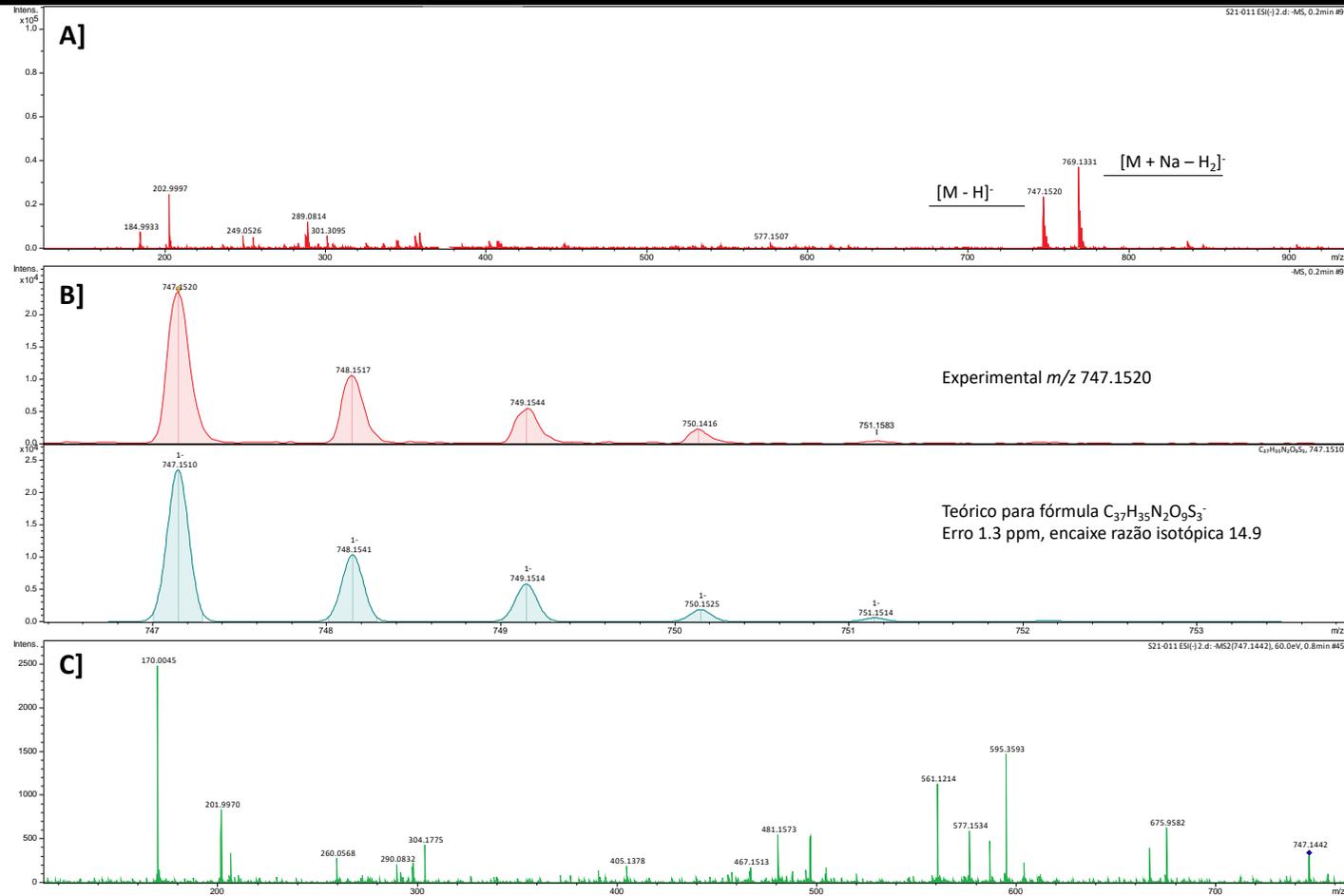
Enquanto isso, a EMAR qualifica o composto, identificando a fórmula molecular, através de características como massa exata, razão isotópica e fragmentação. Para esta análise, foi utilizado um equipamento com separação de massas por quadrupolo-tempo de voo com ionização por *electrospray* (ESI-QTOF) Bruker Daltonics (MicroQ-TOFII). De acordo com as funções orgânicas presentes na molécula, a análise foi realizada no modo de ionização negativo ESI(-).

