

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

PAULO HENRIQUE TONIN

USO DE ALUMINATO DE ESTRÔNCIO DOPADO COM EURÓPIO E DISPRÓSIO
COMO MARCADOR LUMINESCENTE PARA DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE
DISPARO DE ARMA DE FOGO

CAXIAS DO SUL

2025

PAULO HENRIQUE TONIN

**USO DE ALUMINATO DE ESTRÔNCIO DOPADO COM EURÓPIO E DISPRÓSIO
COMO MARCADOR LUMINESCENTE PARA DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE
DISPARO DE ARMA DE FOGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica do Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva e coorientação do Prof. Dr. César Aguzzoli

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

T665u Tonin, Paulo Henrique

Uso de aluminato de estrôncio dopado com európio e disprosio como marcador luminescente para detecção de resíduos de disparo de arma de fogo [recurso eletrônico] / Paulo Henrique Tonin. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Sidnei Moura e Silva.

Coorientação: César Aguzzoli.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ciência dos materiais. 2. Luminescência. 3. Arma de fogo. 4. Balística forense. I. Silva, Sidnei Moura e, orient. II. Aguzzoli, César, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

“Uso de aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio como marcador luminescente para detecção de resíduos de disparo de arma de fogo”

Paulo Henrique Tonin

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação acadêmica do Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva e coorientação do Prof. Dr. César Aguzzoli

Caxias do Sul, 27 de março de 2025

Banca examinadora

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Coorientador: Prof. Dr. César Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Profa. Dra. Janaína da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dr. Lucas Weber Dias
Conservatoire National des Arts et Métiers – Cnam

RESUMO

A balística forense é uma área fundamental da ciência forense, dedicada à análise de evidências relacionadas ao uso de armas de fogo em atividades criminosas. Entre os aspectos investigados, destaca-se a detecção e caracterização dos resíduos de disparo, que podem fornecer informações valiosas sobre a arma utilizada, a distância do disparo e até mesmo a possível identidade do atirador. Métodos tradicionais de detecção, como espectroscopia e microscopia eletrônica de varredura, são amplamente empregados, mas apresentam desafios relacionados à sensibilidade, custo e acessibilidade das análises. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas abordagens para a marcação e identificação desses resíduos tem sido um tema de crescente interesse na comunidade científica. Uma solução promissora envolve o uso de materiais luminescentes que possam ser visualizados sob iluminação específica, facilitando a detecção em campo sem a necessidade de equipamentos sofisticados. Dentre esses materiais, os aluminatos dopados com íons lantanídeos têm se destacado devido às suas propriedades fotoluminescentes, estabilidade térmica e resistência a condições ambientais adversas. Assim, este trabalho teve como objetivo principal investigar a viabilidade do uso de aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio como marcador luminescente para resíduos de disparo de armas de fogo. Para isso, inicialmente o composto foi caracterizado por Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão em energia de raios-X (MEV-EDS), difração a laser, difração de Raios X (DRX) e análise termogravimétrica, após foram testadas três concentrações do marcador (5%, 10% e 15%) para avaliar sua eficácia na detecção dos resíduos. Com base nos resultados o marcador apresentou um tamanho médio de partícula de 64,43 μm , uma estrutura monocíclica e alta estabilidade a altas temperaturas. As análises por MEV-EDS demonstraram a presença do marcador nas superfícies de interesse, enquanto a iluminação UV permitiu a visualização clara do resíduo após os disparos. Os resultados indicam que a concentração de 15% apresenta a melhor performance em termos de adesão e persistência dos resíduos. Assim, os resultados deste trabalho indicam que o composto testado pode ser uma ferramenta promissora para investigação forense, permitindo a detecção rápida e precisa de resíduos de disparo. Paralelamente a este projeto foi elaborado um artigo de revisão focado nas principais técnicas de identificação de resíduos de disparo de arma de fogo.

Palavras-chave: Balística forense, Luminescência, Resíduos de disparo.

ABSTRACT

Forensic ballistics is a fundamental area of forensic science, dedicated to the analysis of evidence related to the use of firearms in criminal activities. Among the aspects investigated, the detection and characterization of gunshot residues stand out, as they can provide valuable information about the firearm used, the distance of the shot, and even the possible identity of the shooter. Traditional detection methods, such as spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), are widely used, but they present challenges related to sensitivity, cost, and accessibility of the analysis. In this context, the development of new approaches for marking and identifying these residues has become an area of growing interest in the scientific community. A promising solution involves the use of luminescent materials that can be visualized under specific lighting, facilitating field detection without the need for sophisticated equipment. Among these materials, lanthanide-doped aluminates have stood out due to their photoluminescent properties, thermal stability, and resistance to adverse environmental conditions. Thus, this study aimed to investigate the feasibility of using europium- and dysprosium-doped strontium aluminate as a luminescent marker for gunshot residues. To this end, the compound was initially characterized by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), laser diffraction, X-ray diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Afterward, three concentrations of the marker (5%, 10%, and 15%) were tested to assess its effectiveness in detecting the residues. Based on the results, the marker showed an average particle size of 64.43 μm , a monocyclic structure, and high stability at high temperatures. SEM-EDS analysis demonstrated the presence of the marker on the surfaces of interest, while UV illumination allowed clear visualization of the residue after the shots. The results indicate that the 15% concentration presents the best performance in terms of residue adhesion and persistence. Therefore, the findings of this study suggest that the tested compound may be a promising tool for forensic investigations, allowing rapid and accurate detection of gunshot residues. In parallel with this project, a review article was developed focusing on the main techniques for identifying gunshot residues.

Keywords: Forensic Ballistics; Luminescence; Gunshot Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esboço do canhão de Milimete.	18
Figura 2 - Partes principais de um revólver Taurus®.	20
Figura 3 – Ilustração de cartucho mostrando os principais componentes.	21
Figura 4 – Principais tipos de projéteis fabricados pela CBC.	21
Figura 5 - Estrutura química da nitrocelulose.	23
Figura 6 - Estrutura química da nitroglicerina.	24
Figura 7 - Estrutura química da nitroguanidina.	24
Figura 8 - Comparação entre estojos deflagrados utilizando pólvora sem fumaça e comum respectivamente.	25
Figura 9 – Exemplo de formação de GSR.	26
Figura 10 - Diagrama de Franck-Condon ilustrando as transições eletrônicas e o decaimento entre níveis vibracionais de um estado eletrônico.	31
Figura 11 – Representação da estrutura monoclinica do aluminato de estrôncio e sítios de dopagem.	32
Figura 12 - Aluminato de estrôncio dopado com európio e disprosio utilizado nos testes.	33
Figura 13 - Revólver Taurus® .38 MAG 5,1” utilizado nos disparos.	35
Figura 14 - Pontos de coleta de amostras.	36
Figura 15 – Micrografia eletrônica do aluminato de estrôncio	38
Figura 16 - Mapa elementar da amostra e espectro EDS.	39
Figura 17 - Micrografia do propelente utilizado nos disparos.	40
Figura 18 - Gráfico de distribuição do tamanho de partículas determinadas por difração a laser	42
Figura 19 - Difratoograma do aluminato de estrôncio dopado.	43
Figura 20 - Amostra submetida a luz UV pós ensaio em mufla.	44
Figura 21 - Gráfico para análise de TGA	46
Figura 22 - Amostra submetida a luz UV após análise termogravimétrica.	47
Figura 23 - Verificação visual da arma após a série de disparos com 5% de marcador.	48
Figura 24 - Verificação visual da arma após a série de disparos do experimento 2 com 10% de marcador	49
Figura 25 – Verificação visual da arma pós disparo com munições contendo 15% de marcador	50

Figura 26 - Verificação visual do atirador após disparos com munições contendo 15% de marcador	51
Figura 27 - Presença do marcador 24 horas após o disparo nas mãos do atirador	52
Figura 28 - Stubs irradiados com luz UV após a coleta de amostras	53
Figura 29 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 5% de marcador.....	53
Figura 30 - Espectro EDS da partícula 19 presente na amostra com 5% de marcador	54
Figura 31 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 10% de marcador.....	55
Figura 32 - Espectro EDS da partícula 40 presente na amostra com 10% de marcador	56
Figura 33 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 15% de marcador.....	56
Figura 34 - Espectro EDS da partícula 40 presente na amostra com 15% de marcador	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados aproximados de composição da amostra	40
Tabela 2 - Resultado dos experimentos para determinação de sólidos totais.....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	<i>Atomic absorption spectrometry</i>
AF	Armas de fogo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAC	Caçadores, atiradores e colecionadores
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
CR	Certificado de registro
DBP	Ftalato de dibutila
DEP	Ftalato de dietila
DNT	Dinitrotolueno
DMP	Ftalato de dimetila
DPA	Difenilamina
DRX	Difração de Raios X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EC	Etil centralita
EDXRF	<i>Energy dispersive x-ray fluorescence</i>
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC-FID	<i>Gas chromatography- flame ionization detector</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i>
GC-TEA	<i>Gas chromatography-thermal energy analysis</i>
GSR	<i>Gunshot residues</i>
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IGSR	<i>Inorganic gunshot residues</i>
LC-MS	Cromatografia em fase líquida acoplada a espectrômetro de massas
LGSR	<i>Luminescent gunshot residues</i>
LMOF	<i>Lanthanide Metal-Organic Framework</i>
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão em energia de raios-X
NAA	<i>Neutron activation analysis</i>
NC	Nitrocelulose

NG	Nitroglicerina
NTA	<i>Non toxic ammunition</i>
MC	Metil centralita
OGSR	<i>Organic gunshot residues</i>
PF	Polícia Federal
SIGMA	Sistema de Gerenciamento Militar de Armas
SINARM	Sistema Nacional de Armas
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$	Aluminato de estrôncio dopado com európio e disprosio
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
UHPLC	<i>Ultra high-performance liquid chromatography</i>
UV	Ultravioleta
UNODC	<i>United Nations Office on Drugs and Crime</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 BALÍSTICA FORENSE	15
3.2 CONCEITOS HISTÓRICOS.....	17
3.3 ARMAS DE FOGO	18
3.3.1 Componentes de uma arma de fogo	19
3.4 MUNIÇÕES LIMPAS	24
3.5 RESÍDUOS DE DISPAROS DE ARMAS DE FOGO – GUNSHOT RESIDUE (GSR) 26	
3.5.1 Resíduos de disparo inorgânicos - IGSR.....	26
3.5.2 Resíduos de disparo orgânicos - OGSR	27
3.5.3 Resíduos de disparo luminescentes - LGSR	28
3.6 MÉTODOS DE DETECÇÃO.....	29
3.7 LUMINESCÊNCIA	31
3.8 ALUMINATO DE ESTRÔNCIO.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MARCADOR LUMINESCENTE	33
4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEV-EDS.....	34
4.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO A LASER ...	34
4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX	34
4.5 TESTE DE ESTABILIDADE TÉRMICA	34
4.6 ANÁLISE TGA	35
4.7 ARMAMENTO, MUNIÇÃO E TIRO.....	35

4.8	AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO MARCADOR PÓS-DISPARO	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	MEV-EDS	37
5.2	DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)	41
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX	42
5.4	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS	44
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TGA)	45
5.6	INSPEÇÃO VISUAL COM LUZ UV	47
5.7	ANÁLISE POR EDS	52
6	CONCLUSÃO.....	58
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	59
	APÊNDICES	60
	Apêndice A – Espectros obtidos via EDS para as partículas 11 (a), 12 (b), 13 (c), 14 (d), 15 (e), 16 (f), 17 (g), 18 (h) e 20 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 5%	60
	Apêndice B – Espectros obtidos via EDS para as partículas 31 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e), 36 (f), 37 (g), 38 (h) e 39 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 10%	61
	Apêndice C – Espectros obtidos via EDS para as partículas 71 (a), 72 (b), 73 (c), 74 (d), 75 (e), 77 (f), 78 (g), 79 (h) e 80 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 15%	62
	Apêndice D – Artigo de revisão - Review of methods and techniques for gunshot residue detection: advances and challenges.....	63
	REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

A segurança da população é uma das maiores preocupações dos órgãos de segurança, as armas de fogo impactam diretamente na segurança das pessoas, principalmente em países onde o crime organizado atua fortemente como o Brasil. Em 2022 as estatísticas mostram que houveram mais de 47 mil assassinatos no país, sendo 76,5% envolvendo armas de fogo, assim as armas de fogo são prevalentes em mortes violentas, variando por estado devido a suas características locais.(FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA, 2023; REIS et al., 2004)

O Atlas da Violência de 2023 mostrou que a Bahia liderou em mortes por armas de fogo, seguida por Rio de Janeiro, Ceará, Pernambuco e Pará, enquanto Roraima, Acre e Distrito Federal tiveram menores índices. Fatores como tráfico de armas e drogas, políticas de armamento brandas e aumento de armas legais foram apontados como causas do elevado número de homicídios. O SINARM registrou em 2022 1.558.416 armas em situação legal, além de 1.532.803 armas com registro vencido no SINARM. O SIGMA do Exército indicou 783.385 certificados de registro para caçadores, atiradores e colecionadores, possuindo uma parcela significativa de armas registradas. Em 2022, 105.953 armas foram apreendidas por órgãos de segurança pública no Brasil.(CERQUEIRA; BUENO, 2023)

A importância de identificar indícios de crimes envolvendo armas de fogo levou ao desenvolvimento da balística forense, um ramo derivado da química forense. Esta busca apoiar a justiça na resolução de crimes, produzindo evidências em cenas de crime, como drogas, venenos, explosivos e resíduos de disparo de armas de fogo. Profissionais forenses, versados em diversas disciplinas, como biologia, informática, balística, medicina, física e toxicologia, combinam seus conhecimentos para auxiliar processos penais. A química forense desempenha um papel crucial nesse contexto, utilizando técnicas de química analítica e físico-química para classificar e determinar elementos encontrados em locais de crime.(BELL, 2009; REIS et al., 2004; ROMÃO et al., 2011)

Para os resíduos de disparo a técnica padrão para análise é microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão em energia de Raios X, que tem capacidade de detectar as partículas provenientes do disparo com eficiência porém com a preocupação atual com o meio ambiente e com as questões de saúde ocupacional em alta, foram criadas as munições limpas, que são isentas de metais pesados no primer e também possuem projéteis encamisados, evitando assim a propagação principalmente de chumbo para a atmosfera e

também para o sistema respiratório do atirador.(CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, [s.d.]; MARTINY et al., 2008; ROMÃO et al., 2011)

Estas munições limpas não produzem os resíduos inorgânicos característicos, assim a detecção pelo microscópio eletrônico de varredura fica prejudicada, os resíduos produzidos por elas são em sua maioria orgânicos, provenientes em grande parte do propelente e também dos aditivos adicionados, assim são detectados por outros métodos analíticos, porém ainda não existe uma prática padrão.(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; FEENEY et al., 2020; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; TAUDTE et al., 2014)

Atualmente muitos estudos indicam o uso de marcadores químicos ou luminescentes as munições limpas, tornando possível a identificação destes resíduos com o uso de uma simples lanterna que emita luz ultravioleta, possibilitando uma coleta de amostras mais precisa para posterior caracterização dos resíduos por outras técnicas analíticas.(AROUCA, 2016; LUCENA et al., 2019; POLOVKOVÁ; ŠIMONIČ; SZEGÉNYI, 2015). Neste contexto este trabalho teve como objetivo principal avaliar a viabilidade do uso de aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio, como marcador luminescente para disparos de armas de fogo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Testar aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio como marcador luminescente em munições destinadas a disparos com armas de fogo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as propriedades químicas, térmicas e estruturais do composto para aplicação em cartuchos;
- Testar o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio como marcador luminescente para munições de armas de fogo em três concentrações diferentes;
- Avaliar a compatibilidade do marcador, considerando condições reais de disparo e variações de concentração;
- Identificar a presença do marcador luz ultravioleta e por análise de MEV-EDS;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BALÍSTICA FORENSE

O uso indevido de armas de fogo (AF) é uma preocupação global em relação à segurança pública. O crime organizado frequentemente emprega armas de fogo sem regulamentação, levando a uma série de crimes que afetam a população em geral. Segundo o *Global Study of Homicide* do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes, em 2021, dos 458 mil homicídios registrados em todo o mundo, 40% foram cometidos com o uso de armas de fogo. O continente africano teve o maior número de homicídios intencionais, com cerca de 176 mil vítimas, seguido pelas Américas, com aproximadamente 154 mil homicídios.(ME et al., 2023; REIS et al., 2004; SEROL et al., 2023)

Na América, as maiores taxas de homicídios estão concentradas na Colômbia e no Brasil em 2022, com 25,7 e 21,3 homicídios para cada 100 mil pessoas, respectivamente. Isso resultou em mais de 47 mil homicídios no Brasil, dos quais 76,5% envolveram armas de fogo. É notável que o Brasil e a Nigéria juntos representam 20% da taxa de homicídios mundial, apesar de terem apenas 6% da população global. No Brasil, as armas de fogo são o principal meio utilizado em mortes violentas individuais, com variações relacionadas à cultura local, fronteiras internacionais, criminalidade e tráfico de drogas entre os estados. Em homicídios dolosos, 75,4% são cometidos com armas de fogo, enquanto em latrocínios essa proporção é de 61,7% (CERQUEIRA; BUENO, 2023; FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA, 2023; ME et al., 2023)

Segundo dados do Atlas da Violência (2023) dentre os estados brasileiros a Bahia apresentou o maior índice de mortes por armas de fogo (5294), seguido do Rio de Janeiro (2999), Ceará (2973), Pernambuco (2801) e Pará (1939). Por outro lado, os estados com menores números de homicídios por AF foram: Roraima (105), Acre (118) e Distrito Federal (193). Estes números mostram que as regiões norte e nordeste são as mais violentas do país, sendo os principais fatores que influenciaram este elevado número de homicídios, primeiramente o tráfico de armas e drogas, com estes distribuídos pelo crime organizado, milícias entre outras facções. Outro motivo apontado pelo estudo foi o aumento de armas nas mãos de civis devido as políticas brandas em relação a compra de armamento, em virtude de novas legislações do último governo federal, o que conduz a um aumento de armas legais no país, com recorrência consequente de ilegais, pois mais armas migrarão para esse mercado

diminuindo seu preço e facilitando o acesso das mesmas.(CERQUEIRA; BUENO, 2023; MARTINS JUNIOR, 2018)

Segundo o Sistema Nacional de Armas (SINARM) administrado pela Polícia Federal (PF) no ano de 2022 existiam no país 1.558.416 armas registradas em situação legal, sendo que o estado de São Paulo lidera o ranking com 283.620 armas, seguido do Rio Grande do Sul (162.556) e Minas Gerais (149.119). Existem ainda 1.532.803 armas com registro vencido no SINARM, sendo consideradas ilegais. Já o Sistema de Gerenciamento Militar de Armas (SIGMA) do Exército Brasileiro indica que existem 783.385 certificados de registro (CR) em posse de caçadores, atiradores e colecionadores (CAC). Os CAC têm em sua posse uma grande parcela da quantidade de armas registradas no país, principalmente armas de calibre restrito. Por fim no ano de 2022 foram apreendidas pela PF e outros órgãos de segurança pública 105.953 AF.(FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA, 2023)

Assim, é necessária a identificação de indícios de crimes que envolvem AF, ramo conhecido como balística forense, um derivado do campo de estudos da química forense.(VANINI, 2014) Esta é a ciência que busca auxiliar o jurídico na resolução de crimes, elucidando provas contidas em cenas de crime, as quais podem ser relacionadas a: drogas, venenos, explosivos, resíduos de disparo de arma de fogo (do inglês *gunshot residues* - GSR), combustíveis, entre outros. Os profissionais forenses fazem uso de diversas áreas do conhecimento além da química, como: biologia, informática, balística, medicina, física, toxicologia, entre outras, mesclando todos esses conhecimentos para auxiliar os processos penais. A química forense desempenha um papel importante nesse contexto, se utilizando de técnicas de química analítica e físico-química para classificar e determinar elementos encontrados onde ocorreu um crime.(BELL, 2009; REIS et al., 2004; ROMÃO et al., 2011)

Enquanto isso, a balística forense estuda o movimento e o comportamento dos projéteis, as AF e suas munições, no momento que estes estiverem relacionados com infrações penais, direta ou indiretamente, com o intuito de provar de maneira técnica a ocorrência de um disparo. A análise de provas criminais pode ser feita a partir de provas visuais como marcas em cartuchos e projéteis, com uma posterior comparação com a AF suspeita ou por base de dados. Quando a análise visual não pode ser realizada por algum motivo, os peritos e cientistas forenses fazem uso do GSR, indicando se um suspeito efetuou um disparo ou não, com informações adicionais de distância, tempo, bem como identificar o modelo de arma ou munição utilizada.(COSTA, 2016; SEROL et al., 2023; TOCCHETTO, 2021)

Os GSR são um dos principais identificadores de disparo em cenas de crime, isso se deve ao fato de que toda e qualquer arma produz esse resíduo durante o disparo, este se espalha

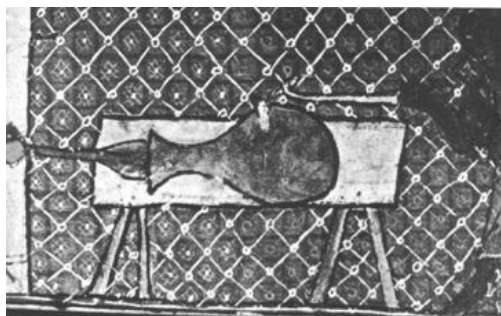
no ambiente e também no atirador, pelas lacunas existentes nas AF.(BLAKEY et al., 2018; MARTINIS; OLIVEIRA, 2016). Neste sentido, quanto maior o número de aberturas das AF maiores serão as distribuições dos gases de resíduos. Quando se trata de análise de GSR a prática padrão segue a norma internacional elaborada pela Sociedade Americana de Testagem e Materiais, do inglês *American Society for Testing and Materials*, eles elaboraram a norma ASTM E1588-20 denominada *Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*, esta norma instrui que a análise de GSR seja feita utilizando microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por dispersão em energia de raios-X (MEV-EDS), a qual é capaz de detectar as partículas elementares do GSR de maneira eficiente. Porém com a modernização das munições se faz necessário o uso de outras técnicas analíticas para caracterização destes compostos.(AMERICAN; STANDARD, 2020).

3.2 CONCEITOS HISTÓRICOS

O uso da pólvora teve início na China antiga por volta do ano 800 DC, com relatos históricos mencionando uma mistura de carvão vegetal, salitre e enxofre, utilizada principalmente em fogos de artifício e, ocasionalmente, em fins bélicos. Roger Bacon, um monge franciscano, é creditado com a invenção da pólvora em meados de 1240, documentando uma receita que ficou conhecida como pólvora negra, amplamente utilizada na Europa. Bacon detalhou até mesmo o tipo de madeira ideal para produzir o carvão, registrando essas informações de forma cifrada. Com o avanço dos processos de fundição, os primeiros canhões foram criados, feitos de ferro fundido, bronze e madeira. Um exemplo histórico é o canhão de Milemete, com formato de vaso e carregado com pólvora, que utilizava projéteis em forma de pedras, mostrado na Figura 1.(CHASE, 2003; GRAY; MARSH; MCLAREN, 1982; LORGE, 2008; RABELLO, 1995; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021; WARLOW, 2011)

No ano de 1300 surgiram os primeiros relatos de armas portáteis, que eram basicamente versão menores dos canhões rudimentares, as quais foram se modernizando até ganharem gatilhos e coronhas, dessa forma o atirador podia decidir quando iria efetuar o disparo, tornando a arma mais funcional. O mosquete foi a primeira arma utilizada em grande escala em batalhas, mas esta oferecia um manejo difícil pois pesava cerca de 11 kg, eram também armas perigosas pois geravam explosões durante o uso.(VANINI, 2014; WARLOW, 2011)

Figura 1 - Esboço do canhão de Milemete.



Fonte: Gray (1982).

Contudo com o avanço dos anos a necessidade de modernização das AF, a principal funcionalidade necessária era uma capacidade maior de disparos, sem que o atirador precisasse recarregar, além da redução do tamanho para que o porte fosse possível. No ano de 1836 Samuel Colt patenteou a primeira arma de repetição, que recebeu o nome de Colt 45, este revólver revolucionou a indústria bélica da época sendo ainda hoje a base para produção de revólveres.(HERBERT G. HOUZE, 2006; RABELLO, 1995; WARLOW, 2011)

Nos dias atuais as AF são comuns em todo mundo e utilizadas por parte da população como meio de segurança pessoal. Um exemplo são os Estados Unidos da América (EUA) onde existe acesso facilitado as AF, sendo este o país com maior número de AF/cidadão. Em 2017 a estimativa era de que haviam 393 milhões de armas em situação legal em posse de civis, o que daria cerca de 120 AF para cada 100 cidadãos, um número tão elevado que é quase o dobro em comparação ao segundo colocado do ranking, as Ilhas Maldivas. Nos EUA estão concentradas 40% das armas em posse de civis existentes no planeta, sendo que em sua maioria essas armas são pistolas semiautomáticas e revólveres.(DONOHUE et al., 2022; HEPBURN et al., 2007; WORLD POPULATION REVIEW, 2023)

3.3 ARMAS DE FOGO

A evolução das AF acompanha a evolução do homem desde os tempos pré-históricos, onde os indivíduos usavam varas, pedaços de pau ou até pedras com o intuito de realizar ataques físicos, contra animais ou outras pessoas, indicando o uso armas rudimentares, o que aumentou a capacidade de defesa e caça.(DIMAIO, 2015)

Segundo Tocchetto (2021), uma arma é definida como qualquer objeto que aumenta a capacidade de combate ou defesa de um indivíduo. Dentro desse contexto, existem as armas próprias e impróprias. As armas próprias são aquelas criadas ou fabricadas com o propósito de

serem utilizadas como armas, enquanto as armas impróprias geralmente são destinadas a outros usos e não para ataque ou defesa do portador, como machados, martelos, serras, entre outros. Dentro do grupo das armas próprias, elas podem ser subdivididas em duas categorias: armas manuais e armas de arremesso. As armas manuais, em sua maioria, são armas brancas, como facas, canivetes, espadas, entre outras. Essas armas são normalmente utilizadas para combate corpo a corpo, onde a arma funciona como uma extensão do membro do portador. A segunda categoria engloba as armas de arremesso, que, ao contrário das armas manuais, são utilizadas à distância, capazes de expelir projéteis ou atuar como projéteis. Destacam-se nessa categoria granadas de mão, dardos e armas de fogo. Entre as armas de arremesso, as perfuro-contundentes têm capacidade de causar sérias lesões, como perfuração e destruição de tecidos, causadas pelos projéteis expelidos por essas armas.(GEORG et al., 2001; TOCCHETTO, 2021)

Uma AF é um mecanismo capaz de lançar corpos pesados a grandes distâncias e com velocidade alta, através da energia explosiva gerada pela carga de projeção, energia essa que deve ser suficiente para que o projétil cause ferimentos a pessoas e animais, além de provocar danos materiais em veículos e também construções.(MARTINS JUNIOR, 2018) Dentre as armas de porte existem as armas curtas e as armas longas, as armas longas são mais utilizadas para fins de caça ou para fins bélicos, dentre elas destacam-se as espingardas, rifles e fuzis. Já as armas curtas como pistolas e revólveres tem seu uso mais focado na defesa pessoal e são o tipo de arma mais vendida pelo fato de serem leves e menores em relação as armas longas, assim é possível que o atirador tenha um porte e manejo simplificado para estas AF.(TOCCHETTO, 2021) Segundo Tocchetto (2021) uma AF deve ter três elementos essenciais que irão caracterizá-la, são eles: aparelho arremessador, que seria a arma em si, o propelente ou carga de projeção e por fim o projétil. O projétil e o propelente compõem a unidade de carga, conhecida popularmente como cartucho.

3.3.1 Componentes de uma arma de fogo

O aparelho arremessador é o conjunto de peças que forma uma AF, e a partir dele cada arma tem suas características específicas. Esse conjunto é portado pelo atirador e permite que ele municie sua arma, faça mira e realize outros processos inerentes ao disparo. O revólver é a AF mais comum no mundo e suas principais partes são ilustradas na Figura 2.(DIMAIO, 2015; TAURUS, 2022; TOCCHETTO, 2021)

Figura 2 - Partes principais de um revólver Taurus®.



Fonte: Taurus (2022) (Adaptado).

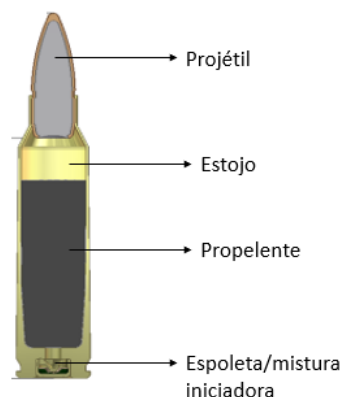
O punho ou cabo serve para que o atirador segure a arma com firmeza e possa manejá-la com segurança. No tambor, são inseridos os cartuchos, com capacidade variando de seis a oito cartuchos. Como o revólver é uma arma de repetição, o tambor é rotativo e tem por função, além do armazenamento, alinhar a câmara de combustão contendo o cartucho com o cano. O gatilho e o cão atuam em conjunto: quando o gatilho é acionado, o cão é consequentemente acionado e irá deflagrar a munição. Por fim, o cano é responsável por direcionar o projétil ao alvo.(DIMAIO, 2015; TOCCHETTO, 2021)

O cartucho é um conjunto de peças que forma a munição de uma AF, nele estão contidos o projétil, o estojo, a espoleta e o propelente, conforme mostrado na Figura 3.(CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, 2018; DIMAIO, 2015; TOCCHETTO, 2021)

O projétil é a parte do cartucho que é ejetada pelo cano da arma e tem como objetivo atingir o alvo causando danos. Os primeiros projéteis eram esferas de chumbo e eram utilizados em armas de cano liso como os rifles e mosquetes, sendo fundidos normalmente pelo próprio usuário da AF. O chumbo era utilizado pelo fato de ser um material que apresenta baixo ponto de fusão e também uma grande facilidade de moldagem, conforme necessidade do atirador.(DIMAIO, 2015; PEREIRA, 1995)

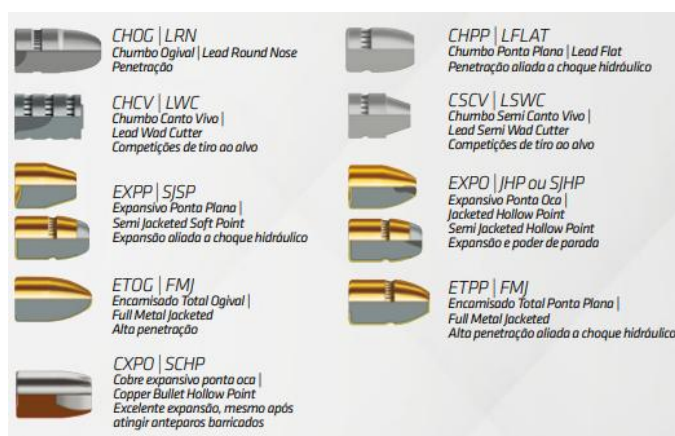
Atualmente, os projéteis são mais variados, podendo ser de ponta redonda, ponta oca, ponta ogival e ponta plana, cada um atendendo às necessidades do atirador e ao objetivo do disparo. A principal fabricante de munições no Brasil é a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) e na Figura 4 estão apresentados os principais projéteis fabricados e suas principais funções.(MONTEIRO FILHO, 2018)

Figura 3 – Ilustração de cartucho mostrando os principais componentes.



Fonte: Comparativo Técnico Munições CBC (2018) (Adaptado).

Figura 4 – Principais tipos de projéteis fabricados pela CBC.



Fonte: CBC (2023).

