

# Método Qualitativo para Coleta de Resíduos de Disparo de Arma de Fogo (GSR) das Mãos do Atirador e Análise Colorimétrica

## *Qualitative Method for Collecting Firearm Residue (GSR) from Shooter's Hands and Colorimetric Analysis*

Maicon Henrique Braz Garcia,<sup>a</sup> Patricia Daniele Silva dos Santos,<sup>a</sup> Alisson de Lima Figueiredo,<sup>a</sup> Amanda Cabriotti Assakawa,<sup>b</sup> Oscar Oliveira Santos<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Estadual de Maringá (UEM), Programa de Pós-Graduação em Química, Grupo de Pesquisa Analítica Aplicada a Lipídios, Esteróis e Antioxidantes (APLE-A), Avenida Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brasil  
<sup>b</sup>Universidade Estadual de Maringá (UEM), Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Grupo de Pesquisa Analítica Aplicada a Lipídios, Esteróis e Antioxidantes (APLE-A), Avenida Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brasil

\*E-mail: [oosjunior@uem.br](mailto:oosjunior@uem.br)

Submissão: 5 de Fevereiro de 2024

Aceite: 1 de Agosto de 2024

Publicado online: 12 de Agosto de 2024

Gunshot residue (GSR) analysis is crucial in forensic investigations to determine the presence of metallic residues on individuals suspected of firearm discharge. This study focuses on qualitative colorimetric detection methods using sodium rhodizonate and dithio-oxamide indicators for lead, barium, and copper. Experimental procedures involved sampling from individuals exposed to gunshot residues under controlled conditions, using different ammunition types and initiators. The research emphasizes the importance of acidic tartaric/sodium bitartrate buffer (pH 2.8) for optimal lead detection, enhancing ionization and molecular transformation. Alternatively, acetic acid (pH 4.0) was employed due to buffer unavailability, demonstrating effective colorimetric results despite reduced sensitivity compared to tartrate buffer. Results highlighted distinct color changes: strong orange for barium and violet for lead complexes, enabling clear differentiation during analyses. Factors influencing GSR quantity included ammunition type, firearm caliber, and initiator composition, influencing residue accumulation and detection efficacy.

**Keywords:** Colorimetric analysis; sodium rhodizonate; metal ions; forensic ballistics; forensic chemistry and scientific police.

## 1. Introdução

No início da criminalística, os profissionais da química eram requisitados principalmente para a identificação de agentes tóxicos em investigações criminais. No entanto, com o decorrer do tempo, o campo de trabalho para estes profissionais ampliou-se e diversificou-se dentro da Criminalística, onde atualmente mantém posição de destaque, definida como Química Forense.<sup>1,2</sup>

A Química Forense é a ciência utilizada para investigar aspectos legais que se correlacionam a conhecimentos químicos, portanto, é a área da Criminalística que se encarrega da análise, classificação e identificação dos elementos ou substâncias encontradas nos locais de ocorrência de um delito ou que possam estar relacionados. A área de atuação da Química Forense abrange análise de drogas de abuso, adulteração em numerações de veículos e armas, resíduos de disparo de arma de fogo, vestígios em cenas de crime e investigação de fraude em medicamentos, bebidas e combustíveis. Portanto, a química está presente em todos os setores da Criminalística, sendo utilizada na Balística, na Localística, entre muitos outros setores.<sup>2</sup>

A Balística Forense se originou dentro da Medicina Legal, na Traumatologia Forense e posteriormente se desenvolveu dentro da Criminalística. É um segmento que realiza análises científicas de vestígios e de indícios relacionados direta ou indiretamente à utilização de armas de fogo e de suas munições em delitos ocorridos, os efeitos dos tiros por elas produzidos e a identificação do possível atirador. Seu objetivo é provar a ocorrência de infrações penais e esclarecer o modo ou a maneira como ocorreram tais infrações.<sup>2,3</sup>

É possível dividir a Balística Forense em Balística Interna, Balística Externa e Balística dos Efeitos. Na Balística Interna é estudada a estrutura, os mecanismos de disparo, repetição e segurança nas armas de fogo e na munição. Já na Balística Externa são realizadas análises no local do crime, por exemplo, o estudo da trajetória do projétil. E por fim, na Balística dos Efeitos se estuda os efeitos produzidos pelo projétil nos alvos, seja humano ou uma estrutura física inanimada. Vale ressaltar que, no corpo humano, as análises realizadas pela Balística dos Efeitos são apenas extrínsecas, pois as análises intrínsecas são realizadas pela Medicina Legal.

