

## Análise de resíduo de tiro coletado de sobrancelha de atirador usando microanálise em microscopia eletrônica de varredura: um estudo de controle de tempo de persistência

J.A.B. Andrade <sup>a,f\*</sup>, R.C Silva <sup>c</sup>, R.S. Araújo <sup>d</sup>, F.C.L. Ferreira <sup>a,b</sup>, L.B. Felipe <sup>a,e</sup>,  
W.S. de Alencar <sup>a,e</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-graduação em Ciências Forenses, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, PA, Brasil

<sup>b</sup> Faculdade de Física, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brasil

<sup>c</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>d</sup> Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil

<sup>e</sup> Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, PA, Brasil

<sup>f</sup> Laboratório da Polícia Científica do Pará – Superintendência Regional II, Marabá, Pará, Brasil

\*Endereço de e-mail para correspondência: [jandrade9090@gmail.com](mailto:jandrade9090@gmail.com) Tel.: +55-94-2101-5930

Recebido em 25/07/2023; Revisado em 19/01/2024; Aceito em 25/01/2024

### Resumo

Neste trabalho coletou-se resíduos nas sobrancelhas do atirador, uma área não convencional de coleta, utilizando suportes de alumínio com fita de carbono para análise da persistência dos resíduos até 8 h após o tiro. Foi utilizada uma espingarda calibre 28 Ga, comumente encontrada e usada na região Sul e Sudeste do Pará. A técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia em dispersão de raios X (MEV/EDS) demonstrou ser eficiente na confirmação da persistência dos resíduos de tiro (GSR, do inglês - *Gunshot Residues*) nos intervalos de 2 h, 4 h e 8 h após realização do tiro e posterior coleta nas sobrancelhas de um atirador. Foram encontradas 16 (dezesseis) partículas características em ambas as sobrancelhas 2 h após a realização do tiro e apenas 1 (uma) partícula na sobrancelha esquerda, tanto 4 h, quanto 8 h após os tiros realizados com a espingarda calibre 28 Ga. O método atual empregado pela Polícia Científica do Estado do Pará, utiliza o reagente de rodizonato de sódio, que não fornece resultados conclusivos, sendo necessário detectar chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) combinados em uma única partícula com morfologia esférica/esferoidal ou irregular para confirmar a origem do GSR. Nessa região do estado do Pará, Brasil, há a necessidade da utilização de uma técnica mais robusta para identificar resíduos de tiros de arma de fogo, que atenda às demandas das autoridades policiais e judiciais. A técnica do MEV-EDS é eficaz, inequívoca, conclusiva para disparo de arma de fogo com a utilização de munição convencional, e pode ser implementada como uma ferramenta auxiliar importante no protocolo forense da região.

*Palavras-Chave:* ASTM E 1588; Espingarda; GSR; MEV/EDS; Sobrancelhas.

### Abstract

In this study, residues were collected from the shooter's eyebrows, an unconventional collection area, using carbon tape, and the persistence of these residues was analyzed up to 8 h after the gunshot. A 28-gauge shotgun, commonly found and used in the South and Southeast regions of Pará, Brazil, was used. The technique of scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) proved to be efficient in confirming the persistence of Gunshot Residues (GSR) at 2 h, 4 h, and 8 h after the shot was fired, followed by collection from the shooter's eyebrows. 16 (sixteen) particles were found in both eyebrows 2 h after the gunshot and only 1 (one) particle was found in the left eyebrow, both 4 h and 8 h after the shots performed with the 28-gauge shotgun. The current method, which uses the Sodium Rhodizonate reagent, does not provide conclusive results, requiring the detection of lead (Pb), barium (Ba), and antimony (Sb) combined in a single particle to confirm the origin of the GSR. In this region of Pará state, Brazil, there is a need for a more robust technique to identify gunshot residues that meet the demands of the police and judicial authorities. The SEM-EDS technique is effective, unequivocal, and conclusive to firearm shooting, and can be implemented as an important auxiliary tool in the forensic protocol. In this work, residues were collected from the shooter's eyebrows, an unconventional collection area, using aluminum supports with carbon tape for the analysis of residue persistence up to 8 hours after the shot. A 28 Ga shotgun,

commonly found and used in the South and Southeast regions of Pará, was employed. The scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) technique proved to be efficient in confirming the persistence of gunshot residues (GSR) at intervals of 2 hours, 4 hours, and 8 hours after the shot and subsequent collection from the shooter's eyebrows. Sixteen (16) characteristic particles were found in both eyebrows 2 hours after the shot, and only one (1) particle in the left eyebrow both 4 hours and 8 hours after shots fired with the 28 Ga shotgun. The current method used by the Scientific Police of the State of Pará employs sodium rhodizonate reagent, which does not provide conclusive results. It is necessary to detect lead (Pb), barium (Ba), and antimony (Sb) combined in a single particle with spherical/spheroidal or irregular morphology to confirm the origin of GSR. In this region of the state of Pará, Brazil, there is a need for a more robust technique to identify firearm shooting residues that meet the demands of law enforcement and judicial authorities. The SEM-EDS technique is effective, unequivocal, and conclusive for firearm discharge using conventional ammunition and can be implemented as an important auxiliary tool in the forensic protocol of the region.

