

Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro

Andrea Martiny e André Luiz Pinto***

Resumo

Após o disparo por arma de fogo, componentes do iniciador escapam na forma gasosa e se condensam formando pequenas partículas denominadas resíduos de tiro. Essas partículas depositam-se nas mãos do atirador e nas proximidades do local do disparo, constituindo uma importante evidência criminal. No Brasil, o principal teste empregado ainda é o rodizonato de sódio, teste colorimétrico cujos resultados são pouco confiáveis. Nessa revisão discutiremos a introdução da microscopia eletrônica de varredura como técnica de análise para resíduos de tiro no Brasil. Também apresentaremos resultados obtidos pelo nosso grupo utilizando diferentes metodologias de coleta, seus prós e contras. Por último, discutiremos os problemas relacionados à interferência por partículas de origem ambiental e/ou ocupacional e o desenvolvimento de munições livres de metais pesados no Brasil.

Palavras-chave

Microscopia eletrônica, resíduos de tiro, munição, metais pesados.

Disparos por armas de fogo, curtas ou longas, geram uma grande quantidade de vapor contendo material particulado, que é expelido pelas aberturas e folgas presentes na arma. Em pistolas, o escape dos gases ocorre principalmente pela boca do cano, janela de ejeção e eventos de exaustão (quando presentes). Em revólveres, esse material é expelido pelo cano e folgas do tambor. Em armas longas, como fuzis e carabinas, os gases podem ser expelidos pelo cano,

janela de ejeção, eventos de exaustão e quebra-chama. O material particulado expelido nos gases contém elementos metálicos oriundos do cano (Fe), estojo (Cu, Zn, Ni), projétil (Pb, Sb) e principalmente do iniciador (normalmente Pb, Ba e Sb; ver tabela I), além de componentes da pólvora (orgânicos). Esses elementos são coletivamente chamados de resíduos de tiro (em inglês, *gunshot residues* ou GSR). Resíduos exclusivos do iniciador são designados p-GSR (*primer-GSR*).

* Pesquisadora do Inmetro. Na época de execução desse estudo, era bolsista de Pós-Doutorado da FAPERJ no IME (2005-2007).

** Maj QEM. Professor adjunto e chefe do laboratório de Microscopia Eletrônica do IME.

Tabela 1 – Composição do Iniciador

	COMPONENTE	OUTRAS OPÇÕES
Oxidante	Nitrato de bário	Peróxido de bário, nitrato de chumbo, peróxido de chumbo
Combustível	Sulfeto de antimônio	Siliceto de cálcio, tiocianato de chumbo, titânio, pó de alumínio, pó de zircônio
Iniciador	Estifnato de chumbo	Azida de chumbo, fulminato de mercúrio.

Os resíduos de tiro são uma importante evidência criminal, podendo ser utilizados para estimar a distância do disparo, identificar perfurações por projétil (perfurações por arma de fogo ou PAFs) e, principalmente, determinar o envolvimento de pessoas com eventos de disparo de arma de fogo. Desde o início do século passado, investigadores forenses têm se empenhado em criar metodologias que permitam a detecção de GSR. Esses ensaios fornecem evidências claras sobre o contato prévio de suspeitos com armas de fogo ou locais de crime e são baseados na detecção de componentes químicos produzidos durante o disparo. Em 2000, o Instituto Militar de Engenharia foi consultado pelo HCE sobre a possibilidade de realizar exame de resíduos de tiro utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Desde então, esse exame tem sido rotineiramente realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (SE/4) em casos militares. Devido ao conhecimento adquirido, o IME liderou entre 2003 e 2007 um projeto de pesquisa em análise de GSR apoiado pelo MCT e MJ que vem lastreando gradativa implantação dessa metodologia no Brasil. Como

fruto direto desse projeto, pode-se citar a aquisição de equipamentos no Instituto Nacional de Criminalística do Departamento de Polícia Federal (Brasília, DF) e Departamento de Polícia Técnica do Estado da Bahia (Salvador, BA), além do investimento na recuperação do equipamento da Polícia Técnico-Científica de São Paulo.

Mecanismo de formação de GSR

A formação de GSR inicia-se com a detonação do iniciador contido na espoleta, pela compressão causada pelo pino percussor. Essa detonação é responsável pela queima da pólvora, que, juntamente com o iniciador, se decompõe formando gases em alta pressão (entre 100-300MPa, dependendo do tipo de arma). Esse fenômeno leva aproximadamente 10ms. Simultaneamente, uma grande quantidade de calor é gerada durante essa reação (em média 2.500°C). A alta pressão dos gases aquecidos força o projétil para fora do estojo pelo cano.

O calor gerado durante a ignição do iniciador e da pólvora leva à vaporização dos componentes destes, que, em contato com a diferença de temperatura externa, rapidamente se condensam. De modo a minimizar a área de superfície e por ser um processo rápido, a condensação ocorre predominantemente na forma de partículas esféricas (figura 1). Vários autores descrevem o tamanho dessas partículas variando entre 0,5-20µm. O formato e o tamanho das partículas variam com o tipo de arma empregada para efetuar o disparo e o calibre [SCHWOEBLe & EXLINE, 2000].

Em condições ideais, espera-se que toda a pólvora seja consumida durante a queima, mas isso raramente ocorre, e grãos incombustos ou parcialmente combustos de pólvora também são freqüentemente expelidos junto com a nuvem gasosa. Esses grãos apresentam grande variação

de tamanho, freqüentemente sendo visíveis a olho nu e são responsáveis pelas zonas de esfumamento e de tatuagem, típicas de disparos à curta distância.