Em um disparo de arma de fogo são liberadas partículas solidificadas que se depositam nas proximidades. A soma destas partículas depositadas em diferentes suportes próximos à arma

que realizou o disparo, como as mãos e vestes do atirador e o próprio alvo se estiver próximo de anteparos são comumente chamadas de resíduos de disparo de arma de fogo ou em inglês GSR (*gunshot residue*).<sup>1,4</sup>

A coleta dos GSR deve ser realizada no período entre 5 e 6 horas para as pessoas. Já nos casos de morte ou quando envolvem veículos e objetos que não tenham passado por processos de limpeza, não há limite máximo de tempo estabelecido. Estes resíduos permitem detectar derivados da mistura iniciadora, cuja composição apresenta chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb). Além disso, os resíduos originados da pólvora também podem ser analisados por técnicas como a Recenticidade de Disparo.<sup>1,4</sup>

O exame de Recenticidade de Disparo é um exame químico colorimétrico por via úmida para comprovar a presença de resíduos oriundos da combustão da pólvora, neste caso os nitritos e seus ânions ( $\text{NO}_2^-$ ). O reagente mais utilizado para este teste é o reativo de Griess, uma solução acética de alfa-naftilamina e ácido sulfúrico ou a de Griess-Ilosvay, composta por uma mistura do N-alfa-naftil-etileno-diamina e sulfanilamida, apresentando uma coloração vermelha púrpura ou rosa avermelhado. No entanto, o teste também pode ser realizado com o reagente de Walker, uma solução aquosa do ácido 1-amino-8-naftol-3,6-dissulfônico a 10%, onde a reação desenvolve ao final uma coloração vermelha alaranjada, sob a forma de manchas ou pontos isolados.<sup>3</sup>

Os testes citados apresentam resultado positivo para qualquer  $\text{NO}_2^-$ , não sendo necessariamente provenientes de um GSR. Além disso, estão susceptíveis à oxidação pelo oxigênio do ar atmosférico, gerando nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) ou volatilizando-se como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ou seja, resultado falso-negativo. Portanto, um resultado negativo neste teste não significa que o suspeito não tenha realizado um disparo. Por conta destes pontos, a partir de 2000, não se realiza mais este exame devido à falta de confiabilidade e seus resultados não serem viáveis como provas.<sup>3</sup>

Outros exames colorimétricos comumente realizados para resíduos inorgânicos são o Residuograma e a Prova de Harrison-Gillroy. Como já mencionado, na nuvem gasosa que se forma no momento do tiro estão presentes produtos da detonação da mistura iniciadora da espoleta, entre eles o Pb, o Ba e o Sb. Além disso, algumas partículas de Pb provenientes do projétil e de cobre (Cu) e zinco (Zn) da superfície do estojo, ou da camisa do projétil também podem ser encontradas entre as partículas residuais do disparo.<sup>3</sup>

A comprovação da presença de Pb nas mãos de uma pessoa por meio dos testes colorimétricos não é considerada uma prova suficiente para que se possa afirmar que o elemento encontrado é proveniente de um disparo de arma de fogo. Para a obtenção de resultados conclusivos, além do Pb, é necessário avaliar a presença de Ba e de Sb. Com a presença destes três elementos químicos é possível afirmar que os resíduos são oriundos de um tiro. A ausência dessas substâncias também não provam a inocência, por estes elementos serem de fácil remoção e possuírem um tempo

limite relativamente curto para a coleta. Por conta disto já não se realizam mais exames de GSR nas mãos de um suspeito, sob a alegação de que o resultado não é totalmente confiável sob aspectos técnicos e científicos. Por esta razão, os laboratórios de Criminalística utilizam para a avaliação dos GSR o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com analisador de energia de dispersão de raio-x (EDX) ou outros aparelhos eletrônicos mais precisos, mas que demandam pessoal qualificado, tempo e equipamento de alto custo.<sup>3</sup>

Diante das informações apresentadas, o objetivo do presente trabalho é investigar como os princípios da química são aplicados no contexto da Balística Forense, especialmente na análise de disparos de armas de fogo. Propõe-se um método para a coleta e análise qualitativa dos GSR, destacando a importância da química na identificação de elementos como Pb, Ba e Sb nas investigações criminais. O estudo visa elucidar como esses elementos químicos podem ser utilizados como evidências científicas para apoiar a investigação e a resolução de crimes envolvendo armas de fogo.