*Keywords:* ASTM E 1588; shotgun; GSR; SEM/EDS; eyebrows.

## 1. INTRODUÇÃO

No cenário atual, o Brasil ocupa a 1ª posição no ranking em mortes por armas de fogo no mundo, com uma taxa de 22,3 mortes por 100 mil habitantes em 2021 [1]. Em um contexto mais específico, o estado do Pará apresenta uma contribuição expressiva com 7,3% das mortes por armas de fogo no país, sendo, em números absolutos, o 4º estado em número de óbitos por armas de fogo [2]. As armas de fogo são amplamente utilizadas por criminosos como a principal ferramenta para perpetrar crimes violentos. Quando uma arma de fogo é disparada com a utilização de munição convencional, são geradas partículas conhecidas como resíduos de tiro (GSR), que são depositadas em objetos, roupas e nas áreas expostas do corpo do atirador e da vítima, sendo denominadas zonas convencionais (i.e mãos esquerda e direita) e não convencionais (i.e braços, sobrancelhas, narinas, face, cabelo e entre outras) [3,4]. Além disso, os resíduos de tiro também podem se espalhar pela cena do crime. A análise e identificação dos GSR desempenham um papel fundamental na investigação forense de crimes envolvendo armas de fogo, uma vez que os peritos podem coletar amostras das áreas relevantes, como as mãos e outras partes expostas do corpo, bem como das superfícies relacionadas à cena do crime. As partículas de GSR contêm, dentre outros, elementos químicos como chumbo (Pb), antimônio (Sb) e bário (Ba), que são comumente encontrados no *primer* de munições convencionais que é composto principalmente pelas substâncias estifinado de chumbo, nitrato de bário e trissulfeto de antimônio [5,6].

Diversos métodos e técnicas são utilizados para realizar a identificação e a caracterização dos elementos presentes nos GSR tanto de natureza orgânica quanto inorgânica [7]. Dentre elas destacam-se, a microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise por energia em dispersão de raios X (MEV/EDS), espectroscopia de massa com fonte de plasma (ICP-MS), espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, testes químicos como rodizonato de sódio e o teste de Griess [8]. Entretanto, é importante destacar que algumas dessas técnicas frequentemente requerem a destruição das amostras durante a análise, o que pode restringir sua aplicação em contextos judiciais, nos

quais a preservação das evidências é fundamental. Ademais, os testes colorimétricos não possuem sensibilidade suficiente para detectar de maneira confiável a presença de Sb e Ba, principalmente devido à pequena quantidade de resíduos presentes (geralmente na ordem de miligramas) nas mãos de um atirador, bem como às suas dimensões (variando de 0,1 µm a 100 µm). Isso pode limitar a detecção e identificação das partículas de GSR [5,9]. O fator limitante é que a detecção dos elementos analisados não necessariamente confirma que estes são oriundos da mesma fonte. A análise química fica prejudicada, pois, a quantificação total dos elementos não avalia a possibilidade de contaminação ambiental e ocupacional, já que as partículas contendo Ba, Pb e Sb são encontradas em outras fontes como emissões por combustão de derivados de petróleo com aditivos, soldas, placas de bateria, algumas tintas, várias ligas metálicas e em papéis, tintas e graxa automotiva, entre outras [10].

Neste contexto, os métodos instrumentais avançados para análise de GSR têm se mostrado cada vez mais relevantes. As técnicas de análises por MEV-EDS e ICP-MS permitem uma análise precisa e detalhada dos resíduos, detectando elementos químicos específicos, como Pb, Ba e Sb, mesmo em pequenas quantidades. A técnica de MEV-EDS, cujas práticas são definidas pela norma internacional ASTM E1588-20, é a padrão-ouro utilizada no mundo, pois, além de não ser destrutiva, é a única que garante a detecção de Pb, Ba e Sb em uma mesma partícula com morfologia esférica ou irregular, tornando a análise inequívoca para disparo de arma de fogo [11]. Segundo a norma ASTM E1588-20, essas partículas são classificadas como características de disparo de armas de fogo e, portanto, conclusiva na análise de resíduos de tiro, pois raramente ou quase nunca são encontradas em outras fontes. Já a presença de outras combinações desses elementos em partículas com essa mesma morfologia é indicativa de disparo de arma de fogo (partículas consistentes e comumente associadas) [11].

Embora o MEV-EDS e outras técnicas ofereçam vantagens significativas, como alta sensibilidade, esses métodos exigem expertise técnica especializada e equipamentos adequados, além de serem mais complexos e custosos em comparação com testes colorimétricos

tradicionais [12]. A escolha do método a ser utilizado dependerá das necessidades e recursos disponíveis em cada investigação forense [6,12–15].