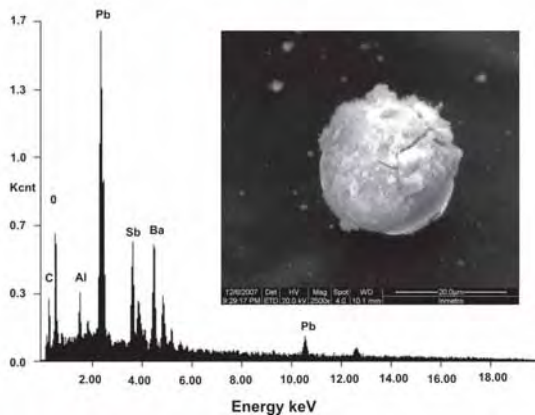


Figura 1 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostrando alto contraste de número atômico e morfologia esférica e espectro correspondente de EDS com a composição química da partícula de GSR

Mecanismos de deposição de GSR

A deposição de GSR nas mãos de um atirador se dá por três mecanismos básicos: (1) escape de gases de folgas na arma, como, por exemplo, folgas no tambor de revólveres; (2) escape pela janela de ejeção do estojo em pistolas, e (3) escape pelo cano (incluindo eventos de exaustão e compensadores de recuo). A maior parte dos gases escapa pelo cano e parte é impelida para trás e depositada diretamente sobre o atirador. Dependendo das condições climáticas (e.g. disparos em locais abertos com incidência de brisa ou vento), a concentração pode ser maior ou menor. A probabilidade de deposição é maior na mão que empunha a arma, embora não seja possível generalizar. Nessa mão, a deposição ocorre especialmente no dorso e na região entre o polegar e o indicador. A deposição na palma normalmente é oriunda de transferência passiva da coronha

da arma [WESSEL *et al.*, 1974]. Antebraço, tórax e rosto também podem ser contaminados por GSR e constituem uma alternativa para coleta em casos em que sabidamente o suspeito lavou as mãos, ou cujo tempo após o disparo ultrapassa duas horas. Há ainda relatos sobre coletas realizadas em cabelos [ZEICHNER & LEVIN, 1993; NIEMEYER, 2000] e muco nasal [SCHWARTZ & ZONA, 1995; MIGUENS *et al.*, 2007]. Por outro lado, após disparos realizados com armas longas (e.g. espingardas, carabinas e fuzis), a maior parte dos resíduos se deposita no tórax, rosto do atirador e, em menor proporção, nas mãos. Em armas longas é comum utilizar ambas as mãos, e, nesse caso, a mão que sustenta o cano costuma apresentar maior incidência de GSR depositado em relação à mão do gatilho. Quanto mais curto o cano, mais GSR tenderá a ser depositado [KRISHNAN, 1977]. Todos esses fatores devem ser levados em consideração pelo perito no momento da coleta e, se possível, repassados ao operador responsável pela análise no MEV.

Após a deposição de GSR, por gravidade, sobre as mãos, a perda dessas partículas ocorre de forma contínua e ininterrupta, a uma proporção estimada de uma ordem de grandeza por hora. Por esse motivo, a coleta, sempre que possível, deve ser realizada o mais breve possível após o disparo, e estimativas sobre o tempo decorrido em função do número de partículas encontradas não devem ser levadas em consideração para fins de investigação. No entanto, GSR depositado em roupas, superfícies como móveis e em cadáveres não expostos ao meio ambiente pode persistir por dias ou até meses.

A transferência de partículas ocorre por contato direto com superfícies contaminadas. Por esse motivo, não é possível discernir entre o atirador, uma pessoa próxima durante o disparo ou uma pessoa que manuseou a arma (cuja superfície

normalmente encontra-se com diferentes graus de contaminação por GSR). É importante ressaltar que vários estudos corroboram a observação de que pessoas que não manipulam armas de forma rotineira (ex. militares, policiais, praticantes de tiro esportivo) não apresentam GSR nas mãos [MARTINEZ, 2005].

Métodos químicos para detecção de GSR

Os primeiros testes químicos para determinação de disparo por arma de fogo na verdade eram testes para componentes orgânicos da pólvora. As pólvoras modernas são basicamente constituídas de nitrocelulose (base simples), nitrocelulose e nitroglicerina (base dupla) ou nitrocelulose, nitroglicerina e nitroguanidina (base-tripla) e, portanto, compostas basicamente por N, O e C, o que dificulta sua associação com armas de fogo [ZEICHNER, 2003].

Os primeiros métodos de exame de resíduos orgânicos baseavam-se na detecção de nitritos (NO_2) nas mãos de possíveis atiradores e foram abandonados pela comunidade forense em 1935 devido à baixa especificidade. Logo os investigadores forenses perceberam a importância de se detectar componentes do iniciador e não da pólvora. Com isso surgiram os testes para detecção de componentes inorgânicos (resíduos metálicos) oriundos de disparo por arma de fogo. O teste mais conhecido é o do rodizonato de sódio, para pesquisa de Pb [STEINBERG *et al.*, 1984]. Apesar da boa sensibilidade (até 0,1 μg), a detecção exclusiva de Pb não constitui prova irrefutável de disparo, uma vez que esse elemento pode ser encontrado nas mãos de uma grande variedade de profissionais como resultado de suas tarefas ocupacionais [GAROFANO *et al.*, 1999; CARDINETTI *et al.*, 2004]. Em 1959, Harrison e Gilroy [1959] adaptaram a técnica do rodizonato de sódio para

identificação de Pb e Ba, variando o pH da solução. Muitas outras metodologias foram testadas e amplamente utilizadas: análise por ativação de nêutrons para identificação de Sb e Ba; espectroscopia de absorção atômica [KRISHNAN, 1971], para detecção de Pb entre 5,2-30,0 μg , mas ineficiente para detecção de Ba e Sb; espectroscopia de absorção atômica sem chama [GOLEB & MIDKIFF, 1975; KOPEC, 1978]; fotoluminescência, para detecção de Pb e Sb; espectroscopia por emissão atômica acoplada à fonte de plasma indutivo (ICP-AES), espectroscopia de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (ICP-MS) [KOONS *et al.*, 1988; KOONS, 1998; REIS *et al.*, 2004; ZEICHNER, 2003] e microscopia Raman [STICH *et al.*, 1998].