## 2. Experimental

Os disparos foram efetuados no tanque coletor com água adaptados para a realização deste tipo de procedimento e os mesmos realizados pelos peritos e técnicos presentes no Instituto de Criminalística (IC) de Maringá-PR, com as devidas proteções (óculos, máscara, colete à prova de bala e protetor auricular). As armas utilizadas foram apreendidas para realização de perícia. Todos os resultados mostrados no presente trabalho foram recolhidos por profissionais da área da criminalística.

Foram realizados testes colorimétricos para detecção de Pb, Ba e Cu referentes aos resíduos inorgânicos provenientes da detonação da mistura iniciadora (Pb e Ba) e desgaste da estrutura metálica do cartucho durante o disparo (Pb e Cu). Os protocolos foram adaptados da literatura e estão descritos a seguir.<sup>1-4</sup>

### 2.1. Procedimento para o teste de detecção para chumbo e bário

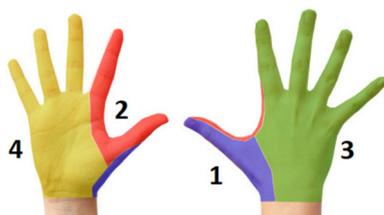
#### 2.1.1. Preparo da solução de rodizonato de sódio 0,1% m/V

Para o preparo de uma solução de 30 mL de rodizonato de sódio 0,1%, foram pesados 0,03 g de rodizonato de sódio em um frasco contendo 10 mL de água destilada. Em seguida, completou-se o volume para 30 mL e a solução foi agitada com o auxílio de um bastão de vidro até não restar nenhum precipitado, e a mesma foi guardada em frasco de vidro âmbar fora do alcance da luz.

#### 2.1.2. Realização da coleta das amostras

Para a coleta foi utilizado luvas látex para prevenir contaminações. Foram utilizadas tiras de 10 cm de

comprimento de fitas adesivas do tipo esparadrapo hospitalar, com 2,5 cm de largura, um para cada região, pressionando-os sobre a pele. As extremidades da fita onde tocaram os dedos do aplicador foram descartadas para não interferirem no teste, evitando contaminações. Para o branco, foram coletadas uma amostra da nuca ou pescoço da pessoa e também uma apenas da fita. Coletou o material em ambas as mãos e todas as quatro regiões de coleta estão apresentadas na Figura 1.



**Figura 1.** Regiões de coleta das amostras nas mãos separadas por cores e números, sendo: região 1 em azul, região 2 em vermelho, região 3 em verde e região 4 em amarelo (Fotos: M. H. B. GARCIA)

Todas as fitas foram fixadas em papel filtro circular qualitativo (15 cm de diâmetro) e separadas da seguinte forma: um papel filtro para a mão direita seguindo a numeração das regiões da Figura 1, outro para a mão esquerda e um para as fitas do branco.

Os papéis filtro foram colocados em uma placa de vidro ou vidro de relógio de modo que a parte não colante da fita (parte hidrofóbica) ficasse encostada no vidro e a parte colante junto ao papel filtro, voltada para cima.

### 2.1.3. Aplicação do indicador rodizonato de sódio

Inicialmente foi borrifada a solução de ácido acético 40% (40 mL de ácido acético pH 4,0 e 60 mL de água destilada) nas fitas adesivas e esperou-se de um a dois minutos para umedecer completamente.

As fitas umedecidas foram borrifadas com a solução de rodizonato de sódio 0,1% m/V recém-preparada. Realizaram-se registros fotográficos a cada 10 minutos até que o papel filtro secasse, perdendo toda a coloração amarelo alaranjado, característica do indicador. Pontos ou manchas na coloração vinho claro, rosa ou vermelho rosado são sinais de que foi encontrado Pb, e pontos ou manchas na coloração alaranjada, vermelho alaranjado ou laranja escuro é sinal de que foi encontrado Ba.

## 2.2. Procedimento para o teste de detecção para cobre

### 2.2.1. Preparo da solução de ditioximida

Preparou-se uma solução alcoólica saturada solubilizando 0,04 g de ditioximida em 10 mL de etanol. A solução final apresentou coloração vermelha clara e a mesma foi guardada em frascos de vidro âmbar e lacrada ao abrigo da luz. Esta solução dura aproximadamente 6 meses.