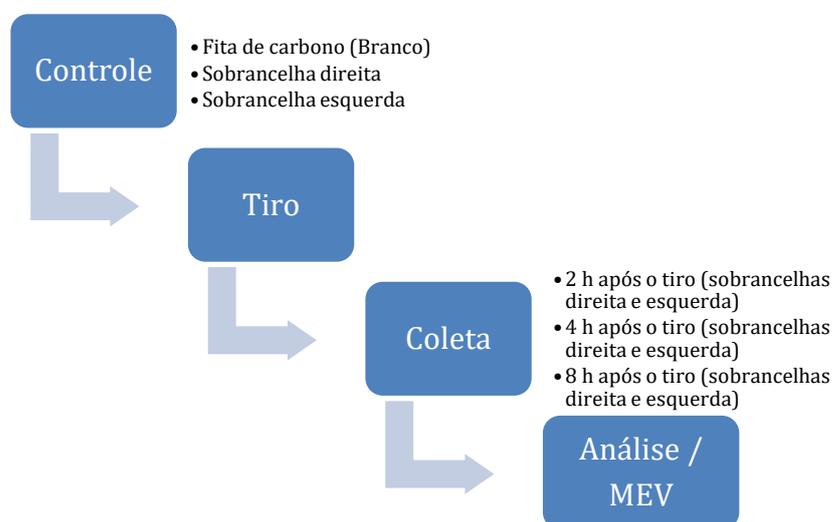
Na Polícia Científica do Estado do Pará, especificamente nas regiões de Carajás, Araguaia e Lago Tucuruí, há uma necessidade de criação de uma metodologia de identificação de GSR e o uso de uma técnica eficaz que atenda a demanda de exames solicitados pela Polícia Civil, Ministério Público, Poder Judiciário e Defensoria Pública, referentes aos crimes relacionados a armas de fogo. Como há uma extensa área rural nas regiões mencionadas, concomitantemente há um quantitativo grande de armas de fogo do tipo longa, como espingardas, carabinas e armas artesanais devido a proteção das propriedades e a caça ilegal de animais para consumo. Nesta região existe apenas o Laboratório da Polícia Científica do Pará – Superintendência Regional II em Marabá (antigo Centro de Perícias Científicas Renato para realizar o exame residuográfico para fins criminais e por saber que o teste de rodizonato de sódio não é conclusivo, os pedidos para a realização desse teste têm sido muito baixos - de acordo com os registros, apenas 107 (cento e sete) exames foram realizados pelo Poder Judiciário nos últimos 03 anos [16].

Esse método, que ainda é utilizado no laboratório da Superintendência Regional II em Marabá se baseia em um ensaio colorimétrico qualitativo pouco específico e de baixa sensibilidade como já mencionado. A coleta do material é feita por meio de um chumaço de algodão

embebido em solução de ácido acético diluído a 5%. Os resultados obtidos por meio desse método para fins criminais e judiciais são de pouca utilidade ou inconclusivos, uma vez que, o que se busca é uma resposta definitiva sobre a presença ou ausência de resíduos de disparos provenientes de arma de fogo com a utilização de munição convencional. Diante desse cenário, propomos o uso da técnica de MEV/EDS para a identificação de resíduos de disparo de arma de fogo (em especial, espingardas) na região, coletados nas sobranceiras direita e esquerda de um indivíduo suspeito de ser o atirador. Com essa abordagem aprimorada, buscou-se obter resultados conclusivos e confiáveis sobre a presença de resíduos de disparo de arma de fogo, fornecendo as respostas necessárias para investigações criminais e processos judiciais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A sobranceira foi escolhida como local de coleta de resíduos provenientes de um tiro pelo motivo de se tratar de uma zona não convencional de coleta; as mãos, por exemplo, são uma zona convencional, tanto que as pessoas que atiram em situações de crime tentam retirar os resíduos das mãos de diferentes formas. A sobranceira é um local em que haveria um efeito surpresa na coleta, pois até procedimentos operacionais padrões não preveem coleta nesta zona. O fluxograma ilustrado na **Figura 1** apresenta de forma resumida a metodologia utilizada.



**Figura 1.** Fluxograma da metodologia utilizada.

### 2.1. Protocolo experimental

#### 2.1.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes equipamentos e cartuchos: uma espingarda de calibre nominal 28 Ga, do tipo monotiro, de retrocarga e de marca não aparente,

juntamente com cartuchos convencionais de calibre nominal 28 Ga, da marca CBC, acondicionada em embalagem lacrada do próprio fabricante. O total de materiais utilizados incluiu: 1 (uma) espingarda de calibre nominal 28 Ga, 3 (três) cartuchos de calibre nominal 28

Ga, 9 (nove) *stubs* (suportes de alumínio) para coleta de resíduos, fita adesiva de carbono de dupla face, 9 (nove)

porta-*stubs* de plástico e 1 (uma) pinça metálica, como ilustrados na **Figura 2**.



**Figura 2.** Espingarda de calibre nominal 28 Ga (A), fita de carbono dupla face, pinça metálica, cartuchos de calibre nominal 28 Ga (B) e porta-*stubs* de polipropileno e *stubs* (C).