Apesar de algumas dessas técnicas serem utilizadas até hoje, a grande limitação de todas elas deve-se ao fato de basearem-se na análise de amostras brutas, ou seja, a detecção dos elementos em questão não necessariamente comprova que estes são derivados da mesma fonte, no caso do iniciador. A quantificação total dos elementos por análise química não leva em consideração a possível contaminação ambiental e ocupacional. Partículas contendo Pb são encontradas, por exemplo, em emissões por combustão de derivados de petróleo com aditivos, soldas, placas de bateria e algumas tintas. O antimônio é um componente comum em várias ligas metálicas (muitas vezes em conjunto com Pb) e utilizado como retardante de fogo em tecidos sintéticos. O bário está presente em papéis, tintas e graxa automotiva, entre outros. Trabalhadores da indústria automobilística que nunca tiveram contato com armas de fogo podem apresentar os três elementos químicos nas mãos, após um dia de trabalho. Eletricistas e trabalhadores da construção civil normalmente apresentam Ba e Sb nas mãos [GAROFANO *et al.*, 1999].

A introdução da microscopia eletrônica de varredura, acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS), permitiu a identificação inequívoca de GSR. Esta identificação é possível por meio da combinação da análise da morfologia e composição química das partículas individualmente, sendo atualmente o método mais confiável e sensível para detecção de GSR.

Detecção de GSR por MEV/EDS

O primeiro relato conhecido do uso do MEV/EDS para análise de resíduos de tiro data de 1969 [revisto em MENG & CADDY, 1997; ROMOLO & MARGOT, 2001] e foi realizado no laboratório forense da Polícia Metropolitana inglesa. O primeiro trabalho com descrição detalhada da análise foi publicado em 1976 [NESBITT *et al.* 1976], motivando um dos mais importantes estudos sobre GSR conduzido desde então [WOLTEN *et al.*, 1979]. Neste estudo foram caracterizadas centenas de amostras coletadas de vários tipos de munição para armas curtas e observadas quatro composições presentes exclusivamente em GSR, denominadas, na época, “características” ou “únicas”.

Tabela 2 – Classificação de GSR*

CARACTERÍSTICAS (ÚNICAS)	CONSISTENTES (INDICATIVAS)
PbBaSb	PbSb
BaCaSi + traços de S	PbBa
BaCaSi + traços de Pb e ausência de CuZn	Pb
SbBa	Ba + traços ou ausência de S
	Sb (raro)

* Segundo Wolten *et al.*, 1979.

Os resultados obtidos determinaram a classificação das partículas de GSR durante muitos anos, e alguns autores ainda a utilizam, embora modificações nessa classificação tenham sido introduzidas após a publicação dos resultados obtidos por Garofano e colaboradores [1999] e mais tarde por Torre e colaboradores [2002] e Cardinetti e colaboradores [2004] sobre partículas de origem ocupacional. Em especial, o trabalho de Torre e colaboradores [2002] mostrou a existência de partículas contendo PbBaSb em amostras de pastilhas de freio, o que torna o termo “partículas únicas” inapropriado. Um estudo desenvolvido pelo nosso grupo no Instituto Militar de Engenharia em colaboração com a COPPE/UFRJ analisou 27 modelos de pastilhas de freio de nove diferentes fabricantes nacionais. Embora tenham sido encontradas partículas contendo os elementos Pb, Ba e/ou Sb em alguns dos modelos [MARTINY *et al.*, 2005], apenas uma vez foi observada uma partícula esférica composta simultaneamente pelos três elementos químicos [GABRIEL *et al.*, 2006, 2007]. A experiência dos autores indica que é perfeitamente possível diferenciar resíduos oriundos do desgaste do material de atrito de pastilhas de freio e GSR, levando em consideração os critérios usuais de classificação descritos na literatura. Em especial, a presença maciça do elemento Fe nessas amostras é incompatível com GSR.

Praticamente todo o conhecimento atual sobre resíduos de tiro e sua formação foi obtido por MEV/EDS. A grande desvantagem do uso do MEV para análise de resíduos de tiro era o tempo necessário, extremamente longo em equipamentos antigos. Hoje em dia, com o advento dos aplicativos de busca automatizada, esse problema foi minimizado. No entanto, o sucesso da análise ainda é determinado pela coleta. O método mais apropriado é por intermédio de fita

dupla face condutora de carbono aderida a um suporte específico para MEV, o que reduz a busca a uma área de aproximadamente 126,7mm². No Instituto Militar de Engenharia, as buscas são realizadas utilizando um equipamento Jeol JSM 5800 LV, por busca manual, que leva em torno de quatro a cinco horas por amostra. O Inmetro adquiriu recentemente um software para análise de GSR (Genesis GSR-XT), instalado no equipamento FEI Quanta 200. Com isso o tempo de análise foi reduzido para cerca de duas horas ou menos, dependendo da densidade de partículas na amostra. Todas as análises realizadas pelo nosso grupo seguem as normas aceitas internacionalmente [ASTM E1588-08; ENFSI Guide for GSR analysis by SEM/EDS e Report ATR-77(7915)-3.]

