

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CLAUDIA DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DE ANALITOS INORGÂNICOS E ORGÂNICOS EM RESÍDUOS  
DE DISPARO DE ARMA DE FOGO E USO DE FERRAMENTAS  
QUIMIOMÉTRICAS

CURITIBA

2024

ANA CLAUDIA DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DE ANALITOS INORGÂNICOS E ORGÂNICOS EM  
RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO E USO DE FERRAMENTAS  
QUIMIOMÉTRICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química Analítica

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Clarice Dias Britto do Amaral.

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Oliveira, Ana Claudia de

Determinação de analitos inorgânicos e orgânicos em resíduos de disparo de arma de fogo e uso de ferramentas quimiométricas. / Ana Claudia de Oliveira. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Clarice Dias Britto do Amaral.

1. Quimiometria. 2. Espectrometria de massa. 3. Resíduos de pólvora.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Amaral, Clarice Dias Britto do. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA CLAUDIA DE OLIVEIRA** intitulada: **DETERMINAÇÃO DE ANALITOS INORGÂNICOS E ORGÂNICOS EM RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO E USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS**, sob orientação da Profa. Dra. CLARICE DIAS BRITTO DO AMARAL, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

02/09/2024 17:01:31.0

CLARICE DIAS BRITTO DO AMARAL

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

11/09/2024 10:12:13.0

CLÉSIA CRISTINA NASCENTES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

Assinatura Eletrônica

04/09/2024 09:56:19.0

FREDERICO LUIS FELIPE SOARES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço profundamente à minha mãe por seu apoio, carinho e amor incondicional. Sua presença tornou meus dias mais leves e minha jornada menos pesada. Se hoje sou quem sou, é graças a você, minha mãe. Você é minha força e inspiração como mulher.

Agradeço também à minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Clarice Dias Britto do Amaral, por me aceitar como aluna, mesmo sabendo que minha dedicação não seria exclusiva. Agradeço pela liberdade que me deu no desenvolvimento deste trabalho em horários alternativos, pela compreensão diante das minhas ausências em reuniões de grupo e pelo conforto nas horas de insegurança.

Aos meus amigos Gabriel Augusto Alves, Thiago Valentim Poli, Isabela Pasadore e Jasmini Machado, minha eterna gratidão pelas risadas e conversas que me motivaram e fortaleceram ao longo da jornada. Vocês são incríveis, e sou grata pelos anos de amizade sincera!

Aos meus colegas Fernanda Zatesco, Ana Paula Preidum, e Lucas de Carvalho Gouveia, meu agradecimento por acreditarem em mim, mesmo quando eu mesma duvidava, e por me incentivarem a seguir no mestrado.

Ao Bruno Bernardi Aggio, agradeço a paciência e carinho durante todo o processo. Obrigada por ouvir minhas apresentações de qualificação e defesa, pelas correções e sugestões, ajuda com o GC e por tornar tudo mais leve. Sua ajuda foi essencial para o sucesso desta jornada.

Agradeço ao Marcos Antonio Teixeira Volochen por sua valiosa assistência na área de quimiometria. Sua contribuição foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho

A Leticia Bonancio Cerqueira merece meu agradecimento por ser uma incentivadora e fonte de inspiração acadêmica. Aprender sobre cromatografia à líquido e espectrometria de massas com você foi uma experiência enriquecedora. Obrigada por ser minha parceira complementar!

A minha adorada companheira felina, Lucy, que esteve ao meu lado nas noites de escrita, me confortando com seus miados e ronrons. Sua presença foi um alento nas madrugadas.

Aos colegas do LAESB, minha gratidão por estarem presentes em momentos importantes da trajetória do mestrado. Peço desculpas pelos pequenos incidentes no laboratório com trietanolamina.

À Magda Regina Schmitt, pelo suporte e compreensão no trabalho, sempre me permitindo cursar as disciplinas e atender a outras questões relacionadas ao mestrado.

À Dra Ana Rita de Araújo Nogueira da Embrapa Pecuária Sudeste por ter possibilitado as análises por ICP-MS. À Prof Elisa Orth por ter cedido os padrões de metil centralina e etil centralina.

Agradeço ao Carlos Francisco Pedroso e à Paula Fernandes, do Instituto Científico e Tecnológico de Agronegócio (ICTA), pela prontidão em ceder o acesso ao GC-MS/MS para a aquisição dos dados dos marcadores orgânicos.

Ao perito Edgar Mallmann da Polícia Científica do Estado do Paraná, agradeço pelo acolhimento e ajuda nas coletas de materiais de disparo, a perita Isabela Melo pela integração do meu projeto com a Academia da Polícia Científica. Ao perito Guilherme Bertassoni, sou grata pela assistência contínua na comunicação com a Polícia Científica.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFPR e à Universidade Federal do Paraná, a instituição da qual me orgulho em ter me graduado, e a todos que de alguma forma contribuíram para esta pesquisa, meu sincero agradecimento!

## RESUMO

Com o aumento dos incidentes envolvendo armas de fogo, há uma necessidade urgente de expandir e aprimorar as análises químicas dos resíduos gerados pelos disparos. Este trabalho se concentra na análise de resíduos de disparo de arma de fogo (GSR – do inglês *Gunshot Residue*), utilizando uma abordagem que combina métodos inorgânicos e orgânicos para otimizar técnicas analíticas e identificar novos marcadores que auxiliem na caracterização e diferenciação desses resíduos. A metodologia adotada incluiu o uso de Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) para determinar o perfil inorgânico dos resíduos e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS/MS) para a quantificação dos compostos orgânicos metil centralina e etil centralina. As amostras foram coletadas das mãos de atiradores após disparos com diferentes calibres de armas. Os resultados mostraram que as metodologias desenvolvidas foram eficazes na identificação de marcadores tanto orgânicos quanto inorgânicos. Os métodos quimiométricos demonstraram uma boa capacidade de discriminação entre diferentes calibres de armas, com destaque para a eficiência dos modelos PCA e PLS-DA que conseguiram separar as amostras desconhecidas e diferenciar falsos positivos de verdadeiros positivos. Além disso, observou-se que alguns elementos, como alumínio, zinco e cobre, são candidatos a possíveis marcadores inorgânicos de resíduos de disparo de arma de fogo. De forma geral, as metodologias desenvolvidas têm grande potencial para aplicação prática em laboratórios forenses, contribuindo para a elucidação de crimes envolvendo o uso de armas de fogo. Esta dissertação reforça a importância de pesquisas contínuas na área de química forense, visando aprimorar os métodos de detecção e análise de resíduos de disparo, e assim, contribuir para a justiça e a segurança pública.

Palavras-chave: GSR; Forense; Quimiometria; GC-MS/MS; ICP-MS; Espectrometria de massas.

## ABSTRACT

With the rise in firearm-related incidents, there is an urgent need to expand and enhance the chemical analyses of gunshot residues (GSR). This study focuses on analyzing GSR by employing a combined approach of inorganic and organic methods to optimize analytical techniques and identify new markers that assist in the characterization and differentiation of these residues. The methodology adopted includes the use of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) to determine the inorganic profile of the residues and Gas Chromatography coupled with Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS) for quantifying the organic compounds methyl centralite and ethyl centralite. Samples were collected from the hands of shooters after firing weapons of various calibers. The results demonstrated that the developed methodologies were effective in identifying both organic and inorganic markers. Chemometric methods showed a strong capacity for discriminating between different weapon calibers, with particular emphasis on the efficacy of the PCA and PLS-DA models, which successfully separated unknown samples and differentiated false positives from true positives. Additionally, certain elements, such as aluminum, zinc, and copper, emerged as potential inorganic markers of gunshot residues. Overall, the developed methodologies show significant potential for practical application in forensic laboratories, contributing to the resolution of firearm-related crimes. This dissertation underscores the importance of ongoing research in forensic chemistry to enhance the detection and analysis of gunshot residues, thereby advancing justice and public safety.

Keywords: GSR; Forensic; Chemometrics; GC-MS/MS; ICP-MS; Mass Spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Esquema ilustrativo dos dois principais formadores da ciência forense (a ciência e a tecnologia em prol da justiça) e as principais divisões da perícia criminal.....	17
<b>FIGURA 2</b> – Esquema da subdivisão da balística forense, evidenciando o objeto de estudo de cada uma das divisões. ....	18
<b>FIGURA 3</b> – Partes que constituem uma munição.....	19
<b>FIGURA 4</b> – Exemplo de partícula de resíduo inorgânico de disparo de arma de fogo de uma pistola luger 9mm obtido pelo microscópio eletrônico de varredura Phenom Perception (Thermo Scientific).....	22
<b>FIGURA 5</b> – Principais componentes de um ICP-MS .....	29
<b>FIGURA 6</b> – Áreas de coleta dos resíduos de disparo de arma de fogo (circuladas em azul), sendo respectivamente: Área 1 - palma da mão. Area 2- Dorso da mão. Area 3 - Região entre o polegar e o indicador interna. Area 4 - Região entre o polegar e o indicador externa .....	32
<b>FIGURA 7</b> – Esquema da análise de arraste dos marcadores inorgânicos durante a extração pela acetonitrila. <b>(A)</b> Somatória do extrato 3 e do extrato 4 resultam em 100% dos marcadores coletados. <b>(B)</b> O extrato 4 refere-se aos marcadores coletados e que ficaram aderidos ao swab <b>(C)</b> Extrato 3 refere-se aos marcadores inorgânicos que foram arrastados mecanicamente pelo solvente orgânico .....	34
<b>FIGURA 8</b> – Esquema da análise de eficiência de extração dos marcadores inorgânicos. <b>(A)</b> Extrato 2 resultantes dos marcadores que não foram extraídos do algodão do swab pelo método empregado <b>(B)</b> O extrato 1 refere-se aos marcadores que foram extraídos pelo método empregado. <b>(C)</b> Somatória dos dois extratos resultam na totalidade dos marcadores coletados .....	35
<b>FIGURA 9</b> – Espectro de massas da molécula metil centralina (MC) .....	38
<b>FIGURA 10</b> – Espectro de massas da molécula etil centralina (EC).....	39
<b>FIGURA 11</b> – Cromatograma padrão de metil centralina na concentração de 0,5 ng/mL. ....	40
<b>FIGURA 12</b> – Cromatograma do padrão de etil centralina na concentração de 0,5 ng/mL .....	40
<b>FIGURA 13</b> – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão direita de um atirador após 10 disparos com uma pistola calibre 9mm...	42

<b>FIGURA 14</b> – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão esquerda de um atirador após 10 disparos com uma pistola calibre 9mm. ....	43
<b>FIGURA 15</b> – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão direita de um atirador após 10 disparos com um revólver calibre .357. ..	44
<b>FIGURA 16</b> – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão esquerda de um atirador após 10 disparos com um revólver calibre .357 .....	45
<b>FIGURA 17</b> – Diferença na deposição dos analitos na mão direita e na mão esquerda de um atirador após 10 disparos de um revólver .357.....	47
<b>FIGURA 18</b> – Diferença na deposição dos analitos na mão direita e na mão esquerda de um atirador após 10 disparos de uma pistola 9 mm. ....	48
<b>FIGURA 19</b> – Diferença do escape do resíduo de disparo de arma de fogo em dois modelos distintos de armas.....	49
<b>FIGURA 20</b> – Comparação das concentrações encontradas nas 4 áreas da mão esquerda e direita de um atirador após disparar uma pistola 9mm e após disparar um revólver .357.....	50
<b>FIGURA 21</b> – Gráficos de eigenvalues (valores próprios, em português), apresentando a porcentagem de variância explicadas por cada componente .....	61
<b>FIGURA 22</b> – Gráfico de Score da PCA. ....	62
<b>FIGURA 23</b> – Gráfico de Loadings da PCA .....	63
<b>FIGURA 24</b> – Amostras de disparo de arma de fogo e falsas positivas no PCA gerado anteriormente. ....	65
<b>FIGURA 25</b> - Gráfico Q residual X Hotellings $T^2$ das amostras preditas no modelo de PCA.....	66
<b>FIGURA 26</b> – Mapa bidimensional apresentando a distribuição espacial das amostras ( <b>A</b> ) e planos de componentes representando o perfil de variação dos valores de concentração para as variáveis processadas no SOM ( <b>B</b> ).....	67
<b>FIGURA 27</b> – Gráfico de scores obtidos da PLS-DA .....	70
<b>FIGURA 28</b> – Gráfico de Loadings do PLS-DA.....	71
<b>FIGURA 29</b> – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre 9 mm.....	72
<b>FIGURA 30</b> – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre 38.....	73
<b>FIGURA 31</b> – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .380.....	74
<b>FIGURA 32</b> – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .40.....	75

<b>FIGURA 33</b> – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .45.....	76
<b>FIGURA 34</b> – Gráfico de Q residual X Hotelling $T^2$ das amostras preditas no PLS-DA.....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Parâmetros instrumentais do ICP-MS Agilent 7800 Quadrupole. ...	36
<b>TABELA 2</b> – Configuração instrumental do injetor, rampa de aquecimento do forno e parâmetros do espectrômetro de massas do GC-MS/MS.....	36
<b>TABELA 3</b> – Concentração dos analitos encontrados em locais onde as armas de fogo entram em contato antes da efetivação do disparo no setor de Balística do Instituto de Criminalística do Estado do Paraná.....	46
<b>TABELA 4</b> – Dados do estudo de extração dos marcadores inorgânicos por acetonitrila. Extrato 4 refere-se as concentrações obtidas após extração com ácido 2%(v/v) Extrato 3 refere-se à concentração encontrada na acetonitrila, etapa na qual se extrai os analitos orgânicos. A porcentagem de perda dos analitos na acetonitrila considera que 100% dos analitos é soma do extrato 3 com o extrato 4. ....	52
<b>TABELA 5</b> – Dados do teste de eficiência de extração dos marcadores orgânicos Metil centralina e Etil centralina.....	53
<b>TABELA 6</b> – Avaliação da eficácia de extração dos marcadores inorgânicos.....	55
<b>TABELA 7</b> – Concentrações dos principais marcadores (Ba, Pb, Sb, EC e MC) obtidos de amostras que foram armazenadas por 12 meses.....	60

## LISTA DE SIGLAS

2,4-DNT	2,4 – Dinitrotolueno
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Cd	Cádmio
CI	Do inglês, Chemical Ionization (ionização química)
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DP	Desvio Padrão
DPA	Difenilamina
DPR	Desvio padrão relativo
EC	Etil centralina
EI	Do inglês, Electron Ionization (ionização eletrônica)
Fe	Ferro
GC-MS	Cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas
GFAAS	Do ingles, Graphite furnace atomic absorption spectrometer
GSR	Do inglês, Gunshot residue
HMI	Do inglês, High matrix introduced
ICP-MS	Do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LD	Limite de Detecção
Li	Lítio
LIBS	Do inglês, Induced Breakdown Spectroscopy
LQ	Limite de quantificação
M/Z	Massa/Carga
MC	Metil centralina

Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MRM	Do inglês, Multiple Reaction Monitoring
Ni	Níquel
NIST	Do inglês, National Institute of Standards and Technology
Pb	Chumbo
PC	Componente Principal
PCA	Do inglês, Principal Component Analysis
PLS	Do inglês, Partial Least Squares
Sb	Antimônio
Se	Selênio
SOM	Do inglês, Self-Organized Maps
Sr	Estrôncio
SVM	Do inglês, Support Vector Machines
RSD	Do inglês, Relative Standard Deviation
Ti	Titânio
TJ-AM	Tribunal da Justiça do Estado de Amazonas
TNT	Trinitrotolueno
V	Vanádio

## SÚMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1 A CIÊNCIA FORENSE .....	17
1.2 A BALÍSTICA.....	17
1.3 MUNIÇÕES .....	18
1.4 RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO .....	20
1.5 TRATAMENTO DE DADOS .....	24
1.6 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.....	26
1.7 TÉCNICAS ESPECTOMÉTRICAS.....	27
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	30
2.1 OBJETIVO GERAL.....	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	30
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
3.1 REAGENTES .....	31
3.2 COLETAS.....	31
3.3 EXTRAÇÃO.....	33
3.4 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS ANALITOS INORGÂNICOS PELA ACETONITRILA.....	33
3.5 ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO .....	34
3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS MARCADORES INORGÂNICOS .....	35
3.7 QUANTIFICAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS.....	36
<b>4 RESULTADOS</b> .....	37
4.1 OTIMIZAÇÃO DOS MÉTODOS INSTRUMENTAIS .....	37
4.2 ESTUDO PRELIMINAR DOS RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO 41	
4.3 EFICÁCIA DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS .....	51

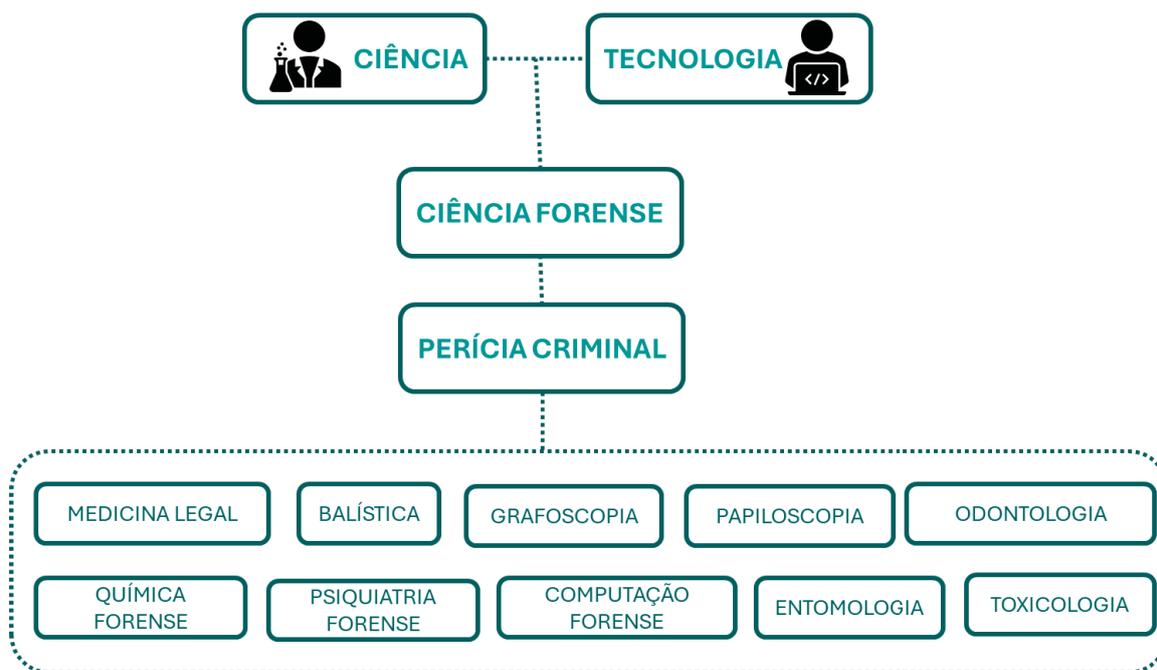
4.4	VALIDAÇÃO PARCIAL DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS .....	56
4.4.1	Linearidade.....	56
4.4.2	Limite de quantificação e detecção .....	57
4.4.3	Exatidão e Precisão.....	58
4.5	PERSISTÊNCIA DOS MARCADORES APÓS COLETA.....	59
4.6	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) .....	60
4.7	ANÁLISE DE MAPAS AUTO ORGANIZAVEIS .....	67
4.8	ANÁLISE DISCRIMINANTE POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS 68	
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>
	<b>ANEXO 1 – OTIMIZAÇÃO DAS ENERGIAS DE COLISÕES.....</b>	<b>87</b>
	<b>ANEXO 2 – DADOS DA VALIDAÇÃO.....</b>	<b>91</b>
	<b>ANEXO 3 – DADOS DAS COLETAS DE GSR.....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1A CIÊNCIA FORENSE

A ciência forense pode ser definida como a junção da ciência e da tecnologia em prol da segurança pública e da justiça criminal (FACHONE; VELHO, 2022). Dentro da Ciência forense existe a Perícia criminal que busca a verdade sobre um crime baseando-se em provas materiais, que podem ser de diversos tipos como fio de cabelo, saliva, sangue, projétil etc. Dentro da perícia criminal existem diversas áreas, a **FIGURA 1** traz um esquema que ilustra de forma resumida algumas divisões da perícia criminal.

**FIGURA 1** – Esquema ilustrativo dos dois principais formadores da ciência forense (a ciência e a tecnologia em prol da justiça) e as principais divisões da perícia criminal.



**FONTE:** A autora (2024).

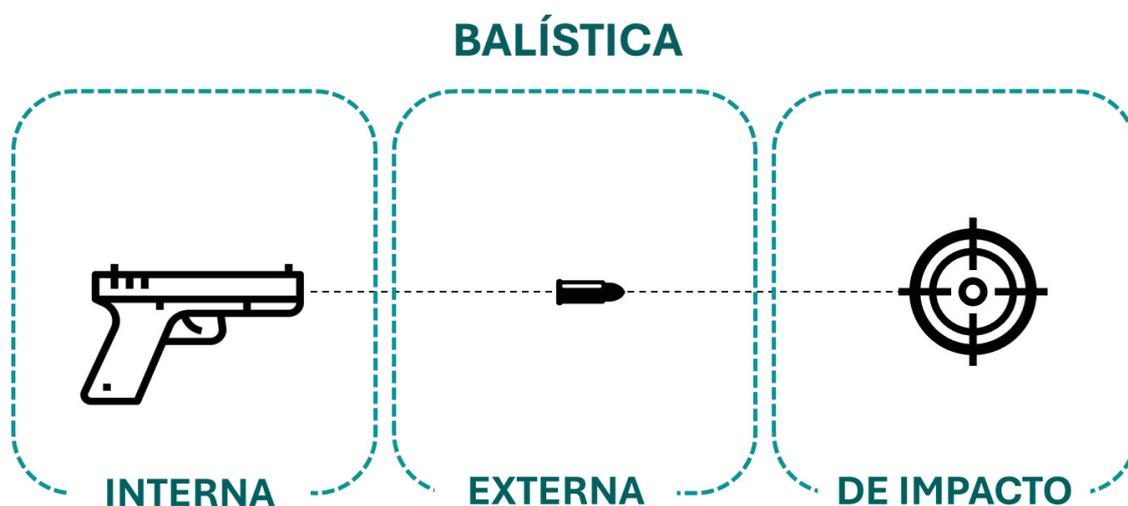
### 1.2 A BALÍSTICA

A balística é uma das divisões da perícia criminal que tem como objeto de estudo as armas de fogo, munições e seus efeitos, que possam trazer informações e/ou provas sobre um fato criminoso (TOCHETTO, 2009). A balística pode ser

ainda subdividida em três seções: balística interna, externa e de impacto.

A balística interna diz respeito ao estudo da estrutura, mecanismos e funcionamento das armas, das munições e dos efeitos da detonação da espoleta e deflagração da munição. A balística externa estuda o comportamento, trajeto, movimento e velocidade do projétil após o disparo até atingir o alvo. A balística de impacto estuda o efeito causado pelo impacto do projétil no alvo, sendo avaliadas trajetória (local de saída e chegada do projétil) e os tipos de perfuração (TOCHETTO, 2009). Na **FIGURA 2** apresenta-se de forma imagética o objeto de estudo de cada uma das subdivisões da balística.

**FIGURA 2** – Esquema da subdivisão da balística forense, evidenciando o objeto de estudo de cada uma das divisões.



FONTE: A autora (2024).

### 1.3 MUNIÇÕES

As armas de fogo são definidas como “Dispositivo que impele um ou vários projéteis através de um cano pela pressão de gases em expansão produzidos por uma carga propelente em combustão” (TJ-AM, 2012).

As munições são formadas por 4 partes principais, sendo elas: projétil, cartucho ou estojo, propelente e espoleta (OLIVEIRA, 2016.). Estas partes estão dispostas conforme apresentado na **FIGURA 3**.

**FIGURA 3** – Partes que constituem uma munição.



**FONTE:** Adaptado de Oliveira. (2019)

O projétil é a parte da munição que efetivamente é ejetada pelo cano da arma e atinge o alvo. Pode ser constituído de diferentes materiais e formatos, mas é mais comum ser constituída de chumbo maciço.

O cartucho ou estojo é um tubo oco com a função de unir todas as partes da munição. É comumente constituído por uma liga de cobre e zinco (latão), porém há munições em que o cartucho é constituído por plástico ou papelão, como é o caso de armas como espingarda (TJ-AM ,2012). Além da função física de unir as partes da munição, no cartucho está acondicionado o propelente.

O propelente tem a função de gerar os gases que irão impulsionar o projétil para fora do cano da arma no momento do disparo (KROSHWITZ; HOWE-GRANT, 2004). Os propelentes são classificados de acordo com a composição do explosivo, podendo ser: base simples, base dupla e base tripla. Os propelentes base simples são compostos principalmente por nitrocelulose, já os propelentes que contêm nitrocelulose e nitroglicerina são nomeados de base dupla e os propelentes base tripla são compostos por nitroglicerina, nitrocelulose e nitroguanidina (HEARD, 2008). Além dos componentes explosivos, os propelentes também possuem agentes sensibilizantes como o trinitrotolueno (TNT) e o Tetranitrato de Pentaeritrina, inibidores de chama como o 2,4-Dinitrotolueno (2,4-DNT) e estabilizantes como a difenilamina (DPA), a metil centralita (MC) e a etil centralita (EC) (GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015).

Na base da munição, ao lado oposto ao projétil, localiza-se a espoleta. Na parte interna da espoleta é encontrado o primer ou mistura iniciadora, que tem como função iniciar a queima do propelente. A composição dessa mistura iniciadora varia de acordo com a munição, mas normalmente ela contém um composto

explosivo (estifinato de chumbo), um oxidante (nitrato de bário, dióxido de chumbo ou nitrato de chumbo), um combustível (trissulfeto de antimônio ou siliceto de cálcio), sensibilizantes e aglutinantes (Bell & Feeney, 2019; O. Dalby et al., 2010).

Além das munições tóxicas, as munições não tóxicas, conhecidas como NTA (Non-Toxic Ammunition), foram desenvolvidas para minimizar os riscos à saúde e ao meio ambiente, as munições NTA substituem esses componentes por alternativas menos nocivas. No caso das espoletas, o estifinato de chumbo é substituído por compostos como o diazodinitrofenol (DDNP), que desempenha a função de iniciador explosivo sem os efeitos tóxicos associados ao chumbo. Além disso, oxidantes como peróxido de bário podem ser utilizados em vez de nitrato de bário, e combustíveis alternativos são empregados para substituir o trissulfeto de antimônio. Essas modificações resultam em uma mistura iniciadora livre de metais tóxicos, reduzindo significativamente a emissão de gases e resíduos perigosos durante o disparo (COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS, 2013).