Como resultado, observamos a presença de dois sinais com  $m/z$  747.1520 e 769.1331 os quais são referentes aos íons moleculares  $[M - H]^-$  e  $[M + Na - H_2]^-$  respectivamente, Figura 22A. Enquanto isso, na expansão apresentada na Figura 22B, temos a massa exata e o encaixe da razão isotópica que confirmam a presença do composto com fórmula elementar  $C_{37}H_{35}N_2O_9S_3^-$ . Ainda, na Figura 22C, é apresentado o experimento MS-MS para o íon molecular, onde são observados os principais fragmentos. A Tabela 4 sumariza os resultados.

Tabela 4 - Medidas de massa exata para o corante azul brilhante.

<b>Ionização</b>	<b>Fórmula</b>	<b><math>m/z</math> Teórico</b>	<b><math>m/z</math> Experimental</b>	<b>Erros (ppm)</b>
$[M - H]^-$	$C_{37}H_{35}N_2O_9S_3^-$	747.1510	747.1520	1.3
$[M + Na - H_2]^-$	$C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na^-$	769.1330	769.1331	0.1
$[M - CH_{14}O_6S_2]^-$	$C_{36}H_{21}N_2O_3S^-$	561.1273	561.1214	-
$[M - C_8H_{11}O_6S_2]^-$	$C_{29}H_{25}N_2O_3S^-$	481.1991	481.1573	2.3
$[M - C_{30}H_{30}O_6S_2]^-$	$C_7H_6O_3S^-$	170.0043	170.0045	0.5

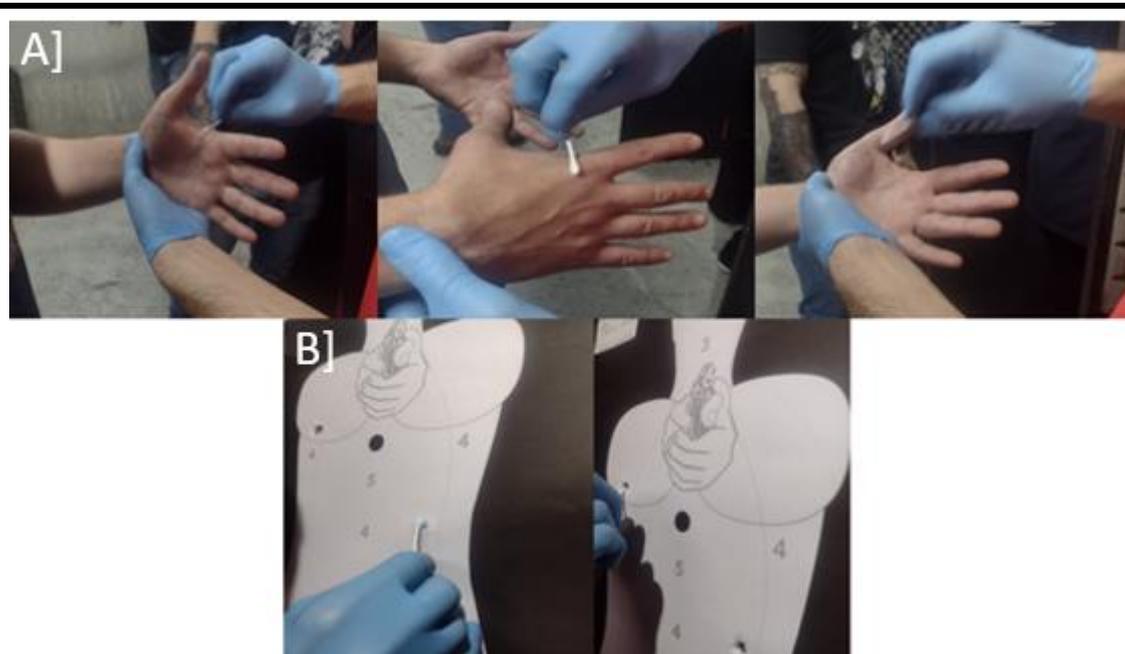
Figura 22 - Análise por Espectrometria de Massas de Alta Resolução para o corante azul brilhante



Em **A)** é apresentado um espectro no modo ESI(-) *full* entre 100 a 1100 u.m.a.; em **B)** uma expansão entre 746 e 754 u.m.a. e comparação para o íon  $m/z$  747.1520 com o esperado para a fórmula elementar  $C_{37}H_{35}N_2O_9S_3^-$ ; em **C)** uma análise no modo MS-MS para o íon  $m/z$  747.

Na sequência, após os disparos foram coletadas amostras das mãos dos atiradores (Figura 23A), bem como nos alvos (Figura 23B) com auxílio de swabs embebidos em etanol. Estes disparos ocorreram a diferentes distancias dos alvos, conforme procedimento experimental.