### 2.2.2. Realização da coleta das amostras

O procedimento para a coleta das amostras para o teste

de Cu com o indicador ditioximida em solução alcoólica saturada foi o mesmo utilizado para o teste de Pb e Ba com o indicador rodizonato de sódio 0,1% m/V.

### 2.2.3. Aplicação do indicador ditioximida

A solução aquosa de ácido clorídrico 1% V/V ou ácido acético 40% foi borrifada. Neste experimento foi utilizado o vinagre de maçã pH 4,0 (utilizando a mesma proporção dos volumes de ácido acético ou vinagre de maçã e água destilada mencionados no tópico Aplicação do indicador rodizonato de sódio). Aguardou-se de um a dois minutos para umedecer as fitas esparadrapo.

A solução de amônia 0,1 mol L<sup>-1</sup> (solução aquosa de hidróxido de amônio – NH<sub>4</sub>OH) foi borrifada para neutralizar o ácido. Aguardou-se de um a dois minutos para umedecer toda a fita esparadrapo.

As fitas foram borrifadas com a solução de ditioximida em solução alcoólica saturada. Borrifou-se até cobrir toda a superfície da fita. Os registros fotográficos foram realizados a cada 10 minutos até que o papel filtro secasse. Pontos ou manchas na coloração verde, verde escuro ou quase preto é indicativo da presença de Cu.

## 3. Resultados e Discussão

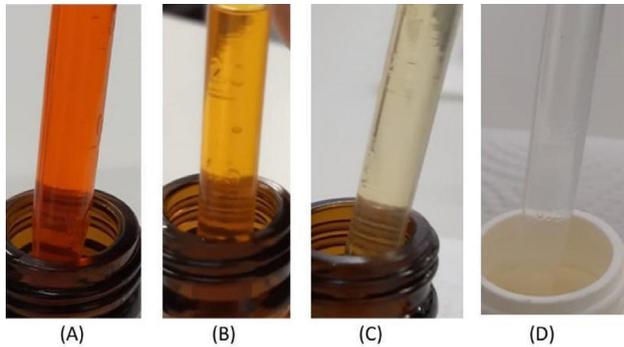
É importante destacar que a literatura indica o uso de solução tampão ácido tartárico/bitartarato de sódio pH 2,8 nos testes de determinação de Pb, pois em meio ácido ocorre a ionização do chumbo metálico, transformando-o em chumbo molecular. No entanto, devido à ausência destes reagentes na instituição, utilizamos nas análises solução aquosa de ácido acético pH 4,0 ou solução tampão McIlvaine pH 4,0 constituída por fosfato dissódico 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e ácido cítrico ou citrato de hidrogênio 0,1 mol L<sup>-1</sup> (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico).

Quando não se tem certeza sobre o tipo de projétil que foi utilizado (chumbo nu ou encamisado), primeiro realizam-se os procedimentos para revelar a presença de Pb e Ba, em seguida, para a revelação de Cu, assim como descrito no tópico Experimental.

Salienta-se que a solução de rodizonato de sódio deve ser preparada no momento da utilização, pois caso contrário, apresentará um desempenho ruim, aumentando as chances de se obter um resultado falso negativo. Além disso, uma solução de coloração alaranjada bem forte indica que a mesma foi preparada corretamente e uma solução de coloração amarela alaranjada indica que o indicador deve ser refeito.

Esse comportamento ocorre devido à degradação oxidativa do rodizonato de sódio quando em solução aquosa, provocada pela luz e acelerada pela elevação da temperatura, como ilustrado na Figura 2.

Para aumentar o tempo de vida útil da solução de rodizonato de sódio é necessário a utilização deste com o tampão tartarato (pH 2,8), sendo que, o mesmo favorece a



**Figura 2.** Degradação fotoinduzida do composto rodizonato de sódio 0,1% m/V. (A) solução recém preparada; (B) um dia após o preparo; (C) dois dias depois do preparo; (D) uma semana depois do preparo (Fotos: M. H. B. GARCIA)

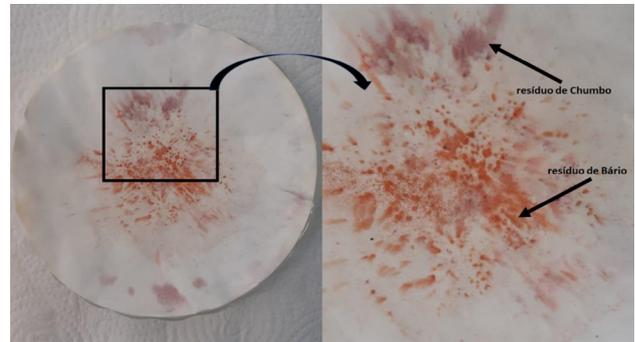
reação de complexação com o íon metálico  $Pb^{2+}$  (chumbo), estabilizando o complexo formado fazendo com que a coloração violácea dure mais tempo.<sup>5</sup>