Esses equipamentos e materiais desempenharam um papel fundamental em todo o processo de análise e coleta de resíduos de tiro realizado. A arma utilizada passou por uma limpeza cuidadosa antes de cada tiro, eliminando a possibilidade de contaminação prévia. A arma é proveniente de apreensão da Polícia Civil e mantida sob custódia na Superintendência Regional II da Polícia Científica, para simular experimentos próximos à rotina policial. O objetivo principal é estabelecer um padrão de identificação de GSR em relação ao tempo decorrido após o disparo de uma arma de fogo, por meio da análise das partículas presentes nas sobranceiras do atirador (zona não convencional). Para evitar qualquer contaminação, a coleta foi realizada em uma área controlada.

### 2.1.2. Procedimentos experimentais

O protocolo experimental consistiu em realizar 3 (três) tiros para coleta posterior das partículas de GSR nas sobranceiras direita e esquerda do atirador, a fim de verificar a persistência desses resíduos em intervalos de tempo específicos: 2 (duas) h, 4 (quatro) h e 8 (oito) h após o tiro. Utilizou-se fita adesiva de carbono dupla face, fixada em *stubs*, com cerca de 1 cm de diâmetro. Para cada coleta, foram realizados cerca de 50 toques/pressões em cada sobranceira do atirador. A fim de garantir que não havia contaminação prévia da fita de carbono ou das sobranceiras antes dos tiros, foram seguidos critérios pré-estabelecidos: 1) Análise da fita de carbono antes do uso (branco); 2) Análise de amostras controle coletadas da sobranceira direita e esquerda antes dos disparos. No total, foram realizadas 9 coletas (um *stub* para cada uma), sendo 3 controles e 6 após os tiros nos intervalos mencionados. Após as coletas, os *stubs* com as fitas adesivas foram acondicionados nos porta-*stubs* de polipropileno, devidamente identificados, lacrados e encaminhados para análise por MEV/EDS. Assim, a pesquisa foi dividida em duas etapas: primeira etapa que ocorreu em um estande de

tiro ao ar livre na cidade de Marabá, Pará; segunda etapa, em que as amostras coletadas foram enviadas para o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), localizado em Xerém, Rio de Janeiro

### 2.2 Análises por MEV/EDS

As análises foram realizadas no Laboratório de Biologia de Células Eucariontes (Labi) da Divisão de Metrologia em Biologia (Dibio) da Diretoria de Metrologia Científica (Dimci) do Inmetro, segundo a norma internacional ASTM E1588-20 - *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*.

As amostras foram analisadas por MEV com fonte de emissão de campo FEG (MEV-FEG) da marca FEI, modelo FEG QUANTA 450, equipado com o detector para microanálise química via EDS da marca EDAX Gênese. O MEV-FEG do Inmetro possui sistema automatizado de análise de GSR - GSR Magnum V1.0 que controla o detector de EDS/EDAX durante a análise para microscópios eletrônicos de varredura. Para a análise de GSR utilizou-se tensão de aceleração de 25 kV, distância de trabalho = 10 mm, velocidade de varredura = 3,0  $\mu$ s e detector de elétrons retroespalhados (BSE).

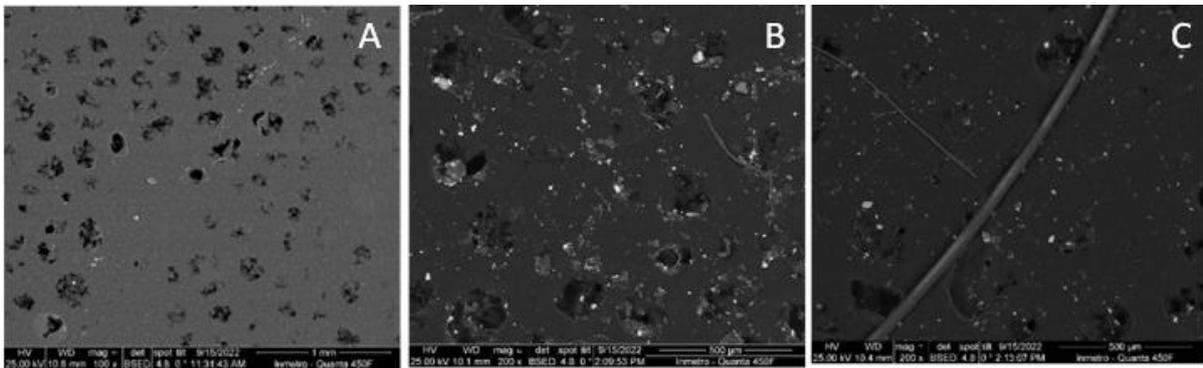
O sistema automatizado permite que o programa comande o microscópio na busca por partículas de interesse na análise resíduográfica. O microscópio é previamente alinhado, as amostras são inseridas em porta-amostras específicos para isso, e o programa é inicializado com dados referentes à análise em curso. Durante a análise, fazem-se varreduras, "*stub a stub*", na busca por partículas esféricas ou irregulares com dimensões entre 0,5  $\mu$ m e 100  $\mu$ m de diâmetro (ou comprimento). Ao encontrar partículas esféricas ou irregulares e brilhantes, realiza-se análise por EDS das partículas, e os espectros analisados são gravados. Os dados foram salvos no disco rígido da máquina e foram gerados relatórios resumidos para cada *stub* analisado. Esses relatórios contêm o número total de partículas