#### 1.4 RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO

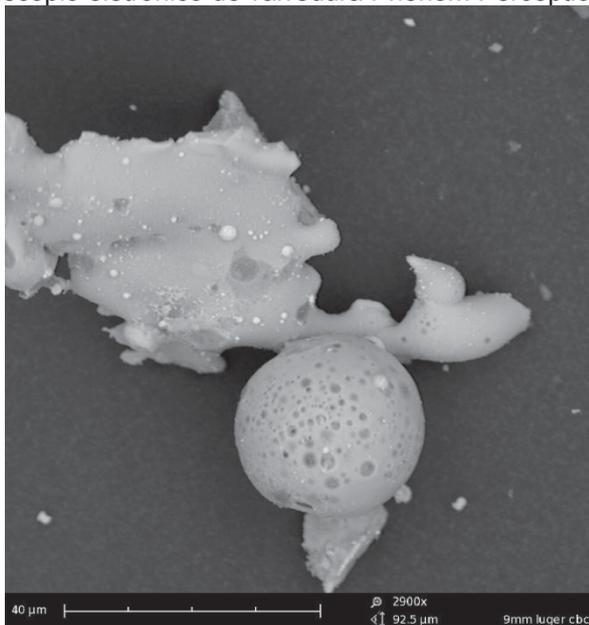
O resíduo de disparo de arma de fogo (também chamado de GSR, sigla do inglês, *gunshot residue*) pode ser definido como a mistura complexa de materiais inorgânicos e orgânicos queimados, parcialmente queimados e não queimados produzidos na forma de vapor e posteriormente condensado (KRISHNA; AHUJA, 2023). Para compreender quais são os resíduos gerados em um disparo de arma de fogo, é necessário entender o mecanismo que envolve o disparo de um projétil. Ao acionar o gatilho de uma arma de fogo, por força mecânica, o percussor deforma a base da espoleta. Por causa do impacto físico gerado, ocorre a combustão de seu conteúdo gerando então uma chama que é responsável por iniciar a combustão do propelente. O qual queima rapidamente e gera um alto volume gasoso, resultando em uma rápida expansão e impulsionando o projétil para fora do cano da arma (CHEMELLO, 2007). Durante esse processo de combustão dos constituintes da munição, acontece o escape desses gases gerados tanto pelo cano, quanto por outros orifícios da arma. Os gases e vapores gerados, são expelidos sob alta temperatura e rapidamente se condensam espalhando as partículas de resíduo de disparo de arma de fogo pelo ambiente, incluindo o corpo do atirador e do alvo do projétil.

Os resíduos de disparo de arma de fogo podem ser divididos em resíduos inorgânicos e orgânicos. Quanto à análise desses resíduos em cenas de crime e no corpo dos possíveis autores do disparo, é mais comum que se analisem apenas os resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo. Atualmente existe um método internacionalmente aceito em exames residuográficos que faz a aplicação da técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (DALBY, O.; BUTLER; BIRKETT, 2010).

Este método considerado como padrão-ouro fundamenta-se na meticulosa análise da morfologia e composição das partículas inorgânicas. Utilizam-se critérios específicos para examinar as amostras coletadas das mãos do atirador e/ou da área do crime. Esses critérios são essenciais para discernir e distinguir os resíduos provenientes do disparo das partículas de origens diversas que não estão relacionadas aos disparos de arma de fogo (BERENDES et al., 2006; DALBY, O. J., 2011; TREJOS et al., 2018a). O critério de classificação utilizado primeiramente é a morfologia da partícula. As partículas inorgânicas de disparo de arma de fogo possuem um tamanho que varia de 0,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro e possui estrutura esférica, como apresentado na **FIGURA 4**. Quando possuem a morfologia esperada, avalia-se a sua composição afim de classificá-la em três grupos:

- A. Partícula característica de resíduo de disparo de arma de fogo: quando há a presença de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb) na mesma partícula.
- B. Partícula consistente com GSR: quando há na partícula a combinação de dois dos elementos Pb, Ba e Sb.
- C. Partícula comumente associado com GSR: quando há na partícula a presença somente de um dos elementos, seja ele Ba, Pb ou Sb. (COSTA et al., 2016; MINZIÈRE et al., 2023)

**FIGURA 4** – Exemplo de partícula de resíduo inorgânico de disparo de arma de fogo de uma pistola luger 9mm obtido pelo microscópio eletrônico de varredura Phenom Perception (Thermo Scientific)



**FONTE:** Thermo Scientific (2024).

Além da técnica padrão ouro utiliza-se também técnicas colorimétricas em exames residuográficos, como o teste com rodizonato de sódio para detecção de chumbo e o uso do reagente de Griess para identificação de nitritos (MOREIRA, 1999).

Ao observarmos as duas principais técnicas aplicadas na análise residuográfica surgem dois questionamentos. O primeiro a respeito das análises colorimétricas que são comumente aplicadas devido ao seu baixo custo, porém não possuem sensibilidade para baixas concentrações dos resíduos inorgânicos, além da alta possibilidade de resultados falsos positivos, no caso de haver partículas de chumbo e nitritos provenientes de outras fontes. O segundo aspecto é referente à análise padrão-ouro, que pode também resultar em resultados falso-positivo. Conforme relatos da literatura, trabalhadores como pintores, mecânicos automotivos, operador de fogos de artifícios que possuem contato com tinta à base de chumbo, pastilhas de freio e explosivos podem apresentar em suas mãos partículas com morfologia e composição que indicariam positivo para o teste residuográfico (GAROFANO L et al., 1999; MINZIÈRE et al., 2023; SILBERGELD; SILVA; NYLAND, 2005). Além de falso positivo por origem ocupacional, pode-se indicar falso-positivo em indivíduos que passaram por locais que se realizou algum disparo, mesmo não sendo o autor do disparo. Apesar da presença das partículas

em categoria B e C de análise de composição por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raio x por dispersão de energia não indicar categoricamente que o disparo foi efetuado por esse indivíduo o coloca em uma condição de possível suspeito de manipular e/ou efetuar um disparo. Além disso, a possibilidade do falso positivo, torna o trabalho da perícia mais complexo sendo necessário realizar o levantamento de qual atividade o indivíduo estava exercendo, o local onde passou, o que torna cada vez mais demorada e complexa a identificação correta do autor de um disparo. A balística se baseia em dados científicos, exigindo avanços nas análises residuográficas para garantir maior confiabilidade, torná-la mais acessível e reduz a taxa de falsos positivos e falsos negativos. Uma solução é ampliar a análise para incluir resíduos orgânicos, pois estes podem conter marcadores exclusivos de disparos de arma de fogo, diminuindo assim a probabilidade de falso positivo.

Alguns estudos têm abordado a análise de resíduos orgânicos e inorgânicos de disparo de arma de fogo, como o trabalho feito por Goudsmits (2019) que associou a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios X com energia dispersiva para detecção dos marcadores inorgânicos (Ba, Sb e Pb) com a técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) para detecção dos marcadores orgânicos (etil centralita, difenilamina e 2-nitrodifenilamina). Neste estudo a combinação das duas técnicas se mostrou eficiente em traçar um perfil químico dos resíduos gerados em disparo de arma de fogo utilizando uma única amostra, sem deterioração dos compostos orgânicos ou perda dos inorgânicos.

Fenney et al (2021) também desenvolveu estudos elaborando uma metodologia para identificar os resíduos inorgânicos e orgânicos de disparo de arma de fogo utilizando a técnica de cromatografia à líquido acoplado ao espectômetro de massas triplo quadrupolo. No trabalho os pesquisadores utilizaram moléculas para complexação dos resíduos inorgânicos possibilitando a eluição na coluna cromatográfica e identificação inequívoca dos marcadores inorgânicos (Pb, Ba e Sb). A análise dos marcadores orgânicos e inorgânicos ocorreu em 20 minutos e a metodologia aplicada se mostrou eficaz na identificação de ambos os marcadores.

No estudo de Trejos et al(2018) as autoras direcionaram sua atenção para a aplicação da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser

(LIBS, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) como uma alternativa viável na análise de marcadores inorgânicos (Pb, Sb e Cu). Além disso, exploraram o uso de eletrodos impressos em carbono para detectar marcadores orgânicos (2,4-dinitrotolueno e nitroglicerina). Esta abordagem revelou-se ágil e não destrutiva, possibilitando a análise das mesmas amostras por meio de outra técnica para validação. O estudo também evidenciou uma ocorrência reduzida de resultados falso-positivos, indicando uma perspectiva promissora para a análise em campo de amostras de interesse forense.

No contexto geral da rotina pericial, a crescente ocorrência de incidentes relacionados a armas de fogo destaca a urgência do progresso científico neste campo, impulsionando o desenvolvimento de metodologias instrumentais inovadoras. Estas metodologias não apenas visam oferecer uma alternativa mais acessível, mas também mais rápida e robusta para a identificação e análise dos resíduos resultantes de disparos de arma de fogo.

## 1.5 TRATAMENTO DE DADOS

A otimização das variáveis envolvidas em um experimento, juntamente com o tratamento e interpretação dos dados obtidos são etapas de grande importância, e muitas vezes trabalhosas, no desenvolvimento de um método analítico. Para auxiliar nesses processos, a utilização de ferramentas quimiométricas se destaca por permitir uma avaliação mais completa do sistema em estudo e transformar um elevado conjunto de dados em informação útil e mais simplificada. A quimiometria é amplamente utilizada em duas vertentes principais: na otimização experimental e na de análise de dados (CASTRO ET AL., 2016).

Além disso, a obtenção de um grande número de dados requer ferramentas capazes de facilitar a sua interpretação e identificar padrões existentes nas amostras analisadas, e assim recuperar informações relevantes sobre o sistema que permitem mensurar as tendências e possíveis agrupamentos existentes. É a partir dessa necessidade, que surge o emprego de ferramentas multivariadas para análise dos dados. Na química forense, as ferramentas quimiométricas são utilizadas principalmente para a análise de dados, especialmente se o interesse é classificar ou comparar amostras. As primeiras aplicações da quimiometria na área forense foram para caracterização de drogas ilícitas, sendo esta, ainda, a maior

aplicação da quimiometria nas ciências forenses. Nielsen et al (2017) examinaram a variação dos perfis de alcaloides e solvente residual de três apreensões de cocaína, presumivelmente originária do mesmo fabricante. Pela análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) eles observaram que duas das três apreensões consistiam em vários grupos menores de mesmo perfil de alcaloide, mas apenas um perfil foi observado para o solvente residual, sugerindo que o mesmo solvente orgânico é utilizado.

Porém, a utilização da quimiometria na química forense não se limita apenas à análise de drogas. Farid et al (2021) utilizaram a PCA para fazer a discriminação de papéis e documentos. A PCA conseguiu diferenciar as doze folhas de papel estudadas em dois grupos principais com base nos componentes envolvidos na fabricação do papel, como a celulose, cargas inorgânicas e aditivos de branqueamento. Segundo os autores, as amostras ainda poderiam ser agrupadas de acordo com as diferentes concentrações de cargas inorgânicas e os diferentes tipos de celulose.

As ferramentas quimiométricas também podem ser aplicadas em análises de GSR para discriminação entre munições, por exemplo Terry et al (2017) utilizaram a análise de componentes principais e a análise discriminante linear (LDA, do inglês *linear discriminant analysis*) para diferenciar munições com e sem Pb no primer e também identificar elementos exclusivos para diferenciar as amostras sem Pb. Como resultado, foi observado que a presença ou a ausência dos elementos característicos em munições tradicionais permitiu a discriminação dos primers, e a presença de outros elementos como Ca, K, Si e Sn auxiliou na separação das munições sem Pb.

O uso de estratégias multivariadas na análise de dados também foi reportado para o estudo de compostos orgânicos em munições (Karahacane et al (2019)). Nesse estudo, eles fizeram a determinação de compostos como etil centralina, difenilamina, nitrodifenilamina e outros, e usaram métodos não-supervisionados (PCA) e supervisionados (SVM, do inglês *support vector machines*) para fazer a discriminação de dois tipos de munições de diferentes calibres. E como resultado, os autores observaram uma nítida separação e discriminação entre as amostras.

De forma geral, a aplicação de ferramentas quimiométricas na química forense demonstra versatilidade na análise de dados complexos e variados. Seja

na caracterização de drogas ilícitas, na discriminação de papéis e documentos, ou na análise de resíduos de munições, a quimiometria fornece métodos robustos para a interpretação e organização de grandes volumes de dados. A capacidade de identificar padrões, separar amostras e realizar comparações detalhadas permite que os peritos realizem investigações mais precisas e extraiam mais informações dos dados obtidos nas cenas de crime. O contínuo desenvolvimento e aprimoramento dessas técnicas ampliam seu potencial e eficácia, consolidando sua relevância na resolução de casos forenses e na aplicação de métodos analíticos avançados para a obtenção de informações

## 1.6 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia é uma técnica físico-química de separação de misturas que envolve a interação das moléculas de interesse com a fase estacionária e com a fase móvel (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2019). A cromatografia possui duas grandes divisões, baseadas na fase móvel utilizada: cromatografia à líquido e cromatografia à gas (MALHOTRA, 2023). Atualmente, a cromatografia é acoplada a diferentes detectores, como ionização em chama, índice de refração, espalhamento de luz, espectrometria de massas, entre outras.

A espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (GC-MS) traz informações poderosas quanto às moléculas analisadas por fornecer detalhes sobre sua estrutura molecular, composição, e quantificação. A cromatografia gasosa separa os compostos da amostra com base em suas propriedades, como por exemplo, afinidade com a fase estacionária, temperatura de ebulição, e etc, enquanto a espectrometria de massas identifica e caracteriza esses compostos com base em suas razões massas/carga ( $m/z$ ) e padrões de fragmentação. Isso permite a análise precisa e abrangente de misturas complexas, facilitando a identificação de compostos desconhecidos e a quantificação de substâncias presentes em baixas concentrações (NASCIMENTO; LIMA; BARBOSA, 2018).

A forma de ionização mais comum em um GC-MS é a ionização por impacto eletrônico (EI). Nessa técnica, os compostos são ionizados por elétrons de alta energia que colidem com as moléculas da amostra, gerando íons e fragmentos. Outra técnica de ionização usada é a ionização química (CI), que utiliza um gás reativo para produzir íons a partir das moléculas da amostra. Ambas as técnicas

fornece informações sobre a estrutura molecular dos compostos e ajudam na identificação e quantificação dos analitos separados pela cromatografia gasosa (LANÇAS, 2013).

Existem duas abordagens principais e mais comuns para o acoplamento de cromatografia gasosa com espectrometria de massas: o GC-MS single quadrupolo e o GC-MS/MS triplo quadrupolo. O GC-MS combina a separação cromatográfica com a análise de massas, permitindo a identificação e quantificação de compostos com base em seus espectros de massa. (NASCIMENTO; LIMA; BARBOSA, 2018). Já o GC-MS/MS é uma técnica mais avançada que utiliza um espectrômetro de massas com três quadrupolos dispostos em série. No GC-MS/MS, o primeiro quadrupolo seleciona íons com uma relação massa/carga específica ( $m/z$ ). Esses íons selecionados são então fragmentados no segundo quadrupolo. O terceiro quadrupolo separa os íons fragmentados para gerar um espectro detalhado. Esse design permite uma análise muito mais detalhada e sensível dos compostos, proporcionando uma quantificação e identificação de alta precisão, especialmente útil para amostras complexas e na detecção de compostos em concentrações muito baixas (FARAJ et al., 2017).

## 1.7 TÉCNICAS ESPECTOMÉTRICAS

A análise da composição inorgânica de materiais é fundamental em muitos campos científicos e industriais, e diversas técnicas espectrométricas são utilizadas para essa finalidade, cada uma com suas características e aplicações específicas. Entre as técnicas espectrométricas amplamente empregadas estão a Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (GFAAS) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

O GFAAS é uma técnica altamente sensível que utiliza um forno de grafite para atomizar os elementos da amostra. Na prática, a amostra é introduzida no forno, onde é aquecida até que os elementos se convertam em átomos livres. Uma fonte de luz específica é então direcionada através da amostra, e a quantidade de luz absorvida pelos átomos é medida. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra, permitindo a sua quantificação. Apesar de sua alta sensibilidade, o GFAAS pode ter um tempo longo

de otimização do programa de aquecimento e da própria análise(ADAMS; EWEN; SHAND, 1988).

Por outro lado, a ICP-OES utiliza um plasma indutivamente acoplado para excitar os elementos da amostra a estados de alta energia. Quando esses elementos retornam ao seu estado fundamental, emitem luz em comprimentos de onda característicos(DONATI; AMAIS; WILLIAMS, 2017) A intensidade da luz emitida é então medida para determinar a concentração dos elementos presentes. O ICP-OES é eficiente para análise simultânea de múltiplos elementos e é conhecido por sua rapidez e precisão, embora possa ser menos sensível do que o GFAAS para alguns elementos específicos(DONATI; AMAIS; WILLIAMS, 2017; FERREIRA et al., 2018).

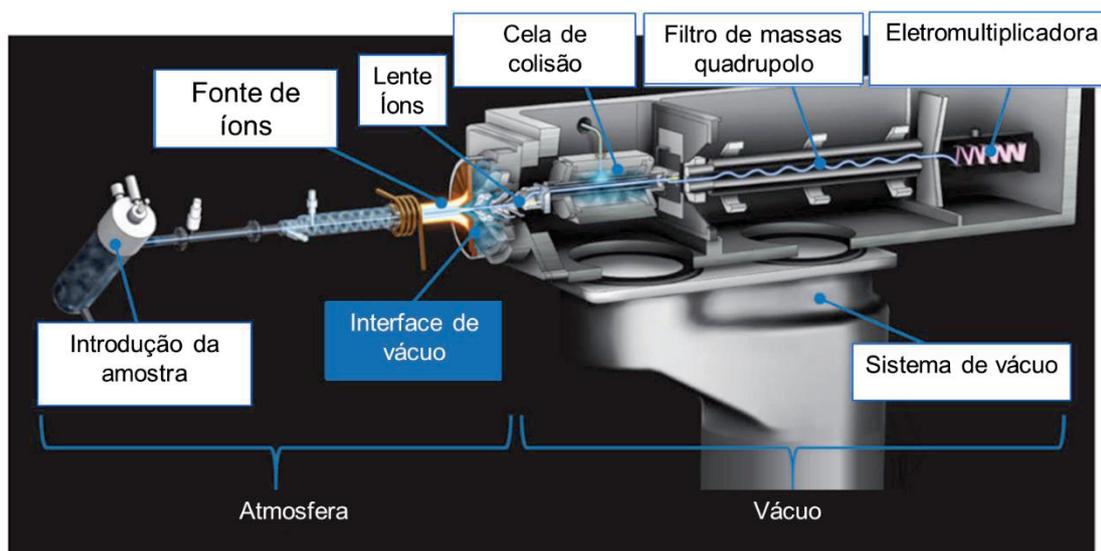
A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica versátil que combina a ionização dos elementos em um plasma de alta temperatura e a análise da razão massa/carga dos isótopos para oferecer uma determinação precisa e sensível.

O funcionamento do ICP-MS pode ser dividido em várias etapas fundamentais. Primeiramente, a amostra líquida é introduzida no sistema através de um sistema de nebulização, onde é convertida em uma névoa fina de gotículas. Essa névoa é então transportada para o plasma indutivamente acoplado, que é criado por um campo elétrico gerado por uma bobina de indução em torno de uma tocha de quartzo. O plasma de argônio, que alcança temperaturas de até 10 000 K, é uma fonte de alta energia que atomiza e ioniza os elementos da amostra. No plasma, os átomos da amostra são convertidos em íons carregados devido à energia extrema do plasma(THOMAS, 2003).

Esses íons são então direcionados para o espectrômetro de massas. O ICP-MS utiliza um sistema de três componentes principais para a análise de massas: um sistema de introdução de íons, um analisador de massas e um detector. O primeiro componente é a interface de ionização, que separa o plasma do sistema de análise de massas e transporta os íons gerados para o analisador de massas. O analisador de massas é geralmente um quadrupolo ou uma combinação de quadrupolos, que separa os íons com base na sua razão massa/carga ( $m/z$ ). No quadrupolo, os íons são filtrados e selecionados com precisão, permitindo que apenas íons de interesse sejam

analisados(WILSCHEFSKI; BAXTER, 2019). Na **FIGURA 5** é possível ver um esquema de um ICP-MS.

**FIGURA 5** – Principais componentes de um ICP-MS



**FONTE:** Adaptado de Agilent Technologies (2022)

Após a separação, os íons chegam ao detector, que mede a intensidade dos íons em diferentes faixas de massa. O detector converte esses sinais em um espectro de massas, que fornece informações detalhadas sobre os elementos presentes na amostra. O espectro resultante mostra picos correspondentes a diferentes elementos e isótopos, permitindo uma identificação precisa(THOMAS, 2003; WILSCHEFSKI; BAXTER, 2019).

O ICP-MS é extremamente sensível e pode detectar elementos em concentrações muito baixas, frequentemente na ordem de partes por trilhões. Além disso, a técnica é capaz de analisar uma ampla gama de elementos simultaneamente, oferecendo uma visão abrangente da composição elementar das amostras.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologias para identificação e quantificação de marcadores inorgânicos e orgânicos em resíduos de disparo de arma de fogo coletadas das mãos de atiradores, visando categorizar a partir do uso de técnicas quimiométricas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver metodologia analítica utilizando Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) para determinar o perfil inorgânico dos resíduos gerados após disparo de arma de fogo.
- Desenvolver metodologia analítica utilizando cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS/MS) para determinar metil centralina e etil centralina no resíduo gerado após disparo de arma de fogo.
- Definir quais elementos podem ser classificados como marcadores inorgânicos de resíduo de disparo de arma de fogo.
- Aplicar os métodos desenvolvidos em amostras coletadas na mão de atiradores após disparo de diferentes calibres;
- Avaliar a relação da geometria da arma de fogo e o perfil de deposição na mão do atirador.
- Aplicar PCA e PLS-DA nos dados dos marcadores orgânicos e inorgânicos coletados da mão de diferentes atiradores após o disparo a partir de diferentes calibres.
- Verificar a aplicabilidade da PLS-DA na predição das amostras testes positivos (de calibres conhecidos) e potenciais falso-positivas.
- Verificar a estabilidade dos marcadores orgânicos e inorgânicos ao longo do tempo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

A execução dos procedimentos de extração e quantificação dos marcadores inorgânicos foi realizada utilizando ácido nítrico (65% m/m) destilado, obtido através de um sistema de subdestilação modelo BSB-939-IR (Berghof, Eningen, GER). As curvas de calibração foram preparadas a partir de diluições apropriadas de uma solução padrão com concentração de 1000 mg/L (Merck, Darmstadt, GER) dos elementos analisados. As amostras foram diluídas e as soluções preparadas utilizando água ultrapura obtida por sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, USA).

Para a extração dos marcadores orgânicos, utilizou-se acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA). As curvas de calibração foram construídas utilizando padrões sólidos de metil centralina e etil centralina (TRC, Toronto, CA), preparados em acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA). Todo o material utilizado foi previamente descontaminado em banho de ácido nítrico 10% V/V por um mínimo de 24 horas, seguido de enxágue exaustivo em água ultrapura e secagem adequada.

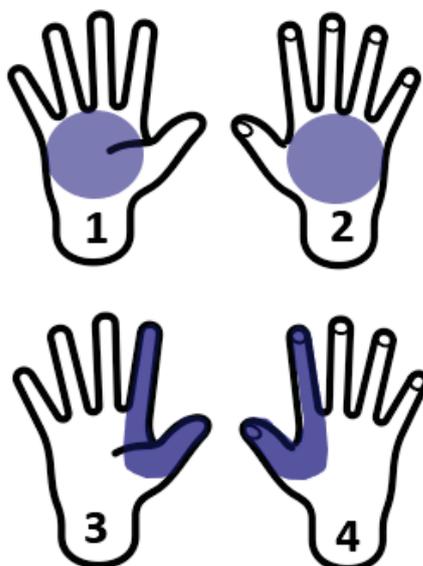
#### 3.2 COLETAS

A coleta dos resíduos de disparo de arma de fogo das mãos dos atiradores foi conduzida em colaboração com o Instituto de Criminalística do Estado do Paraná, especificamente na seção de balística situada na cidade de Curitiba, Paraná, Brasil. Durante o procedimento, os peritos realizaram a execução de quatro disparos consecutivos conforme o protocolo operacional interno estabelecido. Para a coleta, foi utilizado um *swab* seco aplicando movimentos circulares nas áreas previamente delimitadas e identificadas de 1 a 4, conforme ilustrado na **A coleta** para o estudo preliminar foi realizada separadamente em cada área definida, resultando em 8 amostras por disparo (ou seja, para mão direita e para mão esquerda do atirador, foi obtida uma amostra para cada uma das quatro áreas) após essa fase preliminar, e para a construção da PCA e PLS-DA, foi utilizado um único

swab para coletar amostras das quatro áreas da mão direita e da mão esquerda do atirador, resultando em apenas uma amostra por calibre.

**FIGURA 6.** Os *swabs* utilizados foram devidamente acondicionados em tubos Falcon de 15 mL, mantidos refrigerados e protegidos da luz até a realização da extração. A coleta para o estudo preliminar foi realizada separadamente em cada área definida, resultando em 8 amostras por disparo (ou seja, para mão direita e para mão esquerda do atirador, foi obtida uma amostra para cada uma das quatro áreas) após essa fase preliminar, e para a construção da PCA e PLS-DA, foi utilizado um único swab para coletar amostras das quatro áreas da mão direita e da mão esquerda do atirador, resultando em apenas uma amostra por calibre.