Inicialmente, foram coletadas para o branco duas amostras para o controle de possíveis interferentes, sendo que a primeira amostra foi coletada da nuca ou pescoço da pessoa, o que permite identificar interferentes provenientes do corpo devido ao ambiente de trabalho ou atividades relacionadas ao cotidiano, e a segunda amostra foi apenas da fita, com o objetivo de verificar possíveis contaminações durante o processo.

Já para o controle do papel filtro e das soluções utilizadas, como por exemplo o vinagre de maçã, os dois procedimentos foram realizados em folhas de papel filtro sem nenhuma fita aderida e os resultados foram anotados. Ambos não apresentaram indícios de Pb, Ba ou Cu em sua composição, indicando resultado negativo para os mesmos, fato esse que foi reforçado pela tabela nutricional do vinagre de maçã, que não indica presença desses metais em seus componentes. Vale ressaltar que a escolha para a utilização do vinagre de maçã deve-se ao fato do seu baixo custo e fácil aquisição e que a escolha dos demais materiais e soluções utilizadas neste experimento sempre visou reduzir custos e facilitar a realização dos procedimentos.

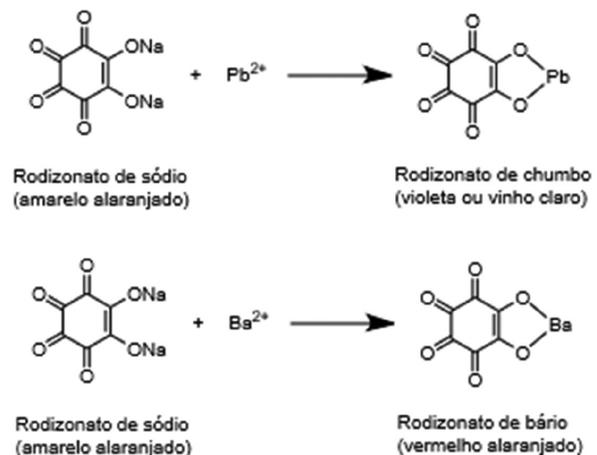
Para viabilizar a coleta das amostras no IC, foi necessário realizar testes em laboratório a fim de avaliar a qualidade das soluções a serem utilizadas nos ensaios qualitativos para a detecção de resíduos metálicos e determinar o padrão de cores a serem observados. Para isso, munições de revólveres cal.38 foram removidas deixando apenas o estojo e a espoleta com a mistura iniciadora e foram efetuados dois disparos diretamente sobre o papel filtro umedecido em uma solução aquosa de ácido acético 40%. O projétil e a pólvora foram removidos com o uso de um martelo de inércia, no qual o cartucho foi fixado e martelado contra o chão, separando o estojo e a espoleta das demais peças. O resultado do teste está apresentado na Figura 3.

A utilização da solução de ácido acético 40% (vinagre de maçã pH 4,0) mostrou-se mais adequada para a detecção colorimétrica dos resíduos metálicos em comparação ao tampão McIlvaine, visto que a primeira apresentou uma



**Figura 3.** Fotografia de teste para detecção de chumbo e bário com indicador rodizonato de sódio 0,1% m/V, em solução aquosa de ácido acético. Coloração alaranjada para bário e coloração violácea ou vinho claro para chumbo (Fotos: M. H. B. GARCIA)

coloração mais perceptível e com tons mais fortes. A justificativa para a diferença entre as cores obtidas a partir do uso das soluções de ácido acético e tampão McIlvaine pode ser atribuída à formação de complexos metálicos com íons citrato presentes na solução tampão. A formação desses intermediários complexos interfere na interação dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  com o indicador rodizonato de sódio, o que leva à ausência significativa de coloração no teste com a utilização da solução tampão McIlvaine. Por esse motivo, para os ensaios qualitativos envolvendo amostras reais do IC, optou-se pelo uso da solução de ácido acético pH 4,0. A interação dos íons metálicos  $Pb^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  com o indicador rodizonato de sódio leva à saída de dois cátions sódio ( $Na^+$ ) e a ligação dos íons metálicos ( $Pb^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) aos dois oxigênios livres do rodizonato, ocorrendo a formação de sais complexos coloridos, que apresentam coloração definida. As duas reações com posterior formação dos complexos de cores específicas são apresentadas no Esquema 1.