Au	14
Cu	1
Wi	4
Bi	9
<b>KCl</b>	<b>4158</b>
Zn	2
Ni	9
NiCu	1
AuCu	1
Ag	1
FeCrNi	1
Zr	2
Não classificadas	90

Os resultados revelaram a presença de 552 partículas de vários elementos na fita de carbono, com destaque para o ferro (Fe), mas sem os elementos chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) em partícula única. Nas amostras de controle das sobrançelas direita e esquerda, foram encontradas, respectivamente, 2180 e 4605 partículas de diversos elementos, sendo que 2 delas continham Ba, 1 continha BaAl e 1 continha SbS. Como não foram encontradas partículas com a presença simultânea de Pb, Ba e Sb nas sobrançelas do atirador, concluiu-se que não houve contaminação prévia das sobrançelas com GSR. Porém, vale ressaltar que a norma ASTM E1588-2020 classifica as partículas oriundas de disparo de armas de fogo em 3 categorias: características, sendo as inequívocas contendo PbBaSb, consistentes aquelas compostas por PbBaCaSi; BaCaSi; SbBa; PbSb; BaAl e PbBa e comumente associadas as de Pb, Sb ou Ba (S) (bário com

traço de enxofre) isoladas. As partículas consistentes são comumente encontradas relacionadas à detonação do *primer* localizado espoleta, mas podendo também ser oriundas de fontes diversas e as partículas comumente associadas são encontradas de fontes ambientais, porém, quando presentes juntamente com as características e consistentes, podem ter significância na interpretação da população total de partículas oriundas de disparos de armas de fogo. Na **Figura 3** estão ilustradas as imagens obtidas das amostras coletadas antes da realização do tiro, sendo, a) fita de carbono, b) sobrançela direita e c) sobrançela esquerda. É possível visualizar a presença de partículas nas amostras (pontos brilhantes), porém, após a análise de EDS, nenhuma delas continha os elementos PbBaSb combinados em uma mesma estrutura, como disposto na **Tabela 1**.



**Figura 3:** Eletromicrografias das amostras controle: a) fita de carbono, b) coletadas da sobrançela direita e c) coletadas da sobrançela esquerda.

### 3.2. Estudo do tempo de persistência

Após análise das amostras controle, foram realizados os testes (tiros) e análise da persistência de GSR nas

amostras coletadas das sobrançelas direita e esquerda do atirador por intervalo de horas (2 h, 4 h e 8 h). Os dados obtidos estão apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2** - Dados das análises de MEV-EDS das amostras coletadas das sobrançelas 2 h, 4 h e 8 h após os tiros.

Amostra	Partículas detectadas	Número de partículas por intervalo de tempo (horas) após o tiro
---------	-----------------------	---

		<b>2 h</b> <b>(n = 5894)</b>	<b>4 h</b> <b>(n = 7308)</b>	<b>8 h</b> <b>(n = 3898)</b>
<b>Sobrancelha direita</b>	PbBaSb	<b>12</b>	-	-
	BaSb	10	-	-
	Sb	1	-	-
	PbBa	4	1	-
	Ba	10	17	11
	Pb	19	4	1
	LaCe	1	9	5
	BaAl	9	11	16
	BaCaSi	-	3	-
	SbS	-	-	1
	BaS	6	32	27
	Ti	17	10	43
	<b>Fe</b>	<b>813</b>	<b>675</b>	<b>1470</b>
	PbSn	-	-	2
	Sn	1	2	8
	Au	-	5	6
	Ca	10	2	18
	Cu	11	20	32
	W	5	11	1
	Bi	2	11	36
	<b>KCl</b>	<b>3951</b>	<b>5338</b>	<b>1619</b>
	Zn	1	-	-
	Ni	9	2	12
	Ag	-	9	2
	CuZn	8	-	-
	FeCrNi	4	8	4
	Zr	1	8	15
	Sr	1	-	1
Não classificada	988	1130	568	
<b>Amostra</b>	<b>Partículas detectadas</b>	<b>Número de partículas por intervalo de tempo (horas) após o tiro</b>		
		<b>2 h</b> <b>(n = 10861)</b>	<b>4 h</b> <b>(n = 12325)</b>	<b>8 h</b> <b>(n = 1245)</b>
<b>Sobrancelha esquerda</b>	PbBaSb	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
	BaSb	2	0	0
	PbSb	3		
	Sb	1	0	0
	PbBa	1	0	0
	Ba	6	10	8
	Pb	13	2	7
	LaCe	1	5	3
	BaAl	9	15	4
	BaCaSi	3	1	-
	SbS	1	-	-
	BaS	6	23	6
	Ti	38	34	13
	<b>Fe</b>	<b>795</b>	<b>946</b>	<b>528</b>
	PbSn	-	-	-
	Sn	1	3	2
	Au	-	9	-
	Ca	32	2	4
	Cu	6	15	12
	W	6	2	6
	Hg	1	2	
	Bi	0	8	15
<b>KCl</b>	<b>3719</b>	<b>8844</b>	<b>386</b>	