O estojo é o maior componente do cartucho e tem como função básica alocar todos os componentes necessários ao disparo. A grande maioria dos estojos é fabricada em latão, composto por 70% de cobre e 30% de zinco, muitas vezes possuem um banho de níquel. Alguns cartuchos podem ser fabricados em alumínio ou aço, com revestimento de laca ou polímero. No entanto, esses tipos de cartuchos não são muito comuns e não podem ser recarregados. (COSTA, 2016; DIMAIO, 2015)

É crucial que o estojo seja feito de uma liga resistente e elástica para que possa expandir suas paredes durante o disparo, evitando a perda dos gases gerados pelo propelente. Após o disparo, o estojo deve retornar à sua forma original para que possa ser extraído da arma. Portanto, a liga utilizada no estojo deve ser resistente e elástica o suficiente para garantir esse processo de expansão e contração sem prejuízos. (PEREIRA, 1995; TOCCHETTO, 2021)

A espoleta é um pequeno disco metálico posicionado centralizado na base do estojo, também conhecida como culote do estojo. Dentro da espoleta está alocado o primer ou mistura iniciadora, que é responsável por deflagrar o propelente, para que os gases gerados expulsem o projétil do estojo. O primer normalmente é composto por um explosivo como 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 (Sb_2S_3) o qual é utilizado como combustível e como sensibilizante utiliza-se o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). Estes compostos são os mais utilizados, porém podem sofrer variações dependendo do fabricante. Os primeiros primers eram produzidos com fulminato de mercúrio $[\text{Hg}(\text{CNO})_2]$, porém estas munições não podiam ser armazenadas por um longo tempo, pois o mercúrio deteriorava o latão. Depois foram usados compostos clorato como iniciadores, estes por ocasião do disparo se degradavam em sais de cloro, causando grande corrosão nos canos das armas.(DIMAIO, 2015; ROMÃO et al., 2011; VANINI, 2014)

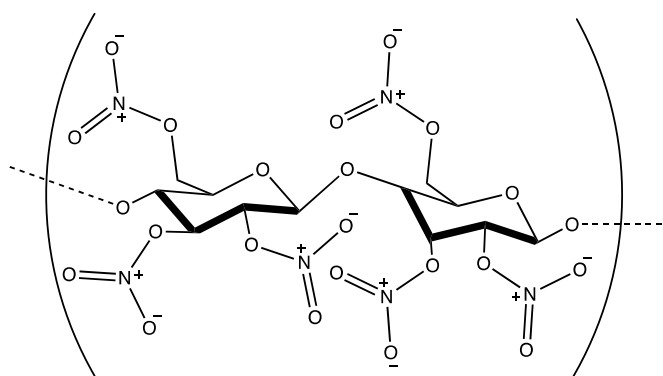
O propelente, também conhecido como pólvora, inflama na ausência de oxigênio proveniente do ar devido à presença de oxidantes e combustíveis em sua formulação. Esses componentes, quando iniciados, queimam com uma velocidade controlada, gerando gases que realizam trabalho. Esses gases têm a função de gerar movimento em um corpo, convertendo energia potencial em energia cinética. O propelente é amplamente utilizado em munições, foguetes miniatura, mísseis, assentos ejetáveis, foguetes espaciais, entre outros dispositivos. (GABRIEL, 2014)

O primeiro propelente utilizado em grande escala pelo homem foi a pólvora negra, produzida misturando salitre, carvão vegetal e enxofre em proporções de 75%, 13% e 12%, respectivamente. Inicialmente, cada composto era moído separadamente e depois misturado e moído novamente em conjunto, resultando em pequenos grãos. Seu processo de combustão é relativamente simples: o carvão age como combustível, o salitre atua como agente oxidante e o enxofre atua como catalisador.(COSTA, 2016; DIMAIO, 2015; ROMÃO et al., 2011)

Durante a queima da pólvora negra, aproximadamente 43% de sua massa é convertida em gases, 55% em fumos e cerca de 1% em água. Embora tenha sido amplamente utilizada por muitos anos, a pólvora negra foi gradualmente substituída por outros tipos de propelentes devido a várias desvantagens. Isso inclui o grande flash gerado durante o disparo, os elevados níveis de fumaça tóxica produzidos durante sua queima e a necessidade de limpeza regular dos mecanismos de disparo das armas devido à quantidade de fumos e sólidos gerados. (CHAJISTAMATIOU; BAKEAS, 2019a; VERMELHO, 2012)

A partir do ano de 1884 começaram surgir as pólvoras químicas ou sem fumaça, em substituição a pólvora negra, a primeira versão foi sintetizada pelo químico francês Vieille, reduzindo a nitrocelulose (NC) (Figura 5) a um coloide, utilizando álcool e éter.(DIMAIO, 2015) As pólvoras sem fumaça são divididas em três categorias: pólvora de base simples, base dupla e por fim base tripla.(VERMELHO, 2012)

Figura 5 - Estrutura química da nitrocelulose.

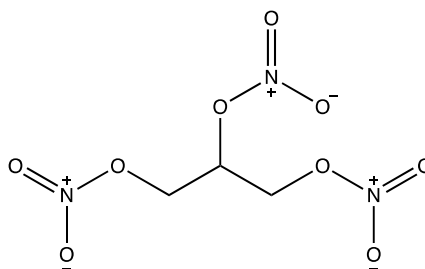


Fonte: O autor (2024).

A pólvora sem fumaça criada por Vieille foi sendo melhorada e atualmente é conhecida como pólvora de base simples, sendo a primeira pólvora química a ser utilizada. Esta é composta basicamente de NC, que pode ser obtida reagindo ácido nítrico e fibras de celulose de origem vegetal. A pólvora de base simples tem sua combustão mais rápida em relação a pólvora negra, gerando mais potência no disparo e com uma geração muito menor de fumos. Neste propelente de base simples é utilizada a difenilamina (DPA) como estabilizante e nitrato de potássio como supressor de chama, o qual tem a finalidade de diminuir os fumos gerados na combustão.(DIMAIO, 2015; REBOLEIRA, 2013; VERMELHO, 2012)

As pólvoras de base simples também têm alguns problemas de estabilidade, assim foi criada a pólvora de base dupla por Alfred Nobel no ano de 1887, adicionando nitroglicerina (NG) (Figura 6) em uma proporção de até 50% em massa, onde a NG atua como estabilizante. A adição deste composto aumenta ainda mais a potência do disparo, com aumento da temperatura dos gases gerados pela queima do propelente, porém gerado um clarão maior em relação as pólvoras de base simples.(DIMAIO, 2015; VERMELHO, 2012)

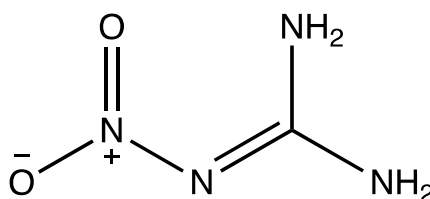
Figura 6 - Estrutura química da nitroglicerina.



Fonte: O autor (2024).

Por fim, as pólvoras de base tripla possuem em sua composição NC, NG e também nitroguanidina (Figura 7), este é um composto sólido cristalino de coloração branca. A nitroguanidina tem por função reduzir a temperatura de queima, com o intuito de reduzir o clarão do disparo, porém mantendo a vivacidade da queima.(COSTA, 2019; DIMAIO, 2015)

Figura 7 - Estrutura química da nitroguanidina.



Fonte: O autor (2024).

Estas são muito pouco usadas por atiradores e caçadores civis, seu uso apresenta restrições pelo fato de ser tóxico e cancerígeno, além da sua síntese ser complexa, logo seu uso é direcionado para fins militares em armas de altos calibres como obuseiros, peças de artilharia e carros de combate. As pólvoras de base tripla evitam o desgaste excessivo dos componentes dos canhões e peças de artilharia, podendo manter o armamento em boas condições de uso efetuando grandes séries de disparo.(DAHIWALE et al., 2019; REBOLEIRA, 2013)

3.4 MUNIÇÕES LIMPAS

A cada dia a preocupação com o meio ambiente se torna mais importante, não sendo diferente para as indústrias de munições que apresentam um consumo estimado de cerca de 5% de todo chumbo do mundo. O chumbo está presente nos projéteis e primers numa proporção de 80% e 20% respectivamente, assim quando um disparo é efetuado os gases provenientes da

combustão e do impacto dos projéteis lança uma quantidade grande de poluição para a atmosfera.(MARTINY et al., 2008)

Atiradores regulares apresentam riscos de contaminação por chumbo, causando efeitos tóxicos em diversos órgãos, nervos, tecidos e até mesmo no sangue. Este fato é importante quando se leva em consideração os tempos de exposição ao chumbo em militares, policiais bem como instrutores de tiro. Estudos mostram que alguns indivíduos apresentaram níveis deste metal no sangue acima do limite máximo de exposição.(COSTA, 2016; MARTINY et al., 2008)

Em virtude disso foram criadas as munições NTA (do inglês *non toxic ammunition*), também conhecidas como munições limpas, estas não apresentam metais pesados na composição do primer, além de possuírem projéteis inteiramente encamisados, possuindo um polímero especial no núcleo do projétil, evitando assim a formação do aerossol de chumbo durante o disparo.(COSTA, 2016; MARTINY et al., 2008; ROMÃO et al., 2011)

No ano de 1998 a CBC lançou no mercado internacional sua munição NTA, denominada CleanRange®, onde os compostos contendo chumbo e bário foram substituídos por outros compostos menos tóxicos, como diazól, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de estrôncio e alumínio em pó. Após o disparo os compostos produzidos pela combustão são basicamente monóxido e dióxido de carbono, água e óxido de estrôncio, reduzindo em muito o GSR gerado. Na Figura 8 fica clara a diferença residual de uma munição comum e uma munição NTA, em cartuchos deflagrados.(CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, [s.d.]; MARTINY et al., 2008; ROMÃO et al., 2011)

Figura 8 - Comparação entre estojos deflagrados utilizando pólvora sem fumaça e comum respectivamente.



Fonte: CBC

3.5 RESÍDUOS DE DISPAROS DE ARMAS DE FOGO – GUNSHOT RESIDUE (GSR)

Para que um disparo aconteça o atirador precisa acionar o gatilho da arma, esta ação irá acionar o pino do percussor do ferrolho atingindo a espoleta contendo o primer, assim ocorre uma rápida explosão com temperaturas que podem chegar a 2.500°C. Orifícios presentes no culote do estojo guiam as chamas para o cartucho e assim acontece a queima do propelente. Esta reação forma gases com alta temperatura que ejetam o projétil do estojo, que por sua vez sai pelo cano da arma, junto com os gases resultantes. Estes gases carregam consigo partículas queimadas, semi-queimadas e não queimadas de GSR que podem ser coletadas e analisadas para que sejam usadas como prova em processos criminais, conforme Figura 9. Existem três tipos de GSR, são eles: resíduos de disparo de arma de fogo inorgânico (IGSR), resíduos de disparo de arma de fogo orgânico (OGSR) e resíduos de disparo de arma de fogo luminescentes (LGSR).(COSTA, 2016; TOCCHETTO, 2021)

Figura 9 – Exemplo de formação de GSR.



Fonte: Polícia Científica de Pernambuco (2024).

3.5.1 Resíduos de disparo inorgânicos - IGSR

Os IGSR são ricos substâncias como estifinato de chumbo, nitrato de bário, sulfeto de antimônio, dióxido de chumbo, siliceto de cálcio, silício e estanho, em sua maioria provenientes do primer e do projétil.(BROŽEK-MUCHA, 2017b; SEROL et al., 2023) Estas partículas são normalmente arredondadas e possuem diâmetros variando entre 0,1 a 5,0 μm , se solidificando quando entram contato com a mão do atirador e outras superfícies devido a diferença de temperatura entre o ambiente e o interior da arma.(AMERICAN; STANDARD, 2020; BLAKEY et al., 2018; SEROL et al., 2023) Todavia Choban e Starn (2020) demonstraram que

o IGSR podem apresentar morfologias diferentes, com a presença de cauda por exemplo, resultantes de reações de oxirredução incompletas ou relacionadas ao fato de ocorrer impulsos elétricos durante o disparo. Assim, estas partículas se depositam majoritariamente na arma utilizada, nas mãos, roupas do atirador, bem como nos arredores do local do disparo.(BLAKEY et al., 2018; CHOBAN; STARN, 2020; REIS et al., 2004; ROMÃO et al., 2011; SEROL et al., 2023)

O IGSR é rico em antimônio, bário e chumbo, os quais são normalmente os elementos avaliados em níveis traço. Por não serem comuns na natureza, são utilizados como marcadores de contaminação por disparos, sendo considerada confirmatória a presença dos três simultaneamente e combinados, sendo que a indicação de apenas um destes pode ser relacionado a contaminação ambiental ou até ocupacional e não por disparo de arma de fogo.(SEROL et al., 2023; TUCKER et al., 2017; VANINI et al., 2015)

IGSR está entre as características forenses mais importantes em uma investigação de cena de crime em que foi usada uma arma de fogo, já que todas geram resíduo. Ainda, o modelo da arma influencia na quantidade produzida, uma vez que os resíduos se espalham pelas lacunas da arma, sendo assim revólveres que possuem mais lacunas em sua estrutura produzem uma quantidade maior de GSR, do que pistolas por exemplo.(MARTINIS; OLIVEIRA, 2016; SAVERIO ROMOLO; MARGOT, 2001)

Como dito anteriormente as munições NTA não apresentam chumbo em sua composição, sendo assim os resíduos produzidos não são os mesmos encontrados em munições convencionais. Para munições NTA se leva em consideração os resíduos orgânicos gerados.

3.5.2 Resíduos de disparo orgânicos - OGSR

O OGSR é gerado a partir da queima da pólvora e dos aditivos presentes no propelente, alguns dos aditivos mais comuns podem ser sensibilizadores, plastificantes, estabilizadores, lubrificantes, refrigerantes e inibidores de flash.(GASSNER et al., 2016; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; MULLER et al., 2007) Como estabilizadores os compostos mais usados são: difenilamina (DPA), metil centralita (MC), etil centralita (EC). Os plastificantes mais comuns são: ftalato de dibutila (DBP), ftalato de dimetila (DMP), ftalato de dietila (DEP) e o triacetato de glicerol. O inibidor de flash mais usado é o dinitrotolueno (DNT). Estes compostos citados estão presentes na maioria das munições utilizadas de diversas marcas, porém existem muitos outros compostos que variam de fabricante para fabricante, tornando a associação do GSR a um suspeito mais difícil.(KHANDASAMMY et al., 2022; MAITRE et

al., 2018a; O'MAHONY; WANG, 2013; SCHERPEREL; REID; WADDELL SMITH, 2009; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021)

Em 2010 Dalby e colaboradores elaboraram um artigo de revisão completo, abordando desde a formação, distribuição coleta e análise de GSR no geral. Neste artigo foi publicada uma tabela contendo 48 compostos presentes no OGSR, bem como suas fontes de geração de resíduo. Taudte e colaboradores (2014) em seu artigo publicaram também uma extensa lista de compostos orgânicos como explosivos e aditivos e suas funções no cartucho, sendo estes os mais utilizados para fabricação de pólvoras e primers sem fumaça. Goudsmits e colaboradores apresentam uma revisão abrangente na literatura até o ano de 2015, listando diversos aspectos envolvidos na amostragem e técnicas analíticas para determinação de OGSR, neste artigo foi elaborada uma lista com 136 compostos que são associados aos resíduos orgânicos, estes compostos foram compilados a partir de trabalhos feitos por diversos autores, incluindo os supracitados. Feeney e colaboradores (2020) publicaram em seu estudo diversos aspectos relacionados ao GSR, seja ele inorgânico e orgânico, com base nos trabalhos publicados nos últimos 20 anos na área, com base nessas informações elaboraram uma tabela contendo os principais componentes inorgânicos e orgânicos presentes em munições tradicionais e modernas mais relatados na literatura. Esta tabela apresenta informações de mais de 180 compostos, indicando sua nomenclatura, bem como sua fórmula química e a funcionalidade dos componentes.

3.5.3 Resíduos de disparo luminescentes - LGSR

Com diversos tipos de munições diferentes circulando pelo mercado, a caracterização do GSR se torna um desafio para os químicos forenses, em virtude disso a muitos anos vem sendo estudada a possibilidade de adição de marcadores químicos nas munições, a fim de identificar GSR de maneira mais fácil. Os marcadores utilizados devem ser espécies químicas que não são encontradas com frequência em atividades laborais ou no meio ambiente, na Europa já foram introduzidas ao mercado munições NTA utilizando gadolínio ou gálio como marcador químico, existem estudos utilizando também óxido de samário adicionado ao propelente.(AROUCA, 2016; LUCENA et al., 2019; POLOVKOVÁ; ŠIMONIČ; SZEGÉNYI, 2015)

Porém na atualidade outros estudos introduzem marcadores luminescentes as munições, tornando a identificação do atirador muito simples, fazendo uso de materiais convencionais e baratos como lanternas de luz ultravioleta (UV), a detecção visual pode ser feita em loco, pelo

fato de que o LGSR se deposita por toda área de disparo e no atirador. A luminescência dos compostos ajuda o cientista forense a encontrar os resíduos nas mãos do atirador, facilitando a coleta e permitindo que sejam feitas contraprovas utilizando outras técnicas analíticas.(AROUCA, 2016; LUCENA et al., 2019)

Os marcadores luminescentes utilizados em sua maioria são compostos contendo lantanídeos (também chamados de íons de terras raras) como európio, térbio, samário e disprósio. Estes compostos apresentam luminescência natural quando excitados com radiação UV.(AROUCA, 2016; LUCENA et al., 2019)

Existem grupos de pesquisa brasileiros que são amplamente citados por terem desenvolvido marcadores luminescentes utilizando lantanídeos, coordenados com ligantes orgânicos multidentados formando polímeros chamados de *Lanthanide Metal-Organic Framework* (LMOF), estes compostos apresentam luminescência, possuem alta organização molecular, estabilidade térmica e química. Estas características mostram que os LMOFs podem ser usados como marcadores luminescentes em munições. Em sua maioria os LMOFs são compostos com anéis aromáticos em suas estruturas, possuindo ligações duplas conjugadas.(AROUCA, 2016; HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020a; LUCENA, 2016)

Analizando a literatura mais relevante o ligante mais utilizado nos marcadores luminescentes é o ácido piridina 2,6-dicarboxílico (H₂DPA) ligado aos lantanídeos európio III, térbio III, itérbio III e disprósio III.(ALBINO DE CARVALHO et al., 2018; MELO LUCENA et al., 2016; WEBER et al., 2012, 2011) Foi relatado também o uso de ácido pícrico e n-metil-caprolactama como ligante juntamente com európio (DESTEFANI, 2014) ácido trimésico ligado a európio III, térbio III, itérbio III e samário III, com os lantanídeos em diferentes proporções (LUCENA et al., 2019, 2017a, 2017b), ácido 1,4-benzoldicarboxílico (H₂BDC) ligado a zinco II, európio III e térbio III em diferentes proporções (ALBINO DE CARVALHO et al., 2018; SERWY et al., 2018), ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H₄Btec) ligado ao íon térbio III (SILVA et al., 2019) e por fim foi utilizado como marcador luminescente o aluminato de zinco dopado com térbio III, európio III e disprósio III. (LUCENA, 2012)

3.6 MÉTODOS DE DETECÇÃO

A detecção dos GSR dependem do tipo de munição, quando se trata de técnicas instrumentais para caracterização de IGSR, a técnica de MEV/EDS é a mais aplicada, porém outros autores vêm abordando o uso de outras técnicas como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission*

spectrometry (ICP-OES)(ROMÃO et al., 2011; VANINI et al., 2015), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS)(COSTA, 2016; REIS et al., 2004), análise de ativação de nêutrons, do inglês *neutron activation analysis*(NAA) (CHOHRA et al., 2015; KILTY, 1975; MERLI et al., 2016), e espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry* (AAS) (CHARLES; GEUSENS; NYS, 2023; GAGLIANO-CANDELA; COLUCCI; NAPOLI, 2008).

Os resíduos inorgânicos também podem ser determinados por métodos colorimétricos que são usados como um teste presuntivo, realizado normalmente no local onde ocorreu um disparo e antes de uma análise instrumental mais complexa como a de MEV-EDS(CHANG et al., 2013; DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; FREITAS et al., 2017). Dentre os métodos mais utilizados são: rodizonato de sódio que detecta chumbo, teste da parafina que também é chamado de nitrato dérmico e detecta os grupos nitro, teste de Griess utilizado na detecção de íons nitrito e teste com ácido rubeânico para detecção de cobre. Porém estes métodos somente funcionam em munições convencionais, sendo assim seu uso para munições NTA se torna irrelevante.(ANDREOLA et al., 2011; FREITAS et al., 2017; MULLER et al., 2007; SAVERIO ROMOLO; MARGOT, 2001)

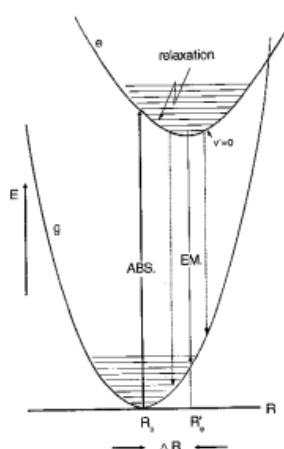
Já para os resíduos orgânicos produzidos por munições NTA não há uma técnica considerada universal, sendo assim cada autor relata o uso da técnica que julga mais eficiente, mas em virtude disso fica óbvio que são necessários mais estudos que possam consagrar técnicas analíticas como padrão para este tipo de resíduo. As técnicas com maior relevância encontradas na literatura são espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR), cromatografia em fase líquida acoplada a espectrômetro de massas (LC-MS), cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *high-performance liquid chromatography* (HPLC), cromatografia líquida de ultra alta eficiência, do inglês *ultra high-performance liquid chromatography* (UHPLC), cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas, do inglês *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS), cromatografia gasosa com ionização de chama, do inglês *gas chromatography- flame ionization detector* (GC-FID), cromatografia gasosa com análise de energia térmica, do inglês *gas chromatography-thermal energy analysis* (GC-TEA) espectroscopia Raman, eletroforese capilar e espectrometria de massas com ionização por eletrospray.(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; GASSNER et al., 2016; MULLER et al., 2007; PEREIRA, 1995; SEROL et al., 2023)

3.7 LUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência ocorre quando um material absorve energia de uma fonte externa, promovendo seus elétrons de um estado fundamental para um estado eletrônico excitado. Durante esse processo, os elétrons podem ocupar diferentes níveis vibracionais dentro do estado excitado, caracterizando a excitação. Em seguida, o sistema tende a liberar essa energia extra gradualmente, até alcançar um nível vibracional mais baixo dentro do estado excitado, iniciando o processo de decaimento. Por fim, os elétrons retornam ao estado fundamental, liberando energia na forma de fótons, no processo conhecido como emissão. (FRANCISCO, 2021; LUCENA, 2012; SOARES, 2016)

O processo de excitação e emissão está ilustrado o diagrama de Franck-Condon (Figura 10), nele as parábolas representam os estados eletrônicos, onde a parábola superior indica o estado excitado e a inferior o estado de menor energia, enquanto as linhas horizontais presentes em cada parábola representam os diferentes níveis vibracionais. (FRANCISCO, 2021; LUCENA, 2012; SOARES, 2016) Quando ocorre o decaimento, a emissão pode apresentar transições permitidas ou proibidas e para os lantanídeos as transições permitidas ocorrem com a transferência de carga entre o lantanídeo e os ligantes ou por transições do nível 4f para o nível 5d, onde estas transições têm bandas de emissão largas, enquanto as transições proibidas apresentam bandas finas e definidas. (FRANCISCO, 2021; LUCENA, 2012; SOARES, 2016)

Figura 10 - Diagrama de Franck-Condon ilustrando as transições eletrônicas e o decaimento entre níveis vibracionais de um estado eletrônico.



Fonte: BLASSE; GRABMAIER (1994).

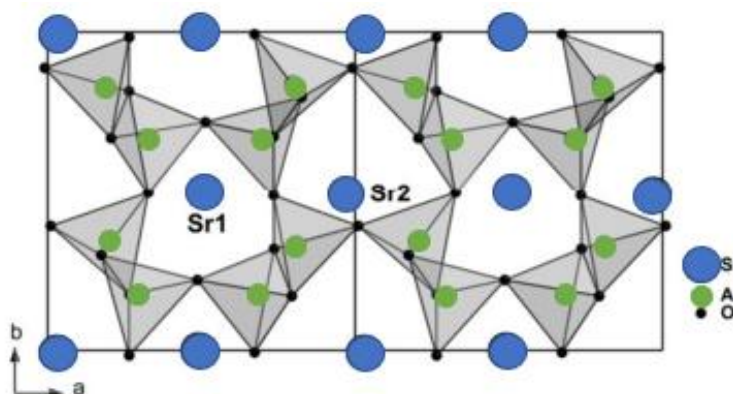
O fenômeno de luminescência pode ser classificado de acordo com o tipo de excitação, são eles catodoluminescência por raios catódicos, eletroluminescência por corrente elétrica, fotoluminescência por luz, quimiluminescência por energia química, radioluminescência por radiação ionizante, sonoluminescência por estímulos sonoros, termoluminescência por temperatura e por fim triboluminescência por atrito.(FRANCISCO, 2021; LUCENA, 2012; SOARES, 2016) A luminescência pode ainda ser classificada de acordo com a transição eletrônica, onde a fluorescência ocorre através das transições permitidas, ou seja, ocorre entre estados com a mesma multiplicidade, para a fluorescência o tempo de decaimento leva de nano a pico segundos. Já a fosforescência ocorre em transições proibidas, nos estados com multiplicidade diferente, tendo tempo de emissão maior que 10^{-8} segundos.(FRANCISCO, 2021; LUCENA, 2012; SOARES, 2016)

3.8 ALUMINATO DE ESTRÔNCIO

Fósforos são materiais que tem capacidade de converter energia em radiação eletromagnética na região visível, apresentam um centro luminescente, que normalmente é um íon terras raras, além de possuir uma matriz que pode absorver e transferir energia ao centro ativador, promovendo o denominado efeito antena. (LUCENA, 2012)

O aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$) é um fósforo que apresenta luminescência com tempo de vida longo, a temperatura ambiente apresenta uma estrutura monocíclica (Figura 11) com parâmetros de rede $a = 8,447 \text{ \AA}$, $b = 8,816 \text{ \AA}$, $c = 5,163 \text{ \AA}$ e $\beta = 93,42^\circ$. (DUTCZAK et al., 2015; FRANCISCO, 2021; SOARES, 2016)

Figura 11 – Representação da estrutura monocíclica do aluminato de estrôncio e sítios de dopagem.



Fonte: DUTCZAK et al. (2015) (Adaptado)

A dopagem deste material ocorre quando íons de terras raras substituem os íons de estrôncio em sua estrutura cristalina, especificamente nos sítios denominados Sr1 e Sr2. Nesse processo, os íons Eu^{3+} e Dy^{3+} ocupam essas posições, alterando as propriedades eletrônicas e estruturais do material e conferindo suas características luminescentes. (DUTCZAK et al., 2015; FRANCISCO, 2021; SOARES, 2016)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MARCADOR LUMINESCENTE

Para os testes de tiro o marcador luminescente escolhido foi o $(\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+})$ mostrado na Figura 12, adquirido comercialmente da empresa Luminstant (São Paulo -SP).

Figura 12 - Aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio utilizado nos testes.



Fonte: O autor (2024).

A caracterização morfológica deste composto foi realizada por meio de MEV-EDS. A distribuição do tamanho de partículas (DTP) foi determinada por análise de difração a laser, enquanto a caracterização estrutural do composto foi conduzida utilizando difração de raios X (DRX). Além disso, foram realizados testes de estabilidade térmica, incluindo ensaios de degradação em mufla e análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*), com o objetivo de avaliar o comportamento de degradação do composto em altas temperaturas, simulando as condições térmicas internas de um cartucho durante a deflagração.

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEV-EDS

As imagens de MEV-EDS foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), a partir de um microscópio eletrônico de varredura da marca Vega, modelo Tescan 3 acoplado a um EDS da marca Bruker Nano, modelo XFlash 6-10. Para as imagens as amostras foram fixadas no suporte de amostra (stub) utilizando fita de carbono e após foi feita a deposição de ouro na amostra, com o intuito de torná-la mais condutora e melhorar as imagens, estas foram feitas com a câmara da amostra em vácuo, com tensão de aceleração de 10kV, probe size 3 no modo de elétrons secundários (SE).

Foram feitas imagens utilizando EDS com o intuito de formar um mapa elementar a fim de verificar o composto qualitativamente utilizando o mesmo equipamento, no modo qualitativo com tensão de aceleração de 15 kV e distância de trabalho de 14,8 mm.

4.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO A LASER

A análise de distribuição de tamanho de partícula (DTP) foi realizada no Laboratório de Materiais (LAMAT) em um difratômetro a laser Fritsch, modelo Analysette 22 Nanotec Plus, utilizando o método de dispersão a seco. Foram realizadas três medições, com faixa de dispersão de 0,08 a 2000 μm , empregando o método de cálculo de Fraunhofer.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX

A análise de DRX foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), em um difratômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD6000, operando no modo de varredura contínua. Para as medições, foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ no intervalo de 5° a 80° , com um passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de integração variando entre 1 e 2 segundos.

4.5 TESTE DE ESTABILIDADE TÉRMICA

Foram realizados testes de degradação térmica foram realizados em forno mufla marca Quimis, modelo Q318D24 em diferentes faixas de temperatura, com o objetivo de avaliar se o aluminato de estrôncio manteria sua luminescência mesmo sob condições de altas temperaturas, confirmando sua viabilidade para uso em munições. Para isso, aproximadamente 5 g de aluminato de estrôncio foram colocados em cadinhos de porcelana em triplicata e submetidos

a temperaturas de 900, 1100 e 1300°C, temperatura controlada pelo termopar do equipamento com variação de mais ou menos 5°C, com um tempo de exposição de uma hora para cada faixa, seguindo a metodologia adaptada de Huang et al. (2023). O cálculo do teor de sólidos totais foi realizado conforme a equação (1)

$$\text{Sólidos totais} = \frac{\text{massa de sólidos totais}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (1)$$

4.6 ANÁLISE TGA

Para a análise por TGA foi utilizado o equipamento TGA-50 da Shimadzu localizado no Laboratório de Materiais (LAMAT), a amostra de 12,390mg foi alocada no cadinho de platina, sendo aquecida da temperatura ambiente até 910°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A análise foi feita em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min, seguindo a norma ASTM E1131.

4.7 ARMAMENTO, MUNIÇÃO E TIRO

Os testes de tiro foram feitos em estande fechado localizado no Clube de Caça e Tiro Classe 5, localizado em Caxias do Sul. 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 recarregados CBC, carregados utilizando espoleta CBC, projéteis Morigi e pólvora de base simples Fox. Foram preparados 15 cartuchos seguindo a metodologia proposta por Lucena e colaboradores (2017b), com adaptações, usando 0,65g de pólvora, juntamente com 5, 10 e 15% em massa do marcador, totalizando 5 cartuchos para cada percentual do luminescente.

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



Fonte: O autor (2024)

Foram realizadas três séries de tiro, cada uma composta por cinco disparos, utilizando concentrações distintas do marcador luminescente (5%, 10% e 15% em massa). Os disparos foram realizados por atiradores diferentes, alternando-os entre as séries. Antes de cada série, todos os atiradores higienizaram as mãos com água corrente e sabão neutro, seguindo a metodologia de Lucena e colaboradores (2017b) com adaptações.

4.8 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DO MARCADOR PÓS-DISPARO

As amostras foram coletadas em duplicata utilizando fita de carbono, para posterior análise por MEV-EDS, com o objetivo de verificar os resíduos nas áreas indicadas na Figura 14. Após os disparos, os armamentos utilizados e os atiradores passaram por uma inspeção visual das mãos, roupas e braços, utilizando uma lanterna simples equipada com um LED capaz de emitir luz UV no comprimento de onda de 254 nm, para verificar a fotoluminescência do composto.

Figura 14 - Pontos de coleta de amostras.



Fonte: O autor (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a modernização das munições e com a preocupação atual em relação ao meio ambiente e a saúde ocupacional, as munições NTA tem ganhado destaque no mercado bélico, porém o uso dessas munições dificulta a caracterização de seus GSR, pelo fato de não possuir chumbo, bário e antimônio em sua composição estas munições não produzem os GSR comuns, dificultando sua detecção. Sendo assim surge a necessidade de utilizar compostos que possam atuar como marcadores nas munições NTA para que a detecção dos GSR se torne mais simples e precisa.(COSTA, 2016; MARTINY et al., 2008; ROMÃO et al., 2011)

Para isso os marcadores luminescentes desempenham um papel importante na detecção dos GSR, pois possibilitam que ela seja feita in loco de maneira rápida e com precisão, facilitando a coleta de amostras que podem ser analisadas por outras técnicas complementares. Um marcador luminescente deve ser barato, estável quimicamente, deve ser quimicamente inerte para que não ocorra reação com os componentes da munição e deve resistir a altas temperaturas geradas durante a combustão do propelente, além de claro apresentar uma boa luminescência. Estes compostos contêm lantanídeos em sua composição, estes são incomuns na natureza e por isso podem atuar também como marcador químico na munição.(DESTEFANI et al., 2014; HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020b)

Para isso tem sido repostado na literatura diversos marcadores luminescentes com lantanídeos em sua composição, como o ácido dipicolínico (H_2DPA) com európio e térbio em sua composição (WEBER et al., 2011), este mesmo composto, porém com térbio e itérbio (WEBER et al., 2012), desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisa do estudo anterior, neste sentido Destefani et al., (2014) desenvolveram um marcador baseado em um complexo de ácido pícrico e *n*-metilcaprolactama contendo európio, por fim Lucena et al., (2017a) desenvolveram um marcador baseado em ácido trimésico com európio, há ainda diversos outros relatos na literatura de outros compostos utilizados para este fim.

Em virtude disto, selecionamos $SrAl_2O_4:Eu^{3+}Dy^{3+}$ para ser testado quanto a viabilidade de marcador de fluorescência para balística forense, por ele possuir as características indicadas. Ainda, não há registro de aplicação deste composto nesta formulação com este fim na literatura. Este composto apresenta coloração branca, com tom levemente esverdeado, possui aspecto de pó fino, amorfo e não apresenta odor. O composto denominado pigmento fotoluminescente *azul-acqua* quando excitado com luz UV no comprimento de onda de 254 nm apresenta um brilho característico na coloração azul claro. Iniciamos com a caracterização deste composto.