Métodos de coleta de GSR

Com a introdução da Microscopia Eletrônica de Varredura para análise de GSR no Brasil, especial atenção foi dada à problemática da coleta, uma vez que esta é primordial para o resultado da análise. A coleta precisa ser rápida e fácil, e o armazenamento da amostra deve ser capaz de prevenir contaminação por outras fontes. A coleta ideal para análise por MEV é realizada utilizando-se um suporte metálico específico, denominado *stub*. Há vários tipos de *stub* disponíveis à venda, que variam de acordo com o equipamento. O *stub* ideal para coleta forense possui uma área de aproximadamente 126,7mm² (equivalente a 12,7mm de diâmetro) e um pino na parte inferior (*pin stub*), que permite o encaixe em um suporte apropriado, facilitando a manipulação pelo responsável pela coleta, sem contato das mãos com o *stub* propriamente dito. *Stubs* para análise forense apresentam uma numeração na parte inferior (para facilitar a identificação das amostras), e algumas empresas adicionam marcas coloridas para discriminar

entre mão direita e mão esquerda. Sobre a superfície do *stub*, utiliza-se uma fita dupla-face de carbono. O conjunto porta-amostra-*stub* é pressionado sobre a região de interesse aproximadamente 50 vezes, evitando regiões úmidas (figura 2).

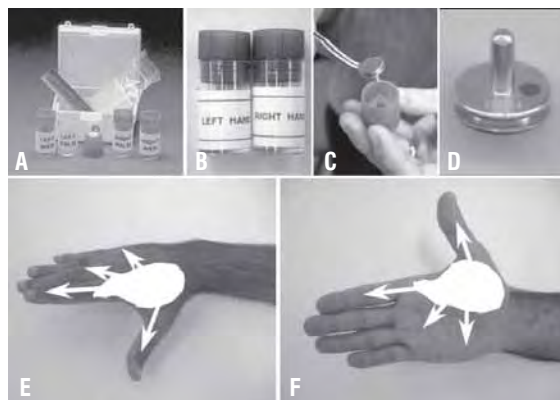


Figura 2 – Kits comerciais para coleta de GSR (A-B). Encaixe do *stub* no suporte para coleta (C). *Stub* comercial com identificação numérica e por cor (D). Regiões de coleta nas mãos (E-F)

Já os métodos químicos de coleta normalmente envolvem swab de algodão embebido em solvente, papel de filtro ou esparadrapo. No Brasil, o meio para coleta varia de estado para estado e, às vezes, dentro do mesmo estado. Uma vez que a análise por MEV ainda não é uma metodologia difundida nos serviços de perícia brasileiros, não há grande preocupação com a padronização ou com a coleta em meio apropriado. Nosso grupo realizou um extenso estudo sobre a viabilidade da detecção de GSR em diferentes materiais utilizados rotineiramente para coleta pelos serviços de perícia do país: swabs, algodão, esparadrapo, fita dupla-face e papel de filtro. Também analisamos amostras antes e após exame por rodizonato de sódio, o teste químico mais utilizado no país (PINTO *et al.*, 2005; MARTINY *et al.*, 2006). Em alguns casos foi realizada recoleta dos resíduos utilizando fita condutora de carbono. As análises foram realizadas nos laboratórios

de microscopia eletrônica do IME, COPPE/UFRJ e Inmetro, nos microscópios eletrônicos de varredura Jeol JSM 5800-LV equipado com EDS Noran, JEOL JSM6460 LV equipado com EDS Thermo System Six e FEI Quanta 200 equipado com EDS EDAX Genesis. O material utilizado na análise foi coletado experimentalmente das mãos de atiradores voluntários após disparos realizados em estandes ao ar livre, com revólver Taurus calibre .38 e munição CBC.38 SPL semi-encamisada ou chumbo ogival.

A análise de amostras coletadas em chumaço de algodão se mostrou impossível de ser realizada no MEV. A pouca compactação das fibras nesse tipo de amostra impede que esta seja homogeneamente recoberta com camada condutora de carbono, gerando carregamento pelo bombardeamento do feixe de elétrons. A deposição de camada de ouro não é possível nesse tipo de análise, pois dificulta a busca por contraste de número atômico dos elementos Pb, Ba e Sb. Em equipamentos capazes de operar em baixo vácuo, a análise é possível, mesmo assim é preferível que tenha sido coletada em swabs, cujo grau de compactação das fibras de algodão é maior e a área de busca menor. Utilizando swabs foi possível fazer a análise mesmo em alto vácuo, após deposição de uma camada mais espessa de carbono (em média três ciclos de deposição). Nesse tipo de amostra, as partículas esféricas foram facilmente detectadas utilizando modo de elétrons retroespalhados e foi possível detectar partículas contendo os três elementos (PbBaSb). Mesmo em modo de elétrons secundários é possível identificar as partículas aderidas às fibras com aumentos a partir de 500x. Já após o exame de rodizonato de sódio, apenas os elementos Pb e Ba foram detectados [MARTINY *et al.*, 2006]. Para testar a possibilidade da acidificação da amostra, requerida para a reação por rodizonato de sódio

estar influenciando na perda dos elementos, realizamos a análise em swabs que foram apenas umedecidos com água deionizada ou solução tampão pH 2,8. Em ambos os casos houve perda dos elementos após o teste por rodizonato de sódio, especialmente Sb [MARTINY *et al.*, 2006]. Esses resultados estão de acordo com trabalhos prévios demonstrando que, em meio ácido (pH < 6,0), o Sb é solubilizado [JOHNSON *et al.*, 2005].