Figura 23 - Coleta de amostras



Fonte: O autor (2022).

Em **A)** temos a coleta das amostras nas mãos; em **B)** a coleta nos impactos nos alvos.

Após a coleta das amostras foram realizados os testes de fluorescência com a lanterna de luz com emissão UV a 395 nm nas mãos dos atiradores, alvos, arma e também nos cartuchos deflagrados. Neste sentido, foi mais visual a presença do corante a luz visível do que com a utilização da lanterna conforme pode ser visualizado nas imagens Figura 24A, B e C.

Figura 24 - Teste visual nas mãos do atirador

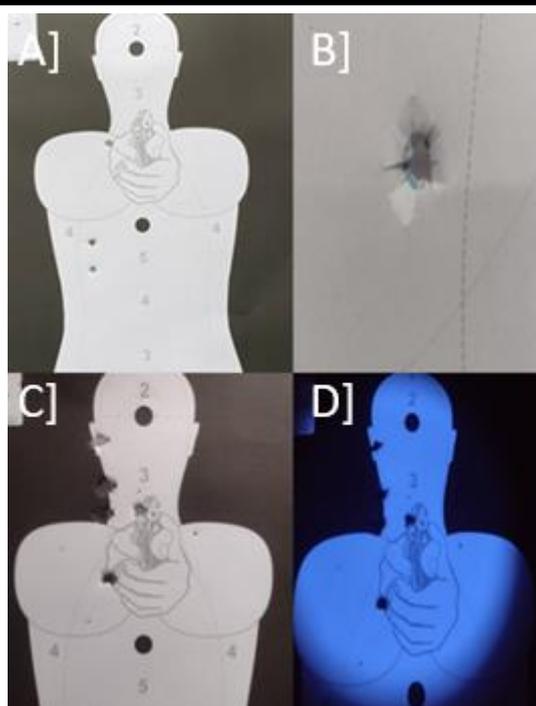


Fonte: O autor (2022).

Em **A)** é apresentada imagem das mãos do atirador antes dos disparos; em **B)** após os disparos; e em **C)** com luz UV.

Nos alvos podemos verificar também a presença do corante azul brilhante somente nos disparos à distância de 5 m, conforme mostrado na Figura 25A, na Figura 25B é mostrada uma ampliação para melhor visualização do corante. Já nos alvos com disparos a 10 e 15 m de distância, não foi visualmente perceptível a presença do mesmo, conforme figura 25C também não foi possível verificar emissão de onda fluorescente, como mostrado na figura 25D.

Figura 25 – Fotos dos impactos dos disparos.

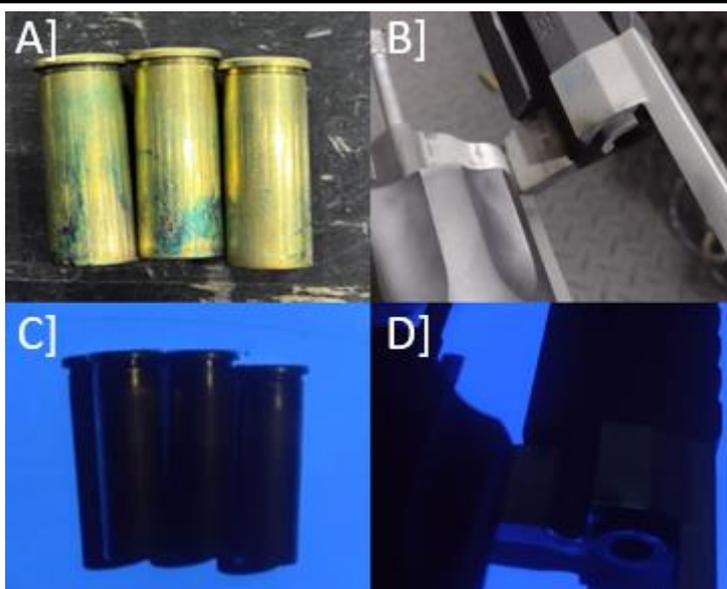


Fonte: O autor (2022).

Em **A)** é apresentada imagem dos impactos a 5 metros; em **B)** ampliação da imagem 25A; e em **C)** impactos a 15 metros; e em **D)** com luz UV.

Os cartuchos deflagrados mostrados na Figura 26A também apresentaram traços de corante, bem como a arma utilizada nos disparos apresentada na Figura 26B, ambos não apresentaram fluorescência quando a luz UV foi incidida sobre eles, conforme representado na Figura 26C e D.