5.1 MEV-EDS

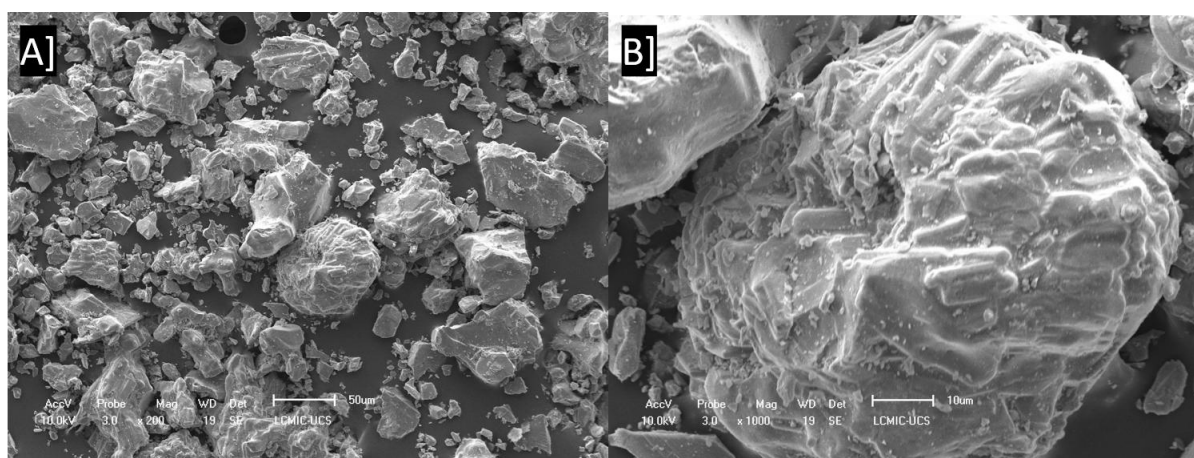
O MEV-EDS é uma técnica poderosa para análise de materiais, combinando características morfológicas e químicas em uma abordagem não destrutiva. No MEV, um feixe de elétrons focalizado interage com a superfície da amostra, gerando sinais como elétrons retroespalhados e secundários. Esses sinais permitem distinguir regiões com diferentes números atômicos médios e revelar detalhes topográficos. O detector de elétrons retroespalhados, por exemplo, destaca partículas de alto número atômico, que aparecem mais brilhantes na imagem, enquanto os ajustes de brilho e contraste garantem a precisão da detecção. Essa técnica é

frequentemente utilizada em análises forenses, como na identificação de partículas de GSR, onde o formato e a composição das partículas desempenham um papel crucial.(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; GOLDSTEIN et al., 2018)

O sistema EDS complementa o MEV ao detectar os Raios X característicos emitidos pelos elementos na amostra, fornecendo informações sobre a composição química local. Essa integração permite uma análise detalhada e precisa, indispensável em estudos avançados. Além disso, o MEV oferece uma elevada profundidade de foco e imagens tridimensionais, características que facilitam a análise de superfícies complexas, como fraturas ou microestruturas. Assim, o MEV-EDS se destaca como uma ferramenta versátil e indispensável em áreas como ciência forense, engenharia de materiais e pesquisas acadêmicas, permitindo a caracterização abrangente de partículas e superfícies.(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; GOLDSTEIN et al., 2018)

Analisando a imagem geradas pelo MEV (Figura 15A) com magnificação de 200× e distância de trabalho de 19 mm, notamos que o composto se encontra na forma de partículas em sua maioria menores que 100 μm , apesar do fabricante indicar que se tratam de partículas menores que 5 μm . Essa ausência de uniformidade é relacionada com o processamento desta amostra. Em sua maioria as partículas são amorfas, com uma porção menor com faces definidas, o que as define como cristalinas. A Figura 15B apresenta uma partícula do composto com magnificação de 1000×, onde é possível visualizar os degraus de fragmentação, confirmando que ela passou por um processo de moagem que alterou a forma.

Figura 15 – Micrografia eletrônica do aluminato de estrôncio



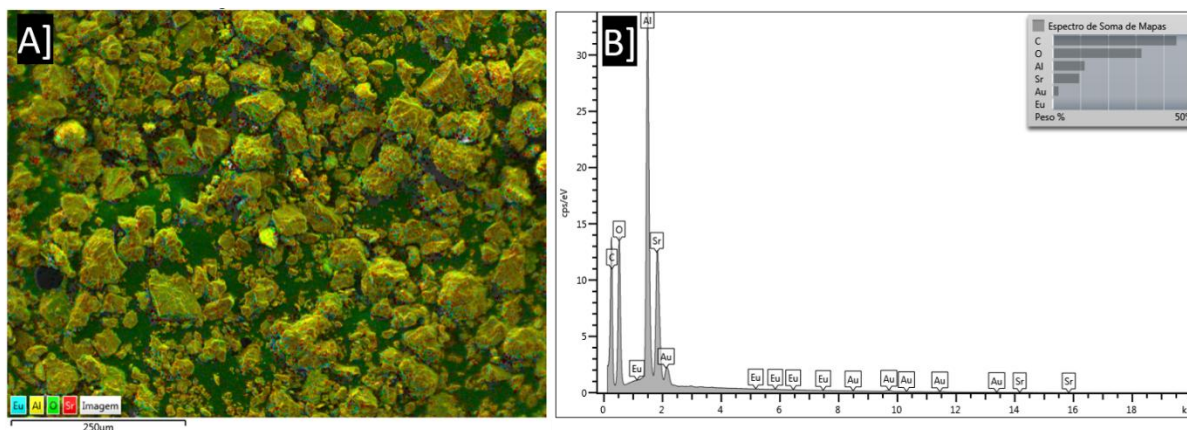
Fonte: O autor (2024).

Em A] é apresentada a micrografia de MEV com magnificação de 200×, enquanto em B] é apresentada uma ampliação da imagem A com magnificação de 1000×.

Soares (2016) indicou morfologia semelhante a apresentada neste trabalho, onde o aluminato de estrôncio se apresenta com faces melhor definidas indicando uma fase cristalina e sem morfologia definida, com partículas de diâmetro hidrodinâmico variando de 68 – 79 nm. No mesmo sentido, Pathak (2015) reporta ausência de uniformidade dos cristais para este composto, caracterizado por um crescimento desordenado do sal que pode ser relacionada a temperatura durante o processamento. Este autor, indicou que se tratavam de partículas com tamanho médio de 33,04 nm.

Na sequência, a composição elementar foi avaliada por EDS com a amostra magnificada a 75×. A Figura 16A mostra os principais compostos identificados, com uma maior concentração de oxigênio e alumínio, além da presença de estrôncio, bem como alguns pontos de európio em menor concentração e distribuído de forma não uniforme por toda a amostra. Cabe ressaltar, a ausência de disprósio na referida análise, que é relacionado a sua baixa concentração. No espectro apresentado na Figura 16B fica mais claro a presença dos compostos indicados, com a presença de carbono e ouro, contaminantes proveniente da fita utilizada para coleta bem como do processo de deposição respectivamente.

Figura 16 - Mapa elementar da amostra e espectro EDS.



Fonte: O autor (2024).

Em A] é apresentado o mapa elementar da amostra, enquanto em B] é apresentado o espectro EDS do composto.

A Tabela 1 complementa os dados composicionais aproximados da análise EDS. Embora o MEV-EDS seja um equipamento semiquantitativo e tenha limitações em relação à precisão dos valores numéricos, ele fornece uma estimativa da composição do marcador, permitindo uma análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos presentes.(DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; GOLDSTEIN et al., 2018a)

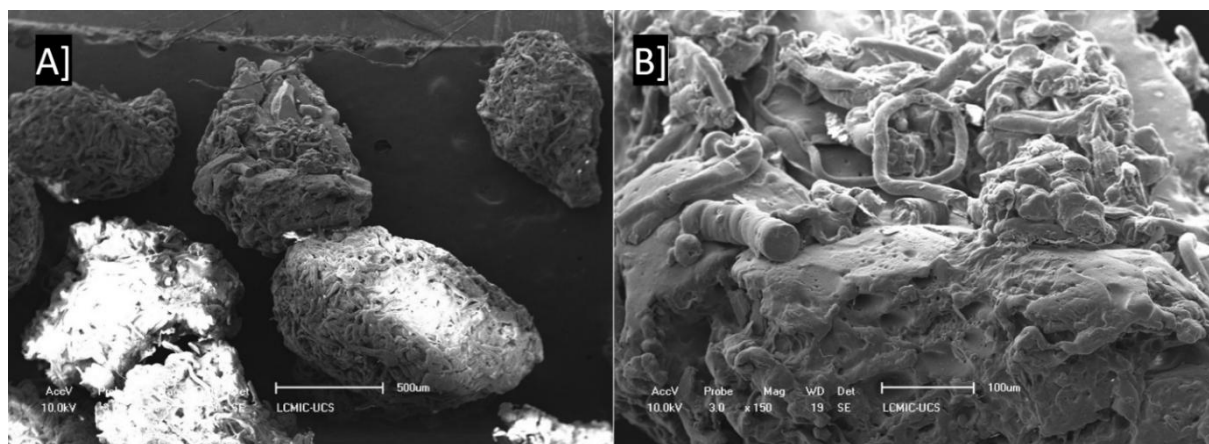
Tabela 1 – Dados aproximados de composição da amostra

Elemento	%
Sr	9,6
Al	11,5
O	32
Eu	0,1
C	44,7
Au	2,1

Fonte: O autor (2024)

A Figura 17A traz a análise da pólvora utilizada apresenta grãos com tamanho superior a 1 mm, com estrutura amorfa. Nesta, são claras as fibras de celulose presentes na pólvora, pelo fato de que o propelente utilizado é de base simples, as quais são mais detalhadas em uma magnificação maior na Figura 17B.

Figura 17 - Micrografia do propelente utilizado nos disparos.



Fonte: O autor (2024).

Em A] é apresentada a micrografia de MEV com magnificação de 36×, enquanto em B] é apresentada uma ampliação da imagem A com magnificação de 150×.

Cabe ressaltar que este não apresenta a forma esférica padrão das pólvoras, pelo fato de que o propelente utilizado neste trabalho é empregado em munições recarregáveis, normalmente utilizadas em práticas de tiro esportivas, estas são produzidas com insumos mais baratos para que o esporte tenha um custo menor ao atirador, em virtude disso, processos produtivos da pólvora com menos controle de qualidade podem produzir grãos sem

uniformidade. Martiny e colaboradores (2008), já haviam relatado diferenças morfológicas entre pólvoras utilizadas em cartuchos de diferentes calibres. Além disso, a falta de uniformidade na morfologia dos grãos influencia diretamente a combustão do propelente. Grãos irregulares podem apresentar uma queima desigual, resultando em menor pressão dentro do estojo e, conseqüentemente, reduzindo a velocidade dos gases gerados. Esse fenômeno afeta diretamente o desempenho balístico, comprometendo a consistência e a precisão dos disparos.(COSTA, 2019)

5.2 DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

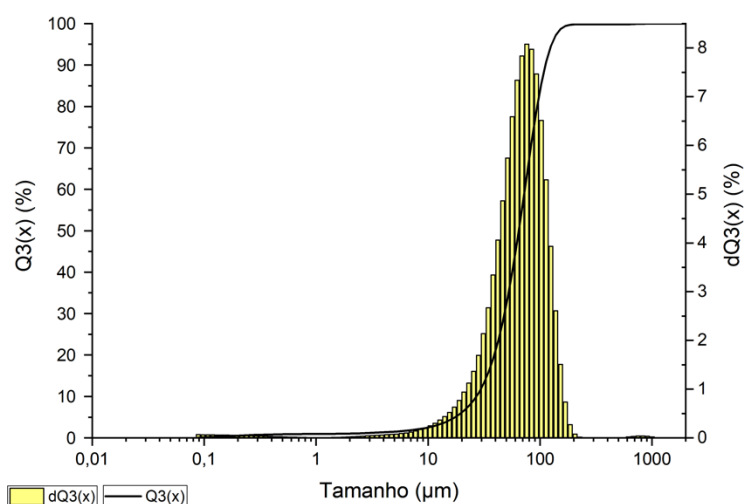
A técnica de DTP por difração a laser baseia-se na dispersão de luz quando um feixe de laser atravessa uma suspensão contendo partículas. O ângulo de difração gerado é inversamente proporcional ao tamanho das partículas: partículas menores ângulos maiores, enquanto partículas maiores geram ângulos menores. A intensidade da luz difratada é captada por detectores, permitindo calcular a distribuição das partículas em diferentes tamanhos com base em modelos ópticos, como a teoria de Mie ou o modelo de Fraunhofer. A teoria de Mie se torna bastante precisa quando as partículas medidas têm tamanho menor que 10 μm , pelo fato de que esta considera propriedades como índice de refração e absorção das partículas medidas.(ESHEL et al., 2004; TORRES et al., 2023)

Essa técnica se destaca por sua capacidade de fornecer uma distribuição granulométrica contínua, expressa em termos de volume, ao invés de massa, como ocorre nos métodos convencionais. Além disso, é rápido, não destrutivo, requer uma quantidade mínima de amostra e cobre uma ampla faixa de tamanhos de partículas. No entanto, a precisão dos resultados pode ser influenciada pela forma irregular das partículas, bem como pela sua densidade e composição óptica. Portanto, a segurança adequada do equipamento, o uso de dispersantes químicos e a aplicação de ultrassom são etapas cruciais para garantir a representatividade e a confiabilidade dos dados obtidos.(BLOTT et al., 2004; ESHEL et al., 2004)

A técnica de difração a laser foi empregada para determinar a distribuição de tamanho das partículas. O resultado corrobora com o indicado pelo MEV, com a indicação de uma variação do diâmetro das partículas do composto entre de 17,50 μm , enquanto as maiores atingiram 158,94 μm , como pode ser observado na Figura 18. Com base nos dados, verificou-se que o D10 foi de 26,92 μm , indicando que 10% das partículas contidas na amostra possuem diâmetro menor ou igual a este valor. O D90 foi de 112,38 μm , ou seja, 90% das partículas têm diâmetro menor ou igual este valor. Por fim, o diâmetro mediano (D50) foi de 64,44 μm , que o

diâmetro médio das partículas avaliadas. Como indicado anteriormente, esta falta de uniformidade deve estar relacionada ao processamento do material (moagem, temperatura de processamento, entre outros parâmetros). Estes resultados corroboram com dados encontrados na literatura, como no estudo realizado por Rojas-Hernandez et al. (2015) onde este mesmo composto teve seu tamanho de partícula determinado por difração a laser, este estudo mostrou que as partículas apresentaram tamanho variado onde o D10 foi de 20 μm , enquanto o D90 foi de 62 μm , vale ressaltar que os autores fizeram um processo de moagem em suas amostras reduzindo o tamanho médio das partículas para 0,5 μm .

Figura 18 - Gráfico de distribuição do tamanho de partículas determinadas por difração a laser



Fonte: O autor (2024).

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX

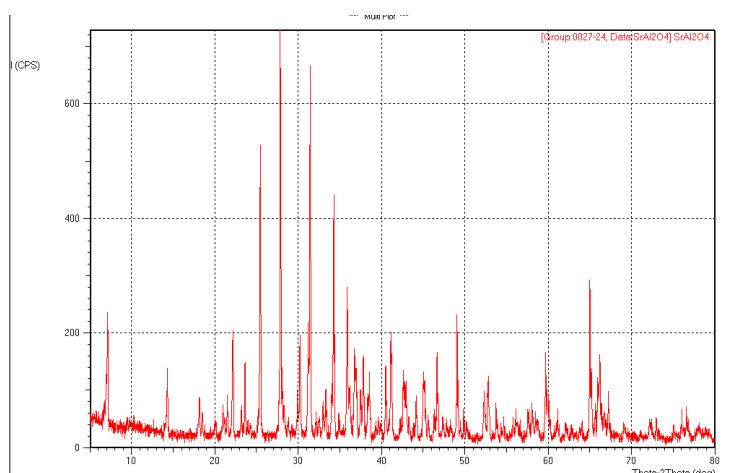
A técnica de DRX é fundamentada na interação entre Raios X e os átomos dispostos de forma ordenada em materiais cristalinos. Quando um feixe incide sobre um material, os elétrons dos átomos dispersam a radiação, as ondas espalhadas podem interferir de maneira construtiva, gerando picos característicos de difração. Essa interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas nos planos cristalinos é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, conforme descrito pela Lei de Bragg. Essa lei relaciona o ângulo de difração, o espaçamento entre os planos atômicos e o comprimento de onda do Raio X, permitindo que informações sobre o arranjo cristalino e a estrutura atômica sejam extraídas

com alta precisão.(ALI; CHIANG; SANTOS, 2022; BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015)

A DRX é amplamente utilizada para identificar e quantificar fases cristalinas, estudar transformações de fase, determinar parâmetros da rede cristalina e avaliar propriedades como tensão residual e orientação cristalográfica. A técnica é valorizada por sua precisão, rapidez e caráter não destrutivo, sendo aplicada em diversos campos, como mineralogia, ciência de materiais e metalurgia. No entanto, enfrenta limitações, especialmente na análise de materiais amorfos ou amostras mistas complexas, onde os sinais podem ser difíceis de interpretar. Avanços como o refinamento de Rietveld e o uso de aprendizado de máquina têm expandido as capacidades da DRX, tornando-a ainda mais eficiente na caracterização detalhada de minerais e outras substâncias cristalinas.(ALI; CHIANG; SANTOS, 2022; BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015)

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para identificar a estrutura cristalina do aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio. Essa análise permitiu comparar os resultados experimentais com dados da literatura, visando confirmar a fase cristalina predominante no material, conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Difratoograma do aluminato de estrôncio dopado



Fonte: O autor (2025).

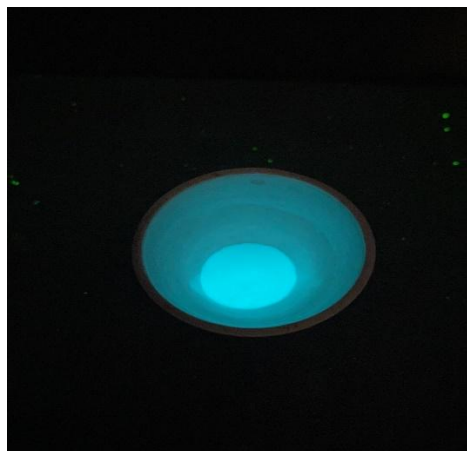
Os picos mais intensos no difratograma foram observadas em 2θ próximos a 25° e 30° , os quais coincidem com o indicado por Soares (2016) para fase monoclinica deste composto. No mesmo sentido, Chaware & Rewatkar (2021) reportaram que SrAl_2O_4 dopado com Eu^{3+} e Dy^{3+} tem estrutura monoclinica estável com sinais de difração mais intensos nesta faixa, reforçando a correspondência com os dados experimentais.

5.4 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

O ensaio de degradação térmica demonstrou que o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio, mesmo quando submetido a altas temperaturas e prolongados períodos de exposição, preserva duas propriedades luminescentes essenciais. Esses resultados destacam a alta estabilidade térmica do composto, sugerindo que ele é altamente viável para aplicações em cartuchos, onde a resistência a variações térmicas é crucial.

A Figura 20 ilustra claramente os efeitos da exposição do material a temperaturas elevadas durante 5 horas, com variação térmica de 900 - 1300°C. Apesar das condições extremas, o aluminato manteve suas características físicas e a intensidade de sua luminescência, evidenciando sua robustez. Esse comportamento é um indicativo de que o material não apenas suporta condições adversas de temperatura, mas também preserva suas propriedades luminescentes.

Figura 20 - Amostra submetida a luz UV pós ensaio em mufla



Fonte: O autor (2025).

A preservação da luminescência em temperaturas altas reforça a ideia de que esse material possui uma excelente resistência térmica, o que pode ser atribuído à sua estrutura cristalina estável e à presença dos dopantes de európio e disprósio. Assim este é um material promissor para aplicações que envolvem exposição a ambientes de alta temperatura, como em disparos de arma de fogo. Para a análise de sólidos totais os resultados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultado dos experimentos para determinação de sólidos totais

Temperatura (°C)	Massa da amostra (g)	Massa de sólidos (g)	Total de sólidos (%)
900	5,0527	5,0460	98,87
	5,0318	5,0245	99,85
	5,0348	5,0274	99,85
		Média	99,86 %
1100	5,0145	5,0104	99,92
	4,9997	4,9958	99,92
	5,0081	5,0050	99,94
		Média	99,93 %
1300	5,1632	5,1647	100,03
	4,9153	4,1371	84,17
	4,9474	5,1105	103,30
		Média	95,83%

Fonte: O Autor (2025).

Com base nos resultados apresentados evidenciamos que se trata de um composto estável a altas temperaturas. Embora para a temperatura de 1300°C houve uma leve variação entre os percentuais de cinza, que pode estar relacionado a degradação de pequena porção deste sal ou até por variação de medidas gravimétricas.(HUANG et al., 2023)

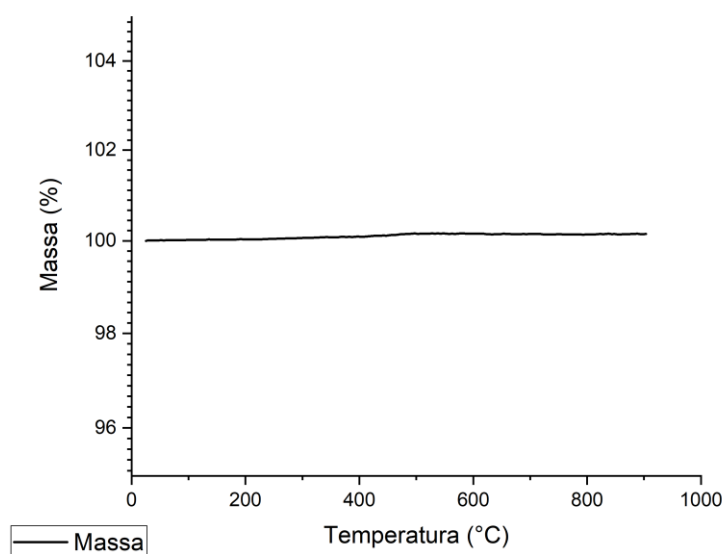
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

TGA é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais por meio da medição da variação de massa em função da temperatura ou do tempo. Essa técnica opera aquecendo uma amostra em uma atmosfera controlada, geralmente inerte, oxidativa ou redutora, enquanto um analisador altamente sensível registra as mudanças de massa. Tais alterações podem ocorrer devido à decomposição térmica, oxidação, redução, perda de água ou solventes e outras transformações químicas e físicas. A TGA é amplamente empregada para investigar a estabilidade térmica de materiais, determinar temperaturas de decomposição, avaliar resíduos após aquecimento e estudar reações específicas, como degradação ou combustão.(IONASHIRO, 2014; PAULIK; PAULIK, 1978)

Uma das principais vantagens da TGA é sua capacidade de fornecer dados quantitativos e qualitativos sobre os componentes de uma amostra, tornando-a essencial em diversas áreas, como polímeros, cerâmicas, metais, alimentos e fármacos. Por exemplo, em estudos de polímeros, a TGA pode identificar o teor de cargas ou aditivos e determinar a faixa de temperatura de uso seguro. Em materiais cerâmicos, pode ser utilizada para avaliar a perda de água de hidratação ou a decomposição de compostos orgânicos. A técnica também pode ser acoplada a outras análises, como espectrometria de massa ou espectroscopia infravermelha, permitindo uma compreensão mais abrangente das reações que ocorrem durante o aquecimento.(IONASHIRO, 2014; PAULIK; PAULIK, 1978)

O composto foi submetido a uma análise por TGA para verificar se o mesmo iria se degradar e também se iria manter sua luminescência quando submetido a altas temperaturas. Analisando a Figura 21 é possível identificar que não houve grandes variações de massa até 910°C para o sal, sendo que houve um acréscimo de 0,34%. O estudo elaborado por Zhu et al. (2009) mostra resultados semelhantes, onde o aluminato de estrôncio que não passou por um processo de encapsulação apresenta um perfil sem grandes variações de massa. Assim, confirmamos que o mesmo é estável para ser usado como marcador pelo fato de não se decompor em virtude das altas temperaturas aplicadas.

Figura 21 - Gráfico para análise de TGA



Fonte: O autor (2024).

Após a análise por TGA, recuperamos a amostra e a mesma foi irradiada com luz UV no comprimento de onda de 254 nm, para que fosse avaliado se o perfil luminescente se manteria. O resultado é demonstrado na Figura 22, o qual indica que continua emitindo luminescência, sendo assim o mesmo pode ser usado como marcador.

Figura 22 - Amostra submetida a luz UV após análise termogravimétrica



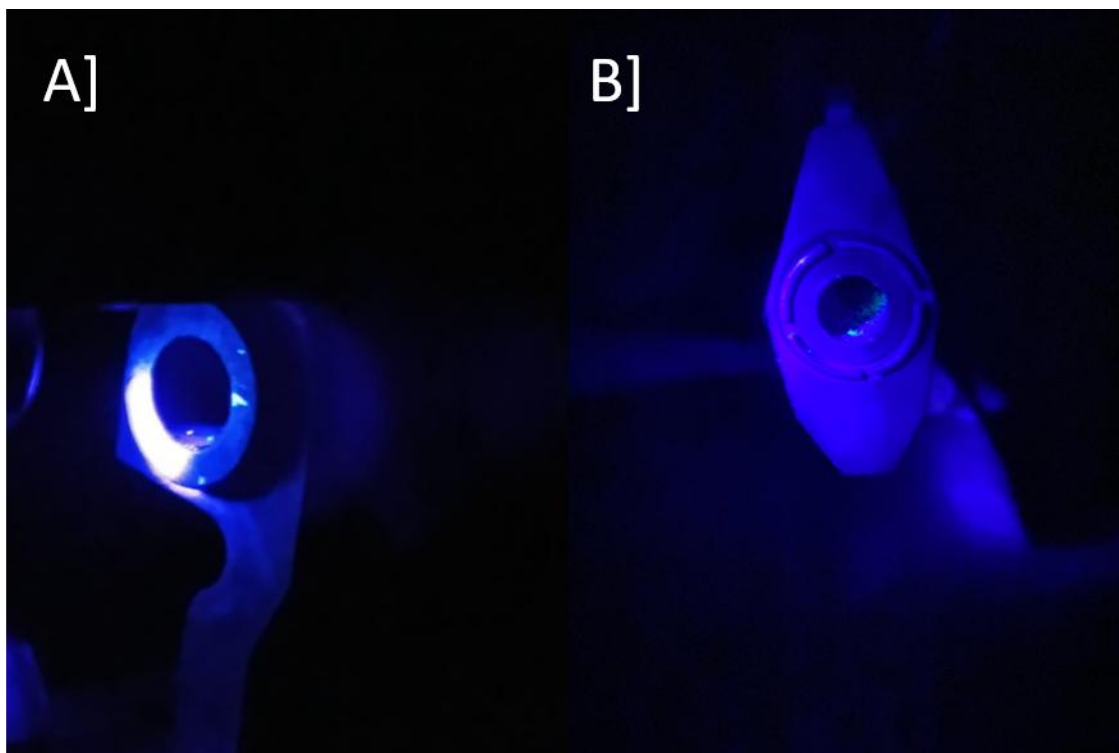
Fonte: O autor (2024).

5.6 INSPEÇÃO VISUAL COM LUZ UV

Os testes de balística foram realizados utilizando cartuchos recarregados conforme a metodologia adaptada de Lucena et al. (2017b), com diferentes concentrações do marcador (5, 10 e 15% em massa). Após os disparos no revólver Taurus® .38 MAG 5,1”, foi possível observar a presença de luminescência residual gerada pelo agente balístico.

Após os disparos, a arma utilizada foi submetida à luz UV no comprimento de onda de 254 nm para verificar a presença do marcador, tanto na própria arma quanto nas mãos do atirador. No primeiro experimento (concentração de 5%), os únicos pontos onde o marcador foi detectado estavam na entrada e na saída do cano, Figuras 23A e B respectivamente, a qual foi limitada a visualização devida a baixa concentração do marcador. Assim, não identificamos visualmente o composto por exemplo na câmara de disparo ou nas mãos do atirador. Estudos semelhantes como o de Weber et al. (2014) mostram que a adição de pelo menos 2% em massa já possibilita a identificação do marcador em uma cena de crime, porém em quantidades muito pequenas, assim como foi observado nesse trabalho.

Figura 23 - Verificação visual da arma após a série de disparos com 5% de marcador



Fonte: O autor (2025).

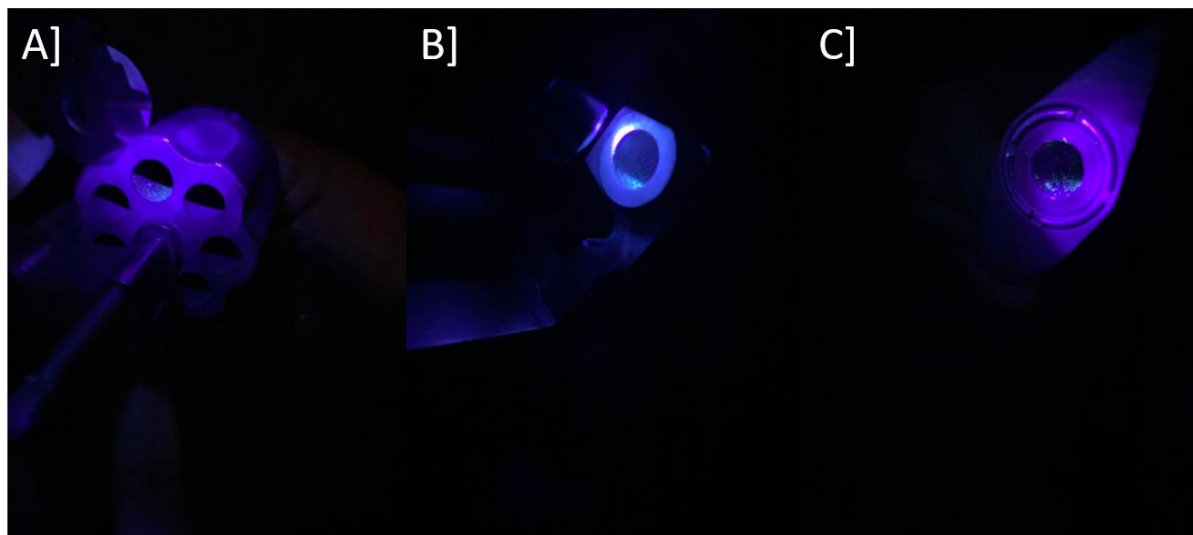
Em A] é apresentada a imagem da entrada do cano da arma, enquanto em B] é apresentada a imagem da saída do cano.

Enquanto isso, no experimento 2 (concentração de 10% do marcador (m/m)), identificamos o composto na câmara de disparo, na entrada, bem como na saída do cano (Figuras 24A a C, respectivamente). Nessa concentração, a visualização do marcador foi significativamente melhor, permitindo sua detecção de forma mais clara e evidente em comparação com o experimento anterior. No entanto, ressaltamos a ausência visual do marcador no corpo da arma nem nas mãos do atirador, indicando que, embora o aumento da concentração tenha melhorado a marcação em algumas regiões, a distribuição do marcador ainda apresenta limitações.

Weber et al. (2014) indicam que a melhor visualização dos marcadores luminescentes ocorre com a adição de 10% em massa, sem comprometer a propulsão do projétil. Neste estudo, os autores testaram três diferentes marcadores desenvolvidos pelo seu grupo, a adição dos mesmos nos estojos se deu na concentração de 2, 5 e 10% de marcador respectivamente. Com base nos resultados pode ser observado que a concentração de 10% produziu as maiores quantidades de LGSR, porém esta adição diminuiu a velocidade média do projétil e aumentou

a taxa de falha no disparo, enquanto com 2% de marcador não houveram mudanças significativas nestes quesitos, porém a distribuição do LGSR foi menor.

Figura 24 - Verificação visual da arma após a série de disparos do experimento 2 com 10% de marcador



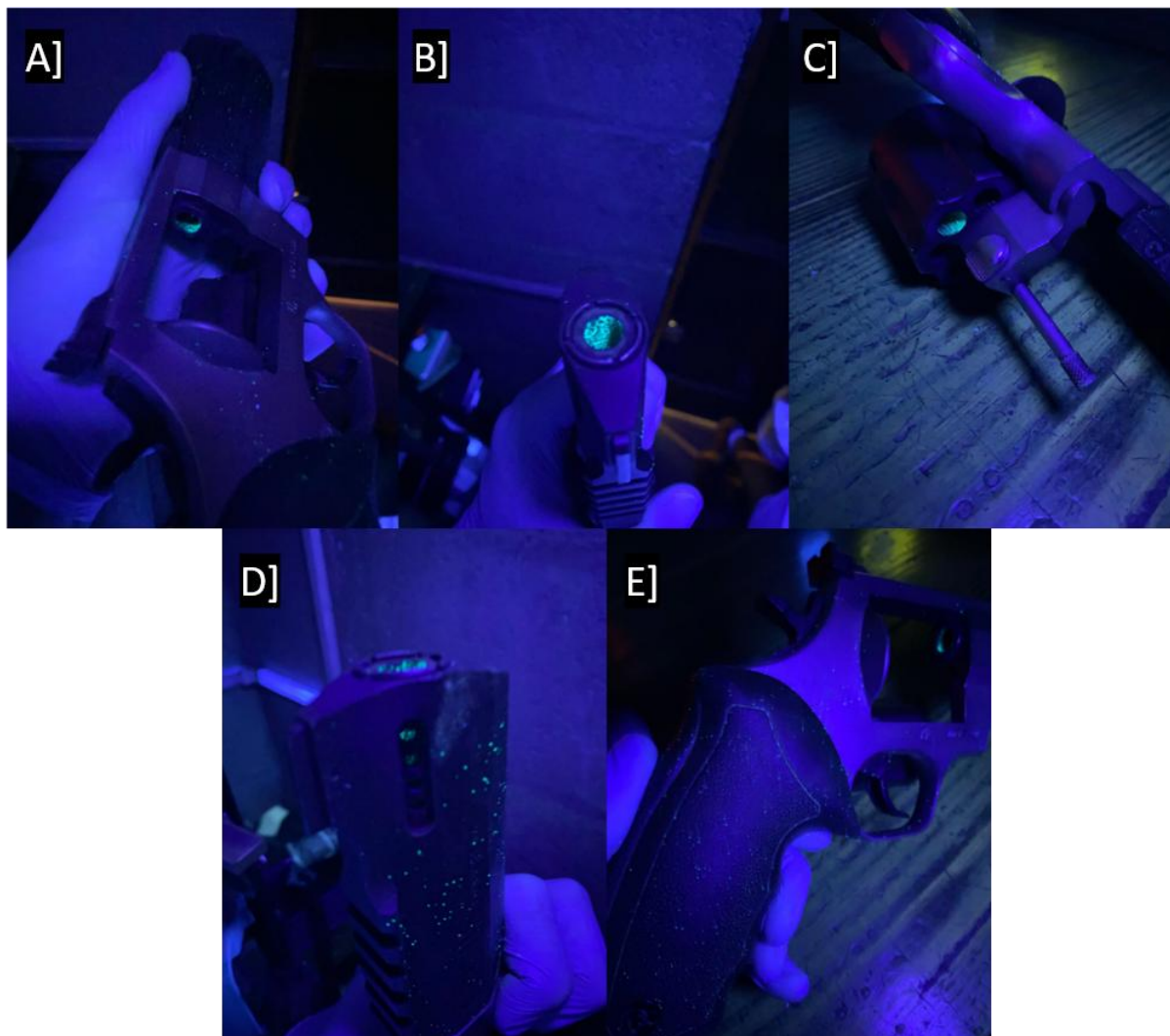
Fonte: O autor (2025).