No caso de amostras coletadas em fita esparadrapo e fita dupla-face, a natureza da superfície da fita, sua composição rica em zinco e a grande área (em média 21cm²) dificultam a busca. Muitas vezes as partículas ficam embebidas em reentrâncias da fita, impossibilitando sua visualização. Isso é comum, especialmente em fitas de esparadrapo mais espessas. Uma vez colado no papel de filtro e realizado o exame de rodizonato de sódio, a maior parte das partículas encontradas apresentam apenas um componente, Pb ou Ba, sendo o mais comum Ba [SENA *et al.*, 2005; 2006]. Em nenhuma das amostras analisadas após o exame de rodizonato de sódio, independente do método de coleta empregado, foram detectadas partículas com os três componentes.

Pesquisadores do Bundeskriminalamt (BKA, Alemanha) testaram vários métodos alternativos para potencializar a coleta de GSR, entre eles, uma resina polimérica à base de PVAL (polivinil álcool) e filme adesivo transparente Filmoluxâ [STEFFEN & NIEWOEHNER, 2003]. O perito de São Paulo Hélio Rochel também sugeriu a utilização de uma resina polimérica desenvolvida por ele para coleta de GSR das mãos. Apesar de permitir um arraste de GSR satisfatório e se prestar perfeitamente à realização de testes químicos, como o rodizonato de sódio, o tempo necessário para cura da resina é de cerca de 30min, excessivamente alto para coletas no local de crime. Além disso,

para análise por MEV, é necessário incluir grafite em pó na formulação da resina, para torná-la condutora. Mesmo assim, a grande área e a presença da gaze utilizada como suporte praticamente inviabilizam sua utilização para esse tipo de análise. Nosso grupo testou também o uso de diversas resinas odontológicas à base de alginato e concluiu que a análise é possível, embora não satisfatória. A composição química dos alginatos pode interferir na detecção dos elementos de interesse. Além disso, a resina é muito hidrofílica [PINTO *et al.*, 2005], gerando problemas para alcançar o nível de vácuo necessário à operação do MEV.

Muitas vezes, em investigações de homicídios com suspeita de uso de arma de fogo, faz-se necessária a exumação de corpos em diferentes estágios de decomposição. Um procedimento testado pelo nosso grupo foi a análise de fragmentos de tecido coletados de regiões suspeitas e armazenados em solução fixadora à base de formaldeído. As amostras foram observadas sem preparação prévia, no MEV FEI Quanta 200, em modo ambiental (0,83 Torr de pressão). A análise das amostras coletadas dos ferimentos indicou a presença de partículas esféricas contendo PbBa e PbBaSb, embora o Sb fosse menos freqüente, podendo ser indicativo da solubilização desse elemento durante a fixação e armazenamento das amostras.

Nossos resultados nos levam a concluir que (1) o melhor método de coleta é a fita condutora de carbono aderida ao suporte para o MEV (cuja área de busca raramente ultrapassa 127mm²), método este empregado na maior parte dos países; (2) o exame de rodizonato de sódio leva a perda de parte dos elementos detectados, tornando o resultado inconclusivo; (3) é possível detectar resíduos de tiro em tecidos de cadáveres; e (4) entre todos os métodos analisados, o que mostrou

melhor viabilidade no caso do perito não possuir o kit para coleta e análise por MEV é o swab de algodão, lembrando apenas que a deposição de carbono pode interferir em outros métodos de análise, quando estes forem necessários.

Juntamente com as amostras corretamente identificadas, deve ser enviada ao laboratório uma ficha de coleta, com informações que podem auxiliar o operador a minimizar o tempo de utilização do equipamento. Esses procedimentos simples forçam os policiais a realizar uma coleta adequada, minimizando o tempo de análise laboratorial. Por exemplo, se o suspeito é destro, o operador do MEV dará preferência por analisar o *stub* coletado da mão direita, pois a possibilidade de haver GSR na mão esquerda é infinitamente menor. Se a arma do crime foi apreendida, informação sobre o tipo, modelo e calibre podem auxiliar a explicar a presença de baixa concentração de GSR (uso de armas longas, por exemplo). Nesse caso, pode-se optar por analisar amostras coletadas da face. Estojos recuperados na cena de crime também podem auxiliar na associação entre arma e vítima (em caso de tiro envolvendo mais de um atirador, por exemplo). A análise de estojos deflagrados é mais crítica em países onde há grande abundância de fornecedores de munição.

GSR originais por diferentes munições

É comum encontrar diferenças na composição do iniciador entre diferentes fabricantes. Nesses casos, compara-se a composição/morfologia das partículas encontradas na amostra com os resíduos encontrados nos estojos. Alguns autores sugerem que é possível identificar o calibre da munição pelas características dos resíduos de tiro formados [BROZEK-MUCHA & JANKOWICZ, 2001; BROZEK-MUCHA & ZADORA, 2003;

LEBIEDZIK & JOHNSON, 2002]. Nosso grupo realizou um estudo preliminar com munição CBC de diferentes calibres (.22 LR chumbo ogival e chumbo ponta oca latonado, .32 S&WL chumbo ogival, 7.65mm BROWNING (.32 AUTO) encamisado total ogival, .38 SPL chumbo ogival e expansivo ponta oca, .380 AUTO chumbo ogival e encamisado total, .40 S&W chumbo ogival e expansivo ponta oca, .44 MAGNUM chumbo ogival, .45 ACP chumbo ogival e expansivo ponta oca, 9mm LUGER chumbo ogival e encamisado total, 7.62 x 51mm comum e 5,56x45mm comum).