Figura 26 – Fotos dos estojos e arma após os disparos.



Fonte: O autor (2022).

Em **A)** é apresentada imagem dos estojos deflagrados; em **B)** da arma utilizada nos disparos; e em **C)** estojos submetidos a luz UV; e em **D)** arma submetida a luz UV.

Por outro lado, alguns dos disparos falharam com a espoleta deflagrada, porém com a não combustão do propelente. Este fato ocasionou o emperramento do projétil dentro do cano, sendo retirado com ferramenta apropriada. Em outros casos o projétil não ficou emperrado no cano, porém não teve propulsão suficiente para chegar no alvo, tal fenômeno se deve a higroscopicidade do corante, o qual absorveu umidade formando grumos dentro do estojo, conforme ilustrado na figura 27.

Figura 27 - Grumos formados no estojo após disparo utilizando corante.



Fonte: O autor (2022).

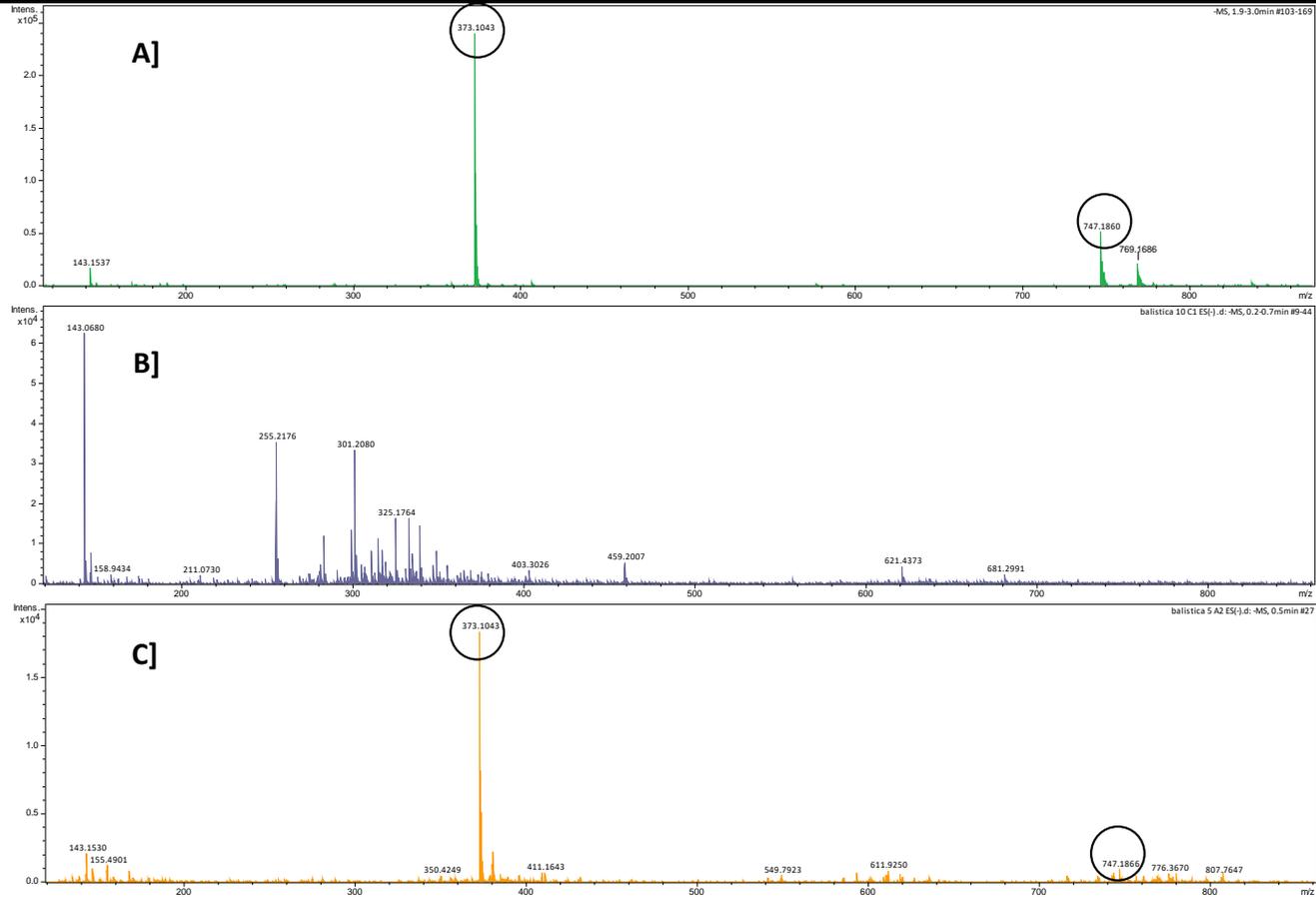
Embora os testes de fluorescência não tenham obtido êxito neste trabalho, Sivasankaran e colaboradores (2016) conseguiram desenvolver um sensor de fluorescência para o corante azul brilhante em produtos alimentícios, este sensor foi alocado em uma sonda, com o intuito de ser utilizada em espectrofluorímetros, a solução interna da sonda é composta pontos quânticos de sulfeto de cádmio recobertos com L-cisteína. Este sensor apresentou baixo nível de detecção, boa reprodutibilidade e repetibilidade. Podendo assim ser usado para determinação do corante azul brilhante por ensaios de fluorescência (SIVASANKARAN *et al.*, 2016).