Zn	2	-	-
Ni	3	18	6
NiCu	2	2	
Ag	-	1	-
CuZn	13	-	-
FeCrNi	2	8	0
Zr	5	17	4
Sr	1	-	-
Não classificada	6185	2357	240

Conforme **Tabela 2**, na amostra da sobrançelha direita, foram encontradas 5894 partículas de diversos elementos, destacando-se o KCl com 3951 partículas e o Fe com 813 partículas duas horas após o tiro. Os dados de KCl revelam a presença de suor na amostra e a grande quantidade de ferro é característica das regiões Sul e Sudeste do Pará que são riquíssimas em minério de ferro. Nesse sentido, há muito ferro na poeira levada pelo vento. Foram identificados os elementos PbBaSb em 12 (doze) partículas, classificadas como características. Também foram encontradas 10 (dez) partículas consistentes de BaSb, 4 (quatro) partículas consistentes de PbBa, o que é um indicativo da realização de tiros. Já na amostra da sobrançelha esquerda, foram encontradas 10861 partículas de diversos elementos onde destaca-se a presença marcante de KCl com 3719 partículas e do Fe com 795 partículas. Foram identificados os elementos PbBaSb em 4 (quatro) partículas duas horas após o tiro, sendo estas características. Todavia, duas horas após o tiro, foram identificadas 3 (três) partículas consistentes de BaSb e 1 (uma) partícula consistente de PbBa, o que é um indicativo da realização de um tiro.

Na análise da persistência de GSR após 4 (quatro) h da realização do tiro, pode ser observado que, na amostra da sobrançelha direita, foram encontradas 7308 partículas de diversos elementos em que se destacam o KCl com 5338 partículas e o Fe com 675 partículas. Não foram identificados os elementos PbBaSb em nenhuma partícula, porém encontrou-se 1 (uma) partícula consistente de PbBa, o que é um indicativo da realização de tiro.

Na amostra da sobrançelha esquerda foram encontradas 12325 partículas de diversos elementos sendo 8844 partículas de KCl e 946 partículas de Fe. A quantidade de partículas de Fe encontradas no atirador após 4 h é superior a 2 h provavelmente devido ao seu maior tempo de exposição ao ar livre rico em partículas de ferro. Foi identificada 1 (uma) única partícula característica.

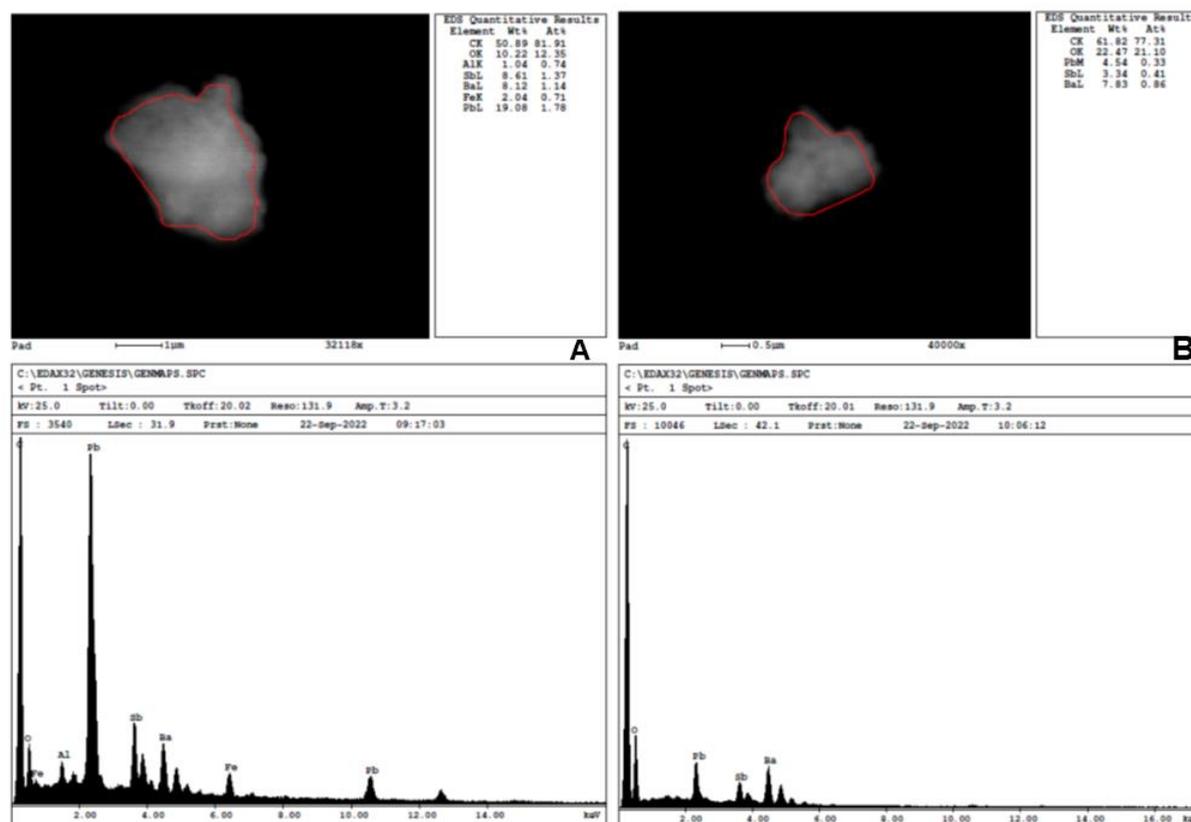
Na análise da persistência de GSR após 8 (oito) h da realização do tiro, foram encontradas 3898 partículas de diversos elementos na amostra da sobrançelha direita.