As amostras foram coletadas posicionando o *stub* recoberto com fita dupla-face de carbono a 15cm da arma, na direção do tambor ou janela de ejeção. Os disparos foram realizados em estande aberto, para minimizar contaminação. Os estojos foram coletados após os disparos para comparação de resíduos em sua superfície. Podemos concluir que não há diferença significativa no número e frequência de GSR proveniente de munição chumbo ogival ou encamisado, em um mesmo calibre [MARTINY *et al.*, 2006]. As partículas geradas pela munição CBC são, em sua maioria, menores do que as relatadas na literatura para munições estrangeiras. Em termos de composição, apenas o calibre .22 LR apresentou diferenças consistentes, gerando em sua maioria partículas de Pb puro ou AlSiSCa de não mais de 5µm de diâmetro. Esses resultados sugerem que deva ser tomado um cuidado especial na regulação dos parâmetros de busca no MEV, uma vez que partículas pequenas (<2µm) podem ser facilmente perdidas durante a análise.

Em testes utilizando munição 7,62 x 51mm CBC e Lapua, a densidade das partículas coletadas sempre foi menor com a munição nacional (figura 3). Partículas contendo os três elementos (PbBaSb) também são menos frequentes do que as geradas por munição estrangeira, o que talvez

esteja relacionado à concentração desses elementos no iniciador da CBC.

A preocupação com a saúde dos atiradores e com os altos custos para evitar contaminação de lençóis freáticos por metais pesados impulsionou o desenvolvimento de munições ambientais, que não contêm Pb, Ba e Sb na composição do iniciador e, por isso, mais difíceis de classificar com o GSR. A Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) produz munição ambiental denominada CleanRange®. Essa munição é comercializada pela MagTech no exterior e foi recentemente lançada no Brasil, com o nome de NTA (Non-Toxic Ammunition), nos calibres 9mm Luger, .380 AUTO, .38 SPL, .40 S&W e .45 ACP.

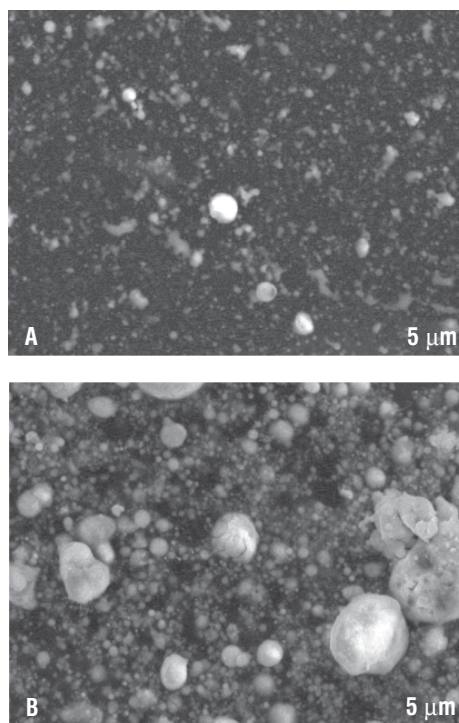


Figura 3 – Imagem de elétrons secundários, obtida por microscopia eletrônica de varredura, de resíduos de tiro de munição CBC 7,62 x 51mm e Lapua .308 Win

Nosso grupo testou duas diferentes gerações de munição de vários calibres. A primeira delas,

produzida até 2002 e comercializada na Europa, apresenta basicamente Sr em sua composição e gera resíduos de morfologia relativamente esférica (figura 4A). Já a segunda geração, comercializada na América do Norte, produz resíduos de morfologia e dimensão prevalentemente irregular, e presença de Al, Si e K (figura 4B), com traços de Ca, Na e Mg. Em amostras coletadas das mãos de atiradores, também foram encontrados traços de cloro e enxofre e elementos derivados do cano (Fe) e estojo (Cu/Zn). Uma grande variação de tamanho nas partículas formadas pode ser observada (1-20 μm) utilizando ambas as gerações de munição. A morfologia esférica, uma das características principais na identificação de GSR convencional, não pode ser utilizada como parâmetro para a munição CleanRange®. Embora a primeira geração, presente, em sua maioria, morfologia esférica, o mesmo não foi observado na segunda geração e nenhum dos elementos da mistura iniciadora pode ser considerado único, na determinação do uso de armas de fogo por um suspeito. A ausência de um elemento metálico que possa ser utilizado como marcador dessa munição praticamente inviabiliza a sua identificação por qualquer metodologia conhecida. A exceção é o teste de Griess para nitritos, que na verdade detecta componentes orgânicos da pólvora, e não do iniciador. Em outros países onde munições sem chumbo são comercializadas desde a década de 1980, o elemento Sr é um dos principais marcadores (e.g. CCI Blazer Lead Free, Fiocchi, Hirtenberger-Patronen, Speer Lawman Clean Fire and Winchester Super Unleaded). O grande problema da ausência de um elemento marcador da mistura iniciadora é que vários resíduos de origem ambiental (ex. poluição) e ocupacionais apresentam similaridades de composição e morfologia com GSR gerado por munições ambientais. Por exemplo, eletricitistas podem

apresentar em suas mãos partículas irregulares compostas por diferentes concentrações de Al, Si, Mg, K, S, Fe, Cu e Zn. Mecânicos apresentam Al, Si, S, Fe, Cu, Zn e frentistas de postos de gasolina, Mg, Al, Si, S, Fe e Cu [GAROFANO *et al.*, 1999; CARDINETTI *et al.*, 2004]. Resíduos de desgaste de pastilhas de freio apresentam Mg, Al, Si, S, Fe, Cu, Zn etc. Uma das possíveis soluções seria a introdução de um elemento do grupo das terras raras na composição do iniciador.