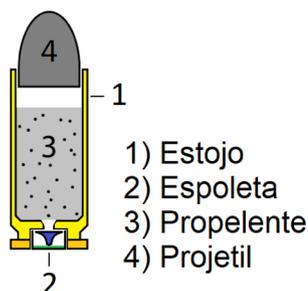


**Esquema 1.** Reação do Rodizonato de sódio com os íons de chumbo e bário, com formação de produtos com coloração diferente

As cores da reação do rodizonato de sódio com os íons  $Pb^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  podem ser visualizadas a olho nu em elevadas concentrações dos metais nas amostras. A sensibilidade desta técnica para o chumbo é de 1:500000 m/m e para o bário é de 1:200000 m/m, sendo assim, é mais fácil encontrar

a coloração do complexo de Pb do que a coloração do complexo de Ba.<sup>4</sup>

A detecção desses derivados ocorre devido à composição química das munições utilizadas. O cartucho, unidade de uma munição de arma de fogo, possui em sua estrutura componentes essenciais para que funcione corretamente. Esses componentes são ilustrados na Figura 4.



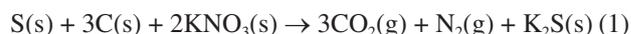
**Figura 4.** Elementos essenciais de um cartucho de fogo central de uma arma de fogo com alma raiada, com cápsula de espoletamento do tipo Boxer

O estojo, representado na Figura 4 é a base do cartucho, sem ele todas as peças estariam soltas e mal posicionadas. Ele é constituído por latão 70:30 (liga metálica 70% de cobre e 30% de zinco) e possui uma coloração amarela, no entanto, pode receber um banho de níquel, tornando o estojo mais resistente à corrosão. Possui duas extremidades, a parte anterior e aberta onde fica engastado o projétil, denominada boca, e a parte posterior, que é bem mais espessa que as paredes do estojo, é fixada a espoleta e recebe o nome de culote. Por meio de um ou dois furos no culote, a espoleta se comunica com o interior do estojo, onde fica depositada a pólvora (propelente). No culote são feitas marcações, tais como, a marca do fabricante e o calibre da munição. O culote com aro, representado na cor alaranjada, serve para uma melhor acomodação do cartucho na câmara do tambor e sua posterior extração.<sup>2,3</sup>

O projétil, representado pelo número 4 na Figura 4, é o componente responsável pelo poder da munição, sendo revestido por chumbo metálico a qual pode receber uma camada de proteção a base de liga de cobre. O projétil formado apenas pelo chumbo metálico é denominado chumbo nu, ao passo que, ao receber a camada de proteção ele é reclassificado para projétil encamisado, ou semi-encamisado caso seja parcialmente coberto. É interessante destacar que o encamisamento do projétil tem como funções evitar a fusão do chumbo durante o disparo e o acúmulo de material no cano, visto que a presença da liga de cobre diminui a aderência do projétil. A ponta do projétil, parte que se projeta para fora do estojo, é chamada de ogiva e pode ser encontrada em diferentes formatos, tais como as ogivais, com pontas arredondadas, as de ponta oca e as planas.<sup>2,3</sup>

Por meio da deflagração do propelente, representado pelo número 3 na Figura 4, mais comumente chamado de pólvora ou carga de projeção, ocorre a rápida produção e expansão de grande volume de gases e elevação da temperatura dentro

do estojo e do cano da arma, sem a necessidade de oxigênio externo, pois os próprios componentes possuem o oxigênio necessário para a deflagração. Essa rápida expansão de gases irá propelir o projétil em sua trajetória ao alvo. A pólvora mais antiga, que ainda é utilizada em alguns tipos de cartuchos hoje em dia, é a pólvora preta, formada pelo oxidante nitrato de potássio (salitre, 75%), que juntamente com o enxofre (12%) e carbono (carvão vegetal, 13%), produzem uma grande quantidade dos gases nitrogênio, dióxido de carbono e fumaça (Reação 1), motivo pelo qual também recebe o nome de pólvora com fumaça.<sup>1-3</sup>