**FIGURA 6 –** Áreas de coleta dos resíduos de disparo de arma de fogo (circuladas em azul), sendo respectivamente: Área 1 - palma da mão. Area 2- Dorso da mão. Area 3 - Região entre o polegar e o indicador interna. Area 4 - Região entre o polegar e o indicador externa



**FONTE:** A Autora (2024)

Os dados mais detalhados das coletas utilizadas para construção da PCA e PLS-DA, como o modelo das armas utilizadas, calibres, tipo de munição e lateralidade manual dos atiradores encontram-se no **ANEXO 3 – DADOS DAS COLETAS DE GSR**

### 3.3 EXTRAÇÃO

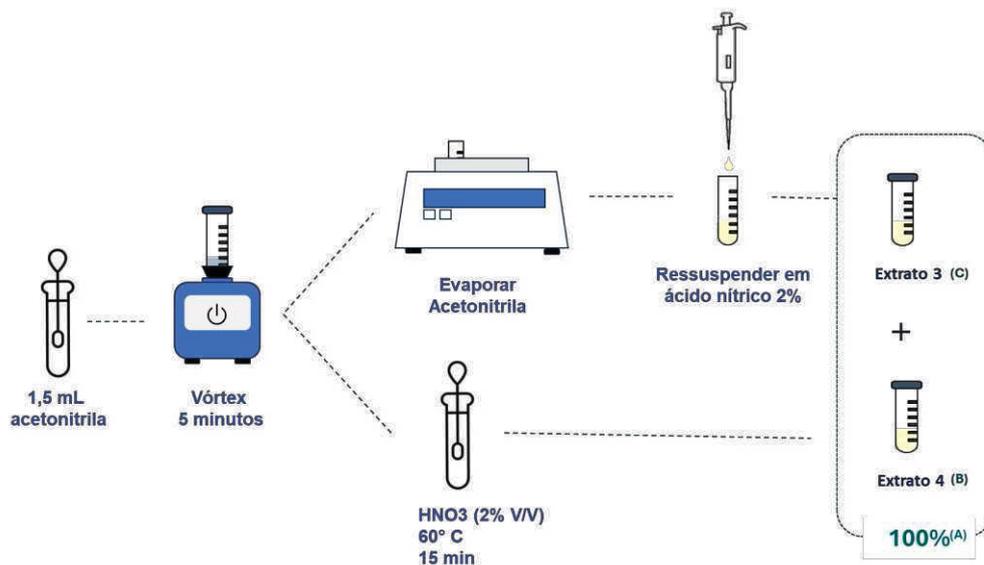
Na extração dos marcadores orgânicos, realizou-se a imersão da parte de algodão do *swab* em 1,0 mL de acetonitrila de grau HPLC. Após imersão, o conjunto foi submetido à agitação em vórtex por aproximadamente 5 minutos. O *swab* foi então removido e reservado para extração dos marcadores inorgânicos, enquanto o extrato foi filtrado através de um filtro com membrana PTFE de 0,22  $\mu\text{m}$  e armazenado em um *vial* de 2 mL e posteriormente levado para a injeção em um cromatógrafo a gás.

O *swab* utilizado para coleta foi deixado secar, em condições instrumentais, no mesmo tubo Falcon da extração do marcador orgânico. Após evaporar a acetonitrila, adicionou-se 1 mL de ácido nítrico 2%  $\text{vv}^{-1}$  ao *swab*, que foi aquecido a 60 °C com agitação a 350 rpm por 15 minutos em mesa agitadora. As amostras foram diluídas conforme necessário em ácido nítrico a 2%  $\text{vv}^{-1}$ .

### 3.4 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS ANALITOS INORGÂNICOS PELA ACETONITRILA

Para investigar se ao extrair-se os marcadores orgânicos com acetonitrila, há também extração dos inorgânicos, conduziu-se o seguinte teste, selecionou-se cinco amostras coletadas de diferentes calibres e conduziu-se a extração dos marcadores orgânicos conforme descrito anteriormente. O extrato resultante, composto por acetonitrila e marcadores orgânicos, foi evaporado até a completa *secura* em um concentrador de amostras modelo LSC-200 da Loccus (São Paulo, BR). Após a completa *secura*, foi adicionado ácido nítrico 2% (v/v), agitado vigorosamente por um minuto em um vórtex e aquecido em mesa agitadora por 15 minutos a 60 °C. Esta amostra foi então analisada por ICP-MS. O *swab* inicialmente utilizado para a extração foi tratado de acordo com a metodologia descrita nesta dissertação. A concentração total de marcadores inorgânicos foi determinada pela soma dos valores encontrados no *swab* e no extrato. A partir do valor encontrado no extrato, foi possível calcular a quantidade de marcadores orgânicos arrastados pelo solvente inorgânico. O esquema apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. ilustra a condução do estudo de avaliação do arraste dos marcadores inorgânicos.

**FIGURA 7** – Esquema da análise de arraste dos marcadores inorgânicos durante a extração pela acetonitrila. **(A)** Somatória do extrato 3 e do extrato 4 resultam em 100% dos marcadores coletados. **(B)** O extrato 4 refere-se aos marcadores coletados e que ficaram aderidos ao swab **(C)** Extrato 3 refere-se aos marcadores inorgânicos que foram arrastados mecanicamente pelo solvente orgânico



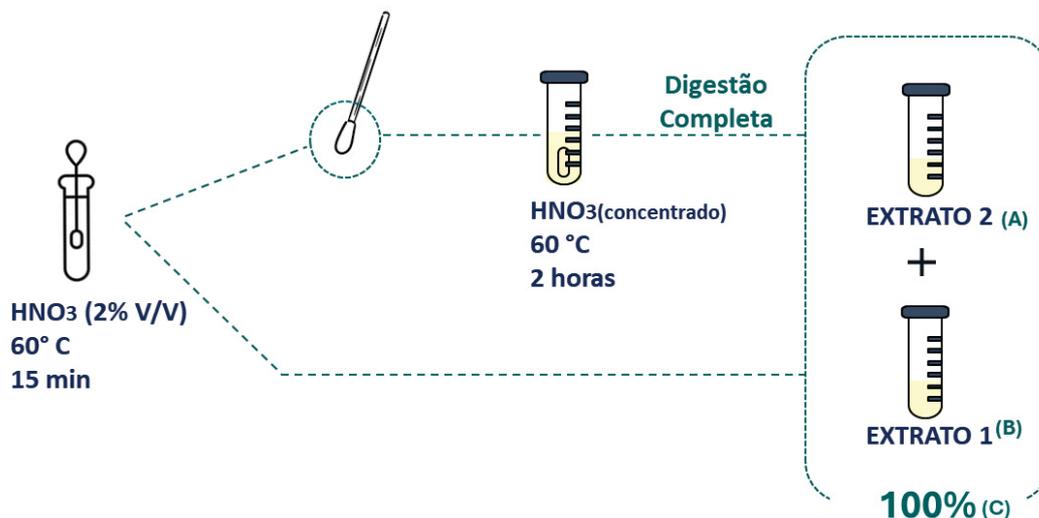
FONTE: A Autora (2024)

### 3.5 ENSAIOS DE EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO

O estudo da eficiência de extração dos marcadores orgânicos foi realizado a partir da extração dos marcadores conduzida exaustivamente conforme descrito anteriormente. O valor total dos marcadores orgânicos foi calculado como a soma de todas as extrações realizadas e o valor obtido da primeira extração reflete a porcentagem de eficiência de extração.

Para avaliar a eficácia da extração dos marcadores inorgânicos, as amostras coletadas foram submetidas ao processo de extração conforme descrito anteriormente. O *swab* contendo os resíduos foi então submetido a uma digestão completa utilizando 1 mL ácido nítrico concentrado a 60 °C por 2 horas, com agitação constante em mesa agitadora. A digestão foi conduzida até a completa decomposição da porção orgânica (algodão). Posteriormente, as amostras foram devidamente diluídas e analisadas, permitindo a quantificação dos marcadores que não foram extraídos pelo método padrão de extração. Abaixo, na **FIGURA 8** apresenta-se um esquema de como foi avaliada a eficácia de extração dos compostos inorgânicos.

**FIGURA 8** – Esquema da análise de eficiência de extração dos marcadores inorgânicos. **(A)** Extrato 2 resultante dos marcadores que não foram extraídos do algodão do swab pelo método empregado **(B)** O extrato 1 refere-se aos marcadores que foram extraídos pelo método empregado. **(C)** Somatória dos dois extratos resultam na totalidade dos marcadores coletados



FONTE: A Autora (2024)

### 3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS MARCADORES INORGÂNICOS

A quantificação dos marcadores inorgânicos foi feita utilizando o espectômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca Agilent, (Agilent Technologies, California, EUA) modelo Agilent 7800 Quadrupole, equipado com célula de colisão/reação operada em modo padrão e modo gás He (99,999%, White Martins Praxair, Brasil). Além disso, o aerossol foi diluído com argônio com o uso do sistema High Matrix Introduction (HMI). Este acessório permite a introdução de amostras mais concentradas sem causar danos instrumentais. As demais configurações instrumentais, encontram-se na **TABELA**

**1**

**TABELA 1** – Parâmetros instrumentais do ICP-MS Agilent 7800 Quadrupole.

Parâmetro	ICP-MS
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	12
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,5
Vazão do gás no nebulizador (L/min)	1,0 <sup>(a)</sup>
Vazão Hélio (mL/min)	4,5
Tempo de integração (s)	15
Número de replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Tipo Scott (Duplo passo)
Cela de colisão/reação	Modo gás He (Al, As e Fe) Modo padrão (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V e Zn)
Isótopos monitorados (m/z)	<sup>27</sup> Al <sup>+</sup> , <sup>75</sup> As <sup>+</sup> , <sup>138</sup> Ba <sup>+</sup> , <sup>114</sup> Cd <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>+</sup> , <sup>52</sup> Cr <sup>+</sup> , <sup>63</sup> Cu <sup>+</sup> , <sup>54</sup> Fe <sup>+</sup> , <sup>7</sup> Li <sup>+</sup> , <sup>55</sup> Mn <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Mo <sup>+</sup> , <sup>58</sup> Ni <sup>+</sup> , <sup>208</sup> Pb <sup>+</sup> , <sup>121</sup> Sb <sup>+</sup> , <sup>78</sup> Se <sup>+</sup> , <sup>88</sup> Sr <sup>+</sup> , <sup>48</sup> Ti <sup>+</sup> , <sup>51</sup> V <sup>+</sup> e <sup>64</sup> Zn <sup>+</sup>

**FONTE:** A autora (2024).

### 3.7 QUANTIFICAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS

Os marcadores orgânicos foram identificados e quantificados utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto, JP) modelo GCMS-TQ8050 NX, a separação ocorreu utilizando uma coluna cromatográfica com fase 5%-fenil-dimetilpolisiloxano da marca Agilent (Agilent Technologies, Canadá, EUA) com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme. O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,9999%, White Martins Praxair, Brasil) e o gás de colisão utilizado foi o argônio (99,999%, White Martins Praxair, Brasil) outras informações sobre a configuração instrumental do equipamento encontra-se na

**TABELA 2.**

**TABELA 2** – Configuração instrumental do injetor, rampa de aquecimento do forno e parâmetros do espectrômetro de massas do GC-MS/MS

<b>PARÂMETROS INJETOR</b>				
Temperatura injetor	250 °C			
Vazão total	30 mL/min			
Velocidade Linear	37,8 cm/s			
Vazão da coluna	1,10 mL/min			
Modo de injeção	Splitless			
Modo de controle de vazão	Velocidade linear			
<b>RAMPA AQUECIMENTO DA COLUNA</b>				
Coluna	Agilent DB-5ms (30 m x 0,25 ID X 0,25 µm)			
Temperatura inicial	40 °C			
Hold time 1	1,5 minutos			
Rampa de aquecimento1	35 °C/ minutos até 200 ° C			
Hold time 2	0 minutos			
Rampa de aquecimento 2	15 °C/ minuto até 320 °C			
Hold time 3	5 minutos			
<b>PARÂMETROS DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS</b>				
Modo de ionização	Impacto eletrônico			
Modo de aquisição	MRM			
Temperatura da fonte	230 °C			
Temperatura da Interface	280 minutos			
Solvente delay	1,5 minutos			
Voltagem do Detector	1,8 kV			
<b>TRANSIÇÕES</b>				
<i>Composto</i>	<i>Tempo de retenção</i>	<i>Quantificação</i>	<i>Confirmação 1</i>	<i>Confirmação 2</i>
Metil Centralina	8,70 minutos	106,1. > 77,0(CE 15)	134,1 > 77,0(CE20)	134,1 > 106(CE10)
Etil Centralina	9,05 minutos	120,0 > 77,0(CE15)	148,1 > 77,1(CE20)	148,1 > 120,1(CE5)

**FONTE:** A autora (2024)

## 4 RESULTADOS

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DOS MÉTODOS INSTRUMENTAIS

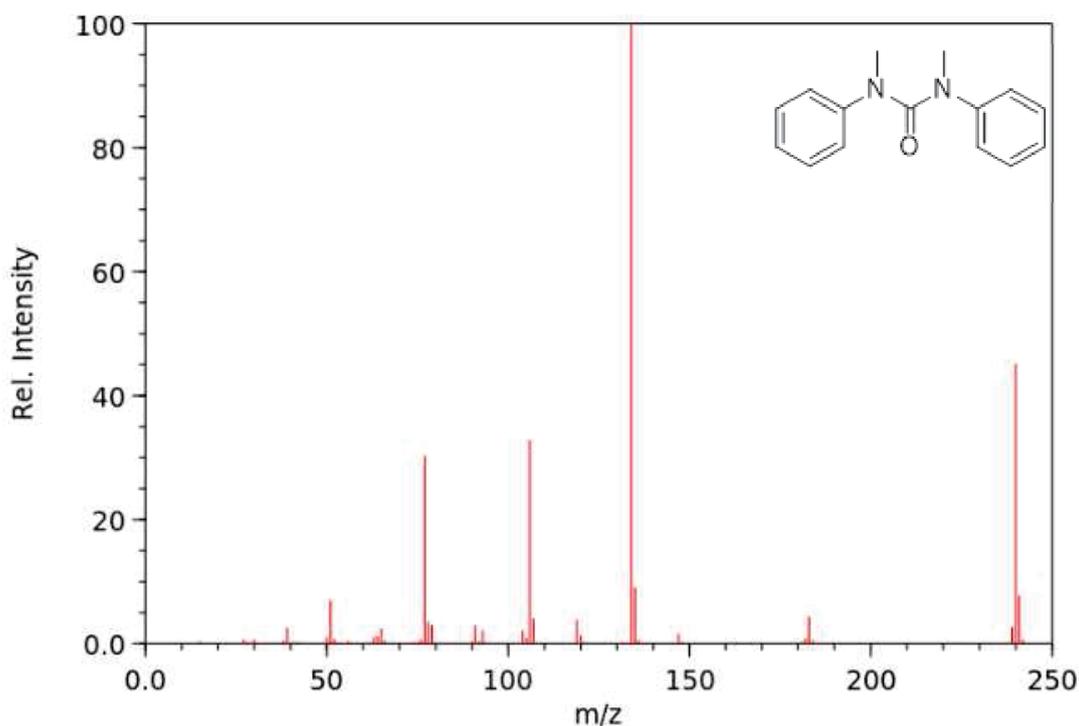
A otimização dos métodos instrumentais para determinação dos resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo por ICP-MS mostrou-se desnecessária tendo em vista que a metodologia aplicada foi previamente otimizada pelo grupo de pesquisa (ROSA et al., 2021), realizando um teste de adição e recuperação nas amostras, para avaliar o melhor isótopo a ser monitorado. Os dados de parâmetros instrumentais estão apresentados na **TABELA 1**.

Para a metodologia de determinação dos resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo, foi escolhido monitorar os compostos etil centralina e metil centralina

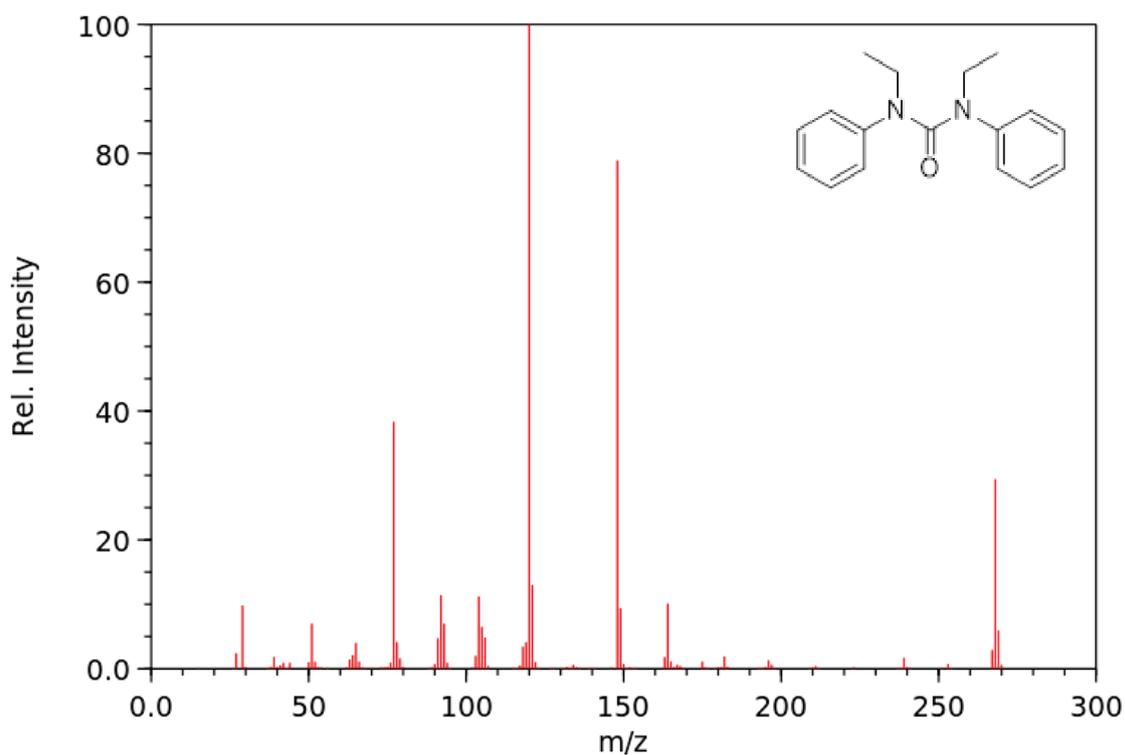
como marcadores, devido à sua presença exclusiva vinculada a munições. Esses compostos são essenciais para mitigar resultados falsos positivos. O método cromatográfico foi adaptado da abordagem desenvolvida pela OSAC (2021), visando uma análise mais rápida, modificando a rampa de aquecimento e optando por utilizar a aquisição MRM (do inglês, *Multiple Reaction Monitoring*), o que aumenta a seletividade do método. A seleção dos íons precursores e dos íons produtos foi baseada na análise de espectros de massas das duas moléculas disponíveis no NIST (National Institute of Standards and Technology).

Para o composto metil centralina (**FIGURA 9**), apesar de ser possível afirmar previamente apenas a existência das transições  $240 > 134$ ,  $240 > 106$  e  $240 > 77$ , foram otimizadas também as possíveis transições  $134 > 106$ ,  $134 > 77$  e  $106 > 77$ . No caso da etil centralina (**FIGURA 10**), foram identificadas inicialmente as transições a partir do precursor 268, sendo  $268 > 148$ ,  $268 > 120$  e  $268 > 77$ , e posteriormente otimizadas as transições adicionais  $148 > 120$ ,  $148 > 77$  e  $120 > 77$ .

**FIGURA 9** – Espectro de massas da molécula metil centralina (MC)



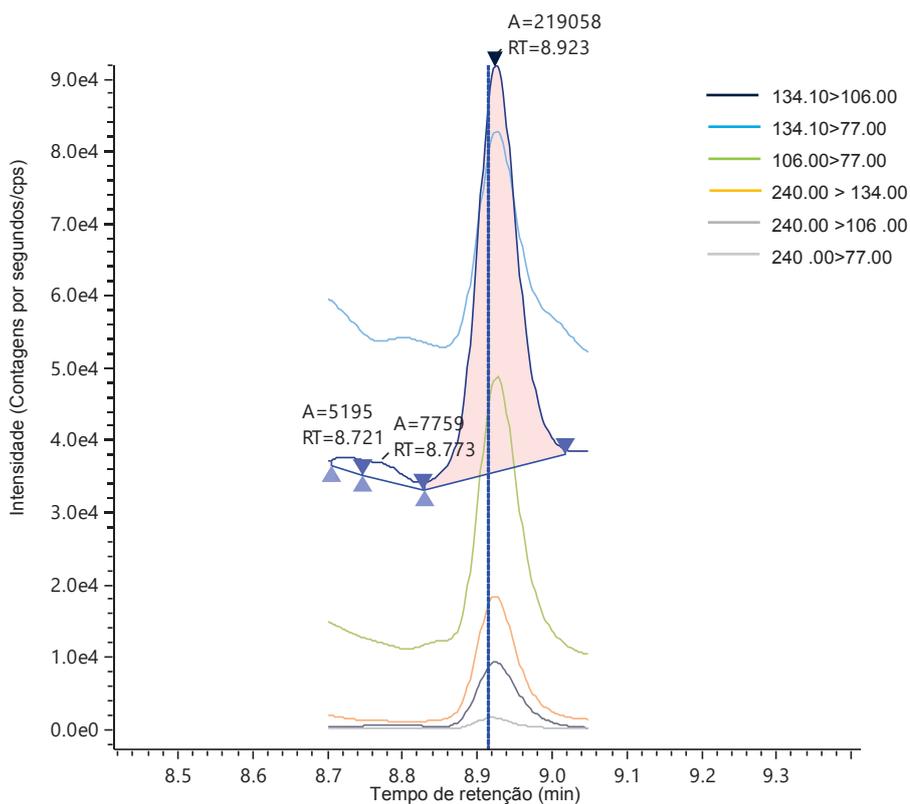
FONTE: NIST, 2024

**FIGURA 10** – Espectro de massas da molécula etil centralina (EC)

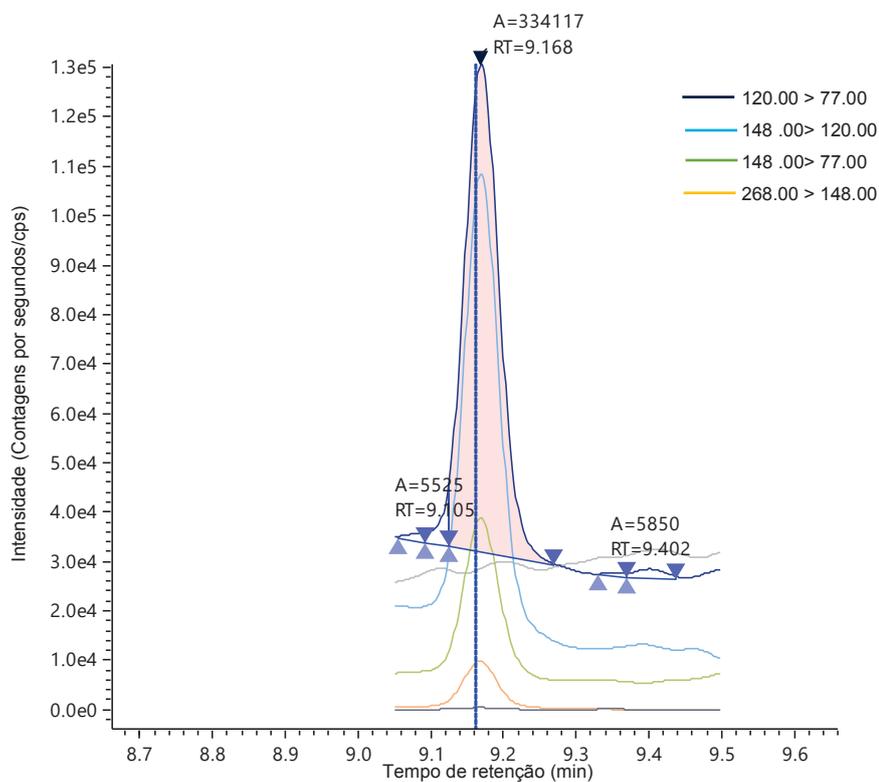
FONTE: NIST, 2024

As melhores transições e energias de colisões otimizadas encontram-se na **TABELA 2**. As tabelas do estudo das melhores energias de colisão para cada transição encontram-se no **ANEXO 1 – OTIMIZAÇÃO DAS ENERGIAS DE COLISÕES**

O cromatograma do método já otimizado no menor ponto da curva de calibração encontra-se na **FIGURA 11** para metil centralina e na **FIGURA 12** para etil centralina.

**FIGURA 11** – Cromatograma padrão de metil centralina na concentração de 0,5 ng/mL.

FONTE: A autora (2024)

**FIGURA 12** – Cromatograma do padrão de etil centralina na concentração de 0,5 ng/mL.

FONTE: A Autora (2024)

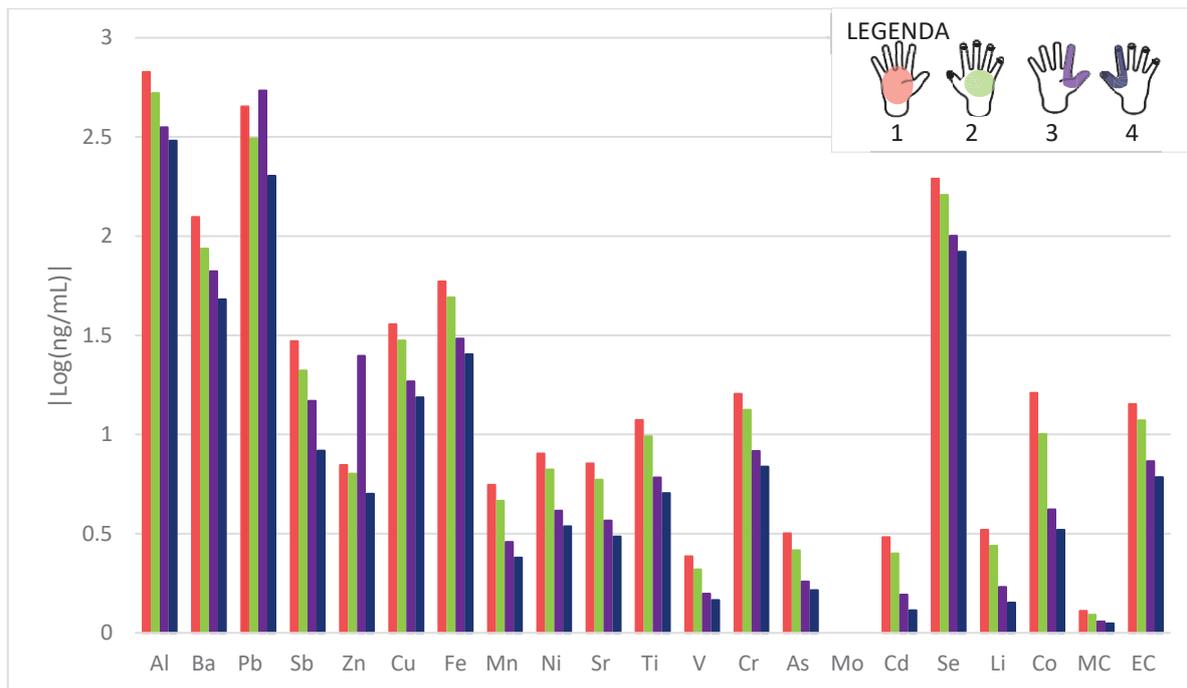
Os cromatogramas revelam que, mesmo na concentração mínima de 0,5 ng/mL, ambos os compostos apresentam intensidades significativas. A alta intensidade dos picos dos analitos confirma a robustez do método em baixos níveis de concentração. Adicionalmente, as transições de qualificação e quantificação são claramente visíveis, o que sugere uma otimização eficaz da metodologia analítica

#### 4.2 ESTUDO PRELIMINAR DOS RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO

Como fase inicial do estudo a respeito dos resíduos de disparo de arma de fogo se objetivou compreender a forma como o resíduo se deposita na mão do atirador com diferentes geometrias de armas de fogo e se além de bário, chumbo e antimônio, existem outros elementos potenciais marcadores de resíduos inorgânicos e que possam trazer informações relevantes na análise de componentes principais e por mapas auto-organizáveis (SOM), auxiliando da diferenciação dos calibres.