Outros compostos podem ser usados como marcadores de balística além do corante azul brilhante. Neste sentido Destefani (2014) propôs um complexo de európio [Eu(PIC)<sub>3</sub>(NMK)<sub>3</sub>] como marcador químico fotoluminescente para minuições de calibre .38 e .40, o mesmo se mostrou eficiente em concentração acima de 25 mg para calibre .38 e 50 mg para calibre .40, sendo visível com o uso de luz UV nos alvos, armas e mãos e braços do atirador (DESTEFANI, 2014). Destefani (2014) também identificou resíduos de disparo utilizando Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray e Ressonância Ciclôtrônica de Íons por Transformada de Fourier (ESI(-)-FT-ICR MS). Em seus ensaios a coleta de amostras foi realizada utilizando *swabs* embebidos em EDTA, as mesmas foram coletadas nas mãos do atirador, alvo e arma utilizada. Em todos os casos o íon com  $m/z$  440 pôde ser identificado, este íon corresponde ao complexo [Eu(EDTA)] em sua forma desprotonada. Foi possível também detectar GSR de quantidades muito pequenas do complexo [Eu(PIC)<sub>3</sub>(NMK)<sub>3</sub>] adicionado as munições (2 e 5 mg), nas mãos do atirador, porém não foi possível detectar o composto visualmente. Este resultado mostra a grande sensibilidade que a técnica de espectrometria de massas possui, tornando seu uso indicado para análises de balística forense (DESTEFANI, 2014).

Por outro lado, as avaliações por espectrometria de massas indicaram a presença de corante na mão do atirador, este resultado se da ao fato de que os revólveres tem como característica uma grande liberação de GSR devido ao seu tambor aberto, Enquanto isso no alvo, não foi possível verificar a massa do composto, em nenhuma das distâncias onde os disparos foram efetuados, apesar de que a verificação visual foi possível. A causa provável para este incidente é que o corante estava dentro do estojo, assim o mesmo só ficou depositado na base do projétil, assim a quantidade de composto transportado pelo projétil foi muito baixa, respectivamente na Figura 28B e C. pode-se verificar uma semelhança nos espectros das Figuras 28A e C, onde vemos o íon molecular com  $m/z$  747.1860, com uma intensidade baixa, confirmando a presença do composto nas amostras

coletadas, enquanto isso, o íon com  $m/z$  373.1043 dever ser relacionado a degradação do composto.

Figura 28 - Análise por Espectrometria de Massas de Alta Resolução para as amostras do padrão de azul brilhante



Em **A)** amostras diluídas em álcool etílico em **B)** coletadas no ALVO com swab e diluída em álcool etílico e em **C)** coletada na mão do atirador com swab e diluída em álcool etílico.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que o corante azul brilhante pode ser utilizado como marcador químico fluorescente para munições de armas de fogo. No entanto, novos testes devem ser feitos para compreender o máximo que pode ser utilizado de marcador, para que não haja problemas de propulsão, além de serem testadas outras formas de coleta e identificação do mesmo. A busca por compostos estáveis que possam ser utilizados como marcadores balísticos é e continuara sendo importante para facilitar a perícia, que hoje em dia avalia resíduos de metais por técnicas demoradas e caras. A confirmação do atirador é um passo importante para uma justiça adequada em casos de violência utilizando arma de fogo.