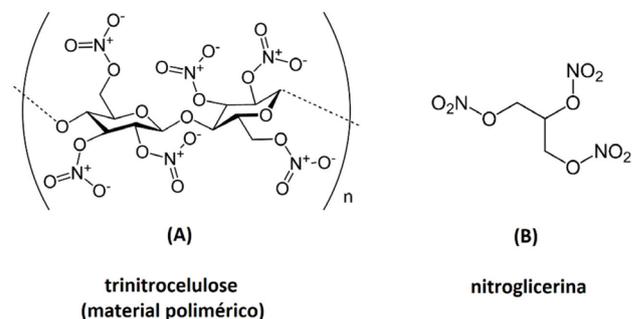


**Reação 1.** Reação da pólvora com fumaça

Como mostra a reação acima, o nitrato de potássio atua como comburente, fornecendo o oxigênio. O carbono e o enxofre atuam como combustível e o enxofre favorece a propagação da combustão, diminuindo a temperatura necessária para inflamar a mistura, aumentando assim a taxa de combustão.

A combustão incompleta da pólvora preta pode produzir gases tais como, o monóxido de carbono, hidrogênio, oxigênio, gás sulfídrico e traços de metano, além de resíduos sólidos de carboneto de potássio, sulfitos, sulfatos, sulfocianetos, tiosulfatos, carbonato de amônia, nitrato de potássio, enxofre e carvão (fuligem).<sup>3</sup> A pólvora mais utilizada atualmente é a chamada pólvora química ou pólvora sem fumaça, pois produz menos resíduos e pouca fumaça. Ela apresenta maior estabilidade e seu ingrediente ativo é a nitrocelulose (pólvora química de base simples – BS) ou nitrocelulose e nitroglicerina (pólvora química de base dupla – BD).

A pólvora BS é menos sensível à variação de temperatura, por utilizar a nitrocelulose (Figura 5), produzindo menos calor na queima, o que favorece a durabilidade da arma. Já a pólvora BD é mais resistente à umidade, utilizando como ingrediente ativo a nitrocelulose e a nitroglicerina (Figura 5), o que também fornece maior conteúdo energético.<sup>1</sup>



**Figura 5.** Representação das estruturas químicas de componentes utilizados na fabricação da pólvora

Sendo assim, para retardar o processo de decomposição dos componentes ativos da pólvora (nitrocelulose ou

nitroglicerina), acrescenta-se estabilizadores à munição, sendo aproximadamente 10% para a pólvora BS e 4% para a pólvora BD.<sup>1,3</sup>

A mistura iniciadora ou carga de inflamação, representada pela coloração verde na Figura 4, fica localizada dentro da espoleta ou cápsula de espoletamento (número 2 da Figura 4), são explosivos sensíveis a choques mecânicos. Atualmente, a CBC utiliza uma mistura iniciadora com as seguintes proporções: estifinato de chumbo (38%); nitrato de bário (39%); trissulfeto de antimônio (12%); tetrazeno (4%); e alumínio atomizado (7%). Os produtos resultantes da queima da mistura iniciadora são basicamente os óxidos de carbono, água e óxidos metálicos (óxido de chumbo, óxido de bário e óxido de antimônio).<sup>1,3,4</sup>

Os resíduos, provenientes da deflagração da pólvora e da detonação da mistura iniciadora, são expelidos da arma com alta temperatura e velocidade na forma de nuvem de vapor através de aberturas da arma de fogo. A temperatura ambiente resfria esses vapores que se solidificam na forma de partículas finas. Junto com essa nuvem são expelidas partículas parcialmente combustas e não combustas do propelente e materiais originários da mistura iniciadora. A soma de todos esses resíduos sólidos são comumente chamados de GSR, que se depositam em diferentes suportes próximos à arma que realizou o disparo, como as mãos e vestes do atirador, o próprio alvo se estiver próximo e anteparos.<sup>1,4</sup>

Atualmente, existem alguns métodos colorimétricos (por via úmida) para análise de GSR. As análises instrumentais por apresentar a determinação quantitativa dos metais presentes são as mais utilizadas, mas para realizar um procedimento analítico instrumental necessita de um

laboratório bem equipado, o que exige um custo alto, e um tempo maior de análise, em contradição, mesmo as análises colorimétricas sendo qualitativas, são rápidas e práticas, sendo possível a realização com baixo custo e até no local, caso leve os materiais necessários.<sup>1,2,4</sup>