Para condução destes estudos utilizou-se amostras coletadas de cada área da mão direita e da mão esquerda dos atiradores utilizando uma pistola calibre 9mm e um revólver calibre 357 ambas com munição tóxica da marca CBC (Companhia Brasileira de Cartuchos). Antes de realizar o disparo, os atiradores realizaram a limpeza das mãos com água corrente e enxugaram em papel absorvente e então foram coletadas amostras das mãos dos atiradores antes de realizarem o disparo. Os valores encontrados nestas coletas foram descontados do valor encontrado após o disparo, o que elucidou que não foram encontrados traços dos analitos inorgânicos e orgânicos monitorados nos *swabs* utilizados para coleta. Os resultados encontram-se nos gráficos da **FIGURA 13** a **FIGURA 16**, sendo as concentrações dos analitos apresentadas na escala logarítmica absoluta devido à grande variação dos dados.

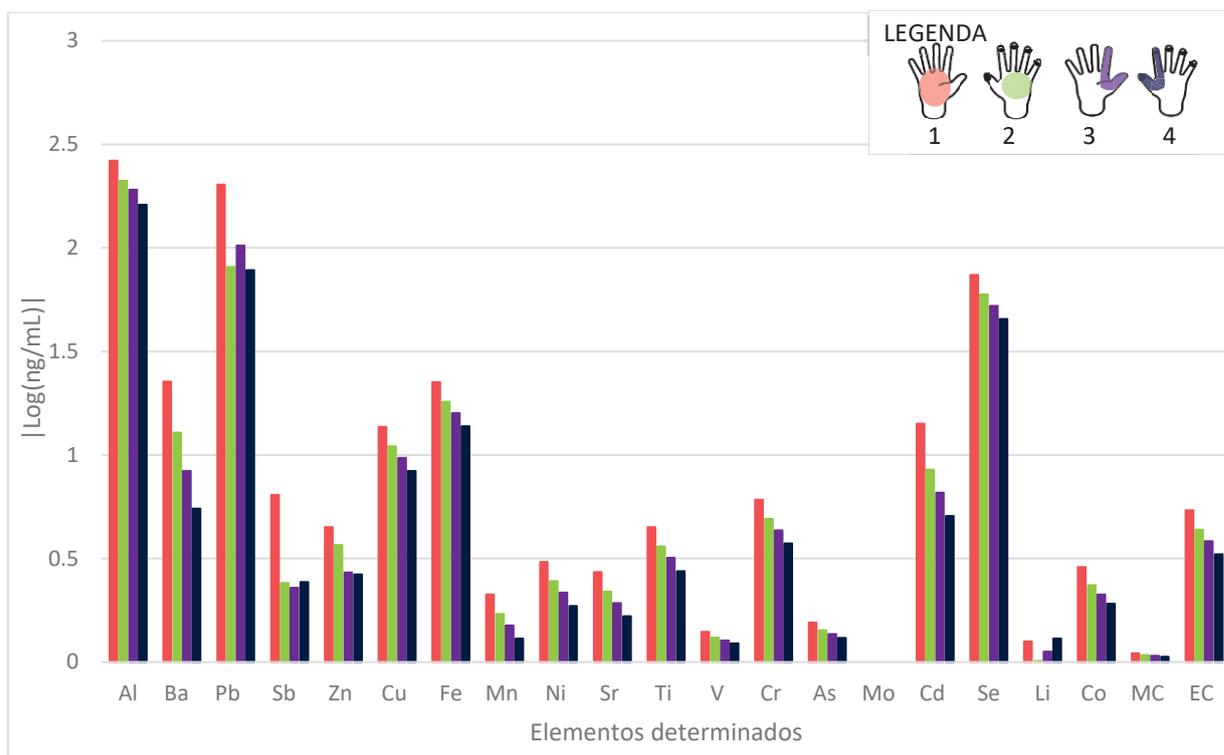
**FIGURA 13** – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão direita de um atirador após 10 disparos com uma pistola calibre 9mm.



**FONTE:** A autora (2024)

Na mão direita do atirador, observa-se uma tendência decrescente da concentração dos elementos nas áreas, sendo maior para a área 1 e menor na área 4, porém observa-se que para o chumbo e zinco essa tendência não é observada.

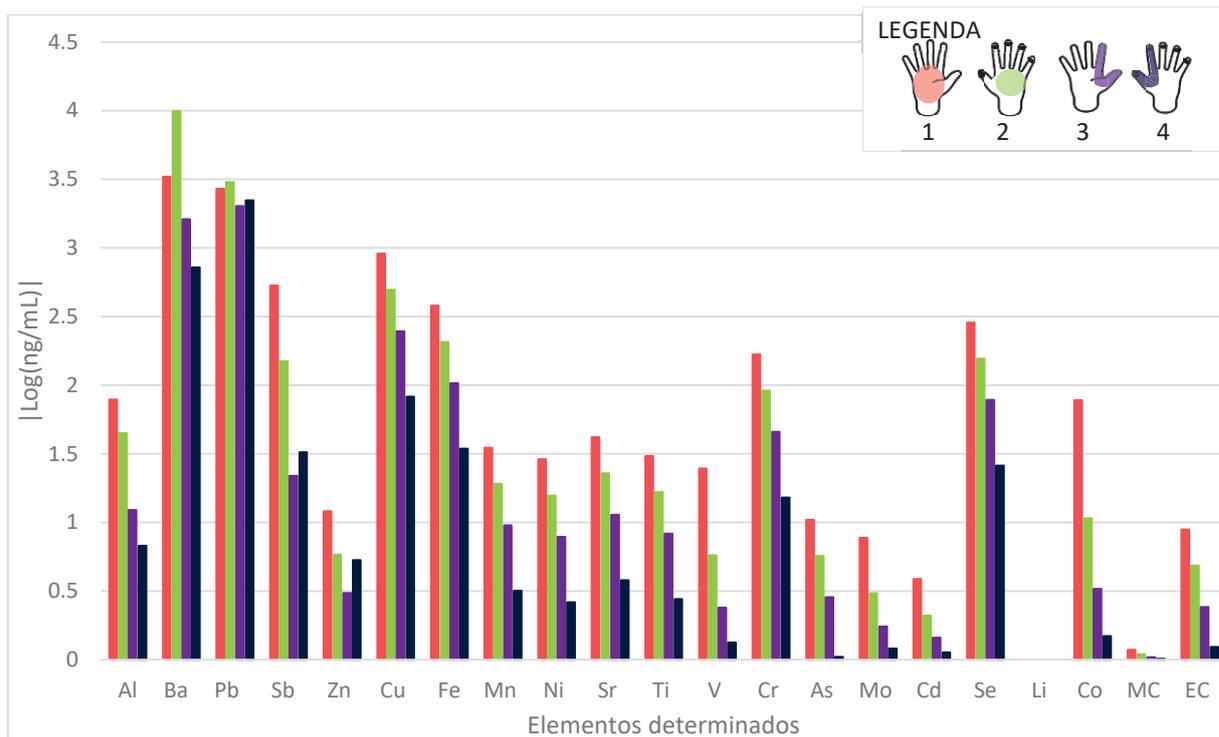
**FIGURA 14** – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão esquerda de um atirador após 10 disparos com uma pistola calibre 9mm.



**FONTE:** A autora (2024)

Para a mão esquerda do atirador, após disparos com a pistola de 9 mm, o perfil de deposição dos elementos é semelhante ao observado para a mão direita. Há uma tendência decrescente na concentração dos elementos, começando com maior concentração na área 1, seguida pela área 2, área 3 e, finalmente, a menor concentração dos elementos na área 4. No entanto, alguns elementos, como chumbo, antimônio e lítio, não seguem essa tendência.

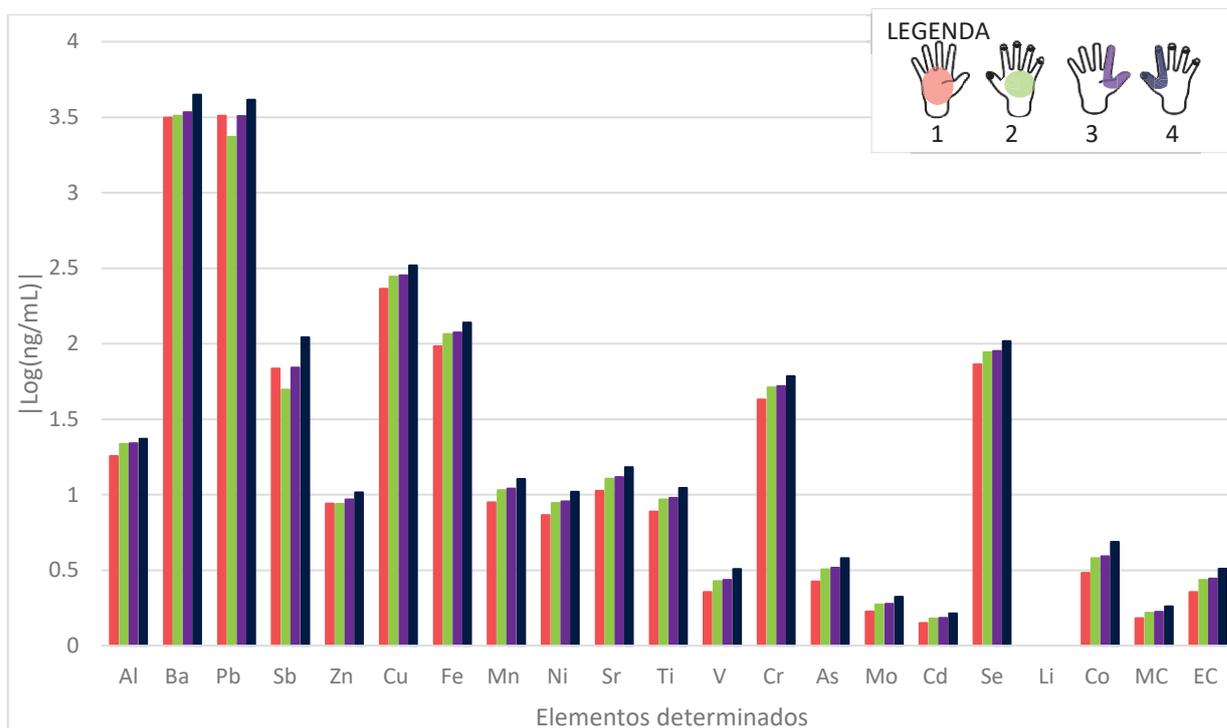
**FIGURA 15** – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão direita de um atirador após 10 disparos com um revólver calibre .357.



**FONTE:** A autora (2024)

Ao verificarmos o perfil de disposição dos elementos com o calibre 375 na mão direita do atirador, novamente o mesmo perfil observado para mão direita e esquerda após os disparos com a pistola 9mm se repete, com alguns elementos que fogem à tendência encontrada, sendo estes o bário, chumbo, antimônio o e zinco.

**FIGURA 16** – Concentração dos marcadores encontrados em cada área de coleta na mão esquerda de um atirador após 10 disparos com um revólver calibre .357



**FONTE:** A autora (2024)

Ao avaliar o perfil na mão esquerda após os disparos com o revólver .357, é encontrado um padrão inverso, onde a área com maior concentração de deposição é a área 4, seguida da área 3, área 2 e área 1 com alguns elementos que também não seguem a tendência como o chumbo, o antimônio e o estrôncio. Outro aspecto relevante é que para o revólver .357 a concentração dos analitos é mais semelhante, isso pode se dar principalmente pela geometria da arma utilizada e a forma que o resíduo de disparo de arma de fogo é ejetado do revólver.

O perfil de deposição de acordo com a literatura, pode ser influenciada por diversos fatores como o tipo de munição utilizado. A distribuição dos elementos presentes no resíduo, uma vez que as munições são compostas por diferentes materiais e revestimentos podem interagir de maneira distinta com a arma de fogo o que resulta em um perfil diferente (BROŽEK-MUCHA; ZADORA; DANE, 2003). Além disso, a posição da pessoa em relação à arma no momento do disparo, a quantidade de pólvora utilizada na munição e a própria composição dos resíduos podem influenciar a distribuição dos elementos.

É importante ressaltar que o resíduo de disparo de arma de fogo é um material complexo e heterogêneo, composto por uma mistura de partículas provenientes da pólvora, do projétil e de outros materiais presentes na arma (SEROL et al., 2023). Essa complexidade pode dificultar a interpretação dos resultados e a identificação de tendências em relação aos diferentes elementos presentes no resíduo. Portanto, é possível que alguns elementos apresentem uma distribuição mais homogênea no resíduo de disparo, enquanto outros possam apresentar uma distribuição mais concentrada em determinadas áreas. Cada elemento pode ter um comportamento específico em relação à distribuição no resíduo, e é necessário considerar esses fatores ao interpretar os resultados de análises químicas em resíduo de disparo de arma de fogo.

A contaminação cruzada também é uma forte fonte de variação que deve ser levada em consideração ao avaliar os resultados obtidos neste estudo preliminar, principalmente a contaminação oriunda da própria arma que é utilizada em um ambiente confinado (sala de tiro) onde há um alto teor de resíduos de disparo de arma de fogo. Esse fato pode explicar a mudança no perfil de deposição causado principalmente pelos elementos Zn e Pb. A existência de contaminação, que pode interferir nos resultados pode ser comprovada, com o resultado apresentado da **TABELA 3** que mostra a presença de resíduos orgânicos e inorgânicos depositados na mesa onde as armas ficam apoiadas antes dos peritos executarem os disparos, na mesa onde são feitas as fotos das armas antes dos ensaios e no plástico onde a arma fica armazenada.

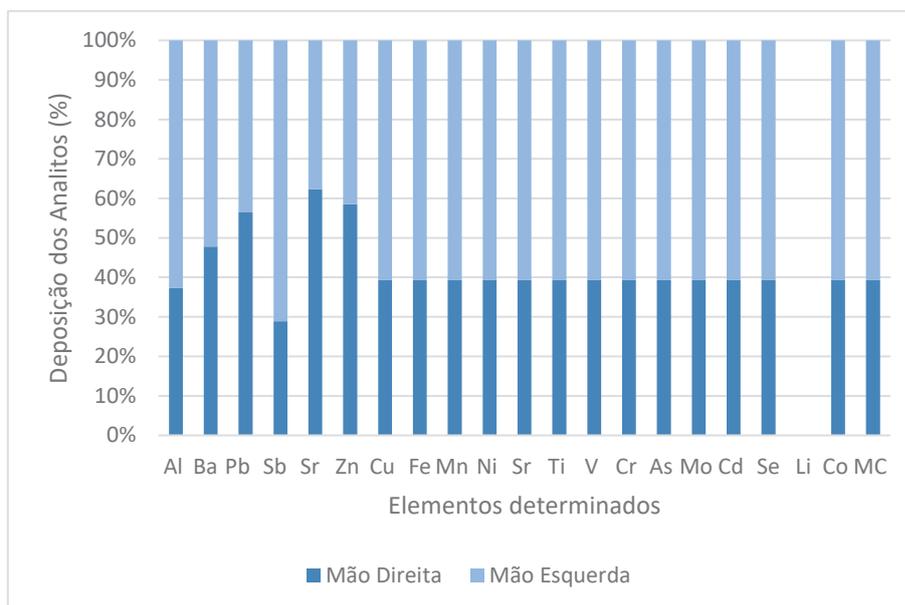
**TABELA 3** – Concentração dos analitos encontrados em locais onde as armas de fogo entram em contato antes da efetivação do disparo no setor de Balística do Instituto de Criminalística do Estado do Paraná

Local	Analitos (ng/mL)						
	Ba	Pb	Sb	Zn	Sr	MC	EC
Mesa de apoio pré disparos	250,20	327,69	520,40	36,25	46,25	1,23	25,36
Mesa de fotografia	133,25	489,30	55,36	3,25	4,36	ND	ND
Plástico de armazenamento das armas	95,5	324,12	16,36	2,98	9,25	ND	ND

**FONTE:** A Autora (2024)

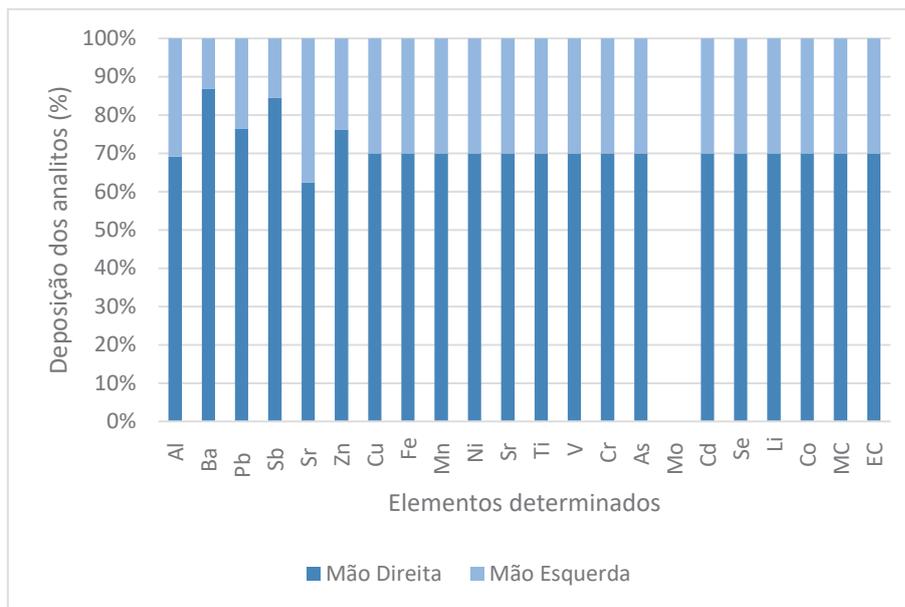
A distribuição dos resíduos resultantes do disparo de armas de fogo na superfície da mão do atirador pode ser significativamente afetada por uma série de variáveis. Entre estas, incluem-se a tipologia específica da arma empregada, o calibre associado à munição utilizada e a configuração espacial do atirador em relação ao artefato bélico (DITRICH, 2012; ZAIN et al., 2021). Uma investigação realizada por Ditrich (2012) evidenciou que a geometria intrínseca da arma de fogo exerce um papel notável na determinação da diferença de deposição dos resíduos de disparo de arma de fogo. Isso é observado nos dados plotados nos gráficos, onde é visível uma diferença no perfil de deposição dos resíduos nas áreas das mãos e entre as armas de duas geometrias diferentes. Além disso, é interessante notar na **FIGURA 17** e **FIGURA 18** que há também uma variação não apenas nas áreas de deposição mas quando se coleta de todas as áreas demarcadas na mão direita e na mão esquerda, há uma diferença significativa na quantidade depositada à partir dos dois modelos (.357 e 9mm) de arma.

**FIGURA 17** – Diferença na deposição dos analitos na mão direita e na mão esquerda de um atirador após 10 disparos de um revólver .357



**FONTE:** A Autora (2024)

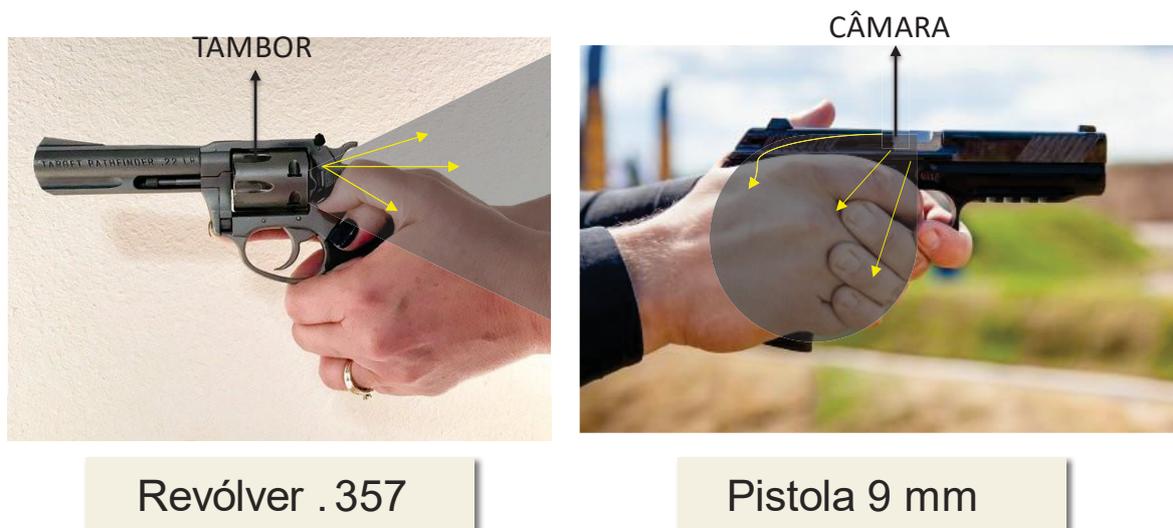
**FIGURA 18** – Diferença na deposição dos analitos na mão direita e na mão esquerda de um atirador após 10 disparos de uma pistola 9 mm.



**FONTE:** A Autora (2024)

É possível notar que na pistola 9 mm a maior concentração dos resíduos de disparo de arma de fogo se encontra na mão direita, já para o revólver .357 o inverso é observado, sendo a maior concentração dos resíduos de disparo de arma de fogo presentes na mão esquerda. Tais resultados podem ser atribuídos ao local de escape dos resíduos de disparo de arma de fogo, bem como da geometria da arma. A **FIGURA 19** mostra a diferença na origem do escape dos GSR gerado pelos dois modelos de arma de fogo: a pistola e o revólver.

**FIGURA 19** – Diferença do escape do resíduo de disparo de arma de fogo em dois modelos distintos de armas.

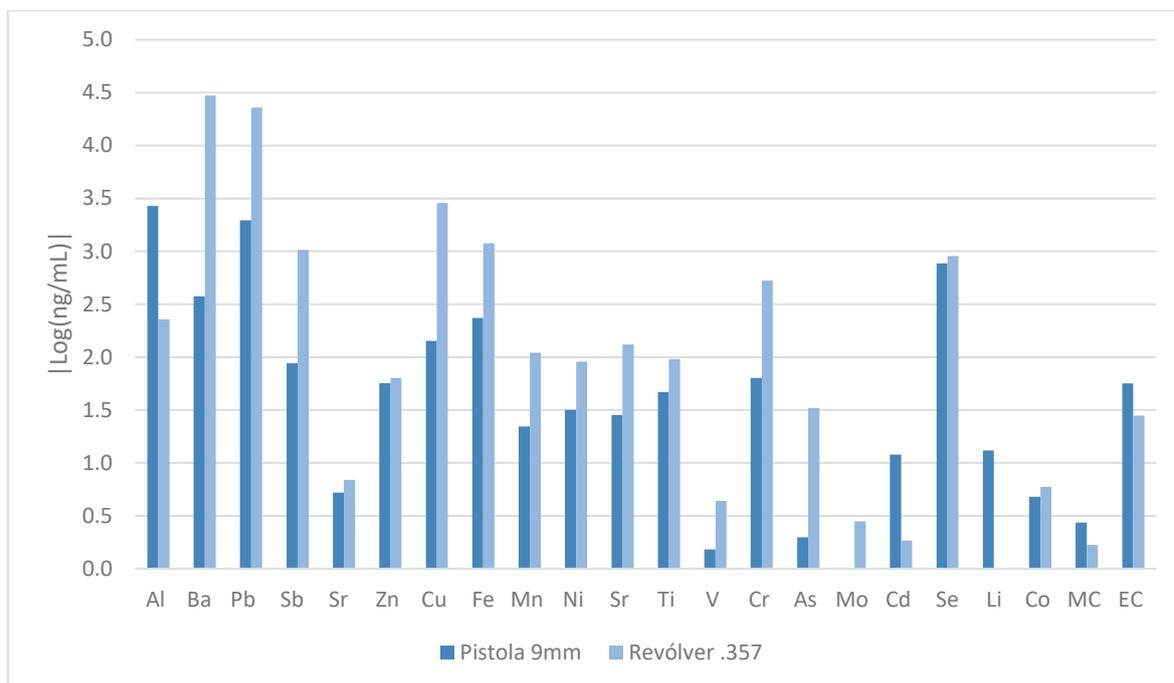


**FONTE:** A Autora (2024)

A **FIGURA 19** corrobora com o resultado observado ao comparar a incidência dos resíduos de disparo de arma de fogo em dois modelos de arma de fogo, no caso específico do revólver .357, a deposição de resíduos ocorre predominantemente sob a mão esquerda do atirador, devido ao design do tambor giratório, que fica para o lado esquerdo. Já no caso da pistola 9 mm, a câmara da arma favorece a saída dos resíduos para o lado direito e para cima, resultando em uma maior deposição de resíduos sob a mão direita do atirador. Essas informações são relevantes para a interpretação de análises químicas em resíduos de disparo de arma de fogo na mão do atirador, uma vez que fatores como a geometria da arma e a posição da mão do atirador podem influenciar significativamente a distribuição dos resíduos, reforçando a ideia de que a melhor forma de realizar a coleta das amostras em mãos de atiradores é utilizando as quatro áreas e as coletas da mão esquerda e direita, realizando apenas uma coleta que contemple toda a amostra.

Além do estudo preliminar ajudar a entender a respeito das áreas em que devem ser feitas as coletas dos resíduos de disparo de arma de fogo, esse estudo preliminar objetivou confirmar a possibilidade de diferenciação dos calibres de armas de fogo com relação aos resíduos de disparo, portanto, realizou-se uma análise para determinar se há diferenças entre calibres para os marcadores inorgânicos e orgânicos. Para isso, foi elaborado os gráficos da **FIGURA 20**

**FIGURA 20** – Comparação das concentrações encontradas nas 4 áreas da mão esquerda e direita de um atirador após disparar uma pistola 9mm e após disparar um revólver .357



**FONTE:** A autora (2024)

Como podemos observar, a partir das informações apresentadas na **FIGURA 20** existe uma variação perceptível na quantidade dos analitos inorgânicos e orgânicos entre os diferentes tipos de calibres de armas de fogo que foram submetidos à análise. Além disso, podemos notar que os elementos bário, chumbo e antimônio demonstram a maior discrepância de concentração entre esses calibres e isso sugere que esses elementos poderiam ser considerados como indicadores úteis para distinguir os diferentes calibres de armas de fogo, outro ponto importante é que essa análise preliminar pode revelar outros elementos interessantes como o alumínio, cobre, titânio, ferro, estrôncio e cromo que podem demonstrar relevância na construção da modelagem matemática, por também apresentarem uma diferença significativa entre calibres diferentes. Essa observação não apenas aponta para a capacidade potencial desses elementos para atuarem como marcadores inorgânicos na diferenciação de calibres de armas de fogo, mas também sugere um caminho interessante para pesquisas futuras. Explorar as razões subjacentes a essas diferenças nas concentrações pode proporcionar uma compreensão mais aprofundada dos processos envolvidos na geração e dispersão de resíduos de disparo. Isso, por sua vez, pode ter implicações

relevantes no campo da investigação forense, oferecendo ferramentas analíticas adicionais para a resolução de casos complexos.