## **7 PERSPECTIVAS PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO**

- Avaliar a quantidade de corante que pode ser utilizado nos cartuchos, para viabilizar a determinação do mesmo nos impactos causados pelos projéteis, por espectrometria de massas.
- Avaliar a capacidade fluorescente do composto com diferentes solventes, para identificar a viabilidade de semente por espectrofotômetro relacionando distância X alvo.
- Verificar a viabilidade de utilização do composto como marcador visual em munições de calibres diferentes e armas diferentes, como pistolas e armas longas.

## REFERÊNCIAS

- CBC. Companhia Brasileira de Cartuchos. Novas Munições Copper Bullet Tactical CBC. Informativo técnico nº 56 – emitido em maio de 2010. Disponível em: <https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-56-Muni%C3%A7%C3%B5es-Copper-Bullet-Tactical.pdf>. Acesso em: 09 set. 2022.
- CBC. Companhia Brasileira de Cartuchos. Munições CBC. Disponível em: [https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2020/05/catalogo\\_municoes\\_varejo.pdf](https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2020/05/catalogo_municoes_varejo.pdf). Acesso em: 10 set. 2022.
- CBC. Companhia Brasileira de Cartuchos. Munições NTA - Non Toxic Ammunition. Informativo técnico nº 61 – emitido em maio de 2013. Disponível em: <https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-61-Muni%C3%A7%C3%B5es-NTA.pdf>. Acesso em: 09 set. 2022.
- CERQUEIRA, D. *et al.* Atlas da Violência 2021. **IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, p. 108, 2021. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/arquivos/artigos/1375-atlasdaviolencia2021completo.pdf>. Acesso em: 29 set. 2022.
- CHAJISTAMATIOU, Aikaterini S.; BAKEAS, Evangelos B.. **Identification of thiocyanates by Gas Chromatography – Mass Spectrometry in explosive residues used as a possible marker to indicate black powder usage**. *Talanta*, [S.L.], v. 195, p. 456-462, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.097>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914018312487?casa\\_token=F6u04PEhUNQAAAAA:APFPxCicKoJMiASDh\\_hMZwKj-mzNFxkq5n7o\\_XokkkPhDRLt-mNVhpWS0s\\_mlUSwJnT9lru\\_y2QL](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914018312487?casa_token=F6u04PEhUNQAAAAA:APFPxCicKoJMiASDh_hMZwKj-mzNFxkq5n7o_XokkkPhDRLt-mNVhpWS0s_mlUSwJnT9lru_y2QL). Acesso em: 21 set. 2022.
- CHIARADIA, Mariza Campagnolli et al. **O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de 45 compostos tóxicos em alimentos**. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 623-636, fev. 2008. Disponível em: <http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2008/vol31n3/29-RV06472.pdf>. Acesso em: 23 out. 2022.
- CHIARELLO, Marilda. **Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por cromatografia a líquido acoplada a analisadores de espectrometria de massas**. 2018. 199 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.
- CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO. *Química Forense*. 2011. Disponível em: [https://www.crq4.org.br/qv\\_forense](https://www.crq4.org.br/qv_forense). Acesso em: 16 nov. 2022.
- CONWAY, S. **A short history of firearms in the context of the search for a proper definition of the term “antique firearm”**, 2020.

Disponível em: <https://www.fareconsultants.nl/ashorthistory.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2022.

COSTA, Inês Bordalo Malta Beja e. **Discriminação de diferentes tipos de pólvora por GC/MS e NIRS**. 2019. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Laboratoriais em Ciências Forenses, Instituto Universitário Egas Moniz, Almada, 2019. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/30817>. Acesso em: 19 set. 2022

COSTA, Rayana Alvarenga. **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS : caracterização de munições limpas**. 2016. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. Disponível em: [https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese\\_10255\\_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf](https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese_10255_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf). Acesso em: 26 ago. 2022.

DESTEFANI, Caline Airão. **Síntese, Aplicação e Avaliação de Toxicidade Aguda de Complexo Orgânico à Base de Európio Proposto como Marcador Fotoluminescente para Identificação de Resíduos de Tiro**. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1267/1/CALINE%20DESTEFANI.pdf>. Acesso em: 05 set. 2022.

DETTMET, Katja et al. **Mass spectrometry-based metabolomics. Mass Spectrometry Reviews**, [S.l.], v. 26, n. 1, p. 51-78, June 2007. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1904337/pdf/nihms21280.pdf>. Acesso em: 23 out. 2022.

DINIZ, Maria Elisa Romanelli. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-8LQSXY>. Acesso em: 05 set. 2022.