Novamente, destacam-se o KCl com 1619 partículas e o Fe com 1470 partículas. A quantidade de partículas de Fe encontradas no atirador após 8 h é também superior a 4 h, corroborando a sugestão proposta acima. Não foi identificada nenhuma partícula característica contendo os elementos PbBaSb. Já na amostra da sobrançelha esquerda, foram encontradas 1245 partículas de diversos elementos sendo 386 partículas de KCl e 528 partículas de Fe e identificada 1 (uma) partícula característica contendo os elementos PbBaSb. Nesse sentido, apesar de não ter sido encontrada uma partícula característica de GSR na sobrançelha direita, após 8 h, o resultado obtido na sobrançelha esquerda revela a sensibilidade da técnica e a possibilidade de se encontrar partículas características na sobrançelha de suspeitos de terem atirado, mesmo após 8 h do evento, fato evidenciando pela presença de 1 (uma) partícula PbBaSb. Logo, o uso da técnica MEV/EDS é muito importante na elucidação de casos com tiros de arma de fogo e servindo, portanto, para auxiliar na conclusão de casos periciais.

Por fim, como informado anteriormente, todas as partículas classificadas como características e consistentes foram confirmadas por análise manual quanto à composição química. A análise manual é uma técnica mais refinada que detecta outros elementos nas partículas que porventura os sistemas automatizados podem não detectar, já que estão suscetíveis a erros. Para isso, foram adquiridas imagens de cada uma dessas partículas e seus respectivos espectros de raios X. Um dos componentes da coluna do MEV é o canhão de elétrons e este, quando dispara um feixe de elétrons atingindo a amostra, provoca a interação dos elétrons lançados com os átomos, causando mudança na sua velocidade inicial. Os elétrons, ao entrarem em contato com a amostra, liberam energia de diferentes formas de sinais, no caso específico; os elétrons secundários, retroespalhados, e o raio X. Os elétrons secundários fornecem uma representação topográfica da superfície da amostra e são responsáveis pela aquisição das imagens de alta resolução; os retroespalhados provêm de uma representação característica de variação de composição ou contraste de número atômico e os raios X permite a determinação de elementos qualitativos e

semiquantitativos da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. A variação do contraste em cada partícula de uma determinada área (retroespelhamento) e os resultados qualitativos e semiquantitativos do EDS (raios X) são representados pelo espectro de energia *versus* intensidade das partículas selecionadas. Para ilustrar esses resultados, 2 (duas) imagens e os respectivos espectros de raios X de partículas características representativas da amostra coletada da sobrançelha direita e esquerda após 2 h do

tiro estão dispostos na Figura 4. Nota-se na Figura 4 A, além da presença dos picos com intensidade nos 3 (três) elementos que caracterizam o GSR (Pb, Ba e Sb), elementos como o C (proveniente da fita), Al (material da base do *stub*), O e Cl. Nas análises manuais é possível melhorar a resolução do EDS e assim detectar elementos não identificados pela análise automatizada, o que torna esse tipo de checagem essencial para a confiabilidade dos resultados.



**Figura 4.** Eletromicrografias representativas de partículas de GSR características e respectivos espectros de raios X contendo Pb, Ba, Sb de amostras coletadas após 2 h do tiro: A) Sobrançelha direita; B) Sobrançelha esquerda.

#### 4. CONCLUSÕES

Após várias análises e testes, foram obtidas algumas respostas que nortearão o decorrer da pesquisa e eliminam a necessidade de outros métodos no momento. Primeiramente, estabeleceu-se a definição de partículas características como aquelas que são esferoidais ou irregulares e contêm simultaneamente os elementos químicos chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb). Por outro lado, partículas consistentes são aquelas que podem estar associadas ao descarregamento de uma arma de fogo, mas também podem ser originadas de outras fontes não relacionadas a um tiro. Durante os experimentos, constatou-se que a fita de carbono de dupla face é uma ferramenta eficiente para aderir resíduos de tiro (GSR) presentes nas sobrançelhas de um atirador, permitindo a

deteção dos elementos chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) em uma única partícula.