#### 4.3 EFICÁCIA DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

Antes de desenvolver o modelo matemático para categorizar os calibres, é fundamental assegurar dois aspectos relacionados ao tratamento das amostras: verificar se há uma extração dos marcadores inorgânicos pela acetonitrila durante a extração dos marcadores orgânicos e verificar se a extração proposta é capaz de extrair do *swab* de forma eficaz tanto os marcadores orgânicos quanto os inorgânicos. Os testes foram conduzidos conforme descrito no item 3.5, a coleta ocorreu utilizando apenas um *swab* nas quatro áreas da mão direita e esquerda do atirador após efetuar quatro disparos, foram realizadas coletas das mãos dos atiradores antes de efetuarem o disparo, realizando a subtração dos marcadores encontrados antes do disparo e os resultados de extração dos componentes inorgânicos por acetonitrila encontra-se na **TABELA 4** e a eficiência da extração dos marcadores orgânicos na **TABELA 5**

**TABELA 4** – Dados do estudo de extração dos marcadores inorgânicos por acetoneitrila. Extrato 4 refere-se as concentrações obtidas após extração com ácido 2%(v/v) Extrato 3 refere-se à concentração encontrada na acetoneitrila, etapa na qual se extrai os analitos orgânicos. A porcentagem de perda dos analitos na acetoneitrila considera que 100% dos analitos é soma do extrato 3 com o extrato 4.

	AMOSTRA 1 (calibre 12)		AMOSTRA 2 (calibre .375)		AMOSTRA 3 (Calibre .357)		AMOSTRA 4 (calibre .22)					
	Extrato 3 (ng/mL)	Extrato 4 (ng/mL)	% Extração por acetoneitrila	Extrato 3 (ng/mL)	Extrato 4 (ng/mL)	% Extração por acetoneitrila	Extrato 3 (ng/mL)	Extrato 4 (ng/mL)	% Extração por acetoneitrila			
<b>Ba</b>	84,70	4235,09	<b>2,00</b>	343,52	13740,70	<b>2,50</b>	39,05	1172,63	<b>3,33</b>	246,98	7622,80	<b>3,24</b>
<b>Sb</b>	31,07	971,07	<b>3,20</b>	105,47	2511,26	<b>4,20</b>	7,01	197,58	<b>3,55</b>	43,98	1282,19	<b>3,43</b>
<b>Pb</b>	557,36	10928,65	<b>5,10</b>	1072,33	24937,79	<b>4,30</b>	107,60	2418,06	<b>4,45</b>	624,07	15221,16	<b>4,10</b>
<b>Al</b>	43,28	2060,86	<b>2,10</b>	78,91	6415,15	<b>1,23</b>	54,23	2410,29	<b>2,25</b>	78,41	4000,38	<b>1,96</b>
<b>Cu</b>	33,20	1277,03	<b>2,60</b>	68,46	2900,83	<b>2,36</b>	10,74	355,58	<b>3,02</b>	40,63	1461,51	<b>2,78</b>
<b>Fe</b>	48,56	1348,82	<b>3,60</b>	35,74	1195,17	<b>2,99</b>	4,11	128,10	<b>3,21</b>	24,47	889,97	<b>2,75</b>
<b>Mn</b>	3,19	62,52	<b>5,10</b>	4,71	112,25	<b>4,20</b>	0,78	17,21	<b>4,55</b>	3,64	78,55	<b>4,64</b>
<b>Ni</b>	2,40	66,67	<b>3,60</b>	3,48	87,36	<b>3,98</b>	0,92	28,30	<b>3,26</b>	1,84	48,85	<b>3,76</b>
<b>Sr</b>	3,26	97,78	<b>3,33</b>	5,38	134,52	<b>4,00</b>	1,02	24,20	<b>4,20</b>	3,72	101,07	<b>3,68</b>
<b>Ti</b>	2,66	59,08	<b>4,50</b>	5,15	100,57	<b>5,12</b>	1,91	38,46	<b>4,96</b>	5,80	137,53	<b>4,22</b>
<b>Zn</b>	34,07	651,46	<b>5,23</b>	85,01	1949,84	<b>4,36</b>	28,42	567,24	<b>5,01</b>	41,64	836,24	<b>4,98</b>
<b>V</b>	0,21	3,46	<b>6,20</b>	0,25	4,53	<b>5,42</b>	0,07	1,42	<b>4,75</b>	0,17	3,15	<b>5,45</b>
<b>Cr</b>	12,87	395,99	<b>3,25</b>	20,66	514,01	<b>4,02</b>	2,34	73,02	<b>3,21</b>	24,05	621,52	<b>3,87</b>
<b>As</b>	0,51	14,86	<b>3,45</b>	1,07	26,49	<b>4,03</b>	0,14	4,18	<b>3,25</b>	0,64	15,81	<b>4,05</b>
<b>Mo</b>	0,03	1,07	<b>3,20</b>	0,08	2,37	<b>3,21</b>	ND	ND	<b>ND</b>	ND	ND	<b>3,35</b>
<b>Cd</b>	ND	ND	<b>ND</b>	0,02	1,88	<b>1,23</b>	ND	ND	<b>ND</b>	0,01	0,48	<b>2,54</b>
<b>Se</b>	32,27	876,92	<b>3,68</b>	21,27	868,28	<b>2,45</b>	25,52	785,26	<b>3,25</b>	25,78	859,34	<b>3,00</b>
<b>Li</b>	ND	ND	<b>ND</b>	ND	ND	<b>ND</b>	0,36	12,38	<b>2,94</b>	ND	ND	<b>2,75</b>
<b>Co</b>	0,17	5,30	<b>3,20</b>	0,20	6,28	<b>3,20</b>	0,17	4,86	<b>3,45</b>	0,18	6,02	<b>2,98</b>

FONTE: A autora (2024).

Conforme apresentado na **TABELA 5**, observou-se uma extração quando empregada a acetonitrila, o que é esperado conforme estudos anteriores indicam a transferência potencial dos marcadores inorgânicos (ALI et al., 2016; COOK, 2016). No entanto, os valores de extração foram inferiores a 6%, o que representa um valor baixo.

Quanto à eficiência de extração dos marcadores orgânicos, são apresentados os resultados na **TABELA 5**.

**TABELA 5** – Dados do teste de eficiência de extração dos marcadores orgânicos Metil centralina e Etil centralina

		<i>Concentração em ng/mL</i>	
		<b>MC</b>	<b>EC</b>
<b>Amostra 1</b>	extração 1	ND	6,80
	extração 2	ND	0,60
	extração 3	ND	0,02
	extração 4	ND	ND
	Eficiência de extração (%)	ND	91,64
<b>Amostra 2</b>	extração 1	ND	26,95
	extração 2	ND	1,37
	extração 3	ND	0,02
	extração 4	ND	ND
	Eficiência de extração (%)	ND	95,13
<b>Amostra 3</b>	extração 1	33,00	ND
	extração 2	2,26	ND
	extração 3	0,05	ND
	extração 4	0,01	ND
	Eficiência de extração (%)	93,43	ND
<b>Amostra 4</b>	extração 1	ND	60,79
	extração 2	ND	4,37
	extração 3	ND	0,05
	extração 4	ND	0,00
	Eficiência de extração (%)	ND	93,23

**FONTE:** A Autora (2024)

Os resultados de eficiência de extração para os marcadores orgânicos foram satisfatórios, com uma média de eficiência de extração de aproximadamente 93% para ambos os compostos. Devido ao uso de amostras reais para avaliação

da extração, a presença de metil centralina foi detectada em apenas uma das coletas. Esse resultado é esperado, uma vez que se adiciona metil centralina ou etil centralina nas munições e não nos dois compostos.

TABELA 6 – Avaliação da eficácia de extração dos marcadores inorgânicos

	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2			AMOSTRA 3			AMOSTRA 4			MÉDIA EFICÁCIA (%)
	Extrato (ng/mL)	Resíduo swab (ng/mL)	Eficácia extração (%)	Extrato (ng/mL)	Resíduo swab (ng/mL)	Eficácia extração (%)	Extrato (ng/mL)	Resíduo swab (ng/mL)	Eficácia extração (%)	Extrato (ng/mL)	Resíduo swab (ng/mL)	Eficácia extração (%)	
<b>Ba</b>	4102,74	535,00	86,96	12855,04	1734,15	86,51	1122,60	142,68	87,29	7638,70	978,52	87,19	86,99
<b>Sb</b>	954,60	92,21	90,34	2362,00	254,39	89,23	192,20	17,26	91,02	1349,58	130,50	90,33	90,23
<b>Pb</b>	10592,25	893,99	91,56	23675,02	2287,01	90,34	2313,11	202,86	91,23	15515,26	1483,26	90,44	90,89
<b>Al</b>	2122,52	235,60	88,90	5847,64	748,50	87,20	2332,19	295,49	87,33	3766,01	493,35	86,90	87,58
<b>Cu</b>	1264,28	102,53	91,89	2751,01	266,02	90,33	344,07	32,88	90,44	1451,24	138,88	90,43	90,77
<b>Fe</b>	1471,52	209,25	85,78	1147,74	151,73	86,78	180,67	23,69	86,89	852,85	121,28	85,78	86,31
<b>Mn</b>	65,96	6,46	90,20	106,05	9,18	91,34	17,56	1,72	90,23	74,95	7,67	89,76	90,38
<b>Ni</b>	64,92	9,35	85,60	87,29	12,74	85,40	26,89	4,04	84,99	49,91	6,74	86,50	85,62
<b>Sr</b>	96,21	9,96	89,65	126,47	14,47	88,56	23,76	2,48	89,54	102,17	11,60	88,65	89,10
<b>Ti</b>	55,51	4,14	92,54	92,22	6,87	92,55	38,88	2,86	92,64	126,95	9,45	92,56	92,57
<b>Zn</b>	646,69	99,27	84,65	1825,67	281,88	84,56	559,15	89,52	83,99	831,37	120,05	85,56	84,69
<b>V</b>	3,01	0,05	98,45	4,22	0,10	97,56	1,27	0,18	85,97	3,48	0,12	96,58	94,64
<b>Cr</b>	395,94	37,81	90,45	507,33	49,46	90,25	75,33	2,67	96,45	607,74	20,97	96,55	93,43
<b>As</b>	13,91	1,62	88,36	31,71	3,90	87,69	4,18	0,47	88,69	16,29	2,08	87,26	88,00
<b>Mo</b>	0,70	0,17	75,56	2,69	0,67	75,25	ND	ND	70,36	0,38	0,09	75,69	74,22
<b>Cd</b>	0,36	0,04	89,25	1,78	0,21	88,25	ND	ND	87,69	0,87	0,13	84,69	87,47
<b>Se</b>	907,00	175,14	80,69	867,09	162,58	81,25	749,12	129,97	82,65	959,13	182,23	81,00	81,40
<b>Li</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12,29	0,57	95,36	ND	ND	ND	95,36
<b>Co</b>	5,18	0,61	88,25	5,73	0,62	89,20	4,90	0,48	90,25	6,02	0,59	90,12	89,46

FONTE: A Autora (2024)

Conforme apresentado na **TABELA 6** houve uma excelente eficiência de extração (Acima de 70% para todos os analitos) o que indica que a metodologia de extração é eficiente e que com o seu emprego é possível garantir a exatidão e a confiabilidade dos dados na modelagem matemática dos calibres.

#### 4.4 VALIDAÇÃO PARCIAL DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Para assegurar que um método analítico desenvolvido forneça dados confiáveis e passíveis de interpretação sobre a amostra, é crucial submetê-lo a um processo de validação. Essa etapa envolve uma série de testes, entre eles: seletividade, intervalo de trabalho, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez. (BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004).

Devido ao acesso limitado aos equipamentos, optou-se por realizar uma validação parcial abordando para os marcadores majoritários (Ba, Sb e Pb) apenas os parâmetros: limite de quantificação, limite de detecção, exatidão e precisão (repetitividade). Para os marcadores orgânicos (MC e EC) abordou-se linearidade, limite de quantificação, limite de detecção, exatidão e precisão (repetitividade). Realizando assim uma validação parcial da metodologia.

##### 4.4.1 Linearidade

A linearidade refere-se à capacidade de um método em produzir respostas proporcionais às variações nas concentrações dos analitos de interesse. Ao estabelecer uma relação linear entre a concentração e o sinal analítico, é possível garantir uma interpretação precisa dos resultados ao longo de uma faixa de concentrações. Essa avaliação é fundamental para verificar a resposta do método em diferentes níveis de concentração e identificar eventuais limitações ou desvios da linearidade.

A linearidade dos marcadores orgânicos foi submetida a uma análise detalhada, envolvendo a elaboração de três conjuntos de curvas, cada um compreendendo sete níveis distintos de concentração. Essas curvas foram

construídas a partir da utilização de três soluções-mãe diferentes. As curvas foram preparadas em acetonitrila. Os resultados concernentes à avaliação da linearidade estão documentados no **ANEXO 2 – DADOS DA VALIDAÇÃO**

A ausência de outliers nos resultados é um indicativo de que o procedimento experimental foi executado de forma precisa e consistente. Essa observação é corroborada pela baixa dispersão entre as triplicatas de cada ponto, conforme evidenciado pelo baixo DPR médio. A consistência das medições sugere que fatores externos, como erros experimentais ou variações não controladas, foram minimizados.

Além disso a avaliação o  $R^2$  que foi de 0,9998 para MC e EC, o que sugere uma relação forte e altamente significativa entre as variáveis incluídas no modelo matemático, sugerindo que cerca de 1% da variação total da variável dependente não é explicada pelo modelo matemático.

Os dados também foram submetidos ao teste de Levene para avaliar homogeneidade das variâncias, conforme evidenciado **TABELA 1** e **TABELA 2** do **ANEXO 2** os valores  $p$  obtidos são maiores que 0,05 para ambos os analitos, o que confirma que as variâncias das variáveis dependentes são iguais entre os diferentes grupos e, portanto, os dados são homocedásticos.

A avaliação dos marcadores inorgânicos foi limitada devido à disponibilidade de equipamento. Apenas foi possível realizar a duplicata da curva de calibração, e o baixo número de repetições inviabilizou a aplicação de tratamentos estatísticos, como o teste de Grubbs e a análise de homogeneidade de variâncias pelo teste de Levene, nos dados obtidos.

#### 4.4.2 Limite de quantificação e detecção

Os LD e LQ foram calculados utilizando o método matemático que leva em consideração o desvio padrão relativo do branco analítico e o coeficiente angular da curva de calibração. O LD e LQ teóricos calculados, apontaram para um limite de quantificação inferior a 1 ng/mL, foi estabelecido um limite de quantificação de 1 ng/mL para os marcadores orgânicos e 2 ng/mL para os marcadores inorgânicos. Essa determinação decorre do fato de que as amostras não apresentam concentrações do analito tão diminutas a ponto de justificar a utilização de um limite de quantificação tão exíguo. Portanto, procedeu-se à avaliação da precisão e

exatidão a 1 ng/mL para os marcadores orgânicos e 2ng/mL para os marcadores inorgânicos.

#### 4.4.3 Exatidão e Precisão

A exatidão e a precisão são parâmetros fundamentais na validação de métodos analíticos, desempenhando um papel crucial na garantia da confiabilidade e robustez das análises realizadas. A exatidão refere-se à proximidade dos resultados obtidos com o valor verdadeiro ou aceito, fornecendo uma medida da acurácia do método. Por outro lado, a precisão diz respeito à consistência e reprodutibilidade dos resultados quando o método é repetido sob as mesmas condições. Esses dois critérios estão intrinsecamente interligados, pois a obtenção de resultados precisos é um pré-requisito para a obtenção de resultados verdadeiros e confiáveis.

Na análise dos marcadores inorgânicos de resíduos resultantes de disparos de armas de fogo a avaliação dos parâmetros de desempenho assume um papel crucial. Essa avaliação busca assegurar que o método empregado seja capaz de extrair de maneira eficaz os marcadores de interesse, mantendo um nível elevado de exatidão.

O teste realizado com o objetivo de avaliar a exatidão e a precisão do método consistiu em contaminar os *swabs* com os marcadores em três diferentes níveis de concentração. O procedimento envolveu a pipetagem dos padrões contendo os marcadores sobre a porção de algodão do *swab*. Após aguardar aproximadamente um dia para secagem, os *swabs* foram submetidos à extração conforme a metodologia usual. Os resultados obtidos desses testes estão detalhadamente apresentados nas **TABELA 3** a **FONTE:** A autora (2024)

#### **TABELA 7** do **ANEXO 2.**

Os valores obtidos quanto à exatidão e precisão, conforme descrito na DOQ-CGCRE-008(INMETRO, 2019), para os níveis adicionados de 1 e 6 ng/mL exigem valor aceitável de recuperação média de 40 - 120 % e para 10 ng/mL 60 - 115 %, o que demonstra que os resultados obtidos são exatos, já que se enquadram dentro da faixa de recuperação estimada. Ao analisamos a precisão dos resultados, os desvios padrão relativo obtidos estão dentro dos parâmetros descritos pelo DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2019) (1 a 6 ng/mL – 30% e 10 ng/mL

– 21%) pois os DPR obtidos são baixos, o que indica uma baixa dispersão dos dados obtidos e, portanto, demonstra a capacidade do método em reproduzir de modo consistente as medições. De forma geral, os resultados obtidos evidenciam a exatidão e precisão do método, portando um método apto a ser aplicado na aquisição de bons dados para construção de um modelo de PCA e PLS-DA confiáveis.

#### 4.5 PERSISTÊNCIA DOS MARCADORES APÓS COLETA

A realidade da rotina laboratorial dentro da polícia científica é extremamente desafiadora, com um grande volume de amostras para análise. Devido a essa alta demanda, muitas amostras levam um longo tempo armazenadas desde a coleta e a análise efetivamente. Portanto, é crucial investigar se, mesmo após longos períodos de espera, os marcadores orgânicos e inorgânicos seguem presentes na amostra. Os marcadores mais suscetíveis a perdas e alterações são os orgânicos segundo estudos de Arndt et al (2012) e Hofstetter (2017) que indicam que estes marcadores, na pele humana, desaparecem completamente após 4 horas do disparo. Apesar de haver estudos relacionados a persistência dos marcadores na pele dos atiradores, não existem estudos que abordem a estabilidade destes marcadores nos swabs de coleta. Para realizar esse estudo guardou-se 3 amostras de diferentes calibres (9mm, .38 e .40) sob refrigeração (-18°C) durante 12 meses, que foram então analisadas a fim de verificar a presença ou ausência da metil centralina, etil centralina, bário, chumbo e antimônio. A **TABELA 7** mostra os valores obtidos, e um comparativo de resultados obtidos em amostras de mesmo calibre, mas que foram extraídas no dia da coleta e analisadas em menos de 15 dias após a coleta.

**TABELA 7** – Concentrações dos principais marcadores (Ba, Pb, Sb, EC e MC) obtidos de amostras que foram armazenadas por 12 meses.

		Concentração em ng/mL				
		MC	EC	Ba	Pb	Sb
Armazenadas por 12 meses	0.38	20,35	<LQ	730,20	230,20	958,65
	. 40	< LQ	25,12	8623,00	2012,00	19136,30
	9mm	<LQ	0,98	452,30	100,30	865,78
Analisadas em até 15 dias	0.38	31.20	<LQ	896,00	232,00	1736,00
	0.40	<LQ	28,30	8769,00	2336,00	22110,00
	9 mm	<LQ	1,25	680,00	137,00	1227,00

Fonte: A Autora (2024)

Conforme evidenciado, os marcadores permanecem detectáveis nas amostras mesmo após um período de armazenamento de até 12 meses, o que é um resultado positivo. Isso amplia as oportunidades para a análise de amostras após longos períodos de guarda. Os resultados são particularmente promissores na detecção de marcadores orgânicos, os quais desempenham um papel crucial na distinção entre resíduos de disparo de arma de fogo e outros resíduos contendo bário, chumbo e antimônio. A variação observada entre as concentrações nas amostras armazenadas por 12 meses e as extraídas no mesmo dia da coleta pode ser atribuída à perda dos analitos ou a variações devido ao fato de as amostras não serem provenientes da mesma arma, munição ou atiradores. A intenção de apresentar esses dados é apenas para compreender se houve uma queda acentuada nas concentrações.

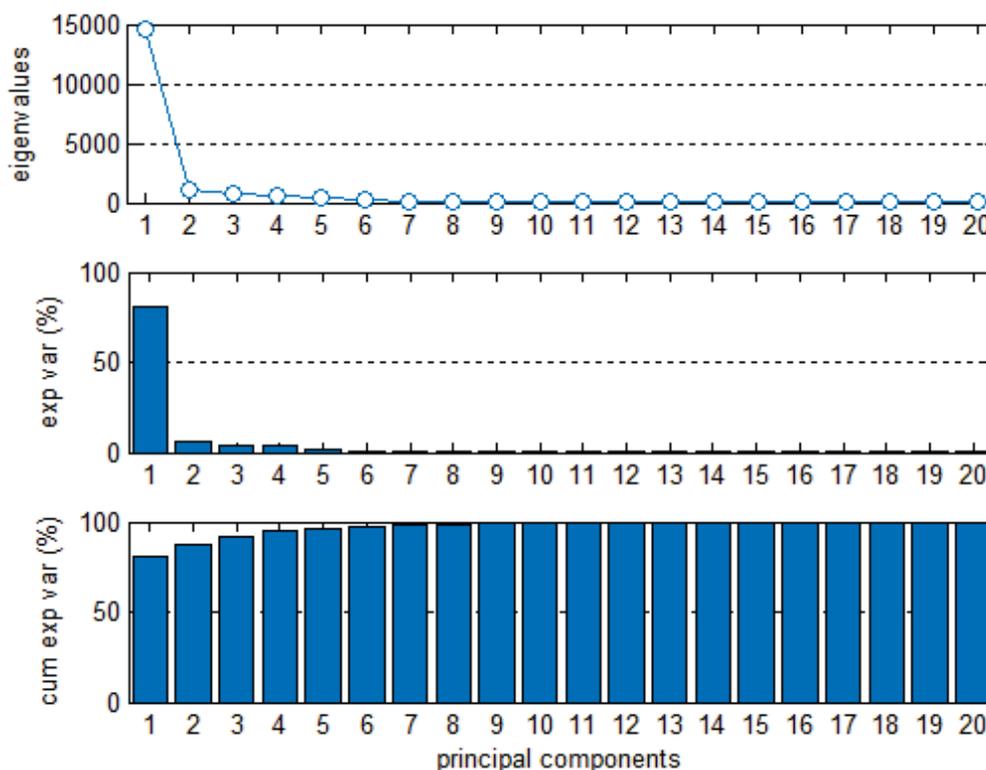
#### 4.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Para a análise das componentes principais dos dados obtidos, foi utilizado o software MATLAB R2014b (MathWorks, Estados Unidos), utilizando a PCA Toolbox (Grupo de pesquisa de quimiometria e QSAR de Milão, University of Milan – Bicocca, Itália). O modelo foi construído a partir de uma matriz de dados contendo 21 variáveis (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V,

Zn; MC e EC) e 46 amostras de 10 diferentes calibres (12, .375,.357, .22, .32, .38, .380, .40, .45 e 9mm) que foram coletadas da após o atirador executar 4 disparos sequenciais. Para tratar os dados, aplicou-se como pré-tratamento a normalização por Pareto, devido à notável disparidade nas ordens de grandeza no conjunto de dados, o que poderia resultar em perda de informações. Esse método reduz o impacto das variáveis com maior variabilidade, suavizando sua influência e permitindo que variáveis com menor variância também contribuam para a análise.