DONOHUE, John; CAI, Samuel; BONDY, Matthew; COOK, Philip. **More Guns, More Unintended Consequences: the effects of right-to-carry on criminal behavior and policing in us cities. Nber Working Paper Series**, [S.L.], n. 1, p. 1-8, jun. 2022. National Bureau of Economic Research. <http://dx.doi.org/10.3386/w30190>. Disponível em: [https://www.nber.org/system/files/working\\_papers/w30190/w30190.pdf](https://www.nber.org/system/files/working_papers/w30190/w30190.pdf). Acesso em: 30 ago. 2022.

DUARTE, Anaí. **Caracterização Elementar de Resíduos de Disparo de Armas de Fogo Gerados por Munição de Fabricação Brasileira**. 2014. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/119121/000969848.pdf>. Acesso em: 10 set. 2022.

FERREIRA, Luisa Pereira e. **Identificação e Discriminação de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo por Fluorescência de Raios x por Reflexão Total, Espectrometria de Massas com Ionização por Paper Spray e Técnicas Quimiométricas**. 2020. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/35892>. Acesso em: 17 out. 2022.

FIGUEIREDO, I.; MARQUES, I. Panorama sobre as armas de fogo no Brasil : um retrato possível a partir dos sistemas federais. **Anuário Brasileiro de Segurança Pública**, p. 144–148, 2021. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2021/10/anuario-15-completo-v7-251021.pdf>. Acesso em 05 nov. 2022.

GABRIEL, Vladimir Hallak. **Estudo de Modificadores Balísticos na Formulação de Propelentes Base Dupla visando à Otimização de sua Velocidade de Queima**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-30042014-094502/pt-br.php>. Acesso em: 19 set. 2022.

GEORG, Natacha Juli; KELNER, Lenice; JÚNIOR, João Bosco Silvino. Armas de fogo: aspectos técnicos periciais. **Revista Jurídica (FURB)**, v. 15, n. 30, p. 137-156, 2011. Disponível em: <https://bu.furb.br/ojs/index.php/juridica/article/view/3062/2017>. Acesso em: 04 set. 2022.

HARRIS, Daniel. Espectrometria de Massa. In: HARRIS, Daniel C.. **Análise Química Quantitativa**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HEPBURN, L *et al.* The US gun stock: results from the 2004 national firearms survey. **Injury Prevention**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 15-19, 1 fev. 2007. BMJ. <http://dx.doi.org/10.1136/ip.2006.013607>. Disponível em: <https://injuryprevention.bmj.com/content/injuryprev/13/1/15.full.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2022.

JÚNIOR., Otaviano de A. **Um estudo sobre o movimento dos projéteis balísticos e sua trajetória**. Editora Blucher, 2017. E-book. 9788580392579. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580392579/>. Acesso em: 23 ago. 2022.

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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x>. Acesso em: 13 nov. 2022.

LIDORIO, Rodrigo Boneli. **Exame Residuográfico: Estudo da Aplicação do Método de Griess-Ilosvay para Qualificação de Eventos de Disparo de Arma de Fogo**. 2020. 40 f. TCC (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2020. Disponível em:

<https://repositorio.animaeducacao.com.br/handle/ANIMA/15313>. Acesso em: 26 set. 2022.

MARTINIS, Bruno Spinosa D.; OLIVEIRA, Marcelo Firmino D. **Química Forense Experimental**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016. E-book. ISBN 9788522122783. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522122783/>. Acesso em: 10 out. 2022.

MARTINS JUNIOR, Cícero da Silva. **Avaliação do Impacto do Estatuto do Desarmamento Sobre a Taxa de Homicídios Por Arma de Fogo no Brasil**. 2018. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30628/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20C%c3%adcer0%20da%20Silva%20Martins%20Junior.pdf>. Acesso em: 29 set. 2022.

MONTEIRO FILHO, Carlos Fernando Pessoa. **Identificação de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo Através de Técnicas Eletroquímicas**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Dqf, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44540>. Acesso em: 09 set. 2022.

PAVIA, Donald *et. al.* **Introduction to spectroscopy**. 5. ed. Bellingham: Cengage Learning, 2015.

PEDROZA, Paulo César Pires Fortes. Calibre. **Perícia Federal**, Brasília, v. 15, p. 26-29, jul. 2003. Disponível em: <https://apcf.org.br/wp-content/uploads/2020/06/15.pdf>. Acesso em: 05 set. 2022.

PEREIRA, Luiz Alberto Ferracini. **Balística Forense Aplicada a Defesa Penal**. Leme: Editora de Direito, 1995. 388 p.

Perícia Federal: **Balística Forense**. Disponível em: <http://www.apcf.org.br>. Acesso em: 09 set. 2022.