É importante ressaltar que existem poucos estudos sobre resíduos de tiro em espingardas [17-19]. No entanto, nos testes realizados, observou-se que esses resíduos não apenas são expelidos pela boca do cano, mas também escapam pelo espaço do alojamento do cão do tipo de arma estudada. Finalmente, a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) mostrou-se eficiente na comprovação da persistência de GSR coletados nas sobrançelhas de um atirador nos intervalos de 2 h, 4 h e 8 h após os disparos coletados nas sobrançelhas de um atirador. Essas conclusões são de extrema importância para

o avanço da pesquisa e têm implicações significativas no campo da análise forense de resíduos de tiro.

## AGRADECIMENTOS

Deixa-se o agradecimento às agências de fomento FAPESPA (Termo de Outorga n° 046/2021), CAPES e CNPq (Processo 307370/2022), à Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA), à Polícia Científica do Pará - Superintendência Regional II em Marabá e o Laboratório de Biologia de Células Eucariontes - Labio/Inmetro, em Xerém/RJ, representado pela pesquisadora Renata Carvalho Silva, que nos permitiu utilizar o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Essa colaboração foi fundamental para o desenvolvimento e sucesso deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fórum Brasileiro de Segurança Pública, Anuário Brasileiro, 2022. <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2022/06/anuario-2022.pdf?v=15>.
- [2] Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada; Fórum Brasileiro de Segurança Pública, Atlas da Violência 2019, Brasília: Rio de Janeiro: São Paulo:, 2019. <https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/download/19/atlas-da-violencia-2019>.
- [3] C. Hofstetter, M. Maitre, A. Beavis, C.P. Roux, C. Weyermann, A.-L. Gassner, A study of transfer and prevalence of organic gunshot residues, *Forensic Sci. Int.* **277** (2017) 241–251.
- [4] W. Feeney, C. Vander Pyl, S. Bell, T. Trejos, Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSR: a review, *Forensic Chem.* **19** (2020) 100250.
- [5] E.L.T. dos Reis, J.E. de S. Sarkis, C. Rodrigues, O. Negrini Neto, S. Viebig, 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, *Quim. Nova.* **27** (2004) 409–413.
- [6] A. Martiny, A.P.C. Campos, M.S. Sader, M.A.L. Pinto, SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition, *Forensic Sci. Int.* **177** (2008) e9–e17.
- [7] E. Goudsmits, L.S. Blakey, K. Chana, G.P. Sharples, J.W. Birkett, The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample, *Forensic Sci. Int.* **299** (2019) 168–173.
- [8] B.S.D. Martinis, Química Experimental Forense, São Paulo, 2016. <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522122783/>.
- [9] A. Duarte, L.M. Silva, C.T. de Souza, E.M. Stori, L.A.B. Niekraszewicz, L. Amaral, J.F. Dias, Characterization of Brazilian ammunitions and their respective gunshot residues with ion beam techniques, *Forensic Chem.* **7** (2018) 94–102.
- [10] GAROFANO et al., Gunshot residue further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Science International* **103**, 1-21, 1999.
- [11] ASTM International. Standard guide for gunshot residue analysis by scanning electron microscopy/energy-dispersive spectrometry, ASTM standards, designation E 1588-20. West Conshocken, PA: ASTM International, 2020.
- [12] E. Goudsmits, G.P. Sharples, J.W. Birkett, Recent trends in organic gunshot residue analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* **74** (2015) 46–57.
- [13] T. Jalanti, P. Henchoz, A. Gallusser, M.S. Bonfanti, The persistence of gunshot residue on shooters' hands, *Sci. Justice.* **39** (1999) 48–52.
- [14] W. Romão, N. V Schwab, M.I. Bueno, R. Sparrapan, M.N. Eberlin, A. Martiny, B.D. Sabino, A.O. Maldaner, Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso, *Quim. Nova.* **34** (2011) 1717–1728.
- [15] M. Maitre, M. Horder, K.P. Kirkbride, A.-L. Gassner, C. Weyermann, C. Roux, A. Beavis, A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues, *Forensic Sci. Int.* **292** (2018) 1–10.
- [16] Polícia Científica do Pará, Laboratório da Superintendência Regional II da Polícia Científica do Pará em Marabá, (2023). <https://www.pc.pa.gov.br/delegacias#> (accessed July 1, 2023).
- [17] Ditrich H. Distribution of gunshot residues--the influence of weapon type. *Forensic Sci Int.* 2012 Jul 10;220(1-3):85-90. doi: 10.1016/j.forsciint.2012.01.034. Epub 2012 Feb 26. PMID: 22370040.
- [18] Chohra, Mustafa & Beladel, Brahim & Ahmed, Lina & Mouzai, Mohammed & Akretche, Djamal & Zeghdaoui, A. & Mansouri, Ammar & Benamar, Mohammed. (2015). Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences.* **27**. 10.1016/j.jrras.2015.02.012.
- [19] Hallett J, Stolk M, Cook M, Kirkbride KP. Examination of gunshot residue arising from shotgun cartridges containing steel, bismuth or tungsten pellets. *Forensic Sci Int.* 2020; **306**, 110096. doi: 10.1016/j.forsciint.2019.110096. Epub 2019 Nov 29. PMID: 31821942