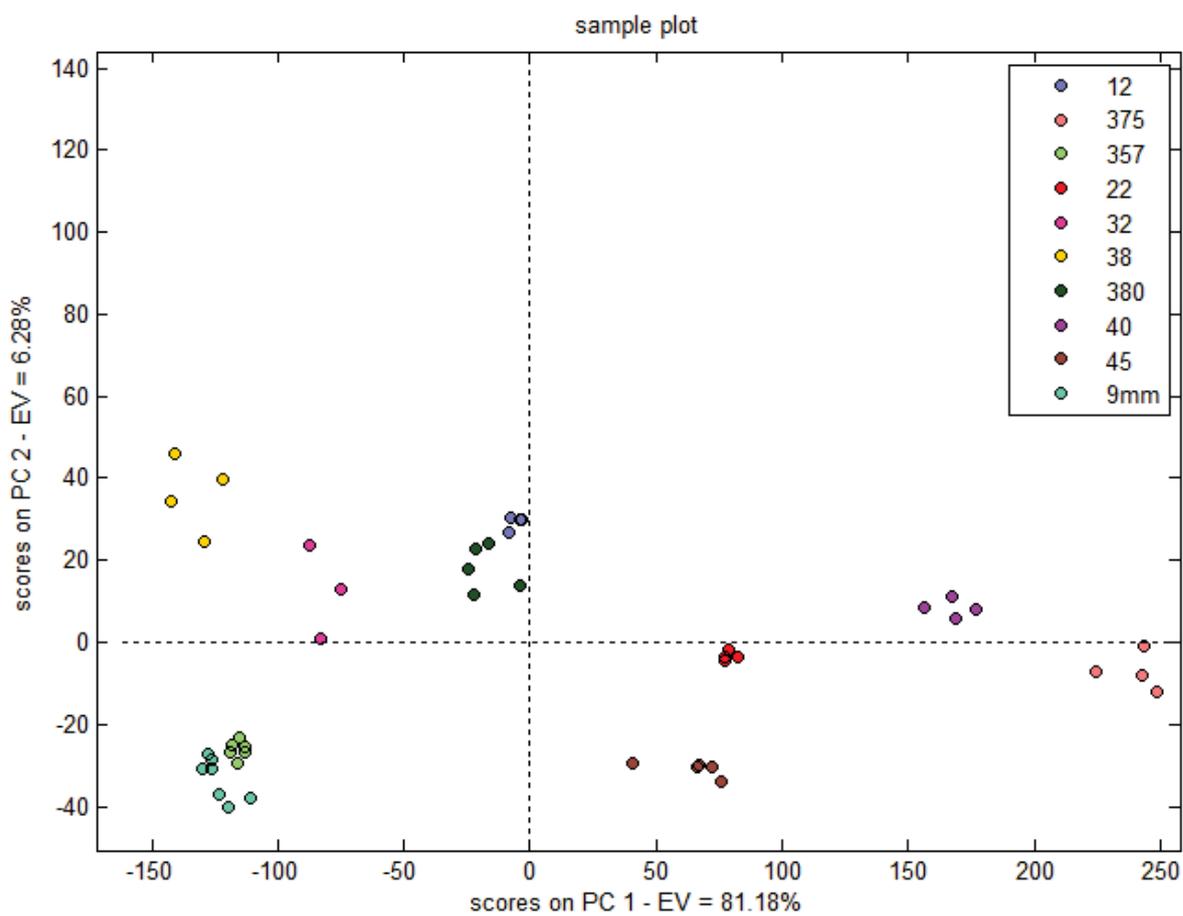
. A distribuição dessas amostras ao longo dos eixos PC1 e PC2 reflete a variabilidade dos dados, sendo o PC1 responsável por 81.18% da variância explicada e o PC2 por 6.28%. Essa elevada variância explicada pelo PC1 sugere que a maior parte das diferenças entre os grupos de amostras se encontra nesse componente, enquanto o PC2, com uma variância menor, ainda contribui de forma complementar para a separação, embora com menor impacto. O gráfico que mostra a porcentagem de variáveis explicadas por cada componente encontra-se na **FIGURA 21** Os resultados do PCA, incluindo os gráficos de Scores e Loadings, podem ser observados na **FIGURA 22**

**FIGURA 21** – Gráficos de eigenvalues (valores próprios, em português), apresentando a porcentagem de variância explicadas por cada componente



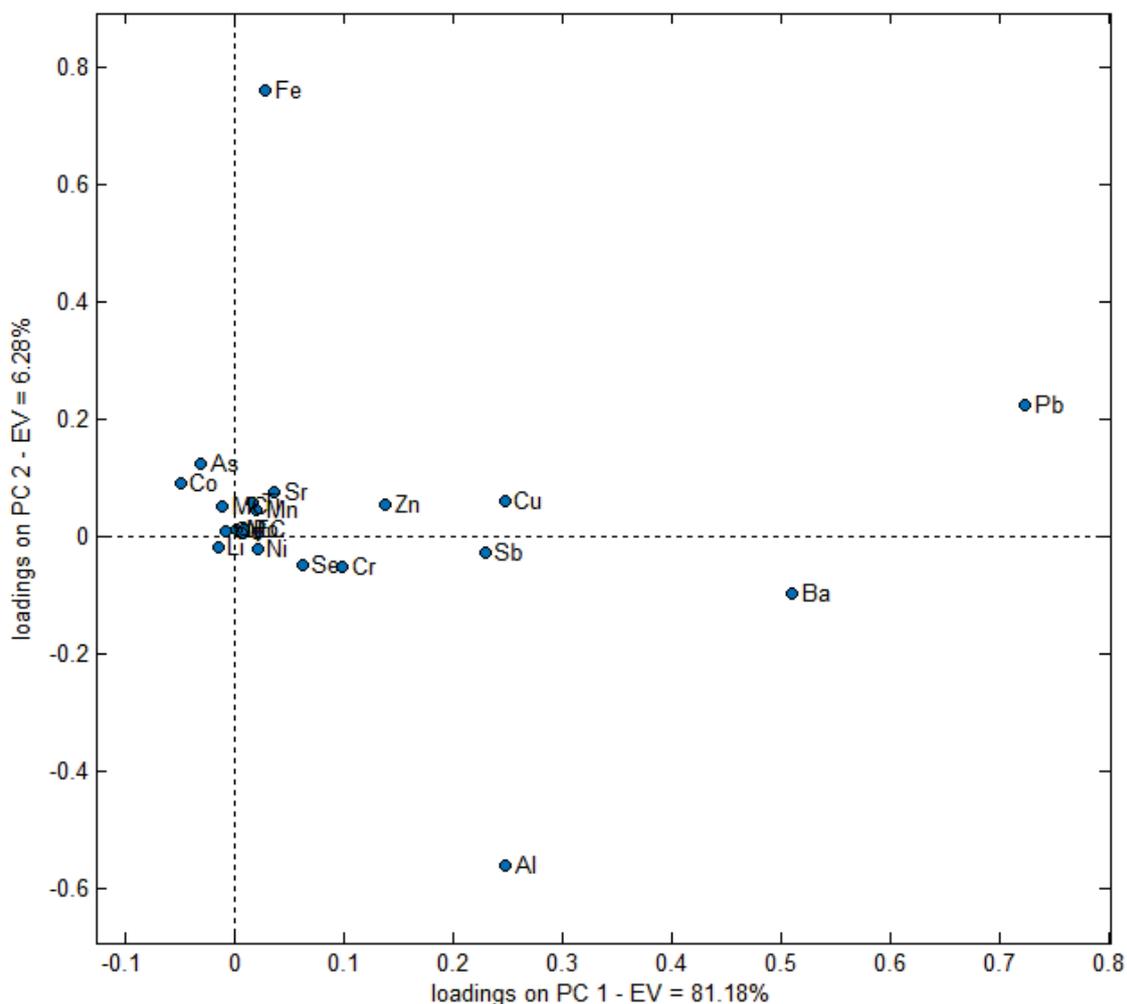
FONTE: A Autora (2024)

FIGURA 22 – Gráfico de Score da PCA.



FONTE: A Autora (2024)

**FIGURA 23** – Gráfico de Loadings da PCA



**FONTE:** A Autora (2024)

Algumas conclusões podem ser derivadas ao analisar os gráficos de Loadings e Scores: Observa-se uma separação bem definida entre os calibres, com exceção ao calibre 9mm e .357 e aos calibres 380. e .12, indicando que certos tipos de munição apresentam composições químicas distintas. Por exemplo, grupos como o calibre .12 e .380 parecem estar bem diferenciados dos demais ao longo do eixo PC1, o que sugere que existem elementos específicos que contribuem fortemente para essa separação. No entanto, nota-se uma proximidade entre os grupos 9mm e .357, e entre .12 e .380 que aparecem juntos no espaço dos scores. Essa proximidade indica que esses calibres possuem características químicas semelhantes, provavelmente compartilhando componentes comuns ou uma carência em número de dados coletados, o que leva a uma dificuldade na separação destes grupos, além disso, pensando em similaridade química entre

9mm e .357, a ausência de uma separação bem definida reflete uma possível limitação da análise de PCA, pois esses grupos não apresentam uma separação significativa ao longo dos principais eixos de variância.

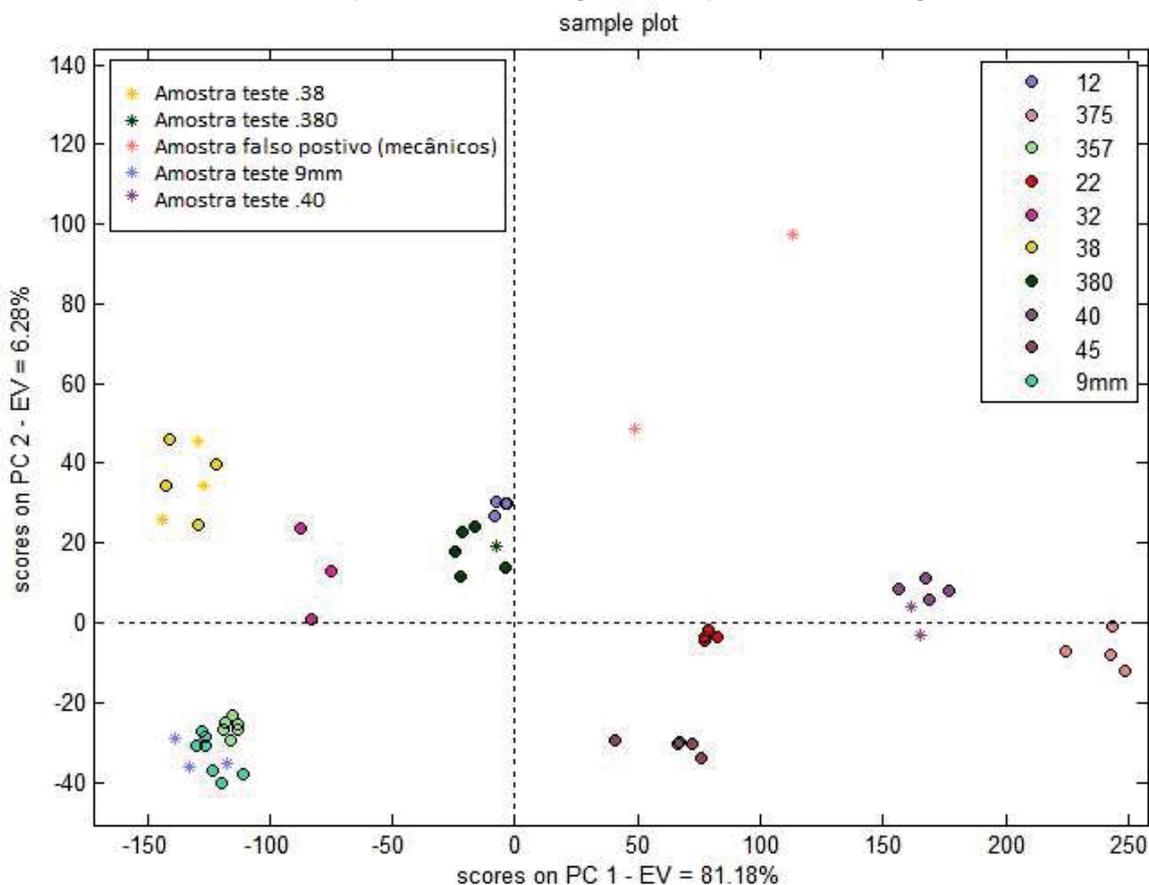
Ao analisar o gráfico de loadings, é possível identificar os elementos químicos que mais contribuem para a formação de cada componente principal e, conseqüentemente, para a separação entre os grupos de munições. No PC1, os elementos Pb (Chumbo) e Ba (Bário) apresentam altos valores positivos, indicando que eles estão fortemente correlacionados com esse componente. Isso implica que amostras que se posicionam no lado positivo do PC1 tendem a ter concentrações mais elevadas de Pb e Ba, o que pode servir como um indicador de munições específicas que contêm altos níveis desses elementos. Em contrapartida, o elemento Al (Alumínio) está negativamente correlacionado com o PC1, sugerindo que amostras com altos valores de Al aparecem do lado negativo desse eixo. Dessa forma, Pb e Ba podem ser considerados potenciais marcadores para diferenciar certos tipos de munição, enquanto Al pode ajudar a identificar amostras com menor presença de Pb e Ba.

O PC2, com uma variância explicada menor, apresenta uma contribuição moderada de elementos como Fe (Ferro) e Ca (Cálcio), que possuem valores positivos ao longo desse eixo. Embora o PC2 tenha um papel secundário na discriminação dos grupos, esses elementos ainda podem fornecer informações adicionais sobre diferenças menores entre algumas amostras. A presença de Fe e Ca em PC2 sugere que, embora esses elementos não sejam os principais discriminadores, eles ainda podem contribuir para a caracterização de certos grupos de munição de forma mais sutil. Elementos como Sr (Estrôncio), Zn (Zinco), e Cu (Cobre), que também aparecem no gráfico de loadings, apresentam correlações mais baixas com ambos os componentes principais, indicando que sua influência na separação entre os grupos é limitada. Eles podem ter um papel secundário, mas não são determinantes para a discriminação observada nos dois primeiros componentes.

A Análise de Componentes Principais (PCA), embora não seja a técnica mais adequada para predição e classificação devido à sua natureza não supervisionada foi utilizada com o objetivo foi verificar se, mesmo com todas as limitações, a PCA conseguiria agrupar amostras "desconhecidas" nos grupos

corretos e evitar a inclusão de falsos positivos, coletados de mecânicos automotivos( que possuem em suas mão elementos como Pb e Sb que poderiam ser identificadas como falso positivo), em algum grupo de calibres. A **FIGURA 24** mostra as amostras inseridas na PCA gerada.

**FIGURA 24** – Amostras de disparo de arma de fogo e falsas positivas no PCA gerado anteriormente.



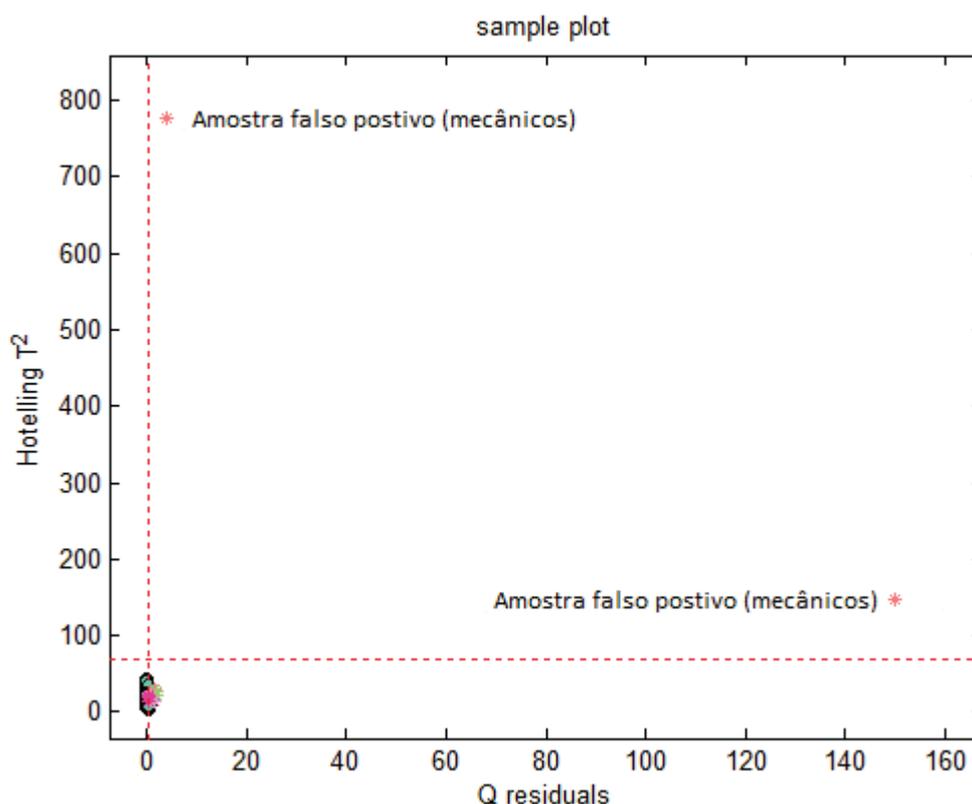
**FONTE:** A Autora (2024)

Observa-se que, as amostras foram inseridas próximas aos grupos dos calibres correspondentes e as amostras falsas positivas foram posicionadas distantes de qualquer grupo. Isso evidencia que a análise de componentes principais desenvolvida é eficaz na categorização dos resíduos de disparo e na identificação de falsos positivos, apesar de não ser uma técnica que deve ser empregada para estes fins.

Uma forma melhor de evidenciar que os dados dos mecânicos automotivos não podem ser classificados em nenhum calibre específico é observar sua posição como outlier no gráfico de Q residual x Hotelling's  $T^2$ , presente na **FIGURA 25**. Nesse

gráfico, pontos que aparecem como outliers (fora dos limites de confiança) indicam amostras que apresentam características químicas distintas das demais e, portanto, não se enquadram nos grupos definidos, como os diferentes calibres de munição.

**FIGURA 25** - Gráfico Q residual X Hotellings  $T^2$  das amostras previstas no modelo de PCA



**FONTE:** A Autora (2024)

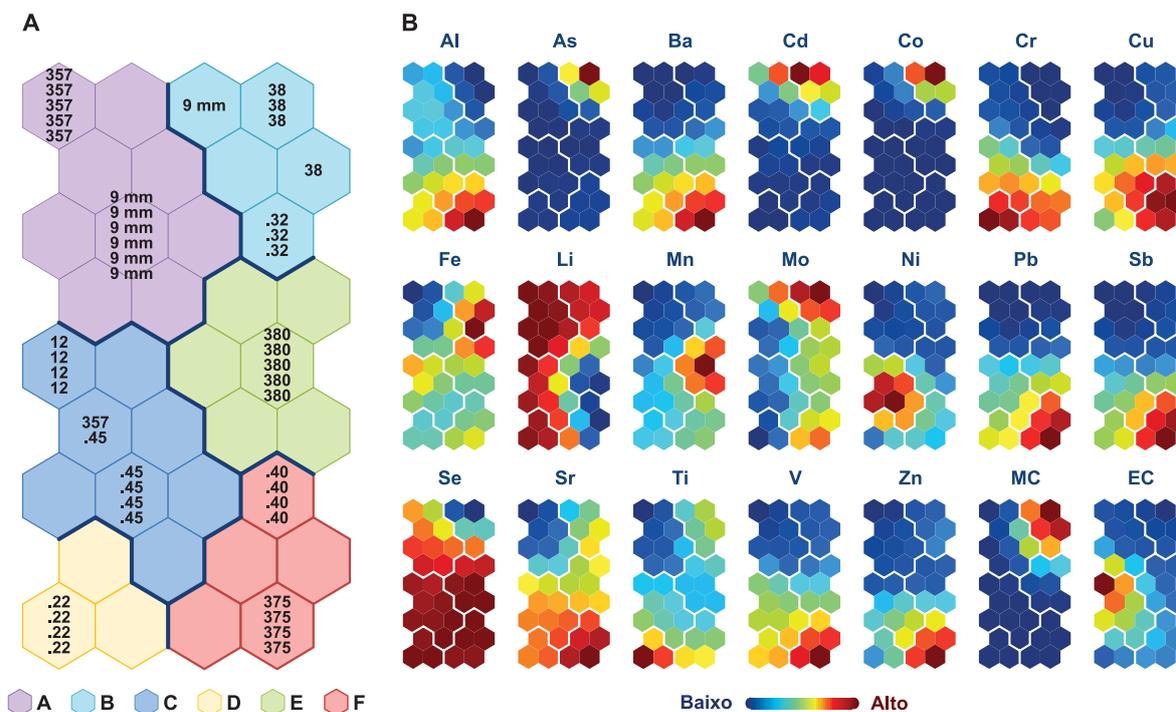
Conforme observado, os dados dos mecânicos automotivos aparecem como outliers no gráfico de Q residual x Hotelling's  $T^2$ , ao contrário dos demais dados de calibres representados no PCA. Isso indica que esses dados não se enquadram em nenhum grupo de calibre, além de evidenciar que, mesmo no PCA, eles já se manifestam como falsos positivos. Esses resultados sugerem que, apesar de suas limitações, o PCA pode ser uma ferramenta útil na fase inicial de análise exploratória de dados, fornecendo uma base para direcionar a aplicação de técnicas mais avançadas e supervisionadas de classificação. Contudo, é importante ressaltar que o PCA não é adequado para a predição de amostras

desconhecidas, pois sua função principal é reduzir a dimensionalidade dos dados e facilitar a visualização de padrões gerais, e não prever categorias específicas.

#### 4.7 ANÁLISE DE MAPAS AUTO ORGANIZAVEIS

Para esta análise, todos os dados foram normalizados utilizando uma função que forneceu valores variando de 0 a 1 (*range mode*). O mapa foi obtido a partir de uma matriz de dados composta por 21 variáveis (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn; MC e EC) e 46 amostras de diferentes calibres, resultando em um mapa bidimensional com 36 neurônios (9 x 4), definidos a partir do parâmetro de  $5\sqrt{n}$ , onde n é o número de amostras (VESANTO, J.; ALHONIEMI, 2000). Todos os dados foram processados utilizando a ferramenta SOM Toolbox, versão 2.1 (Laboratório de Ciência da Informação e Computação, Aalto University, Finlândia) (VESANTO, Juha, 1999), implementada em ambiente Matlab R2014b (MathWorks, Estados Unidos). O resultado desta análise encontra-se na FIGURA 26

**FIGURA 26** – Mapa bidimensional apresentando a distribuição espacial das amostras (A) e planos de componentes representando o perfil de variação dos valores de concentração para as variáveis processadas no SOM (B)



FONTE: A autora (2024).

As amostras de diferentes calibres foram discriminadas em grupos com base em várias relações entre as concentrações dos elementos, MC e EC. A análise comparativa revelou como observações principais sobre os grupos a posição espacial das amostras e as variações nas concentrações, sendo as amostras divididas em seis grupos, denominados de A à F. No Grupo A, as amostras se caracterizam por altas concentrações de Li e Se, e baixas concentrações dos demais elementos. O Grupo B é definido por altas concentrações de As, Cd, Co, Fe, Li, Mo e MC. No Grupo C o Ni é o principal fator de separação, enquanto no Grupo D, os principais fatores são Cr, Se, Sr, Ti e EC. No Grupo E, que inclui as amostras de calibre 380, o Mn e Se são os elementos que influenciam a separação. As amostras do Grupo F são impactadas principalmente pelas altas concentrações de Al, Ba, Cu, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn. Além disso, o EC é um fator discriminante para o Grupo C, que inclui calibres 12 e .45; o MC é um fator para o Grupo C, que inclui calibres 38 e .32; e Pb, Sb e Sr são fatores importantes para a separação dos calibres .40 e 375, no Grupo F.

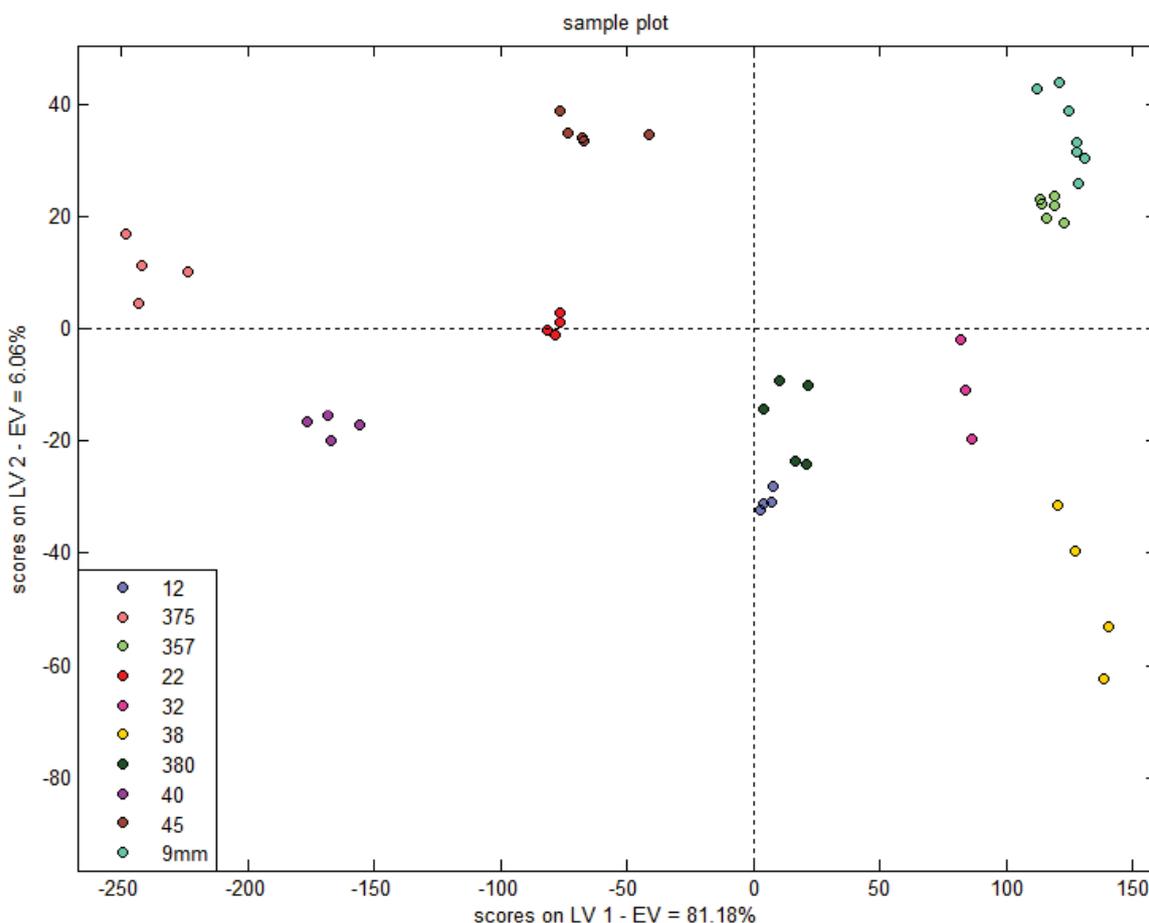
Além de Pb, Ba e Sb, que são reconhecidos como marcadores importantes para a separação dos calibres, outros potenciais marcadores identificados pelo modelo gerado por SOM incluem Li (lítio), Se (selênio), Mn (manganês), Al (alumínio) e Zn (zinco). O Li se destaca no Grupo A e no Grupo B devido às suas altas concentrações, sugerindo que pode ser um marcador adicional valioso. O Mn, observado no Grupo E (calibre 380), e o Al e Zn, com alta concentração no Grupo F, também são candidatos significativos a marcadores. O Se, aparece em alta concentração em muitos calibres no SOM, o que pode sugerir que ele não seja um marcador tão evidente quanto inicialmente previsto. Para confirmar a utilidade desses novos marcadores e assegurar a precisão das identificações, é crucial aprofundar os testes e incluir mais dados ao modelo.

#### 4.8. ANÁLISE DISCRIMINANTE POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS

Além da aplicação das técnicas de PCA e SOM, que proporcionaram uma visão clara a respeito da distribuição e categorização dos resíduos de disparo de arma de fogo, optou-se por incluir a técnica de análise supervisionada. Métodos

supervisionados, como o PLS-DA, são frequentemente mais eficazes do que os métodos não supervisionados na análise de dados complexos, como os resíduos de disparo de arma de fogo, devido à sua capacidade de aprender diretamente a partir de dados identificados. Esses métodos utilizam informações pré-classificadas (amostras com calibres conhecidos) para construir um modelo que pode prever a classe ou categoria de novas amostras com base em suas características.

Para análise de PLS-DA utilizou-se o software MATLAB R2014b (MathWorks, Estados Unidos) e a Classification toolbox (Milano Chemometrics). O modelo foi construído a partir de uma matriz de dados contendo 21 variáveis (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn; MC e EC) e 46 amostras de 10 diferentes calibres (12, .375,.357, .22, .32, .38, .380, .40, .45 e 9mm). Para tratar os dados, aplicou-se a normalização de Pareto. O modelo foi capaz de explicar 98 % das variâncias, onde 81,18 % são explicadas na variável latente 1 (LV1) e 6,06% na variável latente (LV2). O gráfico de scores obtido encontra-se na **FIGURA 27**.