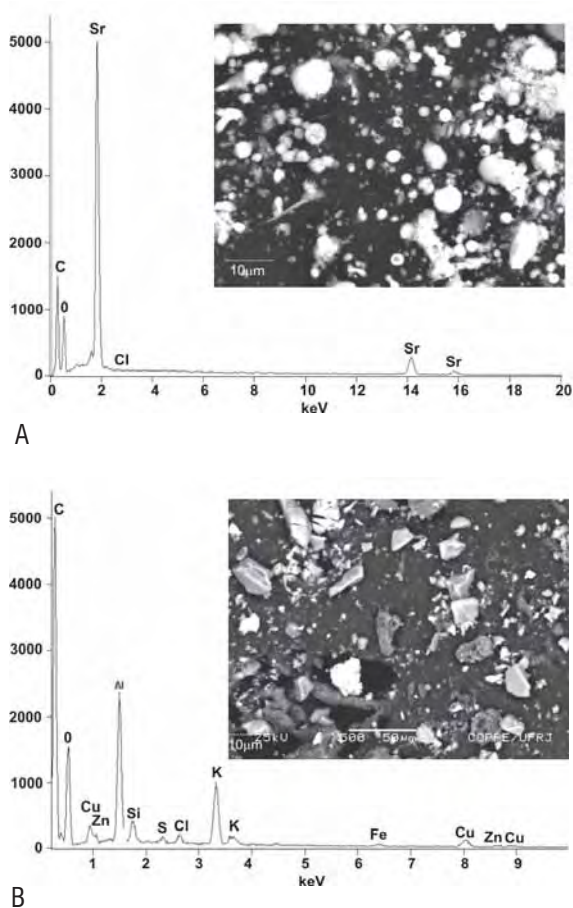



Figura 4 – Imagem de elétrons retroespalhados e espectro de EDS de primer de munição CBC CleanRange® de primeira (cal 9mm – A) e segunda gerações (cal. 380 – B). A munição de primeira geração é mais fácil de ser identificada, devido à morfologia esférica de parte das partículas e a presença do elemento Sr na composição do iniciador. Já a segunda geração apresenta morfologia irregular e nenhum elemento químico marcador em sua composição

Conclusão

Ainda hoje, o MEV/EDS é a ferramenta mais fidedigna no que tange à análise de GSR, justamente pela sua capacidade de combinar a informação morfológica e a composição química individual dos resíduos, característica esta fundamental na distinção entre resíduos de tiro e resíduos de origem ocupacional ou ambiental. Além disso, a sensibilidade dessa técnica é tão alta, que é possível detectar um único resíduo de tiro em uma amostra. Esse é o método de escolha para análise de GSR nos Estados Unidos, Canadá, África do Sul, Austrália e maior parte da Europa. É primordial que os institutos de Criminalística do Brasil passem a realizar análises em conformidade com

as metodologias e normas aceitas mundialmente. Além disso, deve-se incentivar políticas de fomento na área de ciências forenses, visando ao desenvolvimento de pesquisa que norteie a criação de bancos de dados de GSR adaptados às munições mais freqüentes em nosso país.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro e à Indústria de Material Bélico do Brasil – IMBEL/FI e ao 1º Batalhão de Polícia do Exército, pelo uso das instalações para coleta. 

Referências

- ASTM E1588-08. Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy.
- Brozek-Mucha, Z., Jankowicz, A. 2001. Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM-EDX method. *Forensic Science International*. 123: 39-47.
- Brozek-Mucha, Z., Zadora, G. 2003. Grouping of ammunition types by means of frequencies of occurrence of GSR. *Forensic Science International*. 135: 97-104.
- Cardinetti, B; Caimpini, C; D'Onofrio, C; Orlando, G; Gravina, L; Ferrari, F; Di Tullio, D; Torresi, T. 2004. X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Sci Intl* 143: 27-46.
- ENFSI Guide for Gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy. ENFSI Working group Firearms, Sept. 2005; approved at the 12th Meeting of the ENFSI EWG Firearms, Oslo, Norway.
- Gabriel, CW; Sader, MS; Martiny, A; Pinto, AL. 2006. SEM/EDS study on occupational GSR-like particles derived from automotive brake pads. V Brazilian MRS Meeting/Micromat 2006, Florianópolis, SC.
- Gabriel, C. W.; Martiny, A.; de Almeida, L. H.; Pinto, A. L. 2007. Brake pads as source of occupational residues - a SEM/EDS study. *Anais do XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Búzios, Rio de Janeiro.
- Garofano, L; Capra, M; Ferrari, F; Bizzaro, GP; Di Tullio, D; Dell'Olio, M; Ghitti, A. 1999. Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Sci Intl* 103: 1-21.
- Goleb, JA; Midkiff Jr., CR. 1975. Firearms discharge residue: sample collection techniques. *J Forensic Sci* 20: 701-707.
- Harrison, HC; Gilroy, R. 1959. Firearms discharge residues. *J Forensic Sci* 4: 184-199.
- Johnson, CA; Moench, H; Wersin, P; Kugler, P; Wenger, C. 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality* 34: 248-254.
- Kopec, R.J. 1978. The application of pre-filtration to the analysis of acid-degraded gunshot residue swabs. *Journal of Forensic Sciences* 23: 92-95.
- Koons, RD; Havekost, DG; Peters, CA. 1988. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *J Forensic Sci* 42: 424-428.
- Koons, RD. 1998. Analysis of gunshot residue collection swabs by inductively coupled plasma-mass spectroscopy. *J Forensic Sci* 43: 784-754.
- Krishnan, SS. 1977. Detection of gunshot residue on the hand by trace element analysis. *J Forensic Sci* 22: 304-324.
- Lebiedzki, J. Johnson, D.L. 2002. Handguns and ammunition indicators extracted from GSR analysis. *Journal of Forensic Sciences* 47 483-493.
- Martinez, MV; Garcia, JD. 2005. FBI Laboratory GSR Symposium (comunicação pessoal).