PERRET, D.; MARCHSE, S.; Gentili, A.; Curini, R.; Terracciano, A.; Bafile, E.; Romolo, F.; **Chromatographia** 2008, 68, 1612

RABELLO, Eraldo. **Balística forense**. Porto Alegre: Sagra - D.C. Luzzatto, 1995.

REBOLEIRA, Nuno Gonçalo Inácio. **Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Departamento Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013. Disponível em: [https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/10063/1/ulfc105873\\_tm\\_Nuno\\_Reboleira.pdf](https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/10063/1/ulfc105873_tm_Nuno_Reboleira.pdf). Acesso em: 22 set. 2022.

REIS, Edson Luis Tocaia 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, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 409-413, jun. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000300009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/8KtK7mFzPNpcKTTmHBrbk8w/?lang=pt>. Acesso em: 10 out. 2022.

REVIEW, World Population. Gun Ownership by Country 2022. 2022. World Population Review. Disponível em: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/gun-ownership-by-country>. Acesso em: 30 ago. 2022.

ROMÃO, Wanderson et al. **Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso.** Química Nova, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1717-1728, 12 jul. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011001000005>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/chckR8Gvg9RQLdhPwqgTrWc/?lang=pt>. Acesso em: 09 set. 2022.

SANTOS, André Luís Silva dos. **CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO (GSR) DE MUNIÇÃO NTA: critérios morfológicos e químicos por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X.** 2020. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Segurança Cidadã, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/213519/001116985.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 set. 2022.

SANTOS, Laila Monize de Oliveira. **Exames Residuográficos para a Identificação do Autor de Disparo com Arma de Fogo.** 2011. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Tecnológica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: [https://www.quimicatecnologica.bh.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/198/2022/06/TCC\\_Laila\\_Santos\\_2011.pdf](https://www.quimicatecnologica.bh.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/198/2022/06/TCC_Laila_Santos_2011.pdf). Acesso em: 13 set. 2022.

SIVASANKARAN, Unni et al. Fluorescence Turn off Sensor for Brilliant Blue FCF- an Approach Based on Inner Filter Effect. **Journal Of Fluorescence**, [S.L.], v. 27, n. 1, p. 69-77, 18 set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-016-1935-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10895-016-1935-8>. Acesso em: 09 dez. 2022.

TAURUS. **Manual de Instruções e Segurança – Revólveres.** Disponível em: <https://www.taurusarmas.com.br/pt/manuais>. Acesso em: 09 set. 2022.

TOCCHETTO, Domingos. **Balística Forense: Aspectos técnicos e jurídicos.** 10. ed. Campinas: Millennium, 2020.

TOZZINI, Leonardo Giovanni Hermes. **A Produção, as Características e a Utilização dos Principais Explosivos Utilizados na Artilharia de Campanha do Exército Brasileiro.** 2019. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Ciências Militares, Academia Militar das Agulhas Negras, Exército Brasileiro, Resende, 2019. Disponível em: <https://bdex.eb.mil.br/jspui/bitstream/123456789/6368/1/6067.pdf>. Acesso em: 26 set. 2022.

United Nations Office on Drugs and Crime (UNDOC). **Global Study on Homicide 2019**. S.i: Unodc Research, 2019. Disponível em: [https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/gsh/Booklet\\_3.pdf](https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/gsh/Booklet_3.pdf). Acesso em: 27 set. 2022.

VANINI, Gabriela. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES : desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1611/1/An%C3%A1lise%20de%20Res%C3%AAduos%20de%20Disparos%20de%20Armas%20de%20Fogo%20%28GSR%29%20usando%20ICP%20OES%20desenvolvimento%20de%20uma%20nova%20metodologia%20anal%C3%ADtica.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2022.

VERMELHO, Luís C. R. **Caracterização Física e Química da Pólvora**. Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica. Out. 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/13846>. Acesso em: 21 set. 2022.

VIEIRA, Flávia Soares. **Desenvolvimento de métodos baseados em espectrometria de massas e cromatografia líquida para análise de compostos químicos produzidos por bioconversão de glicerina**. 2018. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/8883>. Acesso em: 22. out. 2022.

WALLACE, J. S. **Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

WESTIN, Ricardo. **Especialistas veem perigo em armar cidadãos. Atiradores esperam mais incentivos do governo**. 2021. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2021/03/especialistas-veem-perigo-em-armar-cidadaos-e-atiradores-esperam-mais-incentivos-do-governo> . Acesso em: 29 set. 2022.