Em A] é apresentada a imagem da câmara de disparo, em B] é apresentada a imagem da entrada do cano da arma, enquanto em C] é apresentada a imagem da saída do cano.

No entanto, no presente estudo, a concentração de 10% de aluminato de estrôncio não apresentou a mesma eficiência observada em outros trabalhos, sendo necessária a adição de uma concentração maior do composto para otimizar a visualização, contudo não houve falhas nos disparos, os quais ocorreram normalmente.

Neste trabalho, testamos uma concentração de 15% em massa para compararmos com os testes anteriores quanto a visualização do marcador. Como resultado, observamos uma maior quantidade deste, com ampla distribuição do material em diversas partes da arma utilizada. Observamos a presença do marcador na entrada do cano e no corpo da arma, na saída do cano e também uma acumulação significativa na câmara de disparo conforme mostrado na Figura 25A a C, respectivamente. Diferentemente das concentrações mais baixas, a formulação com 15% permitiu a detecção do marcador também na parte externa do cano e no punho e armação da arma (Figura 25 C e D respectivamente), indicando uma maior dispersão do material após o disparo.

Figura 25 – Verificação visual da arma pós disparo com munições contendo 15% de marcador



Fonte: O autor (2025).

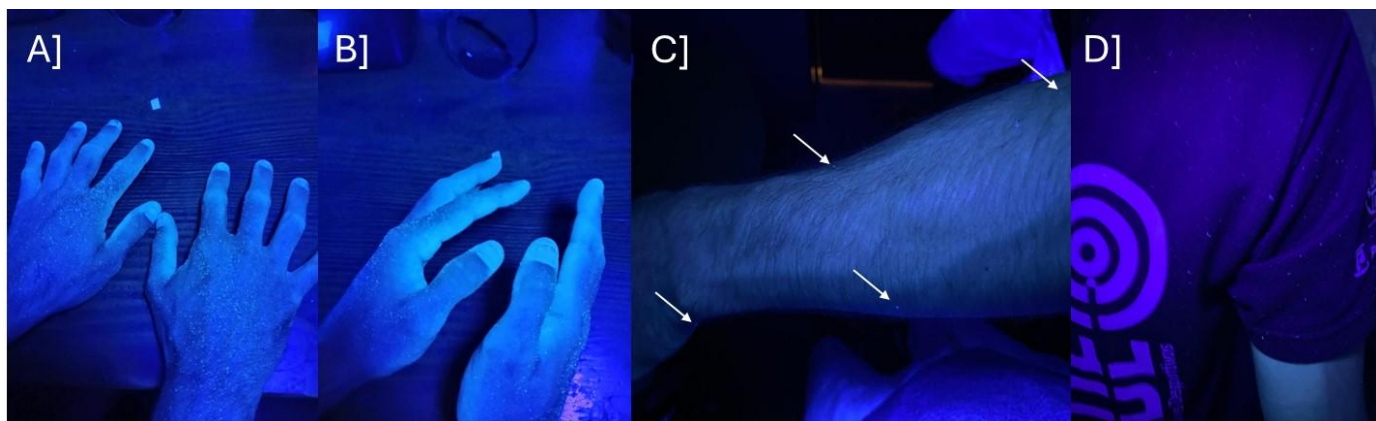
Em A] é apresentada a imagem da entrada do cano da arma, em B] é apresentada a imagem da saída do cano da arma, em C] é apresentada a imagem da câmara de disparo, em D] é apresentada a imagem da parte externa do cano e em E] é possível verificar o punho da arma de fogo.

Além da arma, foi verificado que o marcador aderiu bem às mãos do atirador, algumas partículas do marcador foram observadas em seu braço direito somente e também foi possível visualizar o marcador na camiseta que o mesmo utilizou durante o disparo, conforme mostrado na Figura 26 A a C, demonstrando sua eficácia na transferência de vestígios para superfícies próximas.

Com base nesses resultados, é possível afirmar que a concentração de 15% do aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio mostrou-se a mais eficiente para a visualização e rastreamento de resíduos após o disparo, possibilitando a visualização do mesmo de forma

muito clara na arma de fogo utilizada e também em algumas partes do corpo do atirador sendo assim a mais indicada para aplicação em munições.

Figura 26 - Verificação visual do atirador após disparos com munições contendo 15% de marcador



Fonte: O autor (2025).

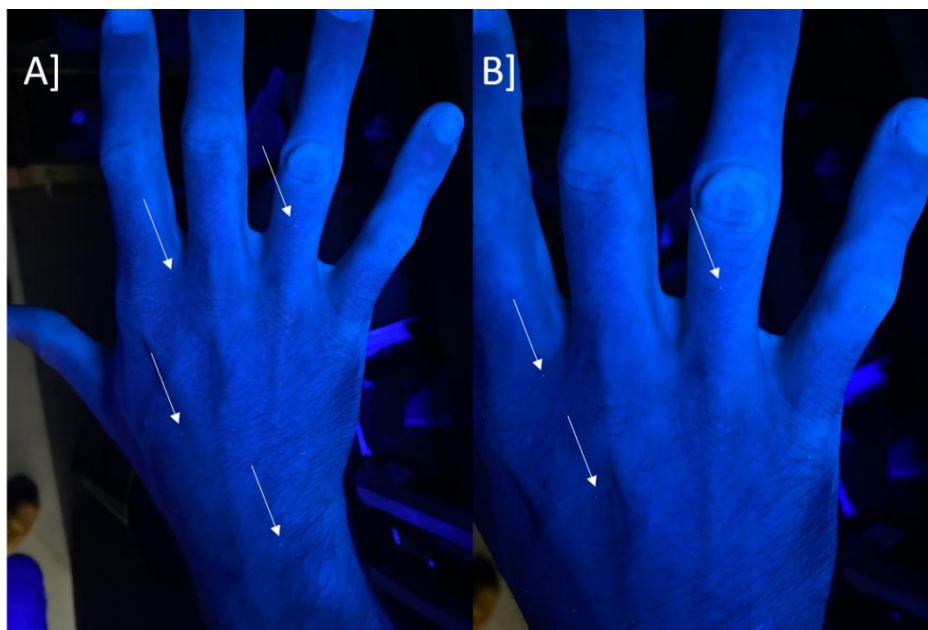
Em A] é apresentada a imagem da parte superior das mãos do atirador, em B] é apresentada a imagem da lateral das mãos do atirador, enquanto em C] é apresentada a imagem do braço direito do atirador e em D] é apresentada a imagens da camiseta utilizada pelo atirador.

Embora na maioria dos estudos seja indicado a adição de até 10% (m/m) de marcador luminescente, a concentração de 15% do marcador utilizado nesse estudo mostrou-se mais eficiente, além de que não pôde ser observada a perda de potência do disparo, o marcador se comportou de forma semelhante aos marcadores utilizados por outros grupos de pesquisa. (LUCENA et al., 2019; WEBER et al., 2014)

Também foi avaliada a fixação do marcador nas mãos do atirador após o disparo com 15% do marcador. O indivíduo seguiu sua rotina habitual de higiene, incluindo a lavagem das mãos e dos braços, banho e outras atividades diárias. Após 24 horas dos disparos testamos novamente as mãos e braços do atirador com luz UV, ainda foi possível detectar a presença do marcador em suas mãos, embora em quantidade reduzida. Algumas partículas remanescentes foram observadas, conforme ilustrado na Figura 27A, e são evidenciadas com maior detalhe em uma ampliação (Figura 27B). Esses resultados indicam que o marcador apresenta boa aderência, permitindo a detecção de vestígios mesmo após a realização de procedimentos de limpeza. Weber et al. (2014) indicaram em seu estudo que seu marcador persistiu por 9 horas no atirador, resistindo a 16 lavagens para ser removido. Existem relatos na literatura que indicam a persistência dos compostos GSR por intervalos de tempo superiores a 24 horas em atiradores,

por outro lado na arma e em estojos vazios alguns dos compostos presentes no GSR podem se manter por períodos de até dois meses.(CHANG et al., 2013; FEENEY et al., 2020; SEROL et al., 2023)

Figura 27 - Presença do marcador 24 horas após o disparo nas mãos do atirador



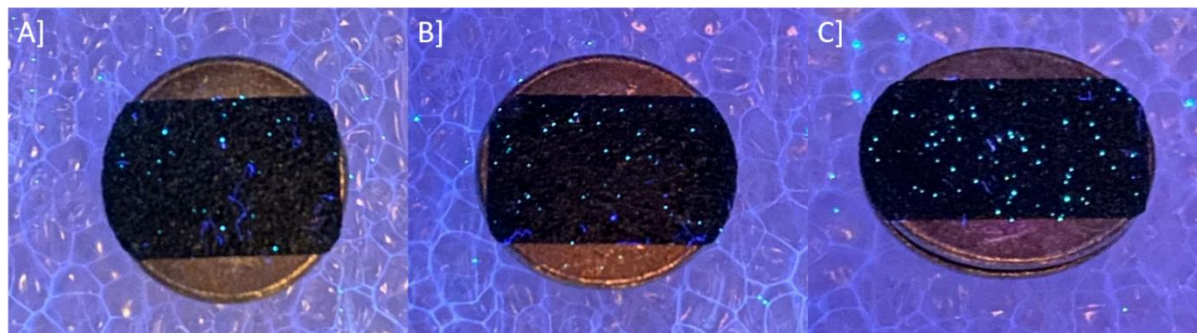
Fonte: O autor (2025).

Em A] é apresentada a mão do atirador 24 horas após o disparo, enquanto em B] é apresentada uma ampliação da imagem A.

5.7 ANÁLISE POR EDS

Com o objetivo de confirmar a presença do marcador nas mãos do atirador, foram realizadas análises de EDS para os três experimentos. Essa etapa permitiu identificar a distribuição e a persistência do material em diferentes níveis de concentração, complementando os resultados obtidos por imagens em UV. Para isso, os stubs utilizados para a coleta de amostras foram irradiados com luz UV para verificar a presença do marcador. Conforme ilustrado nas Figuras 28A e B respectivamente, onde observamos a presença destes compostos de forma mais intensa visualmente para o experimento 3 (Figura 28C).

Figura 28 - Stubs irradiados com luz UV após a coleta de amostras

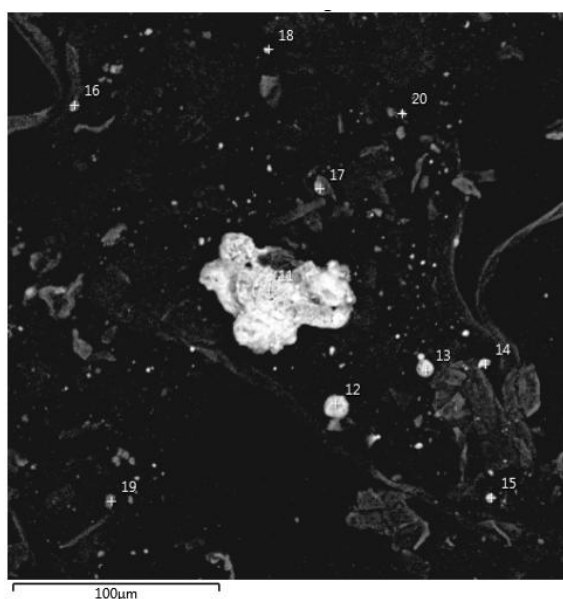


Fonte: O autor (2025).

Em A] é apresentado o stub utilizado para a coleta de amostras contendo 5% do marcador, em B] contendo 10% e em C] contendo 15%.

Esse comportamento reforça a correlação entre a quantidade de marcador utilizada e sua retenção na pele do atirador, com um aumento de detecção no experimento com 15% (m/m). Estes seguiram para análise de composição elementar via EDS. Para isso, diversos pontos foram analisados conforme indicado na Figura 29 para o experimento 1. Todos os espectros obtidos para este experimento podem ser consultados na seção de apêndices, onde o Apêndice A apresenta a amostra com concentração de 5% do marcador, Apêndice B para 10% do marcador e no Apêndice C para 15% do marcador.

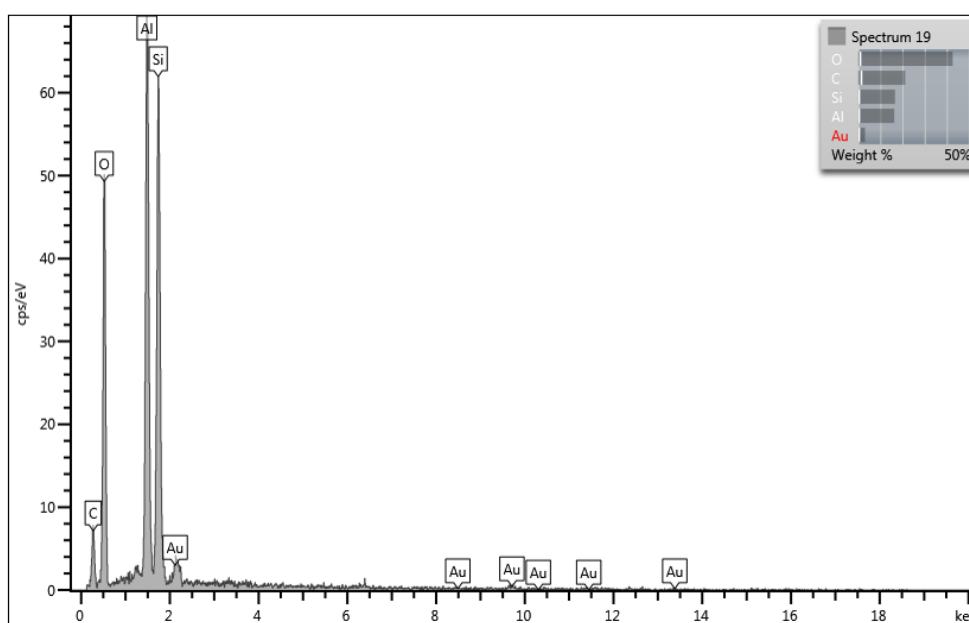
Figura 29 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 5% de marcador



Fonte: O autor (2025).

A Figura 30 apresenta a composição química no ponto 19, onde evidenciamos a presença de alumínio e oxigênio, os quais estão em maior proporção no marcador. Foi possível observar a presença de carbono e ouro na amostra, oriundos, respectivamente, da fita utilizada na coleta e da deposição realizada para aumentar sua condutividade, além de um sinal intenso de silício. De acordo com Feeney et al. (2020), esse elemento pode estar associado a silicatos de alumínio, empregados como estabilizantes, ou a compostos como monóxido de silício e siliceto de cálcio, utilizados como combustíveis.

Figura 30 - Espectro EDS da partícula 19 presente na amostra com 5% de marcador

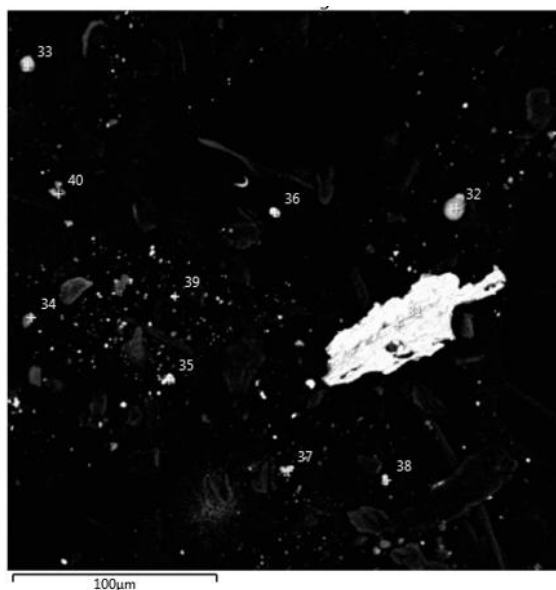


Fonte: O autor (2025).

Embora tais compostos possam estar presentes em resíduos de disparo, conforme indicado no estudo citado, a ausência de cálcio na amostra torna improvável que o silício detectado seja proveniente do siliceto de cálcio. Além disso, é possível que o sinal atribuído ao silício corresponda, na verdade, ao estrôncio, pois suas linhas $K\alpha$ e $L\alpha$ possuem energias próximas (1,739 keV para o silício e 1,807 keV para o estrôncio). Isso se deve à resolução energética limitada do detector EDS, que pode não ser suficiente para distinguir esses elementos em baixas concentrações. (GOLDSTEIN et al., 2018b)

A Figura 31 demonstra o resultado obtido para o experimento 2 (10% m/m). O aumento na concentração do marcador proporcionou variações na distribuição e intensidade dos sinais, permitindo uma comparação mais precisa em relação à amostra com 5% do marcador.

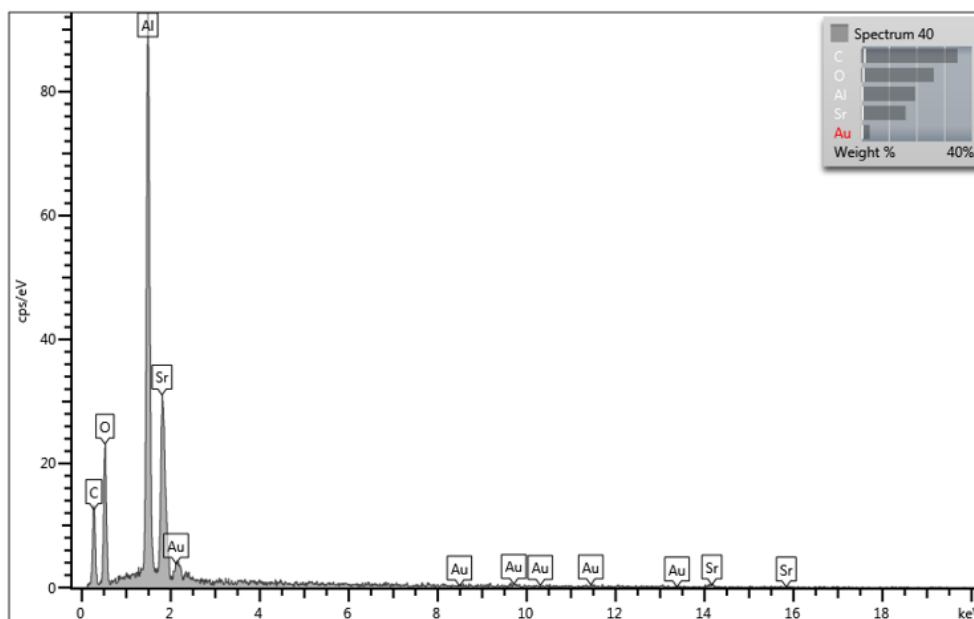
Figura 31 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 10% de marcador



Fonte: O autor (2025).

A Figura 32 apresenta o espectro EDS da partícula 40 desta análise, onde observamos os elementos característicos do marcador, como oxigênio e alumínio, além da presença do estrôncio, elemento que se tornou mais evidente devido ao aumento da concentração do marcador, o que não havia ocorrido na amostra com concentração inferior. Como nas amostras anteriores, a presença de carbono e ouro também foi identificada, sendo atribuída ao processo de coleta e deposição realizado para garantir a condutividade da amostra durante a análise. Os sinais apresentados nos espectros são muito semelhantes aos indicados na literatura para este composto, apresentando pouca variação em relação aos sinais do estrôncio e do oxigênio, porém devido à baixa concentração dos dopantes, os mesmos não puderam ser identificados nesta análise.(SAMPAIO, 2016)

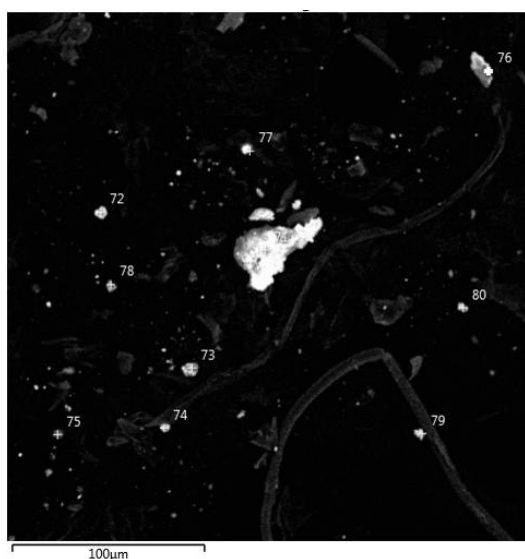
Figura 32 - Espectro EDS da partícula 40 presente na amostra com 10% de marcador



Fonte: O autor (2025).

Por fim, foi analisada a amostra contendo 15% do marcador (Figura 33), onde observamos um aumento significativo na intensidade dos sinais relacionados aos elementos presentes no marcador. Aqui temos um resultado mais adequado e intenso devido ao aumento da presença do marcador na composição geral dos resíduos de disparo.

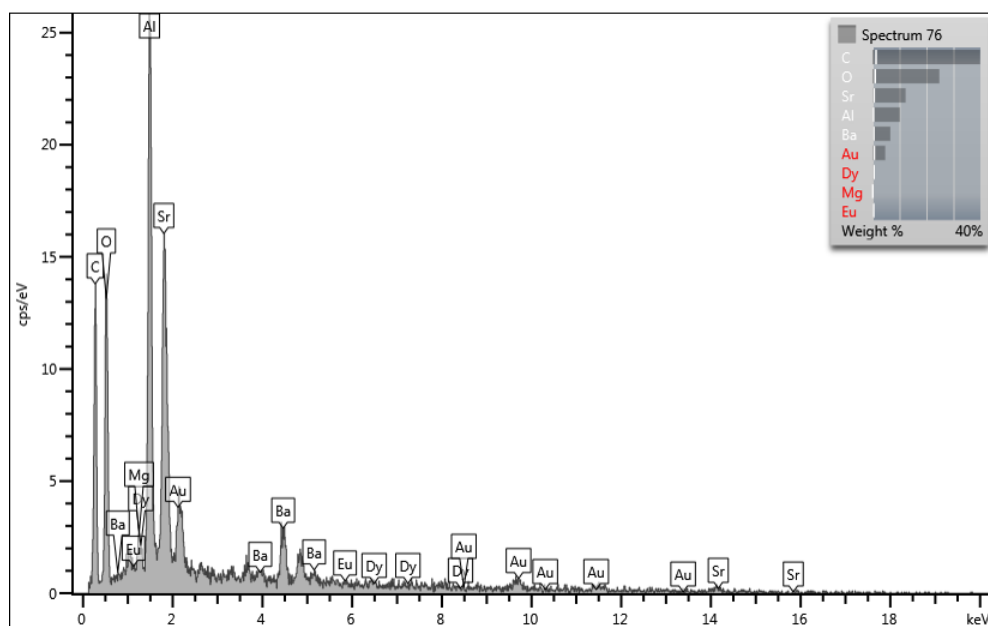
Figura 33 - Micrografia obtida no modo de elétrons secundários identificando os pontos de varredura na amostra contendo 15% de marcador



Fonte: O autor (2025).

A Figura 34 apresenta o espectro referente a partícula 76, onde nota-se que as espécies químicas que compõe o marcador estão presentes também para essa concentração (oxigênio, alumínio e estrôncio), e finalmente verificar a presença de európio e disprósio, que nas análises anteriores não foram detectados. Outro ponto relevante é a presença de bário e magnésio na amostra, elementos frequentemente associados aos GSR convencionais e amplamente documentados na literatura.

Figura 34 - Espectro EDS da partícula 40 presente na amostra com 15% de marcador



Fonte: O autor (2025).

A detecção desses compostos sugere uma possível contaminação oriunda da composição da munição original ou da interação do marcador com os demais componentes da mistura propelente. Essa observação reforça a necessidade de estudos adicionais para avaliar possíveis interações entre o marcador e os resíduos tradicionais, a fim de garantir que sua detecção permaneça confiável em um contexto forense. (FEENEY et al., 2020)

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo confirmam a viabilidade do uso do aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio como marcador luminescente em munições destinadas a armas de fogo. Este composto apresenta as propriedades necessárias para essa aplicação, sendo altamente estável a altas temperaturas e exibindo boa aderência e visibilidade quando excitado por luz UV.

A análise por MEV-EDS evidenciou a presença dos elementos constituintes do marcador, destacando sua distribuição homogênea e adesão às superfícies expostas ao disparo. A inspeção visual sob luz UV permitiu a detecção eficiente do marcador nas mãos do atirador, no cano e na armação da arma, mesmo após procedimentos de higiene.

Dentre as concentrações testadas (5%, 10% e 15%), a formulação com 15% demonstrou maior eficiência para marcação e rastreamento dos resíduos, garantindo maior visibilidade e persistência. A visualização a olho nu com lanterna UV e a análise estrutural por DRX confirmaram a estabilidade cristalina do marcador, enquanto a TGA demonstrou sua resistência térmica.

Assim, o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio pode ser incorporado em munições como ferramenta para a segurança pública e investigação criminal, contribuindo para a identificação de atiradores e locais de disparo, facilitando a análise forense de resíduos de disparo e a elucidação de crimes com arma de fogo.

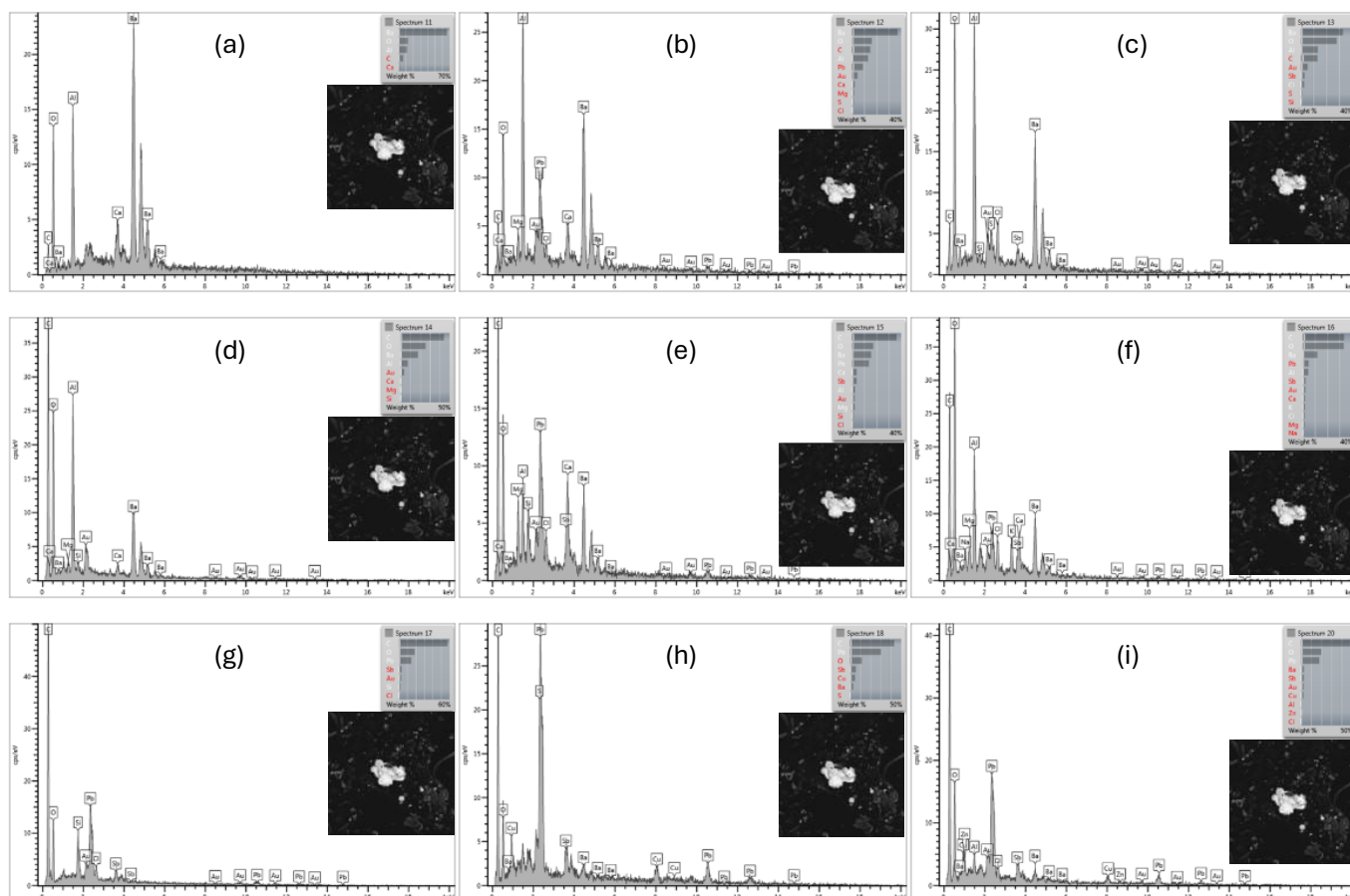
Por fim paralelamente a esta pesquisa experimental foi organizado um artigo de revisão, o qual foi submetido a revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry* focado nas principais técnicas de identificação de resíduos de disparo, sendo eles inorgânicos ou orgânicos, este pode ser consultado na seção de apêndices, sendo o Apêndice D.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

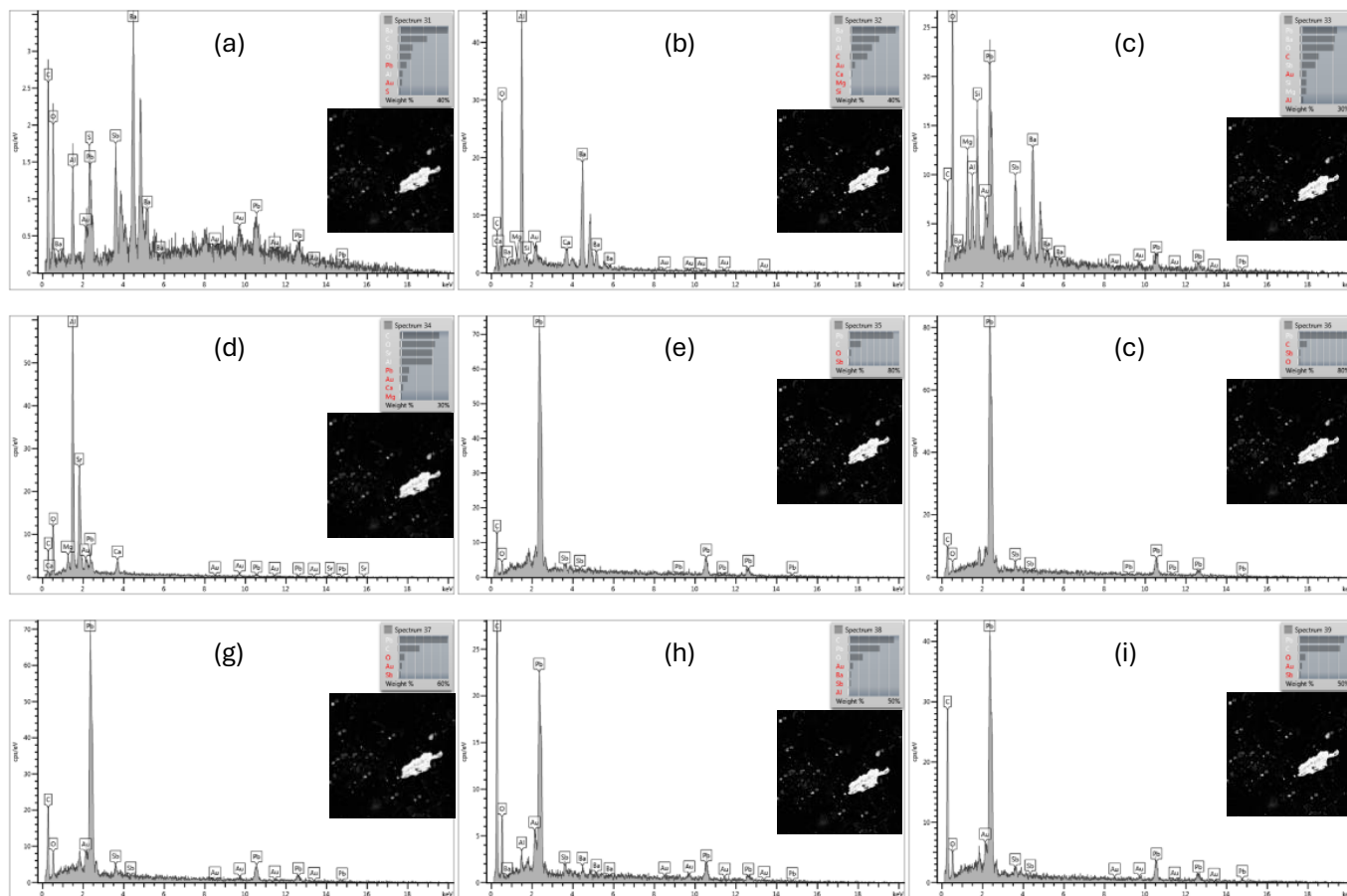
- Modificação estrutural do sal utilizado para que haja uma luminescência mais eficiente, com menores concentrações.
- Aplicação do marcador em armas longas e de outros calibres.
- Avaliar a identificação dos compostos por outras técnicas analíticas como espectrometria de massas.