- Martiny, A.; Campos, A.P.C.; Sader, M.S.; Pinto, A.L. 2008. SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic Sci. Intl.* 177: e9-e17.
- Martiny, A.; Pinto, A.; Da Silva, L.; Campos, A.P.C.; Santos, J.B.; Sader, M.; Miguens, F.C. 2005. A preliminary SEM/EDS study of GSR-like particles from brake lining pads in Brazil. *XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Braz J Morphol Sci, Suppl.*, 423.
- Martiny, A., Santos, J.B., Brito, M.L.; Pinto, A.L. 2006. A Preliminary SEM/EDS database of GSR from Brazilian Ammunition. *Anais do MICROMAT 2006/V Encontro da SBPMat, Florianópolis, SC.*
- Martiny, A.; Sena, L.A.; Santos, J.B.; Siqueira, D.S.; Pinto, A.L. 2006. Detecção de GSR por MEV/EDS após diferentes metodologias de coleta. *I Congresso Militar de Criminalística, Rio de Janeiro, RJ.*
- Martiny, A., Siqueira, D.S., Santos, J.B.; Pinto, A.L. 2006. SEM/EDS detection of GSR on cotton swabs. *Anais do MICROMAT 2006/V Encontro da SBPMat, Florianópolis, SC.*
- Meng, H-H; Caddy, B. 1997. Gunshot residue analysis: a review. *J Forensic Sci* 42: 553-570.
- Miguens, F.C.; Cunha, B.C.B., De Oliveira, M. L., Garavelli, M. A. 2007. Detection of GSR particles in nasal secretion and cerumem. *Anais do XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Búzios, Rio de Janeiro.*
- Nesbitt, R.S.; Wessel, J.E.; Jones, P.F. 1976. Detection of gunshot residue by use of the scanning electron microscope. *J. Forensic Sci.* 21: 595-610.
- Niemeyer, W.D. 2000. Gunshot residue from strange places. *IAMA Newsletter* 1: 8-9.
- Pinto, A.L.; Martiny, A.; da Silva, L.; dos Santos, J.B.; Brito, M.L.; Peçanha, R.C.S.; Miguens, F.C. 2005. Avaliação de um procedimento alternativo para coleta e análise por MEV/EDS de resíduos provenientes de disparo de arma de fogo. *Prova Material* 6: 7-11.
- Reis, E.L.T.; Sarkis, J.E.S.; Rodrigues, C.; Negrini Neto, O.; Viebig, S. 2004. Identificação de resíduos de disparo de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *Quim Nova* 27: 409-413.
- Romolo, F.S.; Margot, P. 2001. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci Int.* 119, 195-211.
- Sena, L.A.; Trota Filho, J.; Martiny, A.; Santos, J.B.; Pinto, A.L.; Achete, C.A.; Cruz, J.A.P. 2005. SEM/EDS detection of GSR recovered from filter paper-adhered tapes after sodium rhodizonate test. *Anais do XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Águas de Lindóia, SP.*
- Sena, L. A.; Santos, J. B.; Martiny, A.; Pinto, A. L., Achete, C. A. 2006. Identification of GSR by SEM/EDS technique after rhodizonate test. *Anais do MICROMAT 2006/V Encontro da SBPMat, Florianópolis, SC.*
- Schwartz, R.H.; Zona, C.A. 1995. A recovery method for airborne gunshot residues retained in human nasal mucus. *J Forensic sci* 40: 659-661.
- Schwoeble, A.J.; Exline, D.L. 2000. *Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis.* CRC Press.
- Steffen, S.; Niewoehner, N. 2003. Improved methods for the collection of gunshot residues (GSR) and for chemographic testing of lead-free sintox? ammunition. *AFTE J* 35: 152-156.
- Stich, S.; Bard, D.; Gros, L.; Wenz, H.W.; Yarwood, J.; Williams, K. 1998. Raman microscopic identification of gunshot residues. *J Raman Spectrosc* 29: 787-790.
- Torre, C.; Mattutino, G.; Vasino, V.; Robino, C. 2002. Brake linings: A source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony. *J Forensic Sci* 47:494-504.
- Wessel, J.E.; Jones P.F.; Kwan Q.Y.; Nesbitt, R.S.; Rattin, E.J. 1974. Equipment systems improvement program gunshot residue detection. *The Aerospace Corporation, USA.*
- Wolten, G.M.; Nesbitt, R.S.; Calloway, A.R.; Loper, G.L.; Jones, P.F. 1977. Final Report on Particle Analysis for Gunshot Residue Detection. Report ATR-77(7915)-3. *Law Enforcement Development Group. The Aerospace Corporation, Segundo, CA.*
- Wolten, G.M.; Nesbitt, R.S.; Calloway, A.R.; Loper, G.L.; Jones, P.F. 1979. Particle analysis for the detection of gunshot residue. 1. Scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray characterization of hand deposits from firing. *J Forensic Sci* 24: 409-422.
- Zeichner, A. 2003. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. *Anal. Bioanal Chem* 376: 1178-1191.
- Zeichner, A.; Levin, N. 1993. Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape. *J Forensic Sci* 38: 571-584.