**FIGURA 27** – Gráfico de scores obtidos da PLS-DA

**FONTE:** A autora (2024)

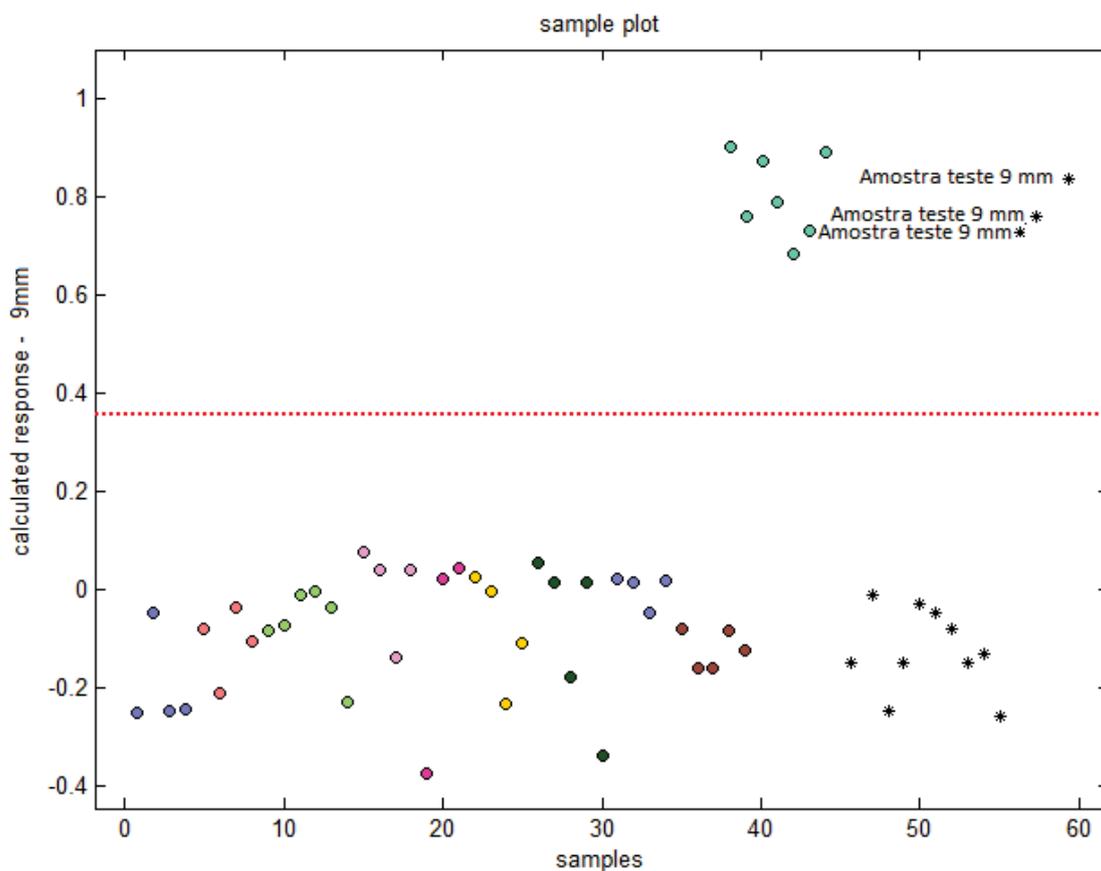
Observa-se uma boa separação entre os calibres, com exceção dos calibres 9mm e .357 que possui uma proximidade entre os dois grupos, tendo um distanciamento não tão satisfatório para categorização das duas classes de forma visual no gráfico de scores, já nos calibres 12 e .380 há uma melhor divisão dos grupos, mas ainda uma leve proximidade. Considerando que o modelo foi gerado com poucas amostras, essa limitação pode ser mitigada com a adição de mais dados, que podem vir a favorecer essa melhor distinção.

O gráfico de Loadings, presente na **FIGURA 28** pode nos indicar se o PLS-DA revela novas informações sobre possíveis marcadores.

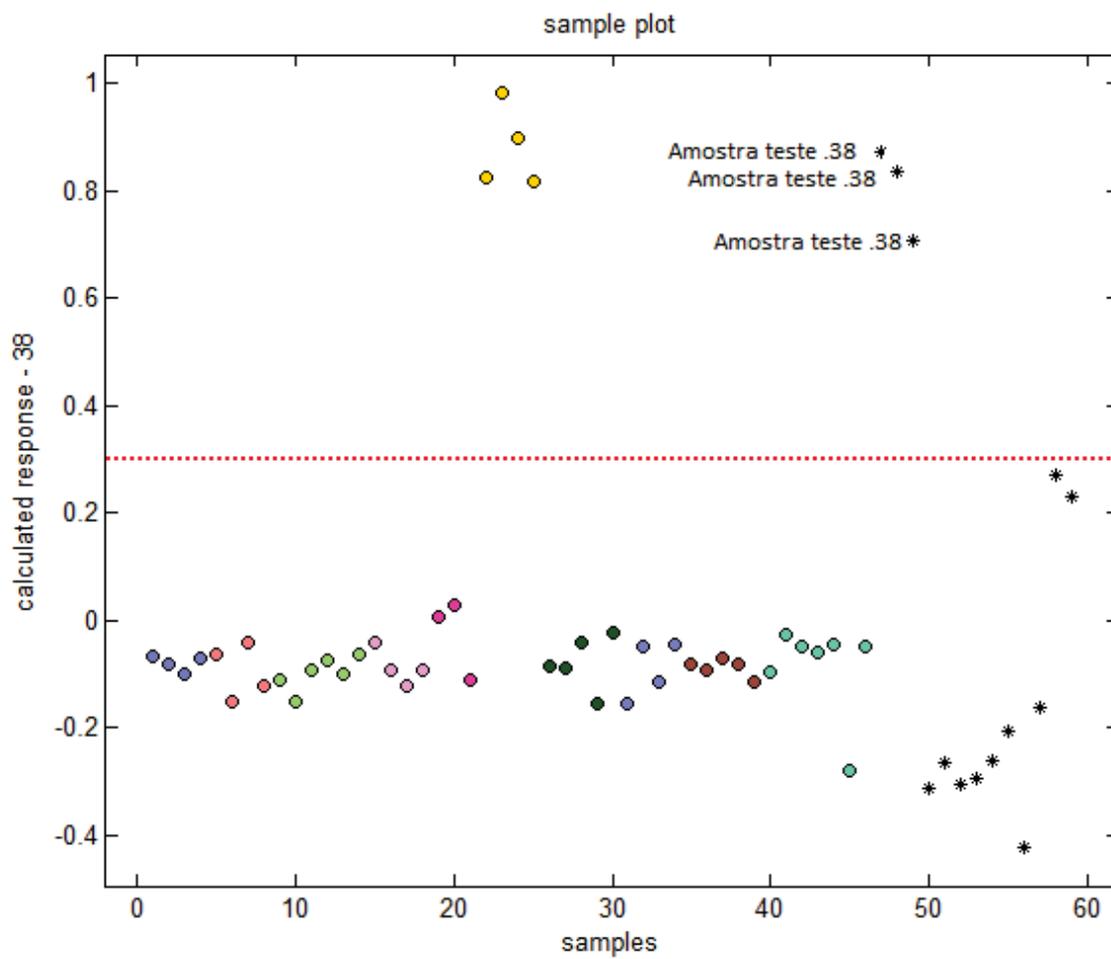


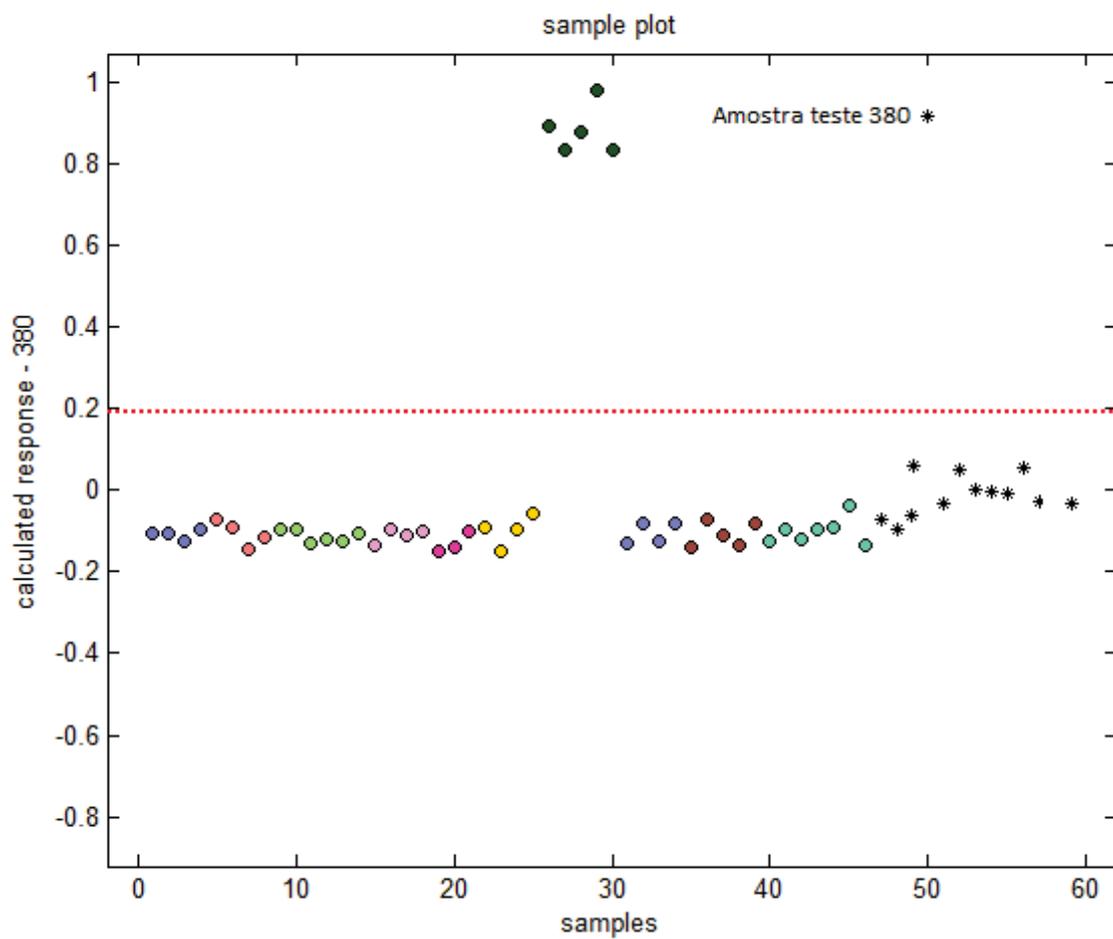
coletadas das mãos de mecânicos automotivos, que são potenciais falso-positivos em métodos que apenas avaliam a presença das partículas inorgânicas e sua morfologia. Os resultados das predições destas amostras encontram-se na forma de gráfico da FIGURA 29 até a FIGURA 33.

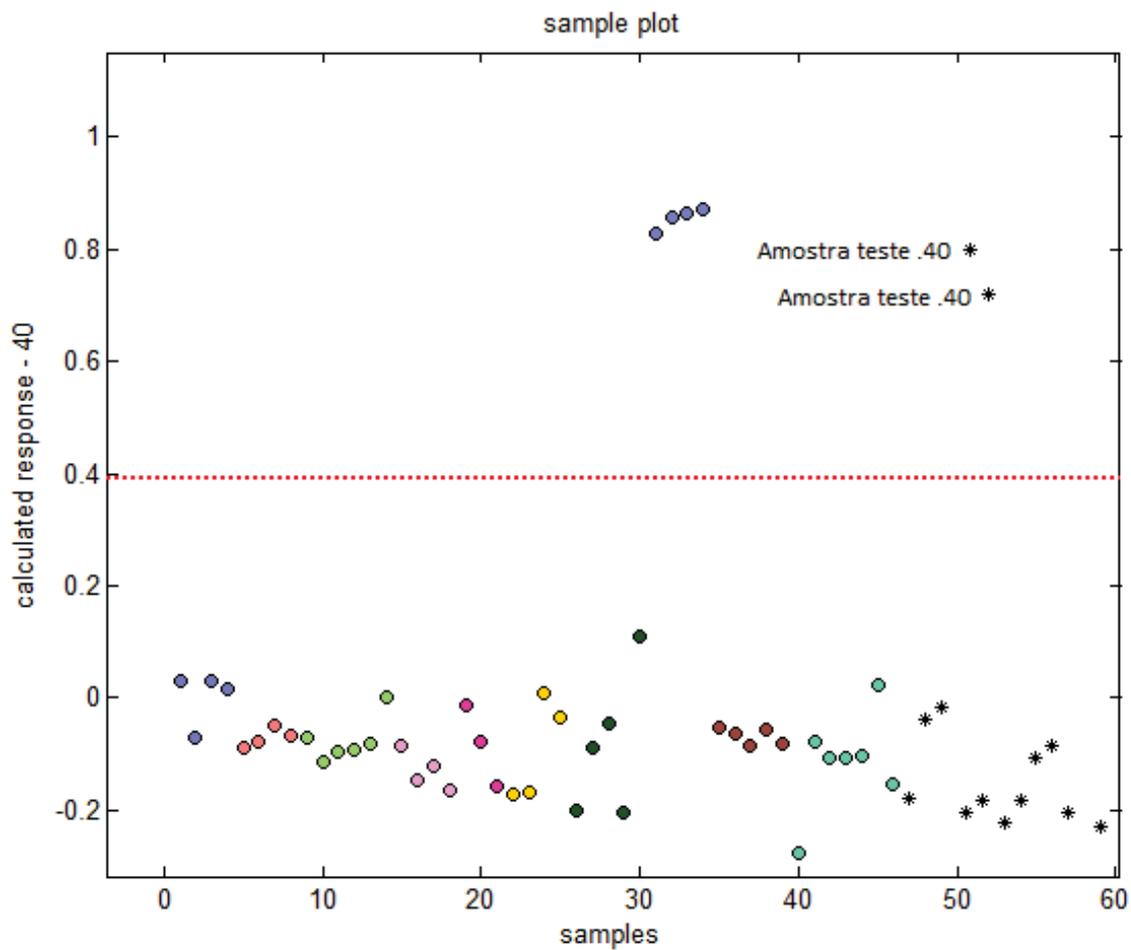
**FIGURA 29** – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre 9 mm.



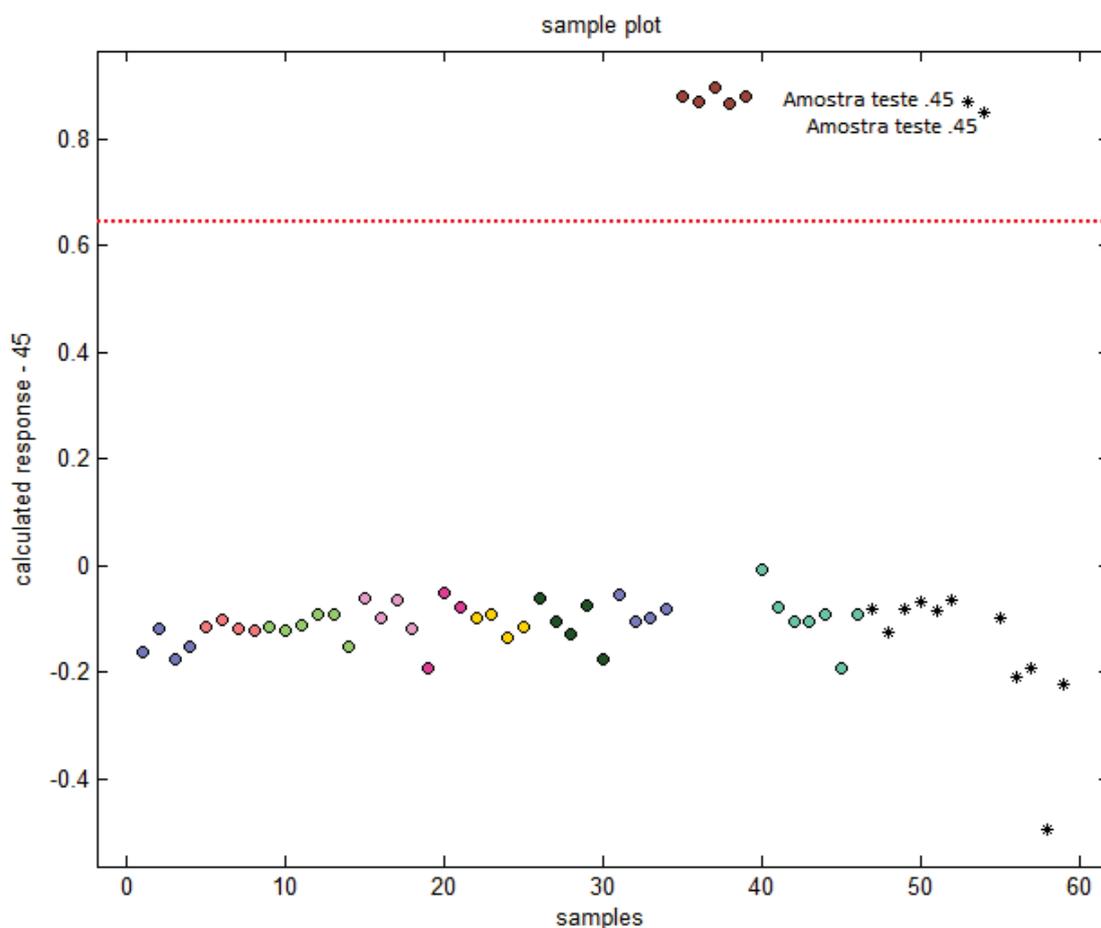
**FONTE:** A autora (2024)

**FIGURA 30** – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre 38**FONTE:** A autora (2024)

**FIGURA 31** – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .380**FONTE:** A autora (2024)

**FIGURA 32**– Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .40.**FONTE:** A autora (2024)

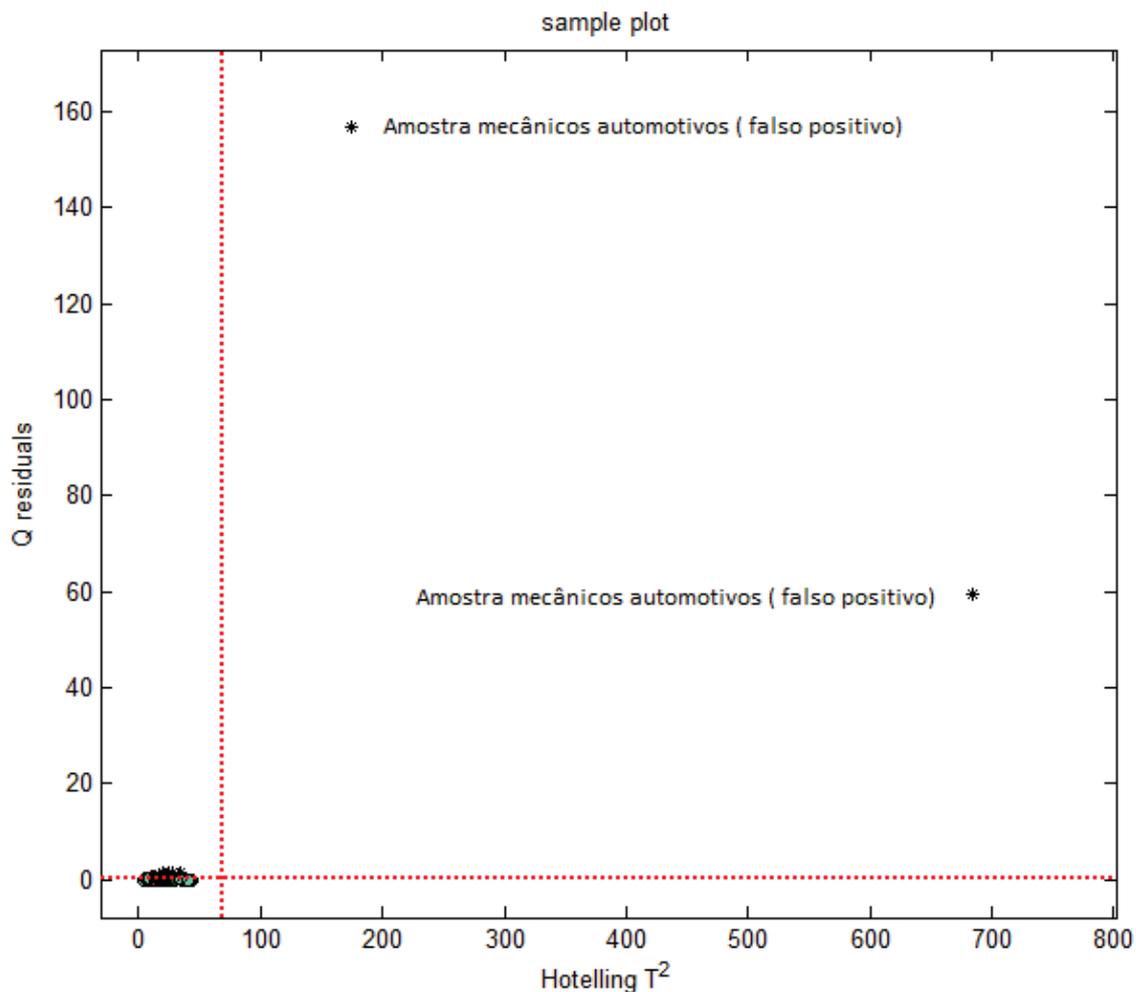
**FIGURA 33** – Gráfico amostras X resposta calculada - Calibre .45.



**FONTE:** A autora (2024)

Conforme evidenciado, o modelo gerado, mesmo com uma base de dados limitada, foi capaz de classificar as amostras previstas de forma eficiente, demonstrando uma capacidade de discriminação dos diferentes calibres. Além disso, o modelo conseguiu diferenciar amostras falso-positivas de amostras verdadeiramente positivas, pois além das amostras coletadas das mãos dos mecânicos automotivos não terem sido identificadas em nenhum grupo de calibre o gráfico de Q residual X Hotelling's  $T^2$  (**FIGURA 34**) indicando essas amostras como outliers.

**FIGURA 34** – Gráfico de Q residual X Hotelling's  $T^2$  das amostras preditas no PLS-DA.



**FONTE:** A autora (2024)

Embora tanto o PCA quanto o PLS-DA mostrem-se capazes de realizar a separação dos calibres, o PLS-DA se destacou por sua capacidade superior de correlacionar variáveis preditoras e respostas, mostrando-se uma ferramenta mais apropriada para o objetivo forense de classificar resíduos de disparos com alta precisão.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir do desenvolvimento desta dissertação representam um avanço significativo na análise dos resíduos de disparo de arma de fogo (GSR - *Gunshot Residue*) por meio da combinação de métodos de determinação de analitos inorgânicos e orgânicos, bem como amplia o escopo de analitos e avança na caracterização e diferenciação dos GSR.

Os métodos utilizados para identificar resíduos inorgânicos e orgânicos foram submetidos a testes de validação parcial, demonstrando resultados confiáveis e consistentes. A análise do perfil de deposição dos resíduos revelou que a geometria e o design da arma influenciam significativamente a distribuição dos resíduos nas mãos do atirador. Observou-se uma diferença notável entre a mão direita e a mão esquerda, destacando a importância de coletar amostras de ambas as mãos e em todas as áreas para maximizar a recuperação dos resíduos.

Este trabalho também evidenciou a possibilidade de diferenciar calibres de armas por meio de marcadores inorgânicos e orgânicos. Elementos como Al, Cu, Zn foram identificados como relevantes na caracterização dos resíduos. Adicionalmente, os compostos orgânicos EC (etil centralina) e MC (metil centralina) foram confirmados como marcadores eficazes devido à sua presença exclusiva em munições, minimizando a ocorrência de falsos positivos e tornando o monitoramento desses, indispensável para esse tipo de análise.

A aplicação da PCA mostrou-se eficaz ao agrupar as amostras preditas próximas aos grupos correspondentes, evidenciando sua capacidade de separar e organizar os dados de forma visualmente clara. No entanto, o PLS-DA foi além, não apenas separando os grupos de maneira eficiente, mas também proporcionando a predição acertada das amostras desconhecidas, o que representa uma vantagem significativa. Os mapas auto-organizáveis complementaram ambas as análises, permitindo uma visualização detalhada da distribuição espacial das amostras e das variações nos elementos analisados. Apesar do bom desempenho da PCA, a capacidade do PLS-DA de correlacionar variáveis preditoras às respostas reforça sua superioridade para a categorização e identificação forense de resíduos.

Conclui-se, portanto, que a combinação de técnicas analíticas avançadas proporciona uma caracterização mais detalhada e precisa dos resíduos de disparo de arma de fogo. A inclusão de novos marcadores, além dos tradicionalmente utilizados (Ba, Pb e Sb), expande as possibilidades de análise e pode contribuir de

maneira significativa para investigações forenses. As metodologias desenvolvidas e otimizadas nesta pesquisa têm potencial para aplicação prática em laboratórios forenses, auxiliando na elucidação de crimes envolvendo armas de fogo. Essas conclusões reforçam a importância de estudos contínuos na área de química forense, com o objetivo de aprimorar os métodos de detecção e análise de resíduos de disparo, contribuindo assim para a justiça e a segurança pública.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, M. J.; EWEN, G. J.; SHAND, C. A. **Acquisition and analysis of GFAAS data.** *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, [s.l.], v. 10, n° 3, p. 130–134, 1988. ISSN: 2090-8865, DOI: 10.1155/S1463924688000240.

ALI, L. et al. **A Study of the Presence of Gunshot Residue in Pittsburgh Police Stations using SEM/EDS and LC-MS/MS.** *Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 61, n° 4, p. 928–938, 2016. ISSN: 00221198, DOI: 10.1111/1556-4029.13077.

ARNDT, J. et al. **Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 222, n° 1–3, p. 137–145, 2012. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2012.05.011.

BELL, S.; FEENEY, W. **Single shot, single sample, single instrument detection of IGSR and OGSR using LC/MS/MS.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 299, p. 215–222, 2019. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.04.002.

BERENDES, A. et al. **A Versatile Technique for the Investigation of Gunshot Residue Patterns on Fabrics and Other Surfaces: m-XRF.** *Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 51, n° 5, p. 1085–1090, 2006. ISSN: 0022-1198, DOI: 10.1111/j.1556-4029.2006.00225.x.

BRITO, N. M. et al. **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO.** *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, [s.l.], v. 13, 2003. ISSN: 0103-7277, DOI: 10.5380/pes.v13i0.3173.

BROŽEK-MUCHA, Z.; ZADORA, G.; DANE, F. **A comparative study of gunshot residue originating from 9 mm Luger ammunition from various producers.** *Science & Justice*, [s.l.], v. 43, n° 4, p. 229–235, 2003. ISSN: 13550306, DOI: 10.1016/S1355-0306(03)71782-1.

CASTRO, J. et al. **Use of a Constrained Mixture Design to Optimize a Procedure for Closed Vessel Microwave-Assisted Digestion of Vegetal Leaves.** *Current Microwave Chemistry*, [s.l.], v. 4, n° 1, p. 16–24, 2016. ISSN: 22133356, DOI: 10.2174/2213335603666160407211752.

**COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS (CBC).** Munições NTA - Non-Toxic Ammunition. Disponível em: < <https://www.cbc.com.br/nta/>>. Acesso em: 15 de outubro de 2024

COOK, M. **Gunshot residue contamination of the hands of police officers following start-of-shift handling of their firearm.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 269, p. 56–62, 2016. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2016.11.002.

COSTA, R. 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. ISSN: 0026265X, DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.017.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. **Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review.** *Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 55, n° 4, p. 924–943, 2010. ISSN: 00221198, DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x.

DALBY, O. J. **THE ANALYSIS OF ORGANIC BALLISTIC MATERIALS.** [s.l.]: [s.n.], 2011.

DITRICH, H. **Distribution of gunshot residues – The influence of weapon type.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 220, n° 1–3, p. 85–90, 2012. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2012.01.034.

DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; WILLIAMS, C. B. **Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, [s.l.], v. 32, n° 7, p. 1283–1296, 2017. ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/C7JA00103G.

FACHONE, P.; VELHO, L. **CIÊNCIA FORENSE: INTERSEÇÃO JUSTIÇA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA** *Forensic Science: the Intersection of Justice, Science and Technology*. [s.l.]: [s.n.], 2022.

FARAJ, M. et al. **GC-MS vs. GC-MS-MS analysis of pentacyclic terpanes in crude oils from Libya and Serbia - a comparison of two methods**. *Journal of the Serbian Chemical Society*, [s.l.], v. 82, nº 11, p. 1315–1331, 2017. ISSN: 0352-5139, DOI: 10.2298/JSC170419075A.

FARID, S. et al. **Exploring ATR Fourier transform IR spectroscopy with chemometric analysis and laser scanning microscopy in the investigation of forensic documents fraud**. *Optics & Laser Technology*, [s.l.], v. 135, p. 106704, 2021. ISSN: 00303992, DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106704.

FEENEY, W. et al. **Detection of organic and inorganic gunshot residues from hands using complexing agents and LC-MS/MS**. *Analytical Methods*, [s.l.], v. 13, nº 27, p. 3024–3039, 2021. ISSN: 1759-9660, DOI: 10.1039/D1AY00778E.

FERREIRA, S. L. C. et al. **Atomic absorption spectrometry – A multi element technique**. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 100, p. 1–6, 2018. ISSN: 01659936, DOI: 10.1016/j.trac.2017.12.012.

GOUDSMITS, E. et al. **The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample**. *Forensic Science International*, [s.l.], v. 299, p. 168–173, 2019. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.03.049.

GOUDSMITS, E.; SHARPLES, G. P.; BIRKETT, J. W. **Recent trends in organic gunshot residue analysis**. [s.l.]: [s.n.], 2015.

HEARD, B. J. **Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence Second Edition**. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2008. v. 1.

HOFSTETTER, C. et al. **A study of transfer and prevalence of organic gunshot residues**. *Forensic Science International*, [s.l.], v. 277, p. 241–251, 2017. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2017.06.013.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008-ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**. [s.l.]: [s.n.], 2019.

KARAHACANE, D. S.; DAHMANI, A.; KHIMECHE, K. **Raman spectroscopy analysis and chemometric study of organic gunshot residues originating from two types of ammunition**. *Forensic Science International*, [s.l.], v. 301, p. 129–136, 2019. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.05.022.

KROSHWITZ, J. I.; HOWE-GRANT, M. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4 ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 2004. v. 8.

LANÇAS, F. M. **Espectrometria de Massas: Fundamentos, Instrumentação e Aplicações**. . Editora da Unicamp ed. Campinas: [s.n.], 2013. v. 1.

MAITRE, M. et al. **A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues**. *Forensic Science International*, [s.l.], v. 292, p. 1–10, 2018. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.08.036.

MALHOTRA, P. **Chromatography**. *Analytical Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2023. p. 205–222. DOI: 10.1007/978-3-031-26757-4\_13.

MINZIÈRE, V. R. et al. **The relevance of gunshot residues in forensic science**. *WIREs Forensic Science*, [s.l.], v. 5, n° 1, 2023. ISSN: 2573-9468, DOI: 10.1002/wfs2.1472.

MOREIRA, P. **Ensaio Residuográfico e sua Aplicação no Campo da Criminalística**. São Paulo: [s.n.], 1999.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; BARBOSA, P. G. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. 1 ed. Fortaleza: [s.n.], 2018.

NIST. **NIST Chemistry WebBook**. 2024. Disponível em:  
<<https://webbook.nist.gov/Chemistry>>. Acesso em: 20/jul./24.

OLIVEIRA, A. G. M. De. **O PARADIGMA DO “STOPPING POWER” E OS BENEFÍCIOS DO CALIBRE 9MM LUGER EM COMPARAÇÃO AO CALIBRE .40 S&W PARA O SERVIÇO POLICIAL**. 2019. Disponível em:  
<<https://portaldasarmas.wordpress.com/2019/11/20/balistica/>>. Acesso em: 11/fev./24.

ORGANIZATION OF SCIENTIFIC AREA COMMITTEES. **OSAC 2022-S-0002 Standard Practice for the Analysis of Organic Gunshot Residue (OGSR) by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)**. [s.l.]: [s.n.], 2021. Disponível em:  
<<https://www.nist.gov/topics/organization-scientific-area-committees-forensic->>.

RIBANI, M. et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. *Química Nova*, [s.l.], v. 27, nº 5, p. 771–780, 2004. ISSN: 0100-4042, DOI: 10.1590/S0100-40422004000500017.

ROSA, L. K. et al. **Oral health, organic and inorganic saliva composition of men with Schizophrenia: Case-control study**. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, [s.l.], v. 66, 2021. ISSN: 18783252, DOI: 10.1016/j.jtemb.2021.126743.

SEROL, M. et al. **Chemical Analysis of Gunpowder and Gunshot Residues**. *Molecules*, [s.l.], v. 28, nº 14, p. 5550, 2023. ISSN: 1420-3049, DOI: 10.3390/molecules28145550.

SILBERGELD, E.; SILVA, I.; NYLAND, J. **Mercury and autoimmunity: implications for occupational and environmental health**. *Toxicology and Applied Pharmacology*, [s.l.], v. 207, nº 2, p. 282–292, 2005. ISSN: 0041008X, DOI: 10.1016/j.taap.2004.11.035.

STRIDE NIELSEN, L.; VILLESSEN, P.; LINDHOLST, C. **Variation in chemical profiles within large seizures of cocaine bricks.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 280, p. 194–199, 2017. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2017.10.007.

TECHNOLOGIES, A. **Agilent ICP-MS Journal.** [s.l.], 2022.

TERRY, M.; FOOKES, B.; BRIDGE, C. M. **Determining the effect of cartridge case coatings on GSR using post-fire priming cup residue.** *Forensic Science International*, [s.l.], v. 276, p. 51–63, 2017. ISSN: 03790738, DOI: 10.1016/j.forsciint.2017.04.015.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **What is Chromatography and How Does It Work?** 2019. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-chromatography/>>. Acesso em: 04/ago./24.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS.** [s.l.]: CRC Press, 2003. ISBN: 9781135519988, DOI: 10.1201/9780203027073.

TJ-AM.TRIBUNAL DE JUSTIÇA DO ESTADO DE AMAZONAS. **Manual de armamento e manuseio seguro de armas de fogo.** 1 ed. Manaus: [s.n.], 2012. v. 1.

TOCHETTO, D. **Balística forense: aspectos técnicos e jurídicos.** 5 ed. Campinas: Millenium Editora, 2009. v. 1.

TREJOS, T. et al. **Fast identification of inorganic and organic gunshot residues by LIBS and electrochemical methods.** *Forensic Chemistry*, [s.l.], v. 8, p. 146–156, 2018a. ISSN: 24681709, DOI: 10.1016/j.forc.2018.02.006.

VESANTO, J.; ALHONIEMI, E. **Clustering of the self-organizing map.** *IEEE Transactions on Neural Networks*, [s.l.], v. 11, nº 3, p. 586–600, 2000. ISSN: 10459227, DOI: 10.1109/72.846731.

VESANTO, Juha. **SOM-based data visualization methods**. *Intelligent Data Analysis*, [s.l.], v. 3, n° 2, p. 111–126, 1999. ISSN: 15714128, DOI: 10.3233/IDA-1999-3203.

WILSCHEFSKI, S.; BAXTER, M. **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.

ZAIN, Z. M. et al. **The effect of type of firearm and shooting distance on pattern distribution, particle dispersion and amount of gunshot residue**. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 11, n° 1, p. 10, 2021. ISSN: 2090-5939, DOI: 10.1186/s41935-021-00225-7.

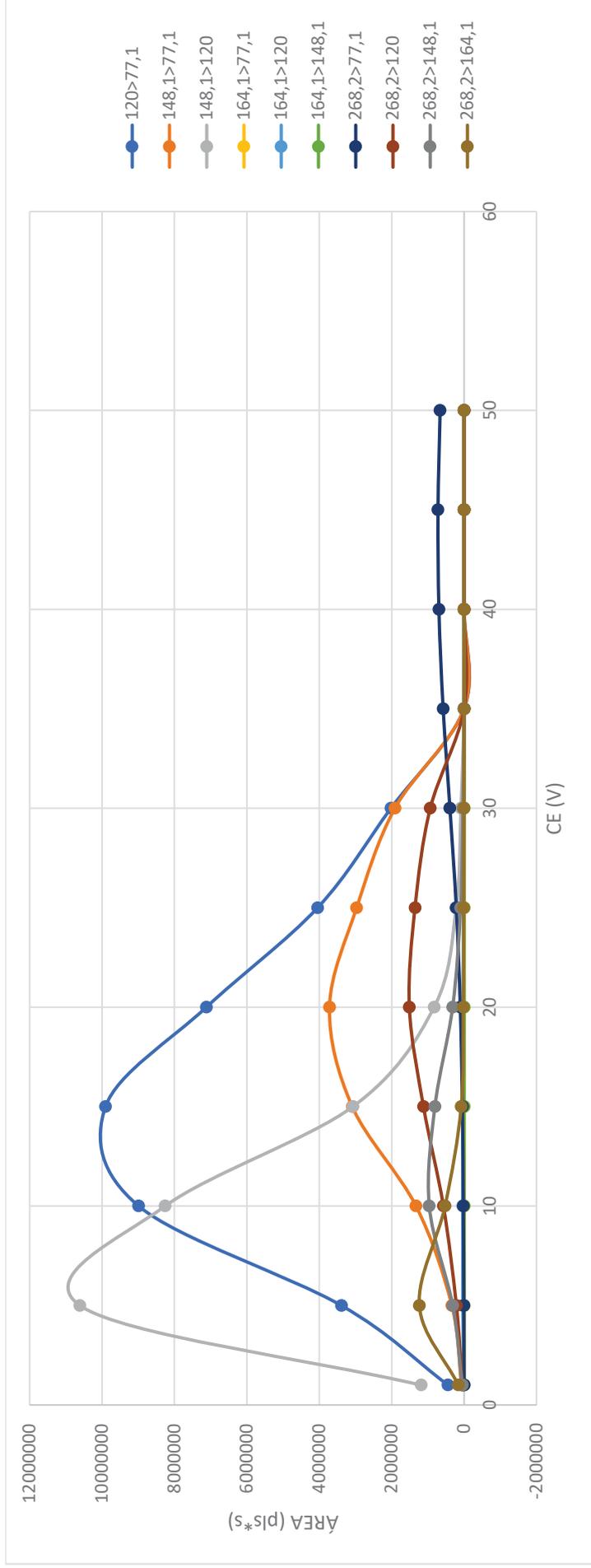
## ANEXO 1 – OTIMIZAÇÃO DAS ENERGIAS DE COLISÕES

**TABELA 1** – Respostas em área das diferentes transições com diferentes energias de colisões na otimização da metil centralina.

CE(V)	RESPOSTA DAS TRANSIÇÕES (ÁREA)									
	106,08>77,06	134,09>77,06	134,09>106,08	183,17>106,08	183,17>77,06	240,18>77,06	240,18>106,08	240,18>134,09	240,18>183,17	
1	306869	186203	1520198	15451	889	9774	102319	315966	270484	
5	2044824	1162009	15449130	123299	2639	26735	405375	2137645	2577606	
10	6244523	5129770	16329897	237689	7123	80654	987105	5227228	1514253	
15	7359214	9915602	6350859	212483	22304	200266	1845603	4565142	216277	
20	4885636	10664227	1637708	157879	65135	513008	2849361	2400740	6912	
25	2414751	8049141	421560	103847	133498	1078700	2946609	1008688	2195	
30	1104558	4787225	150138	60762	175037	1659604	2176276	381254	0	
35	516938	2578823	0	0	181679	2074158	1284712	0	0	
40	282259	1401962	0	0	153619	2222646	0	0	0	
45	0	799485	0	0	123714	2072831	0	0	0	
50	0	0	0	0	83535	175977	0	0	0	

**FONTE:** A autora (2024)

**FIGURA1** – Gráfico da otimização da metil centralina com diferentes energias de colisões.



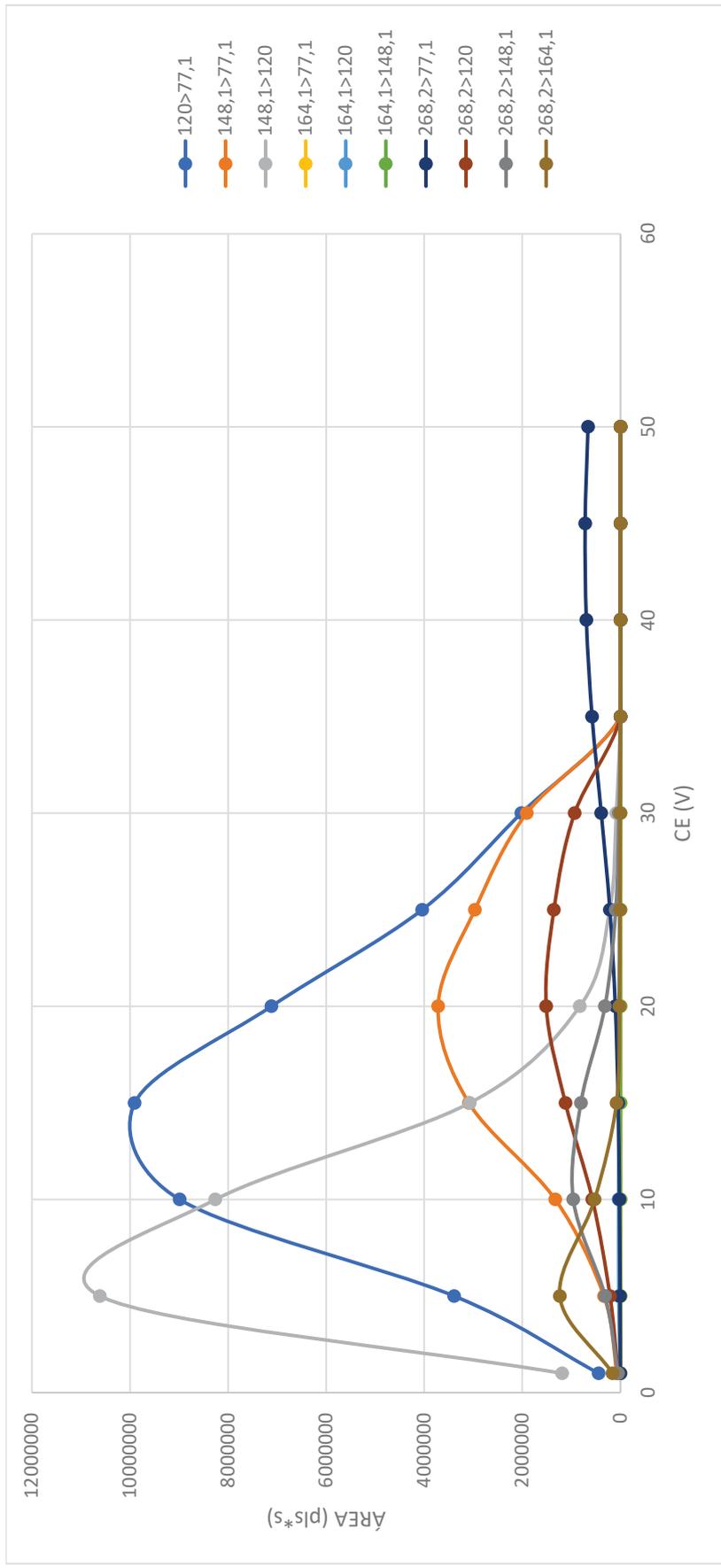
**FONTE:** A autora (2024)

**TABELA 2 –** Respostas em área das diferentes transições com diferentes energias de colisões da otimização da etil centralina

CE	RESPOSTA DAS TRANSIÇÕES (ÁREA)										
	120>77,1	148,1>77,1	148,1>120	164,1>77,1	164,1>120	268,2>77,1	268,2>120	268,2>148,1	268,2>164,1		
1	442605	69850	1186596	0	3600	2495	48861	49979	157943		
5	3388905	336862	10611861	0	34011	7059	212526	312657	1236219		
10	8988914	1327712	8258048	0	35611	20495	570205	961851	526119		
15	9903779	3089563	3072345	0	32997	46594	1121401	806616	79588		
20	7117907	3717029	828253	0	26376	104624	1512597	315927	22486		
25	4044505	2967528	217969	0	16683	215115	1356001	96157	11060		
30	2021494	1911623	84566	0	7864	390977	934239	31057	4455		
35	0	0	0	0	0	578298	0	0	0		
40	0	0	0	0	0	695296	0	0	0		
45	0	0	0	0	0	719971	0	0	0		
50	0	0	0	0	0	661510	0	0	0		

Fonte: A autora (2024)

FIGURA 2 – Gráfico da otimização da etil centralina com diferentes energias de colisões.



FONTE: A autora (2024)

## ANEXO 2 – DADOS DA VALIDAÇÃO

**TABELA 1** – Dados do estudo de linearidade da etil centralina

Concentração (ng/mL)	UA	Teste de Grubs	Z-Crítico (n=3)	Média	%DPR (RSD)	Levene
0,5	250970	1,08				
0,5	250102	-0,89		250492,3	0,17	
0,5	250405	-0,20				
1	334117	-1,13				
1	335001	0,35		334791,3	0,18	
1	335256	0,78				
2	1016759	1,15				
2	1017450	-0,58		406653,3	0,15	
2	1014560	-0,58				
5	2422027	-1,15				
5	2500123	0,57	1.15	2474379	1,83	0,071
5	2500987	0,59				
6	2533927	1,08				
6	2533122	-0,89		2533485	0,01	
6	2533405	-0,20				
10	3997969	0,78				
10	3997125	0,34		3996473	0,05	
10	3994325	-1,13				
15	6365083	-1,09				
15	6366001	0,22		6365847	0,01	
15	6366456	0,87				

**FONTE:** A autora (2024)

**TABELA 2 –** Dados do estudo de linearidade da metil centralina

Concentração (ng/mL)	UA	Teste de Grubs	Z-Crítico (n=3)	Média	%DPR (SRD)	Levene
0,5	103725	1,15				
0,5	103564	-0,53		103615	0,09	
0,5	103556	-0,62				
1	145738	-0,15				
1	145963	1,07		145766,3	0,12	
1	145598	-0,91				
2	450425	-0,69				
2	450564	1,15		406653,3	0,02	
2	450443	-0,45				
5	1036959	0,25				
5	1037569	0,85	1.15	1036699	0,10	0,077
5	1035569	-1,10				
6	1065330	-0,66				
6	1067895	1,15		1066263	0,13	
6	1065564	-0,49				
10	1775667	0,08				
10	1774569	-1,04		1775593	0,05	
10	1776542	0,96				
15	2926402	-0,23				
15	2926331	-0,87		2926427	0,02	
15	2926548	1,09				

**FONTE:** A autora (2024)

**TABELA 3** – Dados de precisão e exatidão da Etil centralina

<b>ETIL CENTRALINA</b>				
<i>Concentração Adicionada (ng/mL)</i>	<i>Concentração encontrado (ng/mL)</i>	<i>%DPR (RSD)</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
1	0,90	0,85	89,87	89,05
	0,89		89,25	
	0,90		89,54	
	0,89		88,56	
	0,88		88,01	
5	4,79	1,09	95,71	95,95
	4,89		97,71	
	4,76		95,14	
	4,80		95,97	
	4,76		95,20	
15	14,37	0,98	95,77	96,75
	14,57		97,13	
	14,57		97,13	
	14,69		97,93	
	14,37		95,77	

**FONTE:** A autora (2024)

**TABELA 4** – Dados de precisão e exatidão da Metil centralina

<b>METIL CENTRALINA</b>				
<i>Concentração Adicionada (ng/mL)</i>	<i>Concentração encontrado (ng/mL)</i>	<i>%DPR (RSD)</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
1	0,96	2,46	95,64	94,97
	0,95		94,65	
	0,94		93,56	
	0,99		98,56	
	0,92		92,44	
5	4,57	1,14	91,40	89,90
	4,52		90,47	
	4,45		88,91	
	4,46		89,14	
	4,48		89,58	
15	14,76	1,07	98,40	97,41
	14,48		96,52	
	14,46		96,38	
	14,79		98,60	
	14,57		97,13	

**FONTE:** A autora (2024)

**TABELA 5** – Dados de precisão e exatidão do Bário

<b>Bário</b>				
<i>Concentração Adicionada (ng/mL)</i>	<i>Concentração encontrado (ng/mL)</i>	<i>%DPR (RSD)</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
2	1,69	5,11	84,47	87,48
	1,69		84,49	
	1,69		84,49	
	1,79		89,48	
	1,89		94,49	
6	4,99	3,56	83,09	81,19
	4,96		82,65	
	4,96		82,72	
	4,88		81,33	
	4,57		76,16	
10	8,57	1,57	85,70	85,70
	8,46		84,57	
	8,57		85,70	
	8,79		87,90	
	8,47		84,65	

FONTE: A autora (2024)

**TABELA 6** – Dados de precisão e exatidão do chumbo

<b>Chumbo</b>				
<i>Concentração Adicionada (ng/mL)</i>	<i>Concentração encontrado (ng/mL)</i>	<i>%DPR (RSD)</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
2	1,89	3,71	94,32	94,34
	1,88		93,78	
	1,90		94,82	
	1,79		89,48	
	1,99		99,32	
6	5,65	1,80	94,20	92,73
	5,47		91,10	
	5,56		92,61	
	5,47		91,10	
	5,68		94,65	
10	9,25	1,33	92,54	92,83
	9,25		92,46	
	9,46		94,57	
	9,34		93,37	
	9,12		91,24	

FONTE: A autora (2024)

**TABELA 7** – Dados de precisão e exatidão do antimônio

<b>Antimônio</b>				
<i>Concentração Adicionada (ng/mL)</i>	<i>Concentração encontrado (ng/mL)</i>	<i>%DPR (RSD)</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
2	1,66	2,62	82,85	82,20
	1,68		83,99	
	1,66		82,99	
	1,57		78,45	
	1,65		82,74	
6	5,46	2,40	90,95	94,58
	5,79		96,49	
	5,79		96,43	
	5,69		94,88	
	5,65		94,13	
10	8,86	2,84	88,60	86,04
	8,26		82,56	
	8,46		84,57	
	8,76		87,56	
	8,69		86,90	

**FONTE:** A autora (2024)

### ANEXO 3 – DADOS DAS COLETAS DE GSR

TABELA 1 – Informações das coletas de GSR realizado para construção da PCA e PLS-DA.

CALIBRE	MARCA E MODELO	TIPO DE ARMA DE FOGO	MUNIÇÃO	LATERALIDADE MANUAL DO ATURADOR
12	Benelli modelo M4	Espingarda	CBC Tóxica	Destro
12	Winchester modelo SXP Defender	Espingarda	CBC Tóxica	Destro
12	CBC modelo Pump 586.2	Espingarda	CBC Tóxica	Destro
12	CBC modelo Pump 586.2	Espingarda	CBC Tóxica	Destro
375	Remington modelo 700	Rifle	CBC Tóxica	Destro
375	Remington modelo 700	Rifle	CBC Tóxica	Destro
375	Ruger modelo M77 Hawkeye	Rifle	CBC Tóxica	Destro
375	Ruger modelo M77 Hawkeye	Rifle	CBC Tóxica	Destro
357	Rossi modelo RM64	Revolver	CBC Tóxica	Destro
357	Taurus modelo RT627	Revolver	CBC Tóxica	Destro
357	Smith & Wesson modelo 686 Plus deluxe	Revolver	CBC Tóxica	Destro
357	Taurus modelo CTG 357	Revolver	CBC Tóxica	Destro
357	Smith & Wesson modelo 686 Plus deluxe	Revolver	CBC Tóxica	Destro
357	Rossi modelo RM66	Revolver	CBC Tóxica	Destro
. 22	Taurus modelo RT970	Revolver	CBC Tóxica	Destro
. 22	Taurus modelo RT990	Revolver	CBC Tóxica	Destro
. 22	Rossi modelo Princess	Revolver	CBC Tóxica	Destro
. 22	Smith & Wesson modelo, modelo 18 K22	Revolver	CBC Tóxica	Destro
. 32	Colt modelo 1903	Pistola	CBC Tóxica	Destro
. 32	Taurus modelo PT 57SC	Pistola	CBC Tóxica	Destro
. 32	Beretta modelo Tomcat	Pistola	CBC Tóxica	Destro
38	Colt modelo 1911	Pistola	CBC Tóxica	Destro
38	Rossi modelo Special	Pistola	CBC Tóxica	Destro
38	Colt modelo 1911	Pistola	CBC Tóxica	Destro
38	Beretta modelo 92FS	Pistola	CBC Tóxica	Destro

TABELA 1 – Continuação

<b>CALIBRE</b>	<b>MARCA E MODELO</b>	<b>TIPO DE ARMA DE FOGO</b>	<b>MUNIÇÃO</b>	<b>LATERALIDADE MANUAL DO ATURADOR</b>
<b>380</b>	Imbell modelo GC MD2	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>380</b>	Taurus modelo PT58-55	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>380</b>	Taurus modelo 938	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>380</b>	Glock modelo G25	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>380</b>	TAURUS modelo PT838C	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 40</b>	Taurus modelo G2C	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 40</b>	Taurus modelo 940	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 40</b>	Taurus modelo 940	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 40</b>	Glock modelo G23	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 45</b>	Imbell modelo 1911	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 45</b>	Glock modelo G41	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 45</b>	Taurus modelo PT1911	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 45</b>	Springfield Armory modelo 1911	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>. 45</b>	Glock modelo G41	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Taurus modelo PT809	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Glock modelo 17 Gen4	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Taurus modelo G3 Toro	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Taurus modelo PT92	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Beretta modelo M9A1	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	Taurus modelo PT809	Pistola	CBC Tóxica	Destro
<b>9mm</b>	IMBEL modelo 9 M973	Pistola	CBC Tóxica	Destro

**FONTE:** A autora (2024)