APÊNDICES

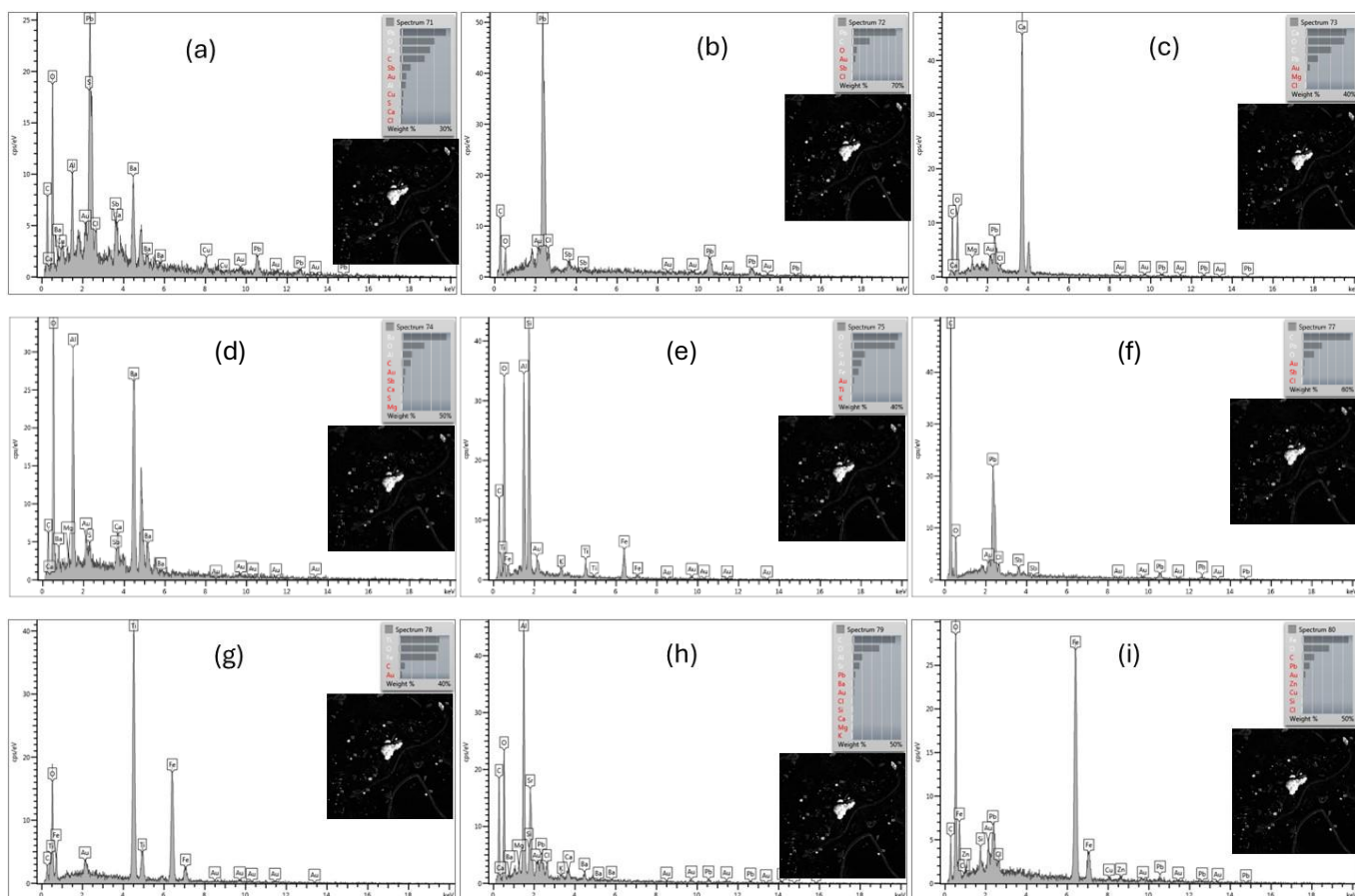
Apêndice A – Espectros obtidos via EDS para as partículas 11 (a), 12 (b), 13 (c), 14 (d), 15 (e), 16 (f), 17 (g), 18 (h) e 20 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 5%



Apêndice B – Espectros obtidos via EDS para as partículas 31 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e), 36 (f), 37 (g), 38 (h) e 39 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 10%



Apêndice C – Espectros obtidos via EDS para as partículas 71 (a), 72 (b), 73 (c), 74 (d), 75 (e), 77 (f), 78 (g), 79 (h) e 80 (i), juntamente com sua micrografia para a concentração de 15%



Apêndice D – Artigo de revisão - Review of methods and techniques for gunshot residue detection: advances and challenges

Review of methods and techniques for gunshot residue detection: advances and challenges

Abstract

This review highlighted an overview of the techniques for analyzing gunshot residues (GSR) of both inorganic and organic compounds, with emphasis in the evolution of forensic ballistics over the past two decades. The scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) remains the standard for detecting inorganic gunshot residues (IGSR), which with advancements in ammunition necessitate the continuous adaptation of forensic laboratories. Meanwhile, for organic gunshot residues (OGSR), there are emerging analytical methods, particularly mass spectrometry and chromatography techniques, useful mainly for the identification of residues in ammunition that do not have (or with reduced content) of the metals traditionally identified by IGSR. Furthermore, it discusses the limitations of current techniques, including extensive sample preparation and the destructive nature of certain analyses. The integration of different methods is crucial for providing a broader and more detailed characterization of GSR, reflecting the increasing complexity of contemporary forensic cases. Here we detail the results of approximately 80 articles published for the identification of IGSR and OGSR published during the last years, with comparison of the advantages and disadvantages of the techniques, being this review is a guide for future studies in the area, as well as useful to forensics experts.

Keywords: Forensic chemistry; Forensic ballistics; Inorganic gunshot residues; Organic gunshot residues; Gunpowder.

Highlights:

- A broad literature review on the detection of compounds presents in gunshot residue.

- Comparison between analytical techniques relating their advantages and disadvantages.
- The integration of different methods is crucial for providing a broader and more detailed characterization of gunshot residues.

List of abbreviations

AAS Atomic absorption analysis; DBP Dibutylphthalate; DEP Diethylphthalate; DMP Dimethylphthalate; DNT Dinitrotoluene; DPA Diphenylamine; EC Ethylcentralite; FID Flame ionization detector; FTIR Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR-ATR Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection GC Gas chromatography; GFAAS Atomic Absorption analysis equipped with graphite furnace; GSR Gunshot residues; HSSE Sorptive extraction in head space; ICP Inductively coupled plasma; IGSR Inorganic gunshot residues; ICP-MS Inductively coupled plasma with mass spectrometry; ICP-OES Inductively coupled plasma with optical emission spectrometry; HPLC High performance liquid chromatography; LIBS Laser-induced Breakdown Spectroscopy; MC Methylcentralite; SEM-EDS Scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectrometry; MS Mass spectrometry; NAA Neutron Activation Analysis; NC Nitrocellulose; NG Nitroglycerine; OGSR - Organic gunshot residues; ppb Parts per billion; ppm Parts per million; ppt Parts per trillion; TEA Thermal Energy Analysis; UHPLC Ultra High Performance Liquid Chromatography; UPLC; Ultra Performance Liquid Chromatography; QTOF Quadrupole/Flight Time.

Introduction

The first known report of a gunpowder formula dates back to China in 800 AD. Initially, it was primarily used for fireworks, but it was also applied in the development of rudimentary firearms.(CHASE, 2003; LORGE, 2008) This invention, however, is often attributed to Roger Bacon, who, in the mid-1240s, documented a recipe containing a mixture of charcoal, saltpeter, and sulfur. This formula became the foundation for black powder used across Europe in the years that followed.(CHASE, 2003; LORGE, 2008) Over time, advancements in metal casting allowed for the production of weapons made from materials such as cast iron, bronze, and wood. Eventually, the first handguns emerged as smaller versions of these early firearms. In 1836,

Samuel Colt patented the first repeating firearm, the Colt .45, which contributed to the global popularity of revolvers—a model still used in the manufacture of firearms today.(CHASE, 2003; GRAY; MARSH; MCLAREN, 1982; HERBERT G. HOUZE, 2006; LORGE, 2008; RABELLO, 1995; WARLOW, 2011)

As firearms became more widespread, the need for effective criminal evidence identification grew, prompting the development of forensic ballistics. This field, which aids in solving crimes through analytical techniques involving firearms, has evolved significantly.(BELL, 2009; REIS et al., 2004; ROMÃO et al., 2011) The study of firearms handling, ammunition, and projectile movement is key to understanding the dynamics of infractions involving firearms.(REIS et al., 2004; TOCCHETTO, 2021)(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; SEROL et al., 2023) Characterizing gunshot residues (GSR) is complex, as it requires consideration of multiple factors, including the source of the residue, the number of shots fired, and the environmental conditions surrounding the incident.(FEENEY et al., 2020)

Thus, this review aims to identify the primary residues and the analytical techniques used for characterizing GSR, which are categorized into inorganic (IGSR) and organic (OGSR) types. In doing so, we detail 80 references, including articles and books published between 1970 and 2023, which contribute to a comprehensive guide for future research in this area. Figure 1 summarizes the main techniques used for GSR analysis: scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS), atomic absorption spectroscopy (AAS), neutron activation analysis (NAA), inductively coupled plasma (ICP), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, gas chromatography (GC), and liquid chromatography (LC).

Figure 1.

Inorganic GSR

Inorganic GSR (IGSR) is generated from primer combustion, which produces particles containing both combusted and uncombusted compounds, such as lead styphnate, barium nitrate, antimony sulfide, lead dioxide, calcium silicate, silicon, and tin.(BROŽEK-MUCHA, 2017b; SEROL et al., 2023) Characteristic GSR particles are frequently spheroidal, with typical sizes ranging from 0.5 - 5.0 μm , potentially also exhibiting irregular shapes, sizes exceeding

100 μm , or a combination of these characteristics.(AMERICAN; STANDARD, 2020) They solidify due to the thermal shock caused by the temperature difference between the environment and the inside of the weapon.(AMERICAN; STANDARD, 2020; BLAKEY et al., 2018; SEROL et al., 2023) In this way, Choban e Starn(CHOBAN; STARN, 2020) demonstrated that the IGSR can present different morphologies, such as the presence of a tail, which results from incomplete oxidation-reduction reactions or is related to electrical impulses occurring during firing. Thus, these particles are mostly deposited on the weapon used, the shooter's hands and clothing, as well as in the surroundings of the shooting site.(BLAKEY et al., 2018; REIS et al., 2004; ROMÃO et al., 2011; SEROL et al., 2023)

IGSR is rich in antimony, barium, and lead, which are fused into a single particle during the discharge process. This unique combination does not occur naturally, making it a strong indicator of firearm discharge residues. The simultaneous presence of all three elements is considered confirmatory; however, the presence of any one of them may indicate environmental or occupational contamination.(SEROL et al., 2023; TUCKER et al., 2017; VANINI et al., 2015) This is one of the most important forensic analyses at a crime scene involving a firearm, as there is no shot without residue. Additionally, the model of the weapon influences the amount produced, since the residues are spread through the gaps in the weapon. For example, revolvers have more gaps in their structure, which produce more IGSR compared to pistols.(BRUNO SPINOSA DE MARTINS; MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA, 2016; SAVERIO ROMOLO; MARGOT, 2001) In this sense, the international standard ASTM E1588-20(AMERICAN; STANDARD, 2020) is considered standard for this analysis, with particles characterized by SEM-EDS.(BROŽEK-MUCHA, 2017b; FEENEY et al., 2020; MARTINY et al., 2008; TAUDTE et al., 2014)

However, researchers around the world have developed other methods for characterizing these particles, which vary in analytical complexity and costs per sample, ranging from colorimetric methods used as presumptive tests to those that require complex instruments.(CHANG et al., 2013; DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; FREITAS et al., 2017) Among the first, we highlight sodium rhodizonate, which is capable of detecting lead; the paraffin test, also called the dermal nitrate test, which detects nitro groups; the Griess test, used for the detection of nitrite ions; and the test with rubeanic acid for copper detection.(ANDREOLA et al., 2011; FREITAS et al., 2017; GLATTSTEIN et al., 2000; SAVERIO ROMOLO; MARGOT, 2001) Among the instruments detailed in Table 1, the main one is using SEM/EDX.

Table 1.

Neutron activation analysis (NAA) was the first technique reported for the determination of elements present in GSR such as Ba and Sb (CHANG et al., 2013; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021) and aims to determine the elemental composition of a sample. To do this, the sample must be irradiated with thermal neutrons generated in nuclear reactors. Some elements are transformed into radionuclides, which are subsequently evaluated for radioactivity using gamma-ray spectrometry. (ALGHEM HAMIDATOU, 2019; CHANG et al., 2013; WITKOWSKA; SZCZEPANIAK; BIZIUK, 2005) Gibelli et al. (2010) tested for the presence of gunshot residues in gunshot wounds in pig heads that had undergone decomposition in different environments, both outdoors and buried. In these samples, it was possible to detect antimony in the range of 0.070 to 13.890 µg, compared to the control that did not present antimony. In a subsequent study, Sedda e Rossi (2011) compared deformed fragments of projectiles present in a victim's body, as well as the ammunition seized from the suspect, using this technique. The authors concluded that there was a coincidence between the fragments found in the victim's body and RWS full point ammunition from lot 2, composed of Sb, Ag, Na, As, Nb, Cd, and Cu, which was observed by applying discriminant canonical analysis, with a 32% probability of being from IGSR.

On the other hand, Chohra et al. (2015) analyzed GSR from various firearms and ammunition, using the NAA technique together with SEM/EDX. The authors identified firing residues for the following elements on the inside of the right hand, Br⁸² 1290 particles, Sb¹²² (1.48×10^5 particles), Sb¹²⁴ (2.74×10^4 particles), and Fe⁵⁹ (1180 particles); in addition to those found on the outside of the hand: Ba¹³¹, Br⁸², Sb¹²², Sb¹²⁴, and Fe⁵⁹ with concentrations of 176, 633, 6.33×10^4 , 1.21×10^4 , and 504 particles respectively. However, the limitation of the technique is in the detection of lead, which could not be detected because its reaction with the neutron produces a radionuclide with a very short half-life.

Merli et al. (2016) searched for IGSR in the nasal mucus of shooters and non-shooters using NAA, reporting a mean difference of 0.130 µg of Ba and 0.190 µg of higher Sb in shooters. Meanwhile, these metals were also detected in a non-shooter (a bus driver), who presented 0.054 µg of Ba and 0.066 µg of Sb, which were related to occupational contamination. These residues were detected within 3 hours of firing, indicating a high probability of a firing event, while after 24 hours, the results were inconclusive.

As previously indicated, among the limitations of the technique is the inability to detect lead, the most abundant element in the IGSR. (CHOHRA et al., 2015; DALBY; BUTLER;

BIRKETT, 2010) Additionally, the need for a nuclear reactor as a neutron source requires a specific location for installation, long analysis times (since each radionuclide has a different half-life), high costs of use and maintenance, along with the complexities involved in the use of nuclear energy sources, which further contribute to the limitations of nuclear reactors.(ALGHEM HAMIDATOU, 2019; DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; REIS et al., 2004; WITKOWSKA; SZCZEPANIAK; BIZIUK, 2005)

AAS has been used in the forensic field since the 1970s and has a low cost for analysis, in addition to having sensitivity equivalent to NAA.(REIS et al., 2004; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021) This technique determines the concentration of elements in samples in the gaseous state, with the atoms generated from an atomizer that absorbs radiation in the form of light at specific wavelengths.(FERREIRA et al., 2018; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

In a more recent example, Salles et al. (2012) used the technique of atomic absorption spectrometry equipped with a graphite furnace (GFAAS) to quantify lead present in samples containing IGSR, collected from the hands of shooters who fired weapons of various calibers. The authors indicated that different weapons using the same ammunition produce different amounts of GSR; the .38 caliber revolver produced around 0.026 mg of lead, while the .38 repeating rifle produced between 0.022 and 0.051 mg of lead. Similarly, they indicated the possibility of detecting lead in CleanRange® ammunition, in concentrations ranging from 0.014 to 0.015 mg, a fact that had already been reported by Sarkis et al. (2007).

Aliste e Chávez (2016) analyzed barium and other IGSR at low concentrations by GFAAS in nasal mucus, using swabs moistened with a 2% EDTA solution for sample collection. The results indicated differences in the concentrations of lead, barium, and antimony according to the type of weapon used, with a decrease in the concentrations of the compounds correlated with a reduction in the caliber of the weapons. Additionally, the authors reported that it is possible to differentiate shooters from non-shooters, with barium variations, for example, from approximately 0.066 ppm to 0.186 ppm, respectively.

In the same year Yüksel (2016) reported a variation in GSR concentration as a function of time since discharge using GFAAS equipped with Zeeman background correction, which improves the accuracy of measurements. The author indicated that it is possible to observe residues of Pb, Ba, and Sb in concentrations of $2460.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $59.500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and $15.210 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 hours after the shots, this being the time interval considered by the author as critical for the identification of the compounds.

Among the advantages of AAS, it is a sensitive technique (ppm – ppt) capable of analyzing lead with little need for sample preparation. On the other hand, it requires specific

apparatuses for barium and antimony analysis, as well as the matrix effect caused by the presence of organic material in the sample, which results in light scattering in the radiation beam due to incomplete combustion of the compounds. Additionally, it is not capable of determining metals simultaneously, necessitating individual analyses (with different apparatuses and lamps for each one), which increases the costs of the analysis.(ALISTE; CHÁVEZ, 2016; DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; FERREIRA et al., 2018; REIS et al., 2004) Finally, there are reports in the literature showing false negative results, as well as some deficiencies in antimony extraction, even using optimized methods.(KOONS; HAVEKOST; PETERS, 1987) Thus, there is a study indicating the association of AAS with NAA for a reliability close to 90% in the case of IGSR, comparing 800 real criminal cases.(CHANG et al., 2013)

On the other hand, the technique of inductively coupled plasma with optical emission spectrometry (ICP-OES) has been widely used for the detection of elements present in IGSR. This technique is based on the analysis of liquid samples, where the atoms are excited by ionized argon plasma through radiofrequency. The process of ion emission enables the quantification of the elements.(KHAN et al., 2022; NOVAES et al., 2016; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

Yañez et al. (2012) differentiated waste generated by CBC and FAMAE ammunition by ICP-OES in combination with Regularized Discriminant Analysis (RDA). The study indicated that the former produces higher IGSR, with average values of Al $0.186 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ba $0.222 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca $35.155 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu $0.113 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe $0.222 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, K $2.700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg $1.440 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb $4.392 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Sb $0.057 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and Zn $0.347 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Among these, we highlight lead and calcium, detected in concentrations higher than $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in both brands of ammunition, while antimony was detected at an average concentration of $0.037 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for FAMAE and $0.057 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for CBC.

Through the same analytical technique, Vanini et al. (2014) quantified IGSR produced from a .38 revolver, indicating the best sample collection areas as well as the best collector to be used. The authors identified the regions of the thumb and index dorsum (TF-back) and the palm (TF-palm) as the main points. Lead concentrations ranged from 958.97 to $5183.18 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the TF-back region and from 336.30 to $1913.80 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the TF-palm region, depending on the number of shots. In addition, barium and antimony concentrations ranged from 72.93 to $92.12 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and from 34.80 to $33.41 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, in the TF-back region. The study emphasized that dry swabs were the best method for collecting samples.

In the same way, Vanini et al. (2015) proposed a comparison between the sensitivity of the sodium rhodizonate colorimetric test and the ICP-OES technique as a function of the firing

distance using revolvers and pistols of different calibers. The authors reported that the colorimetric test only produced positive results for shots at close range (up to 10 cm from the target), while the ICP-OES technique was able to detect IGSR from shots up to 100 cm from the target. They also highlighted that the .38 caliber revolver generated a higher concentration of residues: Pb = 744.42 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Ba = 158.51 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Sb = 20.20 $\mu\text{g.L}^{-1}$; followed by the pistol .380: Pb = 306.69 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Ba = 151.88 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and Sb = 33.94 $\mu\text{g.L}^{-1}$; pistol .40: Pb = 138.28 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Ba = 98.91 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and Sb = 19.90 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Merli et al. (2019) tested sample collectors for IGSR in projectile wounds in animal tissue with ICP-OES quantification. As a result, the authors indicated that swabs moistened with nitric acid, at distances of up to 3 cm from the projectile's entry radius, made it possible to recover 99.2% of Ba, 96.4% of Cu, 98.1% of Pb, and 96.9% of Sb from the expected.

In summary, ICP-OES analyses are versatile for IGSR metals, simultaneously analyzing metals at parts per billion (ppb) levels, with fast, multielemental analysis in less than 1 minute. The disadvantages include that it is large equipment with high costs and constant maintenance, which uses large amounts of argon per sample. Additionally, there is a need for a properly trained operator, as there are spectral interferences, such as overlapping of the metal emission lines and matrix effects.(KHAN et al., 2022; NOVAES et al., 2016)

The Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry (ICP-MS) is the most sensitive technique, capable of detecting elements in the parts per trillion (ppt) range. Compared to previous methods, it can perform both qualitative and quantitative multi-element analyses simultaneously while also providing isotopic information useful for metal confirmation. This technique detects almost all metals present in the periodic table, which are determined by their mass-to-charge ratio (m/z), as the metals are atomized, filtered, and analyzed by a mass spectrometer.(SKOOG; WEST; HOLLER, 2009; WILSCHEFSKI; BAXTER, 2019)

Reis et al. (2004) reported the use of ICP-MS to identify chemical signatures of firearm discharges, which were collected with swabs containing 2% EDTA. As a result, the authors found that the best regions for collection were the palmar and dorsal sides of the hands, where average concentrations of 475 $\mu\text{g/L}$, 22 $\mu\text{g/L}$, and 77 $\mu\text{g/L}$ of Pb, Sb, and Ba were observed, respectively. Later, Costa et al. (2016) determined IGSR from shots with clean ammunition, comparing the results with a colorimetric test (sodium rhodizonate) and SEM-EDX. The authors pointed out that the isotopic composition was used to confirm the metals, with lead being analyzed only by ICP-MS (at a concentration of 2.64 $\mu\text{g/L}$), while the other two methods were unable to perform this analysis.

In a more recent work, Ferreira et al. (2021) developed a tape-lift method using carbon tape, followed by characterization with ICP-MS combined with laser ablation. Samples were collected from shooters and non-shooters, and compared with regular users of fireworks, as well as mechanics who worked with brake pads. The shooters exhibited higher levels of Pb and Sb, while the samples collected from mechanics showed elevated amounts of Ba. Finally, the authors statistically analyzed the presence of metals simultaneously with a grouped distribution, highlighting the percentage of lead, along with low percentages of Ba and Sb, which are indicative of IGSR, compared to the other samples.

Menking-Hoggatt et al. (2021) evaluated IGSR from leaded and lead-free primers by ICP-MS, which exhibited consistent elemental signatures for Pb (7.1–16.1 mg.L⁻¹), Sb (1.0–3.1 mg.L⁻¹), and Ba (3.5–11.8 mg.L⁻¹) in traditional samples. In contrast, for lead-free ammunition, there was greater variability in elemental composition, with the presence of K, Ti, Cu, Zn, and Bi at concentrations of 8.19, 1.2, 0.27, 10.4, and 0.012–0.6 mg.L⁻¹, respectively, characteristics that are specific to each manufacturer. Although it is the most sensitive technique and has the greatest elemental range, like ICP-OES, it also incurs the highest operational and maintenance costs, making it challenging to implement in routine analyses.(VANINI et al., 2014, 2015)

It is worth noting that ICP analyses are destructive, making it impossible to verify the morphology of the particles. This is one of the reasons why SEM-EDX has become the instrumental technique of choice. The cost of the equipment, along with the need for specialized knowledge to operate and analyze the results, as well as maintenance considerations, are important factors when selecting the best analytical instrumentation.(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; FEENEY et al., 2020; REIS et al., 2004; VANINI et al., 2014, 2015) In summary, IGSR are mostly inorganic compounds from the primer, with recent developments in clean or environmentally friendly ammunition that do not contain antimony, barium, and lead in their composition. In the latter case, there is a variation in the metals to be analyzed (depending on the manufacturer), which must be associated with analyses of organic residues to confirm firing, making the process more challenging.(FEENEY et al., 2020; MULLER et al., 2007; SAVERIO ROMOLO; MARGOT, 2001; VANINI et al., 2015)

Organic GSR

Organic GSR (OGSR) is generated mainly during the burning of propellant, which is currently smokeless powder and is the most widely used to replace black powder. This can be single-base, containing only nitrocellulose (NC), double-base, containing NC and nitroglycerin

(NG), or triple-base, containing NC, NG, and nitroguanidine. Triple-base gunpowder is mainly used in high-caliber weapons and for military purposes.(CHAJISTAMATIOU; BAKEAS, 2019b; CHANG et al., 2013; GHOSH et al., 2008) It should be noted that, unlike IGSR, the OGSR particles have a varied size, predominantly at the macroscopic level.(BUENO; SIKIRZHYTSKI; LEDNEV, 2013; MENG; CADDY, 1997)

OGSR is generated from the burning of gunpowder and additives present in the propellant, which act as sensitizers, plasticizers, stabilizers, lubricants, cooling agents, and flash inhibitors.(GASSNER et al., 2016; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; MULLER et al., 2007) As stabilizers, the most commonly used compounds are diphenylamine (DPA), methylcentralite (MC), and ethylcentralite (EC). Among the plasticizers, the most common are dibutyl phthalate (DBP), dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), and glycerol triacetate, while the most commonly used flash inhibitor is dinitrotoluene (DNT). These compounds are present in most ammunition used, with variations of other additives according to the manufacturers.(KHANDASAMMY et al., 2022; MAITRE et al., 2018a; O'MAHONY; WANG, 2013; SCHERPEREL; REID; WADDELL SMITH, 2009; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021)

The compounds that generate OGSR have been subject to review, among which we highlight Dalby et al. (2010) who addressed the formation, distribution, collection, and analysis of these compounds, providing a table with 48 common compounds found in ammunition, as well as their sources of waste generation. Similarly, Taudte et al. (2014) highlighted an extensive list of organic compounds, including explosives and additives, and their functions in the cartridge as the main generators of waste. Goudsmits et al. published a review with data up to 2015, listing various aspects involved in sampling and analytical techniques for determining OGSR, with an indication of 136 compounds associated with organic waste. Finally, Feeney et al. published several aspects related to these wastes, both inorganic and organic, based on works published in the last 20 years, generating a table containing the main inorganic and organic components of traditional and modern ammunition. This table includes more than 180 compounds, indicating their nomenclature, chemical formula, and functionality. Due to the variety of organic compounds compared to inorganic compounds, the instrumental methods for OGSR are more diverse compared to those used for IGSR. Table 2 summarizes the main methods and results.

Table 2

The FTIR technique has been used in the characterization of OGSR from clean ammunition, with some important advantages such as being non-destructive, providing fast analysis, requiring little or no sample preparation, and being inexpensive (in relation to equipment and maintenance). It has been used for the identification of DPA, DNT, and NC, serving as a confirmatory analysis that allows for direct analysis.(GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; LÓPEZ-LÓPEZ; FERRANDO; GARCÍA-RUIZ, 2012; SEROL et al., 2023) In addition, it is a portable piece of equipment, easily transported to the crime scene, allowing for on-site analysis.(ÁLVAREZ; YÁÑEZ, 2020; SILVA; BRAZ; PIMENTEL, 2019) This is based on the absorption of radiation with wavelengths in the infrared range by the functional groups, which are later compared with what is expected for a specific organic compound.(ÁLVAREZ; YÁÑEZ, 2020; SEROL et al., 2023; SILVA; BRAZ; PIMENTEL, 2019; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

Like this, Mou et al. (2008) characterized the propellant of three brands of ammunition by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR), as well as their post-firing residues. As a result, the authors indicate that the propellant of the ammunition brands used had identical FTIR spectra, compatible with similar compositions. On the other hand, the OGSR of each brand were distinct, with CCI-branded ammunition showing more intense bands in the range of 2800–3000 cm^{-1} indicating chemical bonds of saturated C-H and -CH₃. Meanwhile, for the SuperX cartridges, the main bands were related to the nitro group at 1650 cm^{-1} generated from asymmetric stretch -NO₂, in 1280 cm^{-1} and a symmetrical -NO₂, in addition to a deformation band at 850 cm^{-1} . Finally, for Remington cartridges, symmetrical and asymmetrical stretches of the N-O bonds were indicated at N-O in 1390 cm^{-1} and in 840 cm^{-1} respectively.

López-López et al. (2012) reported the differentiation of single, double, and triple base smokeless gunpowders by FTIR-ATR, totaling 33 different types, which were solubilized in methyl ethyl ketone for homogenization and subsequent drying to form a film on the ATR crystal. The double- and single-base gunpowders were similar, primarily due to the presence of nitrocellulose, which is the main compound present. The spectrum of this compound shows three characteristic bands corresponding to the vibrations of N=O at 1660 cm^{-1} , with the presence of asymmetrical and symmetrical stretches of the NO₂, in addition to the NO stretch at 1275, 850, and between 1200 and 1000 cm^{-1} , along with the characteristic bands of CO stretches from glucopyranose. However, the authors were unable to differentiate the two mixtures without a statistical evaluation. On the other hand, single-base gunpowders that contain DNT in their formulation exhibit a characteristic band at 1530 cm^{-1} , corresponding to

the asymmetric stretch in the plane of the NO₂ from 2,4-dinitrotoluene. Finally, the triple-base propellants were differentiated by the presence of characteristic bands at 790, 946, 1150, and 1515 cm⁻¹, related to nitroguanidine.

Brožek-Mucha in 2017, assessed the presence of unburned gunpowder grains on cloth targets and fresh pigskin after shots were fired with a machine gun equipped with an improvised silencer. Nitrocellulose from the propellant was detected on both targets, even with the use of a silencer, in shots from up to 30 cm away. This detection was associated with the characteristic bands of nitro groups at 692, 748, 828, 1277, 1661, and 2916 cm⁻¹, as well as C-O bonds at 1003, 1117, and 1161 cm⁻¹, C-H at 1379 cm⁻¹.

Although versatile, low-cost, and non-destructive, FTIR has disadvantages related to its sensitivity in the ppm range.(CHAN; KAZARIAN, 2006) The interpretation of the results can be complex, often requiring statistical analysis. Matrix interferences are a significant limitation, as any other organic material present in the sample can override the specific signals of the OGSR. Moisture absorption can also make it difficult to assess signals of important compounds in the range of 3000 to 3500 cm⁻¹, resulting in samples having a short shelf life.(GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; LÓPEZ-LÓPEZ; FERRANDO; GARCÍA-RUIZ, 2012; SILVA; BRAZ; PIMENTEL, 2019)

Another important analytical technique in the detection of OGSR is Raman spectroscopy, which has been used in forensic laboratories since 2012. Like FTIR, it stands out for being non-destructive, not requiring extensive sample preparation, and providing accurate and fast results.(FEENEY et al., 2020; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; SEROL et al., 2023) This is based on the interaction of a high-intensity laser with the sample. When the laser light falls on organic compounds, part of the light is scattered inelastically, resulting in Raman scattering. This scattering is directly related to the molecular vibrations of the compounds present, allowing for the identification and detailed characterization of these compounds.(CIALLA-MAY; SCHMITT; POPP, 2019; SEROL et al., 2023; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

López-López et al. (2012) characterized unburned particles of propellant from different types of lead-free ammunition by Raman spectroscopy, which contained DPA or EC as stabilizers. The first sample exhibited a characteristic band at 1342 cm⁻¹, from 2-nitrodiphenylamine, distinguishing it from others. In the second part of the study, the authors found that unburned and partially burned particles had similar profiles to the propellant, indicating that this analysis could potentially identify the ammunition used based on OGSR. For GFL 38 SP, SB 96+, and Super X ammunition containing 2-nitrodiphenylamine, N-

nitrosodiphenylamine, and 4-nitrodiphenylamine, the authors reported characteristic bands at 1340 cm^{-1} associated with C-N and C=N bonds. In contrast, for RP 45 AUTO, SB-T 93+, and REM ammunition, a characteristic band at 2970 cm^{-1} was observed, attributed to EC bonds in the samples.

In a similar approach, Khandasammy et al. (2019) developed a method for detecting OGSR compounds using fluorescence followed by analysis with a Raman imaging microscope. OGSR particles were initially removed from a target and transferred onto double-sided carbon tape. In a second test, the tape was pressed directly onto the target to simulate real conditions for residue analysis. The authors identified characteristic peaks at 850 cm^{-1} attributed to stretch scissors NO_2 , 1287 cm^{-1} attributed to the symmetrical stretch of the NO_2 and in 2970 cm^{-1} that are related to the functional groups of the EC. These peaks were observed for both sample collection methods, demonstrating the method's effectiveness for OGSR detection.

After, Khandasammy et al. (2023) verified the possibility of differentiating ammunition of the same caliber produced by the same manufacturer using Raman spectroscopy and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In this study, it was possible to detect characteristic peaks of OGSR in the collected particles, such as: bands related to NO_2 at 632 cm^{-1} , at 853 cm^{-1} related to NO stretching from NC, as well as NO_2 scissoring at 1003 cm^{-1} . Other bands at 1290, 1344, 1598, and 1664 cm^{-1} were related to DPA and DNT. However, the authors indicate significant differences that can be associated with the organic particles generated, which differentiate them.

In summary, Raman has been used for OGSR detection, with the main disadvantages related to fluorescence interference, which can mask signals, the technique's limited sensitivity, and the fact that it requires medium to large equipment (not portable), leading to a higher associated cost. Among the advantages, there is a characteristic spectrum that can be linked to one or more components, enabling differentiation.(FIKIET et al., 2019; HARSHEY et al., 2021)

Another technique commonly used for OGSR is gas chromatography (GC), a selective and sensitive method that typically allows for rapid analysis. A variety of detectors are available for GC, including mass spectrometers (MS), flame ionization detectors (FID), and thermal energy analyzers (TEA), among others. However, GC has the limitation of detecting only volatile or semi-volatile compounds, which may be challenging to collect at a crime scene after some time has passed.(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; SEROL et al., 2023; SHRIVASTAVA; JAIN; NAGPAL, 2021) The technique operates by separating compounds present in a sample, with an inert gas as the mobile

phase (carrier) that transports the analyte through the chromatographic column. Within the column, compounds interact with the stationary phase, allowing separation before reaching the detector.(A.B. LITTLEWOOD, 1970; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

From this, MullerMuller et al. (2007) characterized smokeless gunpowder particles present on targets shot from distances of 0.75 to 3.00 meters using GC-MS and GC-TEA. Particles were collected from within the cartridge prior to firing, directly from the target a few seconds after firing, and post-firing using a tape collector, with particles treated using a colorimetric method (modified Griess test). GC-TEA is particularly sensitive to nitro-containing compounds like NG, whereas GC-MS offers the advantage of identifying compounds without nitro groups, such as EC, DPA, and DBP.

Gallidabino et al. (2015) evaluated the volatile composition of OGSR from nine different types of ammunition, divided into two calibers (.357 and .45). For this, compounds were extracted by headspace sorptive extraction (HSSE) and subsequently analyzed by GC-MS. The authors identified 166 compounds, most of which originated from smokeless powder additives, such as DPA and EC. Additionally, they reported the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to three rings, including naphthalene, fluorene, and acenaphthylene, as well as alkyl-substituted benzenes. Other aromatic compounds containing nitrogen, such as quinoline and benzoquinoline, aromatic nitriles like benzonitrile and naphthalene carbonitrile, along with less common sulfur- and oxygen-containing compounds, were also observed. Among those identified, 141 compounds were present in the OGSR of all cartridges but at varying concentrations.

Chang et al. (2015) analyzed residues in cartridges by extracting samples using headspace with a solid-phase microextraction fiber, followed by GC-FID analysis. The authors aimed to test the stability of compounds in cartridges stored for up to two months, with the objective of estimating the discharge time of the cartridges and examining compound retention under environmental factors, such as humidity. The results indicated the presence of naphthalene, 2,6-DNT, 2,4-DNT, DPA, and DBP, among other compounds. Cartridges were also tested for compound loss on soft and hard surfaces, which did not show significant losses. In this study, cartridges were stored in sealed vials for 14 days, and GC-FID analyses were conducted every two days, confirming that samples remained stable without variations in OGSR over this period. Finally, after two months, only DPA exhibited a concentration change, attributed to the degradation of nitro compounds.

Gas chromatography techniques are highly effective for analyzing volatile organic compounds present in GSR, including nitro-containing compounds like nitroglycerin.

However, they are not suitable for detecting nitrocellulose, the primary component of smokeless gunpowder, due to its non-volatile nature. Although nitrate esters can be analyzed, their thermal instability may pose challenges under certain conditions. Additionally, gas chromatography requires medium- to large-sized, costly equipment, necessitating regular maintenance and technically skilled operators to ensure accurate interpretation of the results.(DALBY; BUTLER; BIRKETT, 2010; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015)

Another widely used technique for detecting GSR is high-performance liquid chromatography (HPLC), which is sensitive to the ppb range (depending on the detector) and is used to separate and detect non-volatile, semi-volatile, and thermolabile compounds. It can be coupled with various detectors, such as mass spectrometry, UV-Vis, and fluorescence, which are suitable for compounds with different characteristics.(LAZA et al., 2007; SEROL et al., 2023; THOMAS; LINCOLN; MCCORD, 2013) Like GC, HPLC separates compounds using a chromatographic column, but it uses a solvent as the mobile phase and a solid or liquid as the stationary phase. The mobile phase transports the solubilized sample through the stationary phase, where components are separated based on their affinity with the column, allowing them to be identified as they pass through the detector.(BEREK, 2000; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009)

Benito et al. (2015) characterized OGSR using HPLC coupled with a quadrupole/time-of-flight mass spectrometer (QTOF), collecting samples with tapes and smears from four types of ammunition. The authors indicated that the tape collector provides a greater recovery of the target compounds compared to the smear method. They detected EC, MC, and DEP in all four types of ammunition used, while DPA was detected only in FZP and R1 ammunition, as well as in FLL and FGC ammunition, although its detection in these samples was below the detection limit. It is worth noting that diethyl phthalate is not a characteristic residue of OGSR, as it can be found in various types of plastics, paints, pesticides, and cosmetics.

Maitre et al. (2018) evaluated the persistence of OGSR up to four hours after discharge using ultra-performance liquid chromatography (UPLC) with a UV-Vis detector. The analyzed compounds included EC, MC, DPA, and N-nitrosodiphenylamine, selected as they are among the most common in smokeless gunpowder. Shots were fired using .357 Magnum (revolver) and .40 S&W (pistol) calibers, with analyses conducted immediately after firing (0 h) and at intervals of 0.5 h, 1 h, 2 h, and 4 h. During this period, EC, DPA, and N-nitrosodiphenylamine were detected, while MC remained undetectable, as expected, due to its limited use in such ammunition. After four hours, 72% of the samples for the .40 S&W caliber and 89% for the .357 Magnum caliber tested positive for OGSR. The greatest decrease in detected compounds

occurred within the first 30 minutes after the shot, with average detections of 34% for N-nitrosodiphenylamine, 40% for DPA, and 43% for EC after four hours. The study also highlighted that OGSR demonstrates greater persistence on shooters' skin compared to IGSR, attributed to the lipophilic nature of these compounds.

Gassner et al. (2019) investigated the secondary transfer of OGSR in three distinct scenarios: when a weapon fired by a shooter was handled by another person, after a handshake between the shooter and a third individual, and during a mock arrest. OGSR residues were collected and analyzed using ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) coupled with a QTrap triple quadrupole mass spectrometer. For this, samples were collected using stubs with carbon tape that were rubbed on the participants' hand areas, as well as on the wrist of the individual undergoing a simulated arrest. Subsequently, smokeless gunpowder analyses were performed to determine the main compounds present. As a result, in GECO ammunition, the major components were akardite II, EC, and DPA, while the secondary compounds included N,N-diphenylformamide and several DPA derivatives such as N-nDPA, 2-nDPA, and 4-nDPA. For Thun ammunition, the major components were EC, DPA, and N-nDPA, while the secondary compounds were N,N-diphenylformamide, 2-nDPA, and 4-nDPA. Regarding the transfer of OGSR through handling a firearm, akardite II, EC, 2-nDPA, 4-nDPA, N-nDPA, and N,N-diphenylformamide were detected at concentrations lower than 0.1 ppb, while DPA and N,N-diphenylformamide were not detected in any sample. In both the handshake transfer and simulated arrest scenarios, all compounds were detected in at least one sample at concentrations lower than 10 ppm. Finally, the study indicates that the action of simulated arrest caused the highest transfer of OGSR.

In comparison, liquid chromatography is efficient for the detection of OGSR, but it also has its limitations, such as extensive sample preparation, high consumption of organic solvents, and being a destructive analysis. When coupled with detectors such as mass spectrometry, the technique becomes expensive and complex, mainly due to the large equipment and the need for qualification and training of the operator.(BROŽEK-MUCHA, 2017b; GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; SEROL et al., 2023)

Conclusion

This review explores in depth the main techniques for analyzing gunshot residue (GSR), both inorganic and organic, highlighting the evolution of forensic ballistics over the past two decades. While the SEM-EDX technique remains the gold standard for identifying inorganic

gunshot residue (IGSR), recent innovations in munitions require continuous adaptation of forensic laboratories through the introduction of new techniques. Thus, emerging methodologies, including mass spectrometry and chromatography techniques, significantly expand the detection and characterization capabilities of organic gunshot residue (OGSR), particularly when the ammunition used does not contain traditional elements such as lead, barium, and antimony.

These adaptations are essential to complement the analyses performed by SEM-EDX, providing a broader and more detailed characterization of firing residues. The diversity of techniques reported in the literature reflects the increasing complexity of modern forensic cases and the need for a multidisciplinary approach to GSR analysis. In scenarios where forensic evidence can determine the outcome of legal proceedings, the continued evolution and application of these emerging technologies are crucial to ensure more accurate and conclusive analyses. In summary, Figure 2 compares the techniques based on their advantages and disadvantages.

Figure 2.

Acknowledgement

FAPERGS, CAPES and CNPq.

References

A.B. LITTLEWOOD. **Gas Chromatography**. Second edition ed. [s.l.] : Elsevier, 1970. DOI: 10.1016/C2013-0-11096-3.

ALBINO DE CARVALHO, Marcela; TALHAVINI, Marcio; PIMENTEL, Maria Fernanda; AMIGO, José Manuel; PASQUINI, Celio; JUNIOR, Severino Alves; WEBER, Ingrid Távora. NIR hyperspectral images for identification of gunshot residue from tagged ammunition. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 10, n. 38, p. 4711–4717, 2018. DOI: 10.1039/C8AY01341A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ay/c8ay01341a>. Acesso em: 4 mar. 2024.

ALGHEM HAMIDATOU, Lylia. Overview of Neutron Activation Analysis. *Em: Advanced Technologies and Applications of Neutron Activation Analysis*. [s.l.] : IntechOpen, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.85461. Disponível em: <http://fs.teledos.gr:2206/%3ERESEARCH%20PUBLICATIONS/NUCLEAR%20TECHNOLOGY%20-%20ENGINEERING/Elemental%20Analysis/An%20Overview%20of%20Neutron%20Activation%20Analysis.%20M.%20D.%20Glascock.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2024.

ALI, Asif; CHIANG, Yi Wai; SANTOS, Rafael M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 205, 2022. DOI: 10.3390/min12020205.

ALISTE, Marina; CHÁVEZ, Luis Guillermo. Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS. *Forensic Science International*, [S. l.], v. 261, p. 14–18, 2016. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.01.034.

ÁLVAREZ, Ángela; YÁÑEZ, Jorge. Screening of Gunshot Residue in Skin Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Hyperspectral Microscopy. *Applied Spectroscopy*, [S. l.], v. 74, n. 4, p. 400–407, 2020. DOI: 10.1177/0003702819892930.

AMERICAN, An; STANDARD, National. Designation: E1588 – 20 Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1. [S. l.], 2020. DOI: 10.1520/E1588-20. Disponível em: <https://www.astm.org/e1588-20.html>. Acesso em: 13 fev. 2024.

ANDREOLA, Salvatore; GENTILE, Guendalina; BATTISTINI, Alessio; CATTANEO, Cristina; ZOJA, Riccardo. Forensic Applications of Sodium Rhodizonate and Hydrochloric Acid: A New Histological Technique for Detection of Gunshot Residues. *Journal of Forensic Sciences*, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 771–774, 2011. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01689.x.

AROUCA, Aline Marcelino. **Estudo da aplicabilidade dos marcadores luminescentes de disparos de armas de fogo**. 2016. Dissertação - Universidade de Brasília, Brasília, 2016. DOI: 10.26512/2016.12.D.22787. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNB_dedc3791641dc5280ff1dc183b5442ba. Acesso em: 29 fev. 2024.

BELL, Suzanne. Forensic Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 297–319, 2009. DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155251. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev-anchem-060908-155251>. Acesso em: 11 fev. 2024.

BENITO, Sandra; ABREGO, Zuriñe; SÁNCHEZ, Alicia; UNCETA, Nora; GOICOLEA, M. Aranzazu; BARRIO, Ramón J. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 246, p. 79–85, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.11.002.

BEREK, D. Coupled liquid chromatographic techniques for the separation of complex polymers. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 873–908, 2000. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00021-6.

BLAKEY, Lauren S.; SHARPLES, George P.; CHANA, Kal; BIRKETT, Jason W. Fate and Behavior of Gunshot Residue—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 63, n. 1, p. 9–19, 2018. DOI: 10.1111/1556-4029.13555.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. DOI: 10.1007/978-3-642-79017-1.

BLOTT, Simon J.; CROFT, Debra J.; PYE, Kenneth; SAYE, Samantha E.; WILSON, Helen E. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society, London, Special Publications**, [S. l.], v. 232, n. 1, p. 63–73, 2004. DOI: 10.1144/GSL.SP.2004.232.01.08.

BROŽEK-MUCHA, Zuzanna. A study of gunshot residue distribution for close-range shots with a silenced gun using optical and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis

and infrared spectroscopy. **Science & Justice**, [S. l.], v. 57, n. 2, p. 87–94, 2017. a. DOI: 10.1016/j.scijus.2016.11.004.

BROŽEK-MUCHA, Zuzanna. Trends in analysis of gunshot residue for forensic purposes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 409, n. 25, p. 5803–5811, 2017. b. DOI: 10.1007/s00216-017-0460-1.

BRUNO SPINOSA DE MARTINS; MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA. **Química Forense Experimental**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30628/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20C%c3%ad%cero%20da%20Silva%20Martins%20Junior.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

BUENO, Justin; SIKIRZHYTSKI, Vitali; LEDNEV, Igor K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Spectroscopy for Gunshot Residue Analysis: Potential for Ammunition Determination. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 15, p. 7287–7294, 2013. DOI: 10.1021/ac4011843.

BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.

CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS. **Comparativo Técnico de Munições CBC**. Ribeirão Pires. Disponível em: <https://cbc.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Comparativo-Tecnico-.223-Rem-vs-5.56-mm-mai-18-ok.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2024.

CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS. **Munições NTA - Non Toxic Ammunition. Informativo técnico**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://cbc.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Folheto-Municoes-NTA-1.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2024.

CERQUEIRA, Daniel; BUENO, Samira. **Atlas da violência 2023**. Brasília. DOI: <https://dx.doi.org/10.38116/riatlasdaviolencia2023>. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/arquivos/artigos/9350-223443riatlasdaviolencia2023-final.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2024.

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, 2019. a. DOI: 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. Acesso em: 26 fev. 2024.

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, 2019. b. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.097.

CHAN, K. L. Andrew; KAZARIAN, Sergei G. Detection of trace materials with Fourier transform infrared spectroscopy using a multi-channel detector. **The Analyst**, [S. l.], v. 131, n. 1, p. 126–131, 2006. DOI: 10.1039/B511243E.

CHANG, Kah Haw; JAYAPRAKASH, Paul Thomas; YEW, Chong Hooi; ABDULLAH, Ahmad Fahmi Lim. Gunshot residue analysis and its evidential values: a review. **Australian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 3–23, 2013. DOI: 10.1080/00450618.2012.691546.

CHANG, Kah Haw; YEW, Chong Hooi; ABDULLAH, Ahmad Fahmi Lim. Study of the Behaviors of Gunshot Residues from Spent Cartridges by Headspace Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatographic Techniques. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 60, n. 4, p. 869–877, 2015. DOI: 10.1111/1556-4029.12745.

CHARLES, Sébastien; GEUSENS, Nadia; NYS, Bart. Interpol Review of Gunshot Residue 2019 to 2021. **Forensic Science International: Synergy**, [S. l.], v. 6, p. 100302, 2023. DOI: 10.1016/j.fsisyn.2022.100302.

CHASE, Kenneth. **Firearms A Global History to 1700**. Cambridge. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/cbo9780511806681>.

CHAWARE, P. J.; REWATKAR, K. G. Structural and photoluminescence study of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by combustion method. **International Journal of Chemistry, Mathematics and Physics**, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 1–6, 2021. DOI: 10.22161/ijcmp.5.6.1.

CHOBAN, Ella; STARN, Tim. Electrical Pulse Generated Upon Discharging a Firearm and Its Implication for Gunshot Residue Analysis. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 225–228, 2020. DOI: 10.1111/1556-4029.14159.

CHOHRA, M.; BELADEL, B.; BABA AHMED, L.; MOUZAI, M.; AKRETCHE, D.; ZEGHDAOUI, A.; MANSOURI, A.; BENAMAR, M. E. A. Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 404–410, 2015. DOI: 10.1016/j.jrras.2015.02.012.

CIALLA-MAY, Dana; SCHMITT, Michael; POPP, Jürgen. Theoretical principles of Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 6, 2019. DOI: 10.1515/psr-2017-0040.

COSTA, Inês Bordalo Malta Beja e. **Discriminação de diferentes tipos de pólvora por GC/MS e NIRS**. 2019. Dissertação - Instituto Universitário Egas Moniz, Almada, 2019. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/30817>. Acesso em: 26 fev. 2024.

COSTA, Rayana A. et al. Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: A comparative approach between the analytical techniques. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 129, p. 339–347, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X16301941>. Acesso em: 23 maio. 2024.

COSTA, Rayana Alvarenga. **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS: caracterização de munições limpas**. 2016. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. Disponível em:

<https://repositorio.ufes.br/server/api/core/bitstreams/0c0a41f8-cb7b-4356-9b71-94ab35cc0096/content>. Acesso em: 11 fev. 2024.

DAHIWALE, Sunil; BHONGALE, Chetan; ROY, Shubhankar; NAVLE, Pradeep; ASTHANA, Shrinandan. Studies on the Ballistic Parameters of a Deterred Triple Base Propellant Used in Large Caliber Ammunition. **Central European Journal of Energetic Materials**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 449–467, 2019. DOI: 10.22211/cejem/112374. Disponível em: http://www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/cejem/Vol-16-Number3-2019/CEJEM_00967.pdf. Acesso em: 27 fev. 2024.

DALBY, Oliver; BUTLER, David; BIRKETT, Jason W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovana. **Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDUPUCRS, 2007.

DESTEFANI, Caline A. et al. Europium–organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 116, p. 216–224, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2014.05.009.

DESTEFANI, Caline Airão. **Síntese, aplicação e avaliação da toxicidade aguda de complexo orgânico à base de európio proposto como marcador fotoluminescente para a Identificação de resíduos de tiro**. 2014. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/server/api/core/bitstreams/a20fb5f5-9ebb-481e-9b05-77519ef6b39b/content>. Acesso em: 11 fev. 2024.

DIMAIO, Vincent V. J. **Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques**. Third edition ed. [s.l.] : CRC Press, 2015.

DONOHUE, John; CAI, Samuel; BONDY, Matthew; COOK, Philip. **Why Does Right-to-Carry Cause Violent Crime to Increase?** Cambridge, MA. DOI: 10.3386/w30190.

Disponível em: https://www.nber.org/system/files/working_papers/w30190/w30190.pdf. Acesso em: 1 fev. 2024.

DUTCZAK, D.; JÜSTEL, T.; RONDA, C.; MEIJERINK, A. Eu ²⁺ luminescence in strontium aluminates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 17, n. 23, p. 15236–15249, 2015. DOI: 10.1039/C5CP01095K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c5cp01095k/unauth>. Acesso em: 13 mar. 2024.

ESHEL, G.; LEVY, G. J.; MINGELGRIN, U.; SINGER, M. J. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 736–743, 2004. DOI: 10.2136/sssaj2004.7360.

FEENEY, William; VANDER PYL, Courtney; BELL, Suzanne; TREJOS, Tatiana. Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSr: A review. **Forensic Chemistry**, [S. l.], v. 19, p. 100250, 2020. DOI: 10.1016/j.forc.2020.100250.

FERREIRA, Isabela Meirelles de Souza; BRAZ, Bernardo Ferreira; DA SILVA, Ladário; LUNA, Aderval Severino; SANTELLI, Ricardo Erthal. Gunshot residue and gunshot residue-like material analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 177, p. 106087, 2021. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106087.

FERREIRA, Sergio L. C.; BEZERRA, Marcos A.; SANTOS, Adilson S.; DOS SANTOS, Walter N. L.; NOVAES, Cleber G.; DE OLIVEIRA, Olivia M. C.; OLIVEIRA, Michael L.; GARCIA, Rui L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 100, p. 1–6, 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2017.12.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>. Acesso em: 18 jun. 2024.

FIKIET, Marisia A.; KHANDASAMMY, Shelby R.; MISTEK, Ewelina; AHMED, Yasmine; HALÁMKOVÁ, Lenka; BUENO, Justin; LEDNEV, Igor K. Forensics: evidence examination via Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 2, 2019. DOI: 10.1515/psr-2017-0049.

FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. 17º Anuário Brasileiro de Segurança Pública. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2023/07/anuario-2023.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2024.

FRANCISCO, Leonardo Henrique Comini. **Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em células solares**. 2021. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. DOI: 10.11606/D.85.2021.tde-16072021-133606. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-16072021-133606/pt-br.php>. Acesso em: 12 mar. 2024.

FREITAS, G. B. L.; CARRARO, E.; BONINI, J. S.; GIORNO, V. S.; ALMEIDA, D. J. Aplicação Forense do Iodeto de Potássio: Um Novo Método Colorimétrico para Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 101–112, 2017. DOI: 10.17063/bjfs7(1)y2017101.

GABRIEL, Vladimir Hallak. **Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes base dupla visando à otimização de sua velocidade de queima**. 2014. Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. DOI: 10.11606/D.97.2014.tde-30042014-094502. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-30042014-094502/pt-br.php>. Acesso em: 26 fev. 2024.

GAGLIANO-CANDELA, Roberto; COLUCCI, Anna P.; NAPOLI, Salvatore. Determination of Firing Distance. Lead Analysis on the Target by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 321–324, 2008. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00668.x.

GALLIDABINO, Matteo; ROMOLO, Francesco S.; WEYERMANN, Celine. Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 407, n. 23, p. 7123–7134, 2015. DOI: 10.1007/s00216-015-8874-0.

GASSNER, Anne-Laure; MANGANELLI, Manuela; WERNER, Denis; RHUMORBARBE, Damien; MAITRE, Matthieu; BEAVIS, Alison; ROUX, Claude P.; WEYERMANN, Céline. Secondary transfer of organic gunshot residues: Empirical data to assist the evaluation of three scenarios. **Science & Justice**, [S. l.], v. 59, n. 1, p. 58–66, 2019. DOI: 10.1016/j.scijus.2018.08.007.

GASSNER, Anne-Laure; RIBEIRO, Cristina; KOBYLINSKA, Joanna; ZEICHNER, Arie; WEYERMANN, Céline. Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 266, p. 369–378, 2016. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.06.029.

GEORG, Natacha Juli; KELNER, Lenice; BOSCO, João; JÚNIOR, Silvino. **Revista Jurídica-CCJ ISSN 1982-4858 v. 15, nº. 30.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://bu.furb.br/ojs/index.php/juridica/article/view/3062/2017>. Acesso em: 4 fev. 2024.

GHOSH, Kavita; PANT, Chandra Shekher; SANGHAVI, Rakesh; ADHAV, Sushma; SINGH, Amarjit. Studies on Triple Base Gun Propellant Based on Two Energetic Azido Esters. **Journal of Energetic Materials**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 40–50, 2008. DOI: 10.1080/07370650802182542.

GIBELLI, Daniele; BRANDONE, Alberto; ANDREOLA, Salvatore; PORTA, Davide; GIUDICI, Elena; GRANDI, Marco Aurelio; CATTANEO, Cristina. Macroscopic, Microscopic, and Chemical Assessment of Gunshot Lesions on Decomposed Pig Skin. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 55, n. 4, p. 1092–1097, 2010. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01378.x. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1556-4029.2010.01378.x>. Acesso em: 7 maio. 2024.

GLATTSTEIN, Baruch; VINOKUROV, Asya; LEVIN, Nadav; ZEICHNER, Arie. Improved Method for Shooting Distance Estimation. Part 1. Bullet Holes in Clothing Items. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 14773J, 2000. DOI: 10.1520/JFS14773J.

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; MICHAEL, Joseph R.; RITCHIE, Nicholas W. M.; SCOTT, John Henry J.; JOY, David C. **Scanning Electron Microscopy and**

X-Ray Microanalysis. New York, NY: Springer New York, 2018. a. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; MICHAEL, Joseph R.; RITCHIE, Nicholas W. M.; SCOTT, John Henry J.; JOY, David C. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018. b. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOUDSMITS, Ellen; SHARPLES, George P.; BIRKETT, Jason W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 74, p. 46–57, 2015. DOI: 10.1016/j.trac.2015.05.010.

GRAY, E.; MARSH, H.; MCLAREN, M. A short history of gunpowder and the role of charcoal in its manufacture. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 17, n. 12, p. 3385–3400, 1982. DOI: 10.1007/BF00752183. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00752183>.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 154, p. 104597, 2020. a. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104597. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X19332977?via%3Dihub>. Acesso em: 3 mar. 2024.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 154, p. 104597, 2020. b. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104597.

HARSHEY, Abhimanyu; SRIVASTAVA, Ankit; DAS, Tanurup; NIGAM, Kriti; SHRIVASTAVA, Raj; YADAV, Vijay K. Trends in Gunshot Residue Detection by Electrochemical Methods for Forensic Purpose. **Journal of Analysis and Testing**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 258–269, 2021. DOI: 10.1007/s41664-020-00152-x.

HEPBURN, L.; MILLER, M.; AZRAEL, D.; HEMENWAY, D. The US gun stock: results from the 2004 national firearms survey. **Injury Prevention**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 15–19, 2007. DOI: 10.1136/ip.2006.013607. Disponível em: <https://injuryprevention.bmj.com/content/injuryprev/13/1/15.full.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2024.

HERBERT G. HOUZE. **Samuel Colt: Arms, Art, and Invention**. [s.l.] : Yale University Press, 2006. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439818282>. Acesso em: 1 fev. 2024.

HUANG, Zefeng et al. Smart Mechanoluminescent Phosphors: A Review of Strontium-Aluminate-Based Materials, Properties, and Their Advanced Application Technologies. **Advanced Science**, [S. l.], v. 10, n. 3, 2023. DOI: 10.1002/advs.202204925.

IONASHIRO, M. Giolito. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014.

KHAN, Sharib Raza; SHARMA, Babita; CHAWLA, Pooja A.; BHATIA, Rohit. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. **Food Analytical Methods**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 666–688, 2022. DOI: 10.1007/s12161-021-02148-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>. Acesso em: 19 jun. 2024.

KHANDASAMMY, Shelby R.; BARTLETT, Nathan R.; HALÁMKOVÁ, Lenka; LEDNEV, Igor K. Hierarchical Modelling of Raman Spectroscopic Data Demonstrates the Potential for Manufacturer and Caliber Differentiation of Smokeless Powders. **Chemosensors**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 11, 2022. DOI: 10.3390/chemosensors11010011.

KHANDASAMMY, Shelby R.; HALÁMKOVÁ, Lenka; BAUDELET, Matthieu; LEDNEV, Igor K. Identification and highly selective differentiation of organic gunshot residues utilizing their elemental and molecular signatures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 291, p. 122316, 2023. DOI: 10.1016/j.saa.2023.122316.

KHANDASAMMY, Shelby R.; RZHEVSKII, Alexander; LEDNEV, Igor K. A Novel Two-Step Method for the Detection of Organic Gunshot Residue for Forensic Purposes: Fast Fluorescence Imaging Followed by Raman Microspectroscopic Identification. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 91, n. 18, p. 11731–11737, 2019. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02306.

KILTY, J. W. Activity After Shooting and Its Effect on the Retention of Primer Residue. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 10268J, 1975. DOI: 10.1520/JFS10268J.

KOONS, Robert D.; HAVEKOST, Donald G.; PETERS, Charles A. Analysis of Gunshot Primer Residue Collection Swabs Using Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry: A Reexamination of Extraction and Instrument Procedures. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 12397J, 1987. DOI: 10.1520/JFS12397J. Disponível em: <https://www.astm.org/jfs12397j.html>. Acesso em: 1 fev. 2024.

LAZA, Désiré; NYS, Bart; KINDER, Jan De; KIRSCH-DE MESMAEKER, Andrée; MOUCHERON, Cécile. 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, 2007. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; DELGADO, Juan José; GARCÍA-RUIZ, Carmen. Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 84, n. 8, p. 3581–3585, 2012. DOI: 10.1021/ac203237w.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; FERRANDO, Jose Luis; GARCÍA-RUIZ, Carmen. Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 717, p. 92–99, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2011.12.022.

LORGE, Peter A. **The Asian Military Revolution: From Gunpowder to the Bomb**. Cambridge. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511816598>.

LUCENA, M. A. M.; AROUCA, A. M.; TALHAVINI, M.; ALVES-JÚNIOR, S.; WEBER, I. T. Ammunition encoding by means of co-doped luminescent markers.

Microchemical Journal, [S. l.], v. 145, p. 539–546, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2018.09.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18306854?via%3Dihub#bb0050>. Acesso em: 29 fev. 2024.

LUCENA, Marcella A. M.; OLIVEIRA, Marina F. L.; AROUCA, Aline M.; TALHAVINI, Márcio; FERREIRA, Eduardo A.; ALVES, Severino; VEIGA-SOUZA, Fabiane H.; WEBER, Ingrid T. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017. a. DOI: 10.1021/acsami.6b13474. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13474>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella A. M.; ORDOÑEZ, Carlos; WEBER, Ingrid T.; TORRE, Mercedes; GARCÍA-RUIZ, Carmen; LÓPEZ-LÓPEZ, María. Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 280, p. 95–102, 2017. b. DOI: 10.1016/j.forsciint.2017.09.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073817303936?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema ZnAl₂O₄:TR³⁺ como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro**. 2012. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10171>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo. **Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)]**. 2016. Tese - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/18429>. Acesso em: 3 mar. 2024.

MAITRE, Matthieu; HORDER, Mark; KIRKBRIDE, K. Paul; GASSNER, Anne-Laure; WEYERMANN, Céline; ROUX, Claude; BEAVIS, Alison. A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 292, p. 1–10, 2018. a. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.036.

MAITRE, Matthieu; HORDER, Mark; KIRKBRIDE, K. Paul; GASSNER, Anne-Laure; WEYERMANN, Céline; ROUX, Claude; BEAVIS, Alison. A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 292, p. 1–10, 2018. b. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.036.

MARTINIS, Bruno Spinosa De; OLIVEIRA, Marcelo Firmino De. **Química Forense Experimental**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. v. 1 Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522122783/pageid/2>. Acesso em: 11 fev. 2024.

MARTINS JUNIOR, Cícero da Silva. **Avaliação do Impacto do Estatuto do Desarmamento Sobre a Taxa de Homicídios Por Arma de Fogo no Brasil**. 2018. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30628/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20C%c3%adcer%c3%ad%20da%20Silva%20Martins%20Junior.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

MARTINY, Andrea; CAMPOS, Andrea P. C.; SADER, Marcia S.; PINTO, Maj André L. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 177, n. 1, p. e9–e17, 2008. DOI: 10.1016/j.forsciint.2007.07.005.

ME, Angela et al. **UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME / VIENNA General coordination and content overview Expert contributions Graphic design and production**. Vienna. Disponível em: https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/gsh/2023/Global_study_on_homicide_2023_web.pdf. Acesso em: 6 fev. 2024.

MELO LUCENA, Marcella A.; RODRIGUES, Marcelo Oliveira; GATTO, Claudia C.; TALHAVINI, Marcio; MALDANER, Adriano O.; ALVES, Severino; WEBER, Ingrid T. Synthesis of [Dy(DPA)(HDP)] and its potential as gunshot residue marker. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 170, p. 697–700, 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.04.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231315001945>. Acesso em: 4 mar. 2024.

MENG, Hsien-hui; CADDY, Brian. Gunshot Residue Analysis—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 42, n. 4, p. 14167J, 1997. DOI: 10.1520/JFS14167J.

MENKING-HOGGATT, Korina; MARTINEZ, Claudia; VANDER PYL, Courtney; HELLER, Emily; POLLOCK, Edward “Chip”; ARROYO, Luis; TREJOS, Tatiana. Development of tailor-made inorganic gunshot residue (IGSR) microparticle standards and characterization with a multi-technique approach. **Talanta**, [S. l.], v. 225, p. 121984, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121984. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914020312753#sec4>. Acesso em: 26 maio. 2024.

MERLI, Daniele; AMADASI, Alberto; MAZZARELLI, Debora; CAPPELLA, Annalisa; CASTOLDI, Elisa; RIPA, Stefano; CUCCA, Lucia; CATTANEO, Cristina; PROFUMO, Antonella. Comparison of Different Swabs for Sampling Inorganic Gunshot Residue from Gunshot Wounds: Applicability and Reliability for the Determination of Firing Distance. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 558–564, 2019. DOI: 10.1111/1556-4029.13870. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1556-4029.13870>. Acesso em: 20 maio. 2024.

MERLI, Daniele; BRANDONE, Alberto; AMADASI, Alberto; CATTANEO, Cristina; PROFUMO, Antonella. The detection of gunshot residues in the nasal mucus of suspected shooters. **International Journal of Legal Medicine**, [S. l.], v. 130, n. 4, p. 1045–1052, 2016. DOI: 10.1007/s00414-016-1375-7.

MONTEIRO FILHO, Carlos Fernando Pessoa. **Identificação de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo Através de Técnicas Eletroquímicas**. 2018. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44540>. Acesso em: 15 fev. 2024.

MOU, Yongyan; LAKADWAR, Jyoti; RABALAIS, J. Wayne. Evaluation of Shooting Distance by AFM and FTIR/ATR Analysis of GSR. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1381–1386, 2008. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00854.x.

MULLER, Dan; LEVY, Aharon; VINOKUROV, Asya; RAVREBY, Mark; SHELEF, Ran; WOLF, Ehud; ELDAR, Baruch; GLATTSTEIN, Baruch. A Novel Method for the Analysis of Discharged Smokeless Powder Residues. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 75–78, 2007. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2006.00309.x.

NOVAES, Cleber Galvão; BEZERRA, Marcos Almeida; DA SILVA, Erik Galvão Paranhos; SANTOS, Ana Maria Pinto Dos; ROMÃO, Ivana Lago da Silva; SANTOS NETO, João Honorato. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 128, p. 331–346, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2016.05.015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.015>. Acesso em: 19 jun. 2024.

O'MAHONY, Aoife M.; WANG, Joseph. Electrochemical Detection of Gunshot Residue for Forensic Analysis: A Review. **Electroanalysis**, [S. l.], v. 25, n. 6, p. 1341–1358, 2013. DOI: 10.1002/elan.201300054.

PATHAK, Pushpraj Kumar; KURCHANIA, Rajnish. Synthesis and thermoluminescence properties of SrAl₂O₄ (EU) phosphor irradiated with cobalt-60, 6 MV and 16 MV photon beams. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 117, p. 48–53, 2015. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.07.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15300165?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2024.

PAULIK, F.; PAULIK, J. Simultaneous techniques in thermal analysis. A review. **The Analyst**, [S. l.], v. 103, n. 1226, p. 417, 1978. DOI: 10.1039/an9780300417.

PEREIRA, Luiz Alberto Ferracini. **Balística forense aplicada à defesa penal: teoria, prática, legislação**. São Paulo: Editora de Direito, 1995.

POLOVKOVÁ, Júlia; ŠIMONIČ, Miroslav; SZEGÉNYI, Igor. Study of gunshot residues from Sintox® ammunition containing marking substances. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 174–179, 2015. DOI: 10.1016/j.ejfs.2014.09.003. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090536X14000768?via%3Dihub>. Acesso em: 29 fev. 2024.

RABELLO, Eraldo. **Balística Forense**. 3. ed. Porto Alegre: Edelbra, 1995.

REBOLEIRA, Nuno Gonçalo Inácio. **Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições**. 2013. Dissertação - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/10063>. Acesso em: 26 fev. 2024.

REIS, Edson Luis Tocaia Dos; SARKIS, Jorge Eduardo de Souza; RODRIGUES, Cláudio; NEGRINI NETO, Oswaldo; VIEBIG, Sônia. 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, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000300009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

ROJAS-HERNANDEZ, R. E.; RODRIGUEZ, M. A.; RUBIO-MARCOS, F.; SERRANO, A.; FERNANDEZ, J. F. Designing nanostructured strontium aluminate particles with high luminescence properties. **Journal of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 1268–1276, 2015. DOI: 10.1039/C4TC02262A.

ROMÃO, Wanderson; SCHWAB, Nicolas V.; BUENO, Maria Izabel M. S.; SPARRAPAN, Regina; EBERLIN, Marcos N.; MARTINY, Andrea; SABINO, Bruno D.; MALDANER, Adriano O. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, [S. l.], 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011001000005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/chckR8Gvg9RQLdhPwqgTrWc/>. Acesso em: 11 fev. 2024.

SALLES, Maiara O.; NAOZUKA, Juliana; BERTOTTI, Mauro. A forensic study: Lead determination in gunshot residues. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 101, p. 49–53, 2012. DOI: 10.1016/j.microc.2011.10.004.

SAMPAIO, David Vieira. **Estudo do sistema Sr1-a-bAl2O4 : EuaDyb sinterizado a laser e a vácuo**. 2016. Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/123456789/5241>. Acesso em: 16 fev. 2025.

SARKIS, Jorge E. Souza; NETO, Osvaldo N.; VIEBIG, Sônia; DURRANT, Steven F. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry—Further studies with pistols. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 172, n. 1, p. 63–66, 2007. DOI: 10.1016/j.forsciint.2006.12.007.

SAVERIO ROMOLO, Francesco; MARGOT, Pierre. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 119, n. 2, p. 195–211, 2001. DOI: 10.1016/S0379-0738(00)00428-X.

SCHERPEREL, Gwynyth; REID, Gavin E.; WADDELL SMITH, Ruth. Characterization of smokeless powders using nanoelectrospray ionization mass spectrometry (nESI-MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 394, n. 8, p. 2019–2028, 2009. DOI: 10.1007/s00216-009-2689-9.

SEDDA, Antioco Franco; ROSSI, Gabriele. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 206, n. 1–3, p. e5–e7, 2011. DOI: 10.1016/j.forsciint.2010.06.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073810002859?via%3Dihub>. Acesso em: 9 maio. 2024.

SEROL, Miguel; AHMAD, Samir Marcos; QUINTAS, Alexandre; FAMÍLIA, Carlos. Chemical Analysis of Gunpowder and Gunshot Residues. **Molecules**, [S. l.], v. 28, n. 14, p. 5550, 2023. DOI: 10.3390/molecules28145550. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/14/5550>. Acesso em: 6 fev. 2024.

SERWY, Isabela B.; WANDERLEY, Kaline A.; LUCENA, Marcella A. M.; MALDANER, Adriano O.; TALHAVINI, Marcio; RODRIGUES, Marcelo O.; WEBER, Ingrid T. [Ln₂(BDC)₃(H₂O)₄]: A low cost alternative for GSR luminescent marking. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 200, p. 24–29, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.039. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002223131731815X?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

SHRIVASTAVA, Priya; JAIN, V. K.; NAGPAL, Suman. Gunshot residue detection technologies—a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 11, 2021. DOI: 10.1186/s41935-021-00223-9. Disponível em: <https://ejfs.springeropen.com/articles/10.1186/s41935-021-00223-9>. Acesso em: 31 jan. 2024.

SILVA, Carolina; BRAZ, André; PIMENTEL, Maria Fernanda. Vibrational Spectroscopy and Chemometrics in Forensic Chemistry: Critical Review, Current Trends and Challenges. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190140.

SILVA, Mariane A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 495, p. 118967, 2019. DOI: 10.1016/j.ica.2019.118967. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169319307121?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SOARES, Felipe Mascarenhas dos Santos. **Síntese e caracterização do aluminato de estrôncio dopado via sol-gel modificado para aplicação como pigmento cerâmico**. 2016. Dissertação - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/3533>. Acesso em: 12 mar. 2024.

TAUDTE, Regina Verena; BEAVIS, Alison; BLANES, Lucas; COLE, Nerida; DOBLE, Philip; ROUX, Claude. Detection of Gunshot Residues Using Mass Spectrometry. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2014, p. 1–16, 2014. DOI: 10.1155/2014/965403.

TAURUS. **Manual de Instruções e Segurança – Revólveres**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.taurusarmas.com.br/pt/manuais>. Acesso em: 13 fev. 2024.

THOMAS, Jennifer L.; LINCOLN, Danielle; MCCORD, Bruce R. Separation and Detection of Smokeless Powder Additives by Ultra Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (UPLC/MS/MS). **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 58, n. 3, p. 609–615, 2013. DOI: 10.1111/1556-4029.12096.

TOCCHETTO, Domingos. **Balística Forense Aspectos técnicos e jurídicos**. 11. ed. [s.l.] : Millennium, 2021.

TORRES, Gilmar Nunes; DI RAIMO, Luis Augusto Di Loreto; FARIA, Ohana Cristina Oliveira; ALVES, Ianna Marília; WEBER, Oscarlina Lúcia dos Santos; AMORIM, Ricardo Santos Silva; COUTO, Eduardo Guimarães. Metodologias para determinação do tamanho de partículas do solo. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, [S. l.], v. 21, n. 11, p. 19598–19622, 2023. DOI: 10.55905/oelv21n11-055.

TUCKER, William; LUCAS, Nick; SEYFANG, Kelsey E.; KIRKBRIDE, K. Paul; POPELKA-FILCOFF, Rachel S. Gunshot residue and brakepads: Compositional and morphological considerations for forensic casework. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 270, p. 76–82, 2017. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.11.024.

VANINI, Gabriela. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES : desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014. Dissertação - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1611/1/An%C3%A1lise%20de%20Res%C3%A1duos%20de%20Disparos%20de%20Armas%20de%20Fogo%20%28GSR%29%20usando%20ICP%20OES%20desenvolvimento%20de%20uma%20nova%20metodologia%20anal%C3%ADtica.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

VANINI, Gabriela; DESTEFANI, Caline A.; MERLO, Bianca B.; CARNEIRO, Maria Tereza W. D.; FILGUEIRAS, Paulo R.; POPPI, Ronei J.; ROMÃO, Wanderson. Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 118, p. 19–25, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2014.07.016.

VANINI, Gabriela; SOUZA, Rafael M.; DESTEFANI, Caline A.; MERLO, Bianca B.; PIOROTTI, Tânia M.; DE CASTRO, Eustáquio V. R.; CARNEIRO, Maria Tereza W. D.; ROMÃO, Wanderson. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 115, p. 106–112, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2014.03.003.

VERMELHO, Luís C. R. **Caracterização Física e Química da Pólvora**. 2012. Dissertação - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/13846>. Acesso em: 26 fev. 2024.

WARLOW, Tom. **Firearms, the Law, and Forensic Ballistics**. 3. ed. [s.l.] : CRC Press, 2011. DOI: 10.1201/b11451. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439818282>. Acesso em: 31 jan. 2024.

WEBER, I. T.; MELO, A. J. G.; LUCENA, M. A. M.; CONSOLI, E. F.; RODRIGUES, M. O.; DE SÁ, G. F.; MALDANER, A. O.; TALHAVINI, M.; ALVES, S. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 244, p. 276–284, 2014. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.09.001.

WEBER, Ingrid T. et al. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, [S. l.], v. 2, n. 7, p. 3083, 2012. DOI: 10.1039/c2ra01214f. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ra/c2ra01214f>. Acesso em: 4 mar. 2024.

WEBER, Ingrid Távora; DE MELO, Adenale James Geber; LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo; RODRIGUES, Marcelo Oliveira; ALVES JUNIOR, Severino. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 2011. DOI: 10.1021/ac200680a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac200680a>. Acesso em: 4 mar. 2024.

WILSCHEFSKI, Scott; BAXTER, Matthew. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. **Clinical Biochemist Reviews**, [S. l.], v. 40,

n. 3, p. 115–133, 2019. DOI: 10.33176/AACB-19-00024. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/>. Acesso em: 19 jun. 2024.

WITKOWSKA, E.; SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. Some applications of neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 265, n. 1, p. 141–150, 2005. DOI: 10.1007/s10967-005-0799-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-005-0799-1#citeas>. Acesso em: 17 jun. 2024.

WORLD POPULATION REVIEW. **World Population Review. Gun Ownership by Country 2023**. 2023. Disponível em: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/gun-ownership-by-country>. Acesso em: 1 fev. 2024.

YAÑEZ, Jorge et al. Differentiation of two main ammunition brands in Chile by Regularized Discriminant Analysis (RDA) of metals in gunshot residues. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 101, p. 43–48, 2012. DOI: 10.1016/j.microc.2011.10.003.

YÜKSEL, Bayram. GFAAS Determination of Antimony, Barium, and Lead Levels in Gunshot Residue Swabs: An Application in Forensic Chemistry. **Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 164–169, 2016. DOI: 10.46770/AS.2016.04.006. Disponível em: <https://www.at-spectrosc.com/as/article/pdf/201604006>. Acesso em: 13 maio. 2024.

ZHU, Yong; ZHENG, Mingtao; ZENG, Jianghua; XIAO, Yong; LIU, Yingliang. Luminescence enhancing encapsulation for strontium aluminate phosphors with phosphate. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 113, n. 2–3, p. 721–726, 2009. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.007.

Figure Captions

Figure 1. Manly analytical methods used form GSR identifications

Figure 2. Main advantages and disadvantages of the GRS detection methods.

Table Captions

Table 1. Analytical techniques for the detection of IGSR

Table 2. Analytical techniques for the detection of OGSR

Figure 1.

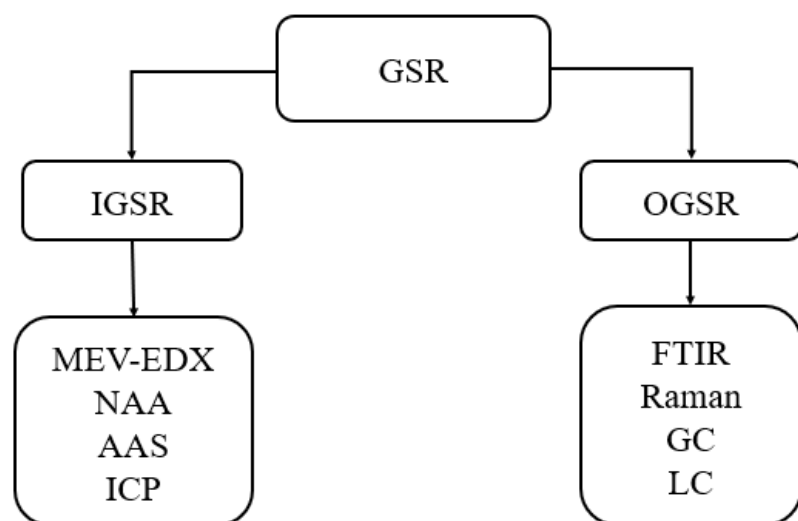


Figure 2.

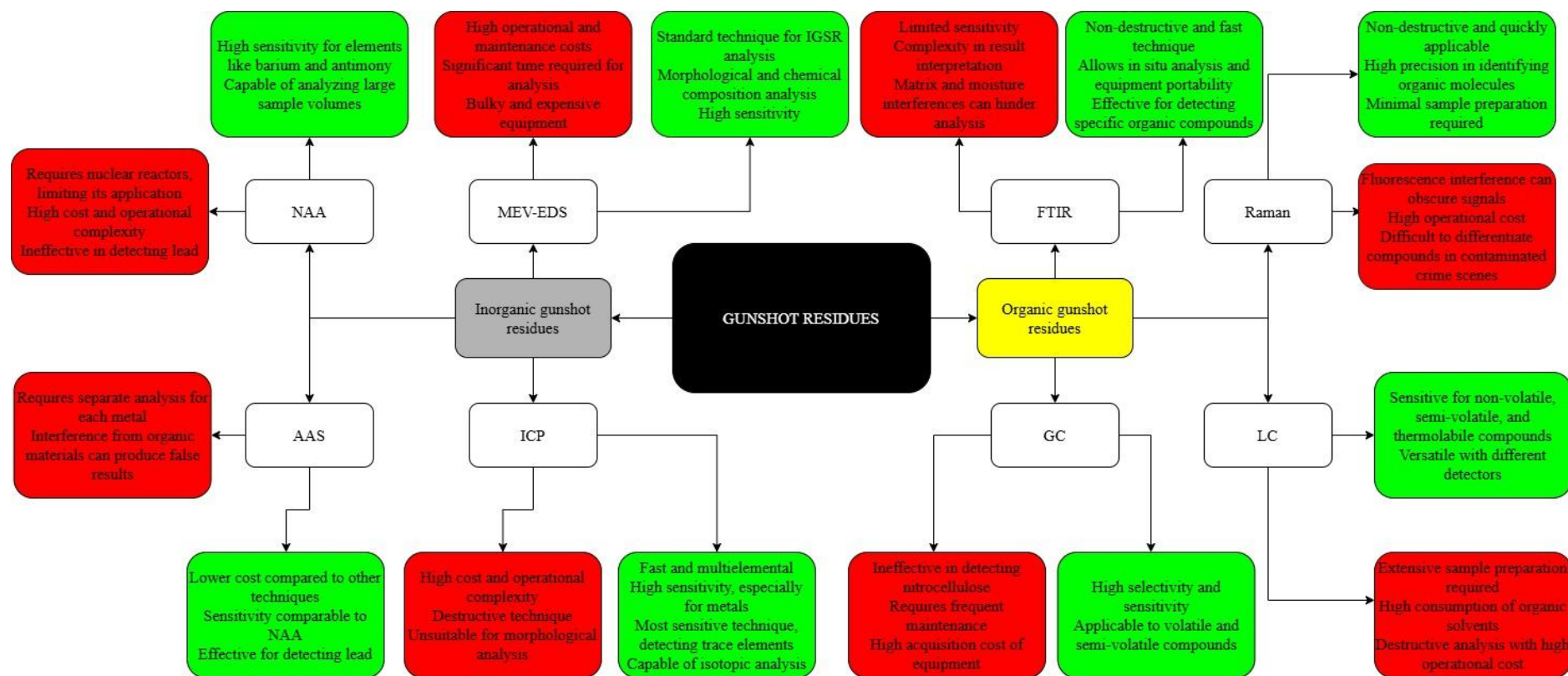


Table 1.

Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results
(REIS et al., 2004)	Swab with 2% EDTA-soaked swabs, followed by centrifugation.	Acid digestion with HNO ₃ in an ultrasonic bath followed by heating.	ICP-MS	Identified Pb (475 µg.L ⁻¹), Ba (76.8 µg.L ⁻¹), Sb (22 µg.L ⁻¹) LOD (mg L ⁻¹) Sb: 0.045 Ba: 0.507 Low resolution: 0.117
(GIBELLI et al., 2010)	Dry swab smear on the wound area.	Samples introduced directly into the equipment with reference standards.	NAA	Identified Sb in the range of 0.070 to 13.890 µg.
(SEDDA; ROSSI, 2011)	Suspected projectile fragments were used for analysis, along with fragments present in the victim's body.	Fragments were irradiated in the rapid pneumatic transfer line for 15 minutes.	NAA	Detection of Ag, Sb, Cd, Cu, As, Na, Nb, and Pb, with an associated probability of 38% concerning the fragments.
(SALLES; NAOZUK A; BERTOT TI, 2012)	Swab samples soaked in 2% EDTA.	Addition of 10% HNO ₃ and ultrasonic bath for 2 hours at 60°C.	GFAAS	0.026 mg Pb for .38 revolver, 0.022-0.051 mg Pb for .38 rifle, 0.014-0.015 mg Pb for CleanRange® ammunition. Calibration curve for Pb: 2 – 40 µL ⁻¹ .

(YAÑEZ et al., 2012)	Swab samples soaked in 2% EDTA for 2 minutes.	Addition of 10% HNO ₃ and ultrasonic bath for 5 minutes, followed by digestion at 80°C for 1 hour.	ICP-OES	Al: 0.186 mg.L ⁻¹ , Ba: 0.222 mg.L ⁻¹ , Ca: 35.155 mg.L ⁻¹ , Cu: 0.113 mg.L ⁻¹ , Fe: 0.222 mg.L ⁻¹ , K: 2.700 mg.L ⁻¹ , Mg: 1.440 mg.L ⁻¹ , Zn: 0.347 mg.L ⁻¹ , Pb: 4.392 mg.L ⁻¹ , Sb: 0.057 (CBC) mg.L ⁻¹ 0.037 (FAMAE) mg.L ⁻¹ LOD (μL ⁻¹): Al:5, Ba:1, Ca:20, Cu:5, Fe:5, K:12, Mg:8, Pb:5, Zn:10.
Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results
(VANINI et al., 2014)	Swab samples soaked in 2% EDTA, dried, and re-soaked with water. Double-sided adhesive tape, Scotch tape, and medical tape.	Addition of 10% HNO ₃ and ultrasonic bath for 20 minutes, followed by digestion at 100°C for 1 hour. For tape collectors: Addition of concentrated HNO ₃ and 30% H ₂ O ₂ , followed by extraction using microwave.	ICP-OES	Pb (1913.80-5183.18 μg.L ⁻¹), Ba (72.93-92.12 μg.L ⁻¹), Sb (34.80-33.41 μg.L ⁻¹) LOD (μg.L ⁻¹) Pb: 1.490, Ba: 0.150, Sb: 4.790. LOQ (μg.L ⁻¹) Pb: 4.970, Ba: 0.050, Sb: 15.970.
(CHOHR A et al., 2015)	Double-sided carbon tape.	Samples wrapped in high-purity aluminum.	NAA/MEV-EDS	Sb ¹²² (6.33 x 10 ⁴ -1.48 x 10 ⁵ particles), Sb ¹²⁴ (1.21 x 10 ⁴ -2.74 x 10 ⁵ particles), Ba ¹³¹ (176-

505 particles), Br⁸² (633-1290 particles),
Fe⁵⁹ (504-1180) particles)

(VANINI et al., 2015)	Swab with 2% EDTA-imbibed swabs.	Addition of 10% HNO ₃ and ultrasonic bath for 20 minutes, followed by digestion at 100°C for 1 hour.	ICP-OES	Revolver .38 (Pb = 744.42 µg.L ⁻¹ , Ba = 158.51 µg.L ⁻¹ e Sb = 20.20 µg.L ⁻¹) Pistol .380 (Pb = 306.69 µg.L ⁻¹ , Ba = 151.88 µg.L ⁻¹ e Sb = 33.94 µg.L ⁻¹) Pistol .40 (Pb = 138.28 µg.L ⁻¹ , Ba = 98.91 µg.L ⁻¹ e Sb = 19.90 µg.L ⁻¹) LOD (µg.L ⁻¹) Pb: 1.490, Ba: 0.150, Sb: 4.790. LOQ (µg.L ⁻¹) Pb: 4.970, Ba: 0.050, Sb: 15.970.
(ALISTE; CHÁVEZ, 2016)	Swab of the nostrils and hands with swabs soaked in 2% EDTA.	Addition of 10% HNO ₃ and dry heating at 80°C for 2 hours.	GFAAS	Pb 0.656 ppm, Ba 0.186 ppm, Sb 0.023 ppm LOD (µg.L ⁻¹) Pb: 0.11, Ba: 0.5, Sb: 0.4

Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results
-----------	-------------------	------------------------	-------------------------	-------------

(COSTA et al., 2016)	Dry swab.	Addition of 10% HNO ₃ and ultrasonic bath for 20 min, followed by digestion at 100°C for 1 h	ICP-MS	Al ²⁷ (83.9 µg.L ⁻¹), Zn ⁶⁵ (23.1 µg.L ⁻¹), Cu ⁶³ (10.8 µg.L ⁻¹) e Sr ⁸⁸ (22.9 µg.L ⁻¹)
(MERLI et al., 2016)	Nasal secretion collected with tissue paper.	Tissue cut with ceramic scissors and stored in a polyethylene tube for subsequent neutron irradiation.	NAA	Ba (0.130 µg), Sb (0.190 µg) LOD (µg.L ⁻¹) Ba: 0,002, Sb: 0,005
(YÜKSEL, 2016)	Medical adhesive tape.	Addition of 8% HNO ₃ with subsequent stirring for 30 minutes at 200 rpm	GFAAS	Pb (2460.0 µg.L ⁻¹), Ba (59.500 µg.L ⁻¹), Sb (15.210 µg.L ⁻¹)
(MERLI et al., 2019)	Carbon double-sided tape, surgical tape, acrylic adhesive tape, swab moistened with 10% HNO ₃ .	Addition of 65% HNO ₃ and ultrasonic bath for 30 min.	ICP-OES	Recovery of 99.2% Ba, 96.4% Cu, 98.1% Pb, and 96.9% Sb at the bullet entry hole.
(FERREIRA et al., 2021)	Double-sided carbon tape.	Samples were analyzed directly in the equipment.	ICP-MS	Pb, Ba, Sb

(MENKIN G- HOGGAT T et al., 2021)	Swab collected from firing inside an Erlenmeyer flask.	Rinsing was performed in the Erlenmeyer with approximately 100 mL of acetone, followed by digestion with 10% HNO ₃ .	ICP-MS	Pb (7.1-16.1 mg.L ⁻¹), Ba (3.5-11.8 mg.L ⁻¹), Sb (1-3.1 mg.L ⁻¹), K (8.19 mg.L ⁻¹), Ti (1.2 mg.L ⁻¹), Cu (0.27 mg.L ⁻¹), Zn (10.4 mg.L ⁻¹), Bi (0.012 – 0.6 mg.L ⁻¹)
---	---	---	--------	---

Table 2.

Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results
(MULL ER et al., 2007)	Collection of propellant particles directly on the target and using adhesive tape collector.	Adhesive collector sprayed with KOH solution and heated at 100°C for 1 hour; afterwards, the collector is immersed in a modified Griess test solution. The particles are removed from the collector and transferred to a vial containing 10 µL of acetone with subsequent agitation.	GC-MS e GC- TEA	NC, DPA, EC, 2-nitrodiphenylamine, 4- nitrodiphenylamine, DNT, and DBP were identified.

(MOU; LAKADW AR; RABALAIS, 2008)	Aluminum foil fixed on the target	Samples placed directly in the equipment	FTIR/ATR	C-H bond (2800 cm^{-1}) Saturated CH ₃ bond (3000 cm^{-1}) Asymmetric stretching -NO ₂ (1650 cm^{-1}) Symmetric stretching -NO ₂ (1280 cm^{-1}) Scissoring -NO ₂ (850 cm^{-1}) N-O stretching (1390 cm^{-1}) N-O stretching (840 cm^{-1})
(LÓPEZ-LÓPEZ; FERRAND O; GARCÍA-RUIZ, 2012)	Propellant extracted from 33 different cartridges	Propellant dissolved in methyl ethyl ketone in an ultrasonic bath for 30 minutes at 35°C, separation of graphite present in the sample by centrifugation, and subsequent evaporation of the solvent to form a film.	FTIR/ATR	Simple/Dual Base: Asymmetric stretching of NO ₂ (1660 cm^{-1}) Symmetric stretching of NO ₂ (1275 cm^{-1}) NO stretching (850 cm^{-1}) Simple Base (DNT): Asymmetric stretching of NO ₂ in the plane of 2,4-dinitrotoluene (1530 cm^{-1}). Triple Base: Nitroguanidine molecule ($790, 946, 1150$ e 1515 cm^{-1})
Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results

(LÓPEZ-LÓPEZ; DELGADO ; GARCÍA-RUIZ, 2012)	GSR obtained from the deposition of particles on a cloth and propellant directly extracted from the cartridge.	Propellant dissolved in methyl ethyl ketone, followed by an ultrasonic bath and centrifugation. Particles extracted from the cloth dissolved in methyl ethyl ketone.	Raman	Differentiation of propellants Characteristic band of DPA (1340 cm ⁻¹) Characteristic band of EC (2970 cm ⁻¹)
(BENITO et al., 2015)	Smear performed with a methanol-moistened swab. Stub-type tape collector with carbon tape, half covered with parafilm and PTFE.	Collectors stored in vials containing 1 mL of methanol, followed by ultrasonic extraction for 5 minutes. Afterward, the solutions were evaporated under nitrogen.	HPLC-QTOF	FZP Ammunition: 18.73 ng diethyl phthalate, 0.44 ng DPA, 0.015 ng EC, and 0.042 ng MC; FLL Ammunition: 18.42 ng diethyl phthalate, <LOQ ng DPA, 0.023 ng EC, and 0.160 ng MC; FGC Ammunition: 11.66 ng diethyl phthalate, <LOQ ng DPA, 0.034 ng EC, and 0.170 ng MC; R1 Ammunition: 6.37 ng diethyl phthalate, 1.08 ng DPA, 0.042 ng EC, and 0.18 ng MC
(CHANG; YEW; ABDULLA H, 2015)	Used cartridges were kept in headspace vials.	Extraction performed using solid-phase microextraction (SPME) fibers.	SPME/GC-FID	Detected Compounds: Naphthalene, 2,6-DNT, 2,4-DNT, DPA, and DBP

(GALLIDA BINO; ROMOLO; WEYERM ANN, 2015)	Samples collected using HSSE stirring bars coated with polydimethylsiloxane.	Stirring bars thermally desorbed.	GC-MS	Identification of 166 compounds, with key components including DPA, EC, naphthalene, fluorene, acenaphthylene, quinoline, benzoquinoline, benzonitrile, and naphthalenecarbonitrile.
--	--	-----------------------------------	-------	--

Reference	Sample Collection	Preparation/Extraction	Analytical Technique	Key Results
(BROŽEK- MUCHA, 2017a)	Collection performed by pressing KBr pellet on targets	Samples placed directly in the equipment	FTIR	Nitro groups: 692, 748, 828, 1277, 1661 e 2916 cm ⁻¹ C-O bond: 1003, 1117 e 1161 cm ⁻¹ C-H bond: 1379 cm ⁻¹
(MAITRE et al., 2018b)	Collection performed with adhesive stub SEM-EDX on the thumb, index finger, palm, back of the hand, and wrist of the shooter.	GSR extraction with acetone, followed by evaporation under nitrogen. Samples reconstituted with methanol and acetonitrile (1:1)	UPLC/UHPLC	23% DPA, 14% N- nitrosodiphenylamine, and 35% EC detected 4 hours after the shot

(GASSNER et al., 2019)	Collection performed with carbon tape stub by swabbing the hands and wrists of the study participants.	Carbon tape placed inside a vial containing methanol, followed by ultrasonic bath for 15 minutes. Smokeless gunpowder underwent the same extraction process.	UHPLC-QTrap	Akardite II, EC, DPA, N-nDPA, 2-nDPA e 4-nDPA
(FIKIET et al., 2019)	Particles manually collected from the target and fixed on carbon tape, and carbon tape pressed directly onto the target.	No sample preparation, samples were analyzed directly	Raman Imaging Microscope	Scissors stretching NO ₂ (850 cm ⁻¹) Symmetric stretching NO ₂ (1287 cm ⁻¹) EC (2970 cm ⁻¹)
(KHANDA SAMMY et al., 2022)	Carbon tape pressed directly onto the target for particle collection.	No extraction	Raman Imaging Microscope	Balance related to NO ₂ (632 cm ⁻¹) NO stretching (NC) and scissors stretching NO ₂ (853 cm ⁻¹) Aromatic ring related to centralite (1003 cm ⁻¹). Symmetric stretching NO ₂ (1290 cm ⁻¹). Asymmetric stretching NO ₂ (1664 cm ⁻¹). DPA (1598 cm ⁻¹)

REFERÊNCIAS

A.B. LITTLEWOOD. **Gas Chromatography**. Second edition ed. [s.l.] : Elsevier, 1970. DOI: 10.1016/C2013-0-11096-3.

ALBINO DE CARVALHO, Marcela; TALHAVINI, Marcio; PIMENTEL, Maria Fernanda; AMIGO, José Manuel; PASQUINI, Celio; JUNIOR, Severino Alves; WEBER, Ingrid Távora. NIR hyperspectral images for identification of gunshot residue from tagged ammunition. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 10, n. 38, p. 4711–4717, 2018. DOI: 10.1039/C8AY01341A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ay/c8ay01341a>. Acesso em: 4 mar. 2024.

ALGHEM HAMIDATOU, Lyliia. Overview of Neutron Activation Analysis. *Em: **Advanced Technologies and Applications of Neutron Activation Analysis***. [s.l.] : IntechOpen, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.85461. Disponível em: <http://fs.teledos.gr:2206/%3ERESEARCH%20PUBLICATIONS/NUCLEAR%20TECHNOLOGY%20-%20ENGINEERING/Elemental%20Analysis/An%20Overview%20of%20Neutron%20Activation%20Analysis.%20M.%20D.%20Glascock.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2024.

ALI, Asif; CHIANG, Yi Wai; SANTOS, Rafael M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 205, 2022. DOI: 10.3390/min12020205.

ALISTE, Marina; CHÁVEZ, Luis Guillermo. Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 261, p. 14–18, 2016. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.01.034.

ÁLVAREZ, Ángela; YÁÑEZ, Jorge. Screening of Gunshot Residue in Skin Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Hyperspectral Microscopy. **Applied Spectroscopy**, [S. l.], v. 74, n. 4, p. 400–407, 2020. DOI: 10.1177/0003702819892930.

AMERICAN, An; STANDARD, National. Designation: E1588 – 20 Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1. [S. l.], 2020. DOI: 10.1520/E1588-20. Disponível em: <https://www.astm.org/e1588-20.html>. Acesso em: 13 fev. 2024.

ANDREOLA, Salvatore; GENTILE, Guendalina; BATTISTINI, Alessio; CATTANEO, Cristina; ZOJA, Riccardo. Forensic Applications of Sodium Rhodizonate and Hydrochloric Acid: A New Histological Technique for Detection of Gunshot Residues. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 771–774, 2011. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01689.x.

AROUCA, Aline Marcelino. **Estudo da aplicabilidade dos marcadores luminescentes de disparos de armas de fogo**. 2016. Dissertação - Universidade de Brasília, Brasília, 2016. DOI: 10.26512/2016.12.D.22787. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNB_dedc3791641dc5280ff1dc183b5442ba. Acesso em: 29 fev. 2024.

BELL, Suzanne. Forensic Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 297–319, 2009. DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155251. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev-anchem-060908-155251>. Acesso em: 11 fev. 2024.

BENITO, Sandra; ABREGO, Zuriñe; SÁNCHEZ, Alicia; UNCETA, Nora; GOICOLEA, M. Aranzazu; BARRIO, Ramón J. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 246, p. 79–85, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.11.002.

BEREK, D. Coupled liquid chromatographic techniques for the separation of complex polymers. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 873–908, 2000. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00021-6.

BLAKEY, Lauren S.; SHARPLES, George P.; CHANA, Kal; BIRKETT, Jason W. Fate and Behavior of Gunshot Residue—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 63, n. 1, p. 9–19, 2018. DOI: 10.1111/1556-4029.13555.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. DOI: 10.1007/978-3-642-79017-1.

BLOTT, Simon J.; CROFT, Debra J.; PYE, Kenneth; SAYE, Samantha E.; WILSON, Helen E. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society, London, Special Publications**, [S. l.], v. 232, n. 1, p. 63–73, 2004. DOI: 10.1144/GSL.SP.2004.232.01.08.

BROŽEK-MUCHA, Zuzanna. A study of gunshot residue distribution for close-range shots with a silenced gun using optical and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and infrared spectroscopy. **Science & Justice**, [S. l.], v. 57, n. 2, p. 87–94, 2017. a. DOI: 10.1016/j.scijus.2016.11.004.

BROŽEK-MUCHA, Zuzanna. Trends in analysis of gunshot residue for forensic purposes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 409, n. 25, p. 5803–5811, 2017. b. DOI: 10.1007/s00216-017-0460-1.

BRUNO SPINOSA DE MARTINS; MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA. **Química Forense Experimental**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30628/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20C%c3%ad%c3%ad%c3%ad%20da%20Silva%20Martins%20Junior.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

BUENO, Justin; SIKIRZHYTSKI, Vitali; LEDNEV, Igor K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Spectroscopy for Gunshot Residue Analysis: Potential for Ammunition Determination. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 15, p. 7287–7294, 2013. DOI: 10.1021/ac4011843.

BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.

CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS. **Comparativo Técnico de Munições CBC.** Ribeiro Pires. Disponível em: <https://cbc.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Comparativo-Tecnico-.223-Rem-vs-5.56-mm-mai-18-ok.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2024.

CBC. COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS. **Munições NTA - Non Toxic Ammunition. Informativo técnico.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://cbc.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Folheto-Municoes-NTA-1.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2024.

CERQUEIRA, Daniel; BUENO, Samira. **Atlas da violência 2023.** Brasília. DOI: <https://dx.doi.org/10.38116/riatlasdaviolencia2023>. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/arquivos/artigos/9350-223443riatlasdaviolencia2023-final.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2024.

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, 2019. a. DOI: 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. Acesso em: 26 fev. 2024.

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, 2019. b. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.097.

CHAN, K. L. Andrew; KAZARIAN, Sergei G. Detection of trace materials with Fourier transform infrared spectroscopy using a multi-channel detector. **The Analyst**, [S. l.], v. 131, n. 1, p. 126–131, 2006. DOI: 10.1039/B511243E.

CHANG, Kah Haw; JAYAPRAKASH, Paul Thomas; YEW, Chong Hooi; ABDULLAH, Ahmad Fahmi Lim. Gunshot residue analysis and its evidential values: a review. **Australian**

Journal of Forensic Sciences, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 3–23, 2013. DOI: 10.1080/00450618.2012.691546.

CHANG, Kah Haw; YEW, Chong Hooi; ABDULLAH, Ahmad Fahmi Lim. Study of the Behaviors of Gunshot Residues from Spent Cartridges by Headspace Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatographic Techniques. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 60, n. 4, p. 869–877, 2015. DOI: 10.1111/1556-4029.12745.

CHARLES, Sébastien; GEUSENS, Nadia; NYS, Bart. Interpol Review of Gunshot Residue 2019 to 2021. **Forensic Science International: Synergy**, [S. l.], v. 6, p. 100302, 2023. DOI: 10.1016/j.fsisyn.2022.100302.

CHASE, Kenneth. **Firearms A Global History to 1700**. Cambridge. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/cbo9780511806681>.

CHAWARE, P. J.; REWATKAR, K. G. Structural and photoluminescence study of SrAl₂O₄:Eu³⁺ phosphors synthesized by combustion method. **International Journal of Chemistry, Mathematics and Physics**, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 1–6, 2021. DOI: 10.22161/ijcmp.5.6.1.

CHOBAN, Ella; STARN, Tim. Electrical Pulse Generated Upon Discharging a Firearm and Its Implication for Gunshot Residue Analysis. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 225–228, 2020. DOI: 10.1111/1556-4029.14159.

CHOHRA, M.; BELADEL, B.; BABA AHMED, L.; MOUZAI, M.; AKRETCHE, D.; ZEGHDAOUI, A.; MANSOURI, A.; BENAMAR, M. E. A. Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 404–410, 2015. DOI: 10.1016/j.jrras.2015.02.012.

CIALLA-MAY, Dana; SCHMITT, Michael; POPP, Jürgen. Theoretical principles of Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 6, 2019. DOI: 10.1515/psr-2017-0040.

COSTA, Inês Bordalo Malta Beja e. **Discriminação de diferentes tipos de pólvora por GC/MS e NIRS**. 2019. Dissertação - Instituto Universitário Egas Moniz, Almada, 2019. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/30817>. Acesso em: 26 fev. 2024.

COSTA, Rayana A. et al. Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: A comparative approach between the analytical techniques. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 129, p. 339–347, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X16301941>. Acesso em: 23 maio. 2024.

COSTA, Rayana Alvarenga. **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS: caracterização de munições limpas**. 2016. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/server/api/core/bitstreams/0c0a41f8-cb7b-4356-9b71-94ab35cc0096/content>. Acesso em: 11 fev. 2024.

DAHIWALE, Sunil; BHONGALE, Chetan; ROY, Shubhankar; NAVLE, Pradeep; ASTHANA, Shrinandan. Studies on the Ballistic Parameters of a Deterred Triple Base Propellant Used in Large Caliber Ammunition. **Central European Journal of Energetic Materials**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 449–467, 2019. DOI: 10.22211/cejem/112374. Disponível em: http://www.wydawnictwa.ipo.waw.pl/cejem/Vol-16-Number3-2019/CEJEM_00967.pdf. Acesso em: 27 fev. 2024.

DALBY, Oliver; BUTLER, David; BIRKETT, Jason W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovana. **Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDUPUCRS, 2007.

DESTEFANI, Caline A. et al. Europium–organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 116, p. 216–224, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2014.05.009.

DESTEFANI, Caline Airão. **Síntese, aplicação e avaliação da toxicidade aguda de complexo orgânico à base de európio proposto como marcador fotoluminescente para a Identificação de resíduos de tiro**. 2014. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/server/api/core/bitstreams/a20fb5f5-9ebb-481e-9b05-77519ef6b39b/content>. Acesso em: 11 fev. 2024.

DIMAIO, Vincent V. J. **Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics, and Forensic Techniques**. Third edition ed. [s.l.] : CRC Press, 2015.

DONOHUE, John; CAI, Samuel; BONDY, Matthew; COOK, Philip. **Why Does Right-to-Carry Cause Violent Crime to Increase?** Cambridge, MA. DOI: 10.3386/w30190. Disponível em: https://www.nber.org/system/files/working_papers/w30190/w30190.pdf. Acesso em: 1 fev. 2024.

DUTCZAK, D.; JÜSTEL, T.; RONDA, C.; MEIJERINK, A. Eu ²⁺ luminescence in strontium aluminates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 17, n. 23, p. 15236–15249, 2015. DOI: 10.1039/C5CP01095K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c5cp01095k/unauth>. Acesso em: 13 mar. 2024.

ESHEL, G.; LEVY, G. J.; MINGELGRIN, U.; SINGER, M. J. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 736–743, 2004. DOI: 10.2136/sssaj2004.7360.

FEENEY, William; VANDER PYL, Courtney; BELL, Suzanne; TREJOS, Tatiana. Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSR: A review. **Forensic Chemistry**, [S. l.], v. 19, p. 100250, 2020. DOI: 10.1016/j.forc.2020.100250.

FERREIRA, Isabela Meirelles de Souza; BRAZ, Bernardo Ferreira; DA SILVA, Ladário; LUNA, Aderval Severino; SANTELLI, Ricardo Erthal. Gunshot residue and gunshot residue-like material analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 177, p. 106087, 2021. DOI: 10.1016/j.sab.2021.106087.

FERREIRA, Sergio L. C.; BEZERRA, Marcos A.; SANTOS, Adilson S.; DOS SANTOS, Walter N. L.; NOVAES, Cleber G.; DE OLIVEIRA, Olivia M. C.; OLIVEIRA, Michael L.; GARCIA, Rui L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 100, p. 1–6, 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2017.12.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>. Acesso em: 18 jun. 2024.

FIKIET, Marisia A.; KHANDASAMMY, Shelby R.; MISTEK, Ewelina; AHMED, Yasmine; HALÁMKOVÁ, Lenka; BUENO, Justin; LEDNEV, Igor K. Forensics: evidence examination via Raman spectroscopy. **Physical Sciences Reviews**, [S. l.], v. 4, n. 2, 2019. DOI: 10.1515/psr-2017-0049.

FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. 17º Anuário Brasileiro de Segurança Pública. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2023/07/anuario-2023.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2024.

FRANCISCO, Leonardo Henrique Comini. **Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em células solares**. 2021. Dissertação - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. DOI: 10.11606/D.85.2021.tde-16072021-133606. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-16072021-133606/pt-br.php>. Acesso em: 12 mar. 2024.

FREITAS, G. B. L.; CARRARO, E.; BONINI, J. S.; GIORNO, V. S.; ALMEIDA, D. J. Aplicação Forense do Iodeto de Potássio: Um Novo Método Colorimétrico para Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 101–112, 2017. DOI: 10.17063/bjfs7(1)y2017101.

GABRIEL, Vladimir Hallak. **Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes base dupla visando à otimização de sua velocidade de queima**. 2014. Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. DOI: 10.11606/D.97.2014.tde-30042014-094502. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-30042014-094502/pt-br.php>. Acesso em: 26 fev. 2024.

GAGLIANO-CANDELA, Roberto; COLUCCI, Anna P.; NAPOLI, Salvatore. Determination of Firing Distance. Lead Analysis on the Target by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 321–324, 2008. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00668.x.

GALLIDABINO, Matteo; ROMOLO, Francesco S.; WEYERMANN, Celine. Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 407, n. 23, p. 7123–7134, 2015. DOI: 10.1007/s00216-015-8874-0.

GASSNER, Anne-Laure; MANGANELLI, Manuela; WERNER, Denis; RHUMORBARBE, Damien; MAITRE, Matthieu; BEAVIS, Alison; ROUX, Claude P.; WEYERMANN, Céline. Secondary transfer of organic gunshot residues: Empirical data to assist the evaluation of three scenarios. **Science & Justice**, [S. l.], v. 59, n. 1, p. 58–66, 2019. DOI: 10.1016/j.scijus.2018.08.007.

GASSNER, Anne-Laure; RIBEIRO, Cristina; KOBYLINSKA, Joanna; ZEICHNER, Arie; WEYERMANN, Céline. Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 266, p. 369–378, 2016. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.06.029.

GEORG, Natacha Juli; KELNER, Lenice; BOSCO, João; JÚNIOR, Silvino. **Revista Jurídica-CCJ ISSN 1982-4858 v. 15, nº. 30.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://bu.furb.br/ojs/index.php/juridica/article/view/3062/2017>. Acesso em: 4 fev. 2024.

GHOSH, Kavita; PANT, Chandra Shekher; SANGHAVI, Rakesh; ADHAV, Sushma; SINGH, Amarjit. Studies on Triple Base Gun Propellant Based on Two Energetic Azido Esters. **Journal of Energetic Materials**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 40–50, 2008. DOI: 10.1080/07370650802182542.

GIBELLI, Daniele; BRANDONE, Alberto; ANDREOLA, Salvatore; PORTA, Davide; GIUDICI, Elena; GRANDI, Marco Aurelio; CATTANEO, Cristina. Macroscopic, Microscopic, and Chemical Assessment of Gunshot Lesions on Decomposed Pig Skin. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 55, n. 4, p. 1092–1097, 2010. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01378.x. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1556-4029.2010.01378.x>. Acesso em: 7 maio. 2024.

GLATTSTEIN, Baruch; VINOKUROV, Asya; LEVIN, Nadav; ZEICHNER, Arie. Improved Method for Shooting Distance Estimation. Part 1. Bullet Holes in Clothing Items. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 14773J, 2000. DOI: 10.1520/JFS14773J.

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; MICHAEL, Joseph R.; RITCHIE, Nicholas W. M.; SCOTT, John Henry J.; JOY, David C. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018. a. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; MICHAEL, Joseph R.; RITCHIE, Nicholas W. M.; SCOTT, John Henry J.; JOY, David C. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018. b. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOUDSMITS, Ellen; SHARPLES, George P.; BIRKETT, Jason W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 74, p. 46–57, 2015. DOI: 10.1016/j.trac.2015.05.010.

GRAY, E.; MARSH, H.; MCLAREN, M. A short history of gunpowder and the role of charcoal in its manufacture. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 17, n. 12, p. 3385–3400, 1982. DOI: 10.1007/BF00752183. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00752183>.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 154, p. 104597, 2020. a. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104597. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X19332977?via%3Dihub>. Acesso em: 3 mar. 2024.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 154, p. 104597, 2020. b. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104597.

HARSHEY, Abhimanyu; SRIVASTAVA, Ankit; DAS, Tanurup; NIGAM, Kriti; SHRIVASTAVA, Raj; YADAV, Vijay K. Trends in Gunshot Residue Detection by Electrochemical Methods for Forensic Purpose. **Journal of Analysis and Testing**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 258–269, 2021. DOI: 10.1007/s41664-020-00152-x.

HEPBURN, L.; MILLER, M.; AZRAEL, D.; HEMENWAY, D. The US gun stock: results from the 2004 national firearms survey. **Injury Prevention**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 15–19, 2007. DOI: 10.1136/ip.2006.013607. Disponível em: <https://injuryprevention.bmj.com/content/injuryprev/13/1/15.full.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2024.

HERBERT G. HOUZE. **Samuel Colt: Arms, Art, and Invention**. [s.l.] : Yale University Press, 2006. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439818282>. Acesso em: 1 fev. 2024.

HUANG, Zefeng et al. Smart Mechanoluminescent Phosphors: A Review of Strontium-Aluminate-Based Materials, Properties, and Their Advanced Application Technologies. **Advanced Science**, [S. l.], v. 10, n. 3, 2023. DOI: 10.1002/advs.202204925.

IONASHIRO, M. Giolito. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014.

KHAN, Sharib Raza; SHARMA, Babita; CHAWLA, Pooja A.; BHATIA, Rohit. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. **Food Analytical Methods**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 666–688, 2022. DOI: 10.1007/s12161-021-02148-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>. Acesso em: 19 jun. 2024.

KHANDASAMMY, Shelby R.; BARTLETT, Nathan R.; HALÁMKOVÁ, Lenka; LEDNEV, Igor K. Hierarchical Modelling of Raman Spectroscopic Data Demonstrates the Potential for Manufacturer and Caliber Differentiation of Smokeless Powders. **Chemosensors**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 11, 2022. DOI: 10.3390/chemosensors11010011.

KHANDASAMMY, Shelby R.; HALÁMKOVÁ, Lenka; BAUDELET, Matthieu; LEDNEV, Igor K. Identification and highly selective differentiation of organic gunshot residues utilizing their elemental and molecular signatures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 291, p. 122316, 2023. DOI: 10.1016/j.saa.2023.122316.

KHANDASAMMY, Shelby R.; RZHEVSKII, Alexander; LEDNEV, Igor K. A Novel Two-Step Method for the Detection of Organic Gunshot Residue for Forensic Purposes: Fast Fluorescence Imaging Followed by Raman Microspectroscopic Identification. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 91, n. 18, p. 11731–11737, 2019. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02306.

KILTY, J. W. Activity After Shooting and Its Effect on the Retention of Primer Residue. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 10268J, 1975. DOI: 10.1520/JFS10268J.

KOONS, Robert D.; HAVEKOST, Donald G.; PETERS, Charles A. Analysis of Gunshot Primer Residue Collection Swabs Using Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry: A Reexamination of Extraction and Instrument Procedures. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 12397J, 1987. DOI: 10.1520/JFS12397J. Disponível em: <https://www.astm.org/jfs12397j.html>. Acesso em: 1 fev. 2024.

LAZA, Désiré; NYS, Bart; KINDER, Jan De; KIRSCH-DE MESMAEKER, Andrée; MOUCHERON, Cécile. 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, 2007. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; DELGADO, Juan José; GARCÍA-RUIZ, Carmen. Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 84, n. 8, p. 3581–3585, 2012. DOI: 10.1021/ac203237w.

LÓPEZ-LÓPEZ, María; FERRANDO, Jose Luis; GARCÍA-RUIZ, Carmen. Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 717, p. 92–99, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2011.12.022.

LORGE, Peter A. **The Asian Military Revolution: From Gunpowder to the Bomb**. Cambridge. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511816598>.

LUCENA, M. A. M.; AROUCA, A. M.; TALHAVINI, M.; ALVES-JÚNIOR, S.; WEBER, I. T. Ammunition encoding by means of co-doped luminescent markers. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 145, p. 539–546, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2018.09.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18306854?via%3Dihub#bb0050>. Acesso em: 29 fev. 2024.

LUCENA, Marcella A. M.; OLIVEIRA, Marina F. L.; AROUCA, Aline M.; TALHAVINI, Márcio; FERREIRA, Eduardo A.; ALVES, Severino; VEIGA-SOUZA, Fabiane H.; WEBER, Ingrid T. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017. a. DOI: 10.1021/acsami.6b13474. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13474>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella A. M.; ORDOÑEZ, Carlos; WEBER, Ingrid T.; TORRE, Mercedes; GARCÍA-RUIZ, Carmen; LÓPEZ-LÓPEZ, María. Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 280, p. 95–102, 2017. b. DOI: 10.1016/j.forsciint.2017.09.013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073817303936?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema ZnAl₂O₄:TR³⁺ como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro**. 2012. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10171>. Acesso em: 4 mar. 2024.

LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo. **Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)]**. 2016. Tese - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/18429>. Acesso em: 3 mar. 2024.

MAITRE, Matthieu; HORDER, Mark; KIRKBRIDE, K. Paul; GASSNER, Anne-Laure; WEYERMANN, Céline; ROUX, Claude; BEAVIS, Alison. A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 292, p. 1–10, 2018. a. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.036.

MAITRE, Matthieu; HORDER, Mark; KIRKBRIDE, K. Paul; GASSNER, Anne-Laure; WEYERMANN, Céline; ROUX, Claude; BEAVIS, Alison. A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 292, p. 1–10, 2018. b. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.036.

MARTINIS, Bruno Spinosa De; OLIVEIRA, Marcelo Firmino De. **Química Forense Experimental**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. v. 1 Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522122783/pageid/2>. Acesso em: 11 fev. 2024.

MARTINS JUNIOR, Cícero da Silva. **Avaliação do Impacto do Estatuto do Desarmamento Sobre a Taxa de Homicídios Por Arma de Fogo no Brasil**. 2018. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/30628/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20C%c3%ad%c3%ad%c3%ad%20da%20Silva%20Martins%20Junior.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

MARTINY, Andrea; CAMPOS, Andrea P. C.; SADER, Marcia S.; PINTO, Maj André L. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 177, n. 1, p. e9–e17, 2008. DOI: 10.1016/j.forsciint.2007.07.005.

ME, Angela et al. **UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME / VIENNA General coordination and content overview Expert contributions Graphic design and production**. Vienna. Disponível em: https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/gsh/2023/Global_study_on_homicide_2023_web.pdf. Acesso em: 6 fev. 2024.

MELO LUCENA, Marcella A.; RODRIGUES, Marcelo Oliveira; GATTO, Claudia C.; TALHAVINI, Marcio; MALDANER, Adriano O.; ALVES, Severino; WEBER, Ingrid T. Synthesis of [Dy(DPA)(HDPA)] and its potential as gunshot residue marker. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 170, p. 697–700, 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.04.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231315001945>. Acesso em: 4 mar. 2024.

MENG, Hsien-hui; CADDY, Brian. Gunshot Residue Analysis—A Review. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 42, n. 4, p. 14167J, 1997. DOI: 10.1520/JFS14167J.

MENKING-HOGGATT, Korina; MARTINEZ, Claudia; VANDER PYL, Courtney; HELLER, Emily; POLLOCK, Edward “Chip”; ARROYO, Luis; TREJOS, Tatiana. Development of tailor-made inorganic gunshot residue (IGSR) microparticle standards and characterization with a multi-technique approach. **Talanta**, [S. l.], v. 225, p. 121984, 2021. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121984. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914020312753#sec4>. Acesso em: 26 maio. 2024.

MERLI, Daniele; AMADASI, Alberto; MAZZARELLI, Debora; CAPPELLA, Annalisa; CASTOLDI, Elisa; RIPA, Stefano; CUCCA, Lucia; CATTANEO, Cristina; PROFUMO, Antonella. Comparison of Different Swabs for Sampling Inorganic Gunshot Residue from Gunshot Wounds: Applicability and Reliability for the Determination of Firing Distance.

Journal of Forensic Sciences, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 558–564, 2019. DOI: 10.1111/1556-4029.13870. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1556-4029.13870>. Acesso em: 20 maio. 2024.

MERLI, Daniele; BRANDONE, Alberto; AMADASI, Alberto; CATTANEO, Cristina; PROFUMO, Antonella. The detection of gunshot residues in the nasal mucus of suspected shooters. **International Journal of Legal Medicine**, [S. l.], v. 130, n. 4, p. 1045–1052, 2016. DOI: 10.1007/s00414-016-1375-7.

MONTEIRO FILHO, Carlos Fernando Pessoa. **Identificação de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo Através de Técnicas Eletroquímicas**. 2018. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44540>. Acesso em: 15 fev. 2024.

MOU, Yongyan; LAKADWAR, Jyoti; RABALAIS, J. Wayne. Evaluation of Shooting Distance by AFM and FTIR/ATR Analysis of GSR. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 1381–1386, 2008. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00854.x.

MULLER, Dan; LEVY, Aharon; VINOKUROV, Asya; RAVREBY, Mark; SHELEF, Ran; WOLF, Ehud; ELDAR, Baruch; GLATTSTEIN, Baruch. A Novel Method for the Analysis of Discharged Smokeless Powder Residues. **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 75–78, 2007. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2006.00309.x.

NOVAES, Cleber Galvão; BEZERRA, Marcos Almeida; DA SILVA, Erik Galvão Paranhos; SANTOS, Ana Maria Pinto Dos; ROMÃO, Ivana Lago da Silva; SANTOS NETO, João Honorato. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 128, p. 331–346, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2016.05.015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.015>. Acesso em: 19 jun. 2024.

O'MAHONY, Aoife M.; WANG, Joseph. Electrochemical Detection of Gunshot Residue for Forensic Analysis: A Review. **Electroanalysis**, [S. l.], v. 25, n. 6, p. 1341–1358, 2013. DOI: 10.1002/elan.201300054.

PATHAK, Pushpraj Kumar; KURCHANIA, Rajnish. Synthesis and thermoluminescence properties of SrAl₂O₄ (EU) phosphor irradiated with cobalt-60, 6 MV and 16 MV photon beams. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 117, p. 48–53, 2015. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.07.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15300165?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mar. 2024.

PAULIK, F.; PAULIK, J. Simultaneous techniques in thermal analysis. A review. **The Analyst**, [S. l.], v. 103, n. 1226, p. 417, 1978. DOI: 10.1039/an9780300417.

PEREIRA, Luiz Alberto Ferracini. **Balística forense aplicada à defesa penal: teoria, prática, legislação**. São Paulo: Editora de Direito, 1995.

POLOVKOVÁ, Júlia; ŠIMONIČ, Miroslav; SZEGÉNYI, Igor. Study of gunshot residues from Sintox® ammunition containing marking substances. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 174–179, 2015. DOI: 10.1016/j.ejfs.2014.09.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090536X14000768?via%3Dihub>. Acesso em: 29 fev. 2024.

RABELLO, Eraldo. **Balística Forense**. 3. ed. Porto Alegre: Edelbra, 1995.

REBOLEIRA, Nuno Gonçalo Inácio. **Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições**. 2013. Dissertação - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ul.pt/handle/10451/10063>. Acesso em: 26 fev. 2024.

REIS, Edson Luis Tocaia Dos; SARKIS, Jorge Eduardo de Souza; RODRIGUES, Cláudio; NEGRINI NETO, Oswaldo; VIEBIG, Sônia. 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, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000300009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

ROJAS-HERNANDEZ, R. E.; RODRIGUEZ, M. A.; RUBIO-MARCOS, F.; SERRANO, A.; FERNANDEZ, J. F. Designing nanostructured strontium aluminate particles with high luminescence properties. **Journal of Materials Chemistry C**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 1268–1276, 2015. DOI: 10.1039/C4TC02262A.

ROMÃO, Wanderson; SCHWAB, Nicolas V.; BUENO, Maria Izabel M. S.; SPARRAPAN, Regina; EBERLIN, Marcos N.; MARTINY, Andrea; SABINO, Bruno D.; MALDANER, Adriano O. Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, [S. l.], 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011001000005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/chckR8Gvg9RQLdhPwqgTrWc/>. Acesso em: 11 fev. 2024.

SALLES, Maiara O.; NAOZUKA, Juliana; BERTOTTI, Mauro. A forensic study: Lead determination in gunshot residues. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 101, p. 49–53, 2012. DOI: 10.1016/j.microc.2011.10.004.

SAMPAIO, David Vieira. **Estudo do sistema Sr1-a-bAl2O4 : EuaDyb sinterizado a laser e a vácuo**. 2016. Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2016. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/123456789/5241>. Acesso em: 16 fev. 2025.

SARKIS, Jorge E. Souza; NETO, Osvaldo N.; VIEBIG, Sônia; DURRANT, Steven F. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry—Further studies with pistols. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 172, n. 1, p. 63–66, 2007. DOI: 10.1016/j.forsciint.2006.12.007.

SAVERIO ROMOLO, Francesco; MARGOT, Pierre. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 119, n. 2, p. 195–211, 2001. DOI: 10.1016/S0379-0738(00)00428-X.

SCHERPEREL, Gwynyth; REID, Gavin E.; WADDELL SMITH, Ruth. Characterization of smokeless powders using nanoelectrospray ionization mass spectrometry (nESI-MS).

Analytical and Bioanalytical Chemistry, [S. l.], v. 394, n. 8, p. 2019–2028, 2009. DOI: 10.1007/s00216-009-2689-9.

SEDDA, Antioco Franco; ROSSI, Gabriele. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 206, n. 1–3, p. e5–e7, 2011. DOI: 10.1016/j.forsciint.2010.06.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073810002859?via%3Dihub>. Acesso em: 9 maio. 2024.

SEROL, Miguel; AHMAD, Samir Marcos; QUINTAS, Alexandre; FAMÍLIA, Carlos. Chemical Analysis of Gunpowder and Gunshot Residues. **Molecules**, [S. l.], v. 28, n. 14, p. 5550, 2023. DOI: 10.3390/molecules28145550. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/14/5550>. Acesso em: 6 fev. 2024.

SERWY, Isabela B.; WANDERLEY, Kaline A.; LUCENA, Marcella A. M.; MALDANER, Adriano O.; TALHAVINI, Marcio; RODRIGUES, Marcelo O.; WEBER, Ingrid T. [Ln₂(BDC)₃(H₂O)₄]: A low cost alternative for GSR luminescent marking. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 200, p. 24–29, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.039. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002223131731815X?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

SHRIVASTAVA, Priya; JAIN, V. K.; NAGPAL, Suman. Gunshot residue detection technologies—a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 11, 2021. DOI: 10.1186/s41935-021-00223-9. Disponível em: <https://ejfs.springeropen.com/articles/10.1186/s41935-021-00223-9>. Acesso em: 31 jan. 2024.

SILVA, Carolina; BRAZ, André; PIMENTEL, Maria Fernanda. Vibrational Spectroscopy and Chemometrics in Forensic Chemistry: Critical Review, Current Trends and Challenges. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190140.

SILVA, Mariane A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 495, p. 118967, 2019. DOI: 10.1016/j.ica.2019.118967. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169319307121?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mar. 2024.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SOARES, Felipe Mascarenhas dos Santos. **Síntese e caracterização do aluminato de estrôncio dopado via sol-gel modificado para aplicação como pigmento cerâmico**. 2016. Dissertação - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/3533>. Acesso em: 12 mar. 2024.

TAUDTE, Regina Verena; BEAVIS, Alison; BLANES, Lucas; COLE, Nerida; DOBLE, Philip; ROUX, Claude. Detection of Gunshot Residues Using Mass Spectrometry. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2014, p. 1–16, 2014. DOI: 10.1155/2014/965403.

TAURUS. **Manual de Instruções e Segurança – Revólveres**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.taurusarmas.com.br/pt/manuais>. Acesso em: 13 fev. 2024.

THOMAS, Jennifer L.; LINCOLN, Danielle; MCCORD, Bruce R. Separation and Detection of Smokeless Powder Additives by Ultra Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (UPLC/MS/MS). **Journal of Forensic Sciences**, [S. l.], v. 58, n. 3, p. 609–615, 2013. DOI: 10.1111/1556-4029.12096.

TOCCHETTO, Domingos. **Balística Forense Aspectos técnicos e jurídicos**. 11. ed. [s.l.] : Millennium, 2021.

TORRES, Gilmar Nunes; DI RAIMO, Luis Augusto Di Loreto; FARIA, Ohana Cristina Oliveira; ALVES, Ianna Marília; WEBER, Oscarlina Lúcia dos Santos; AMORIM, Ricardo Santos Silva; COUTO, Eduardo Guimarães. Metodologias para determinação do tamanho de

partículas do solo. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, [S. l.], v. 21, n. 11, p. 19598–19622, 2023. DOI: 10.55905/oelv21n11-055.

TUCKER, William; LUCAS, Nick; SEYFANG, Kelsey E.; KIRKBRIDE, K. Paul; POPELKA-FILCOFF, Rachel S. Gunshot residue and brakepads: Compositional and morphological considerations for forensic casework. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 270, p. 76–82, 2017. DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.11.024.

VANINI, Gabriela. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES : desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014. Dissertação - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/1611/1/An%C3%A1lise%20de%20Res%C3%A2duos%20de%20Disparos%20de%20Armas%20de%20Fogo%20%28GSR%29%20usando%20ICP%20OES%20desenvolvimento%20de%20uma%20nova%20metodologia%20anal%C3%ADtica.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

VANINI, Gabriela; DESTEFANI, Caline A.; MERLO, Bianca B.; CARNEIRO, Maria Tereza W. D.; FILGUEIRAS, Paulo R.; POPPI, Ronei J.; ROMÃO, Wanderson. Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 118, p. 19–25, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2014.07.016.

VANINI, Gabriela; SOUZA, Rafael M.; DESTEFANI, Caline A.; MERLO, Bianca B.; PIOROTTI, Tânia M.; DE CASTRO, Eustáquio V. R.; CARNEIRO, Maria Tereza W. D.; ROMÃO, Wanderson. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 115, p. 106–112, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2014.03.003.

VERMELHO, Luís C. R. **Caracterização Física e Química da Pólvora**. 2012. Dissertação - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/13846>. Acesso em: 26 fev. 2024.

WARLOW, Tom. **Firearms, the Law, and Forensic Ballistics**. 3. ed. [s.l.] : CRC Press, 2011. DOI: 10.1201/b11451. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781439818282>. Acesso em: 31 jan. 2024.

WEBER, I. T.; MELO, A. J. G.; LUCENA, M. A. M.; CONSOLI, E. F.; RODRIGUES, M. O.; DE SÁ, G. F.; MALDANER, A. O.; TALHAVINI, M.; ALVES, S. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. **Forensic Science International**, [S. l.], v. 244, p. 276–284, 2014. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.09.001.

WEBER, Ingrid T. et al. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, [S. l.], v. 2, n. 7, p. 3083, 2012. DOI: 10.1039/c2ra01214f. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ra/c2ra01214f>. Acesso em: 4 mar. 2024.

WEBER, Ingrid Távora; DE MELO, Adenale James Geber; LUCENA, Marcella Auxiliadora de Melo; RODRIGUES, Marcelo Oliveira; ALVES JUNIOR, Severino. High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 2011. DOI: 10.1021/ac200680a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac200680a>. Acesso em: 4 mar. 2024.

WILSCHEFSKI, Scott; BAXTER, Matthew. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. **Clinical Biochemist Reviews**, [S. l.], v. 40, n. 3, p. 115–133, 2019. DOI: 10.33176/AACB-19-00024. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/>. Acesso em: 19 jun. 2024.

WITKOWSKA, E.; SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. Some applications of neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 265, n. 1, p. 141–150, 2005. DOI: 10.1007/s10967-005-0799-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-005-0799-1#citeas>. Acesso em: 17 jun. 2024.

WORLD POPULATION REVIEW. **World Population Review. Gun Ownership by Country 2023**. 2023. Disponível em: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/gun-ownership-by-country>. Acesso em: 1 fev. 2024.

YÁÑEZ, Jorge et al. Differentiation of two main ammunition brands in Chile by Regularized Discriminant Analysis (RDA) of metals in gunshot residues. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 101, p. 43–48, 2012. DOI: 10.1016/j.microc.2011.10.003.

YÜKSEL, Bayram. GFAAS Determination of Antimony, Barium, and Lead Levels in Gunshot Residue Swabs: An Application in Forensic Chemistry. **Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 164–169, 2016. DOI: 10.46770/AS.2016.04.006. Disponível em: <https://www.at-spectrosc.com/as/article/pdf/201604006>. Acesso em: 13 maio. 2024.

ZHU, Yong; ZHENG, Mingtao; ZENG, Jianghua; XIAO, Yong; LIU, Yingliang. Luminescence enhancing encapsulation for strontium aluminate phosphors with phosphate. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 113, n. 2–3, p. 721–726, 2009. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.007.