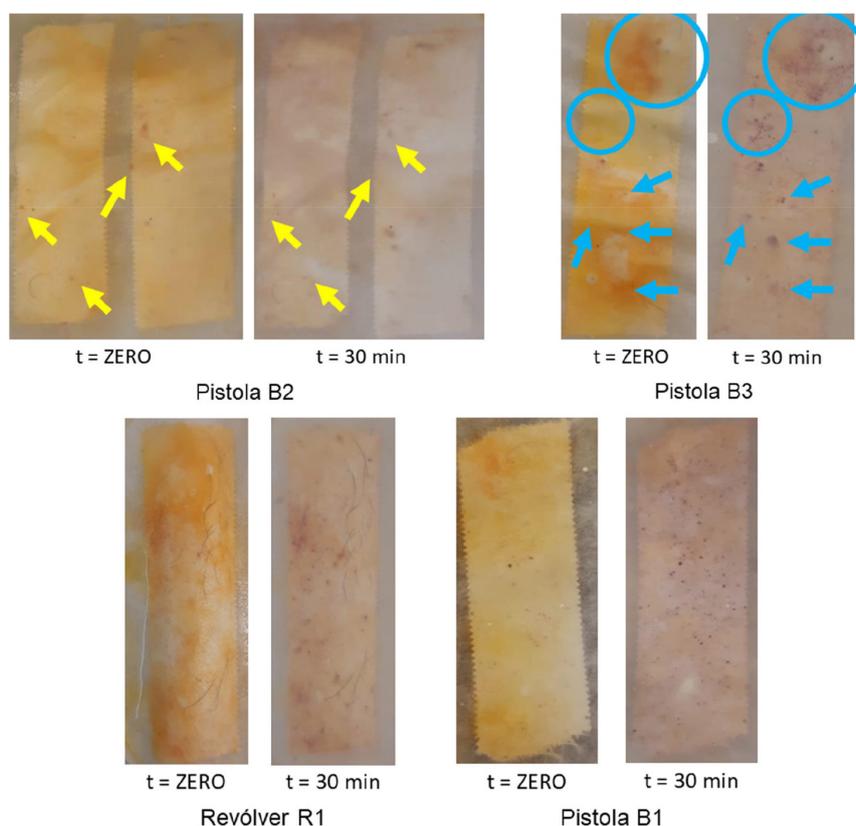
Após os testes, foram realizadas as análises no IC. Os dados apresentados a seguir referem-se às análises feitas em amostras coletadas a partir do disparo de pistolas e revólveres com diferentes calibres (Cal.) e projéteis classificados como chumbo nu, encamisados e semi-encamisados. Foram realizados testes com cartuchos possuindo mistura iniciadora padrão CBC e NTA (clean range: sem chumbo, bário e antimônio na composição da mistura iniciadora). Os dados apresentados na Tabela 1 referem-se às análises feitas em amostras coletadas segundo os protocolos apresentados anteriormente. O tempo de coleta variou do instante do disparo até 6 horas após.

Os resultados colorimétricos de algumas amostras estão apresentados na Figura 6.

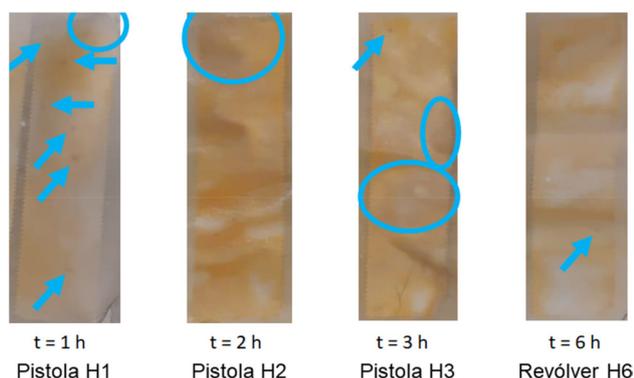
Considerando o padrão de resposta dos testes realizados optou-se por apresentar neste trabalho algumas das imagens referentes às análises realizadas no tempo (t) = 0 (fotografia imediata após a aplicação do reagente) e no tempo (t) = 30 min (fotografia realizada após 30 min da aplicação do reagente), pois dentro deste período de tempo foi possível visualizar a coloração dos complexos com mais facilidade e após este período de tempo a coloração tende a sumir. Também foram colocadas as imagens referentes às análises realizadas no tempo (H) = 1 h, 2 h, 3 h e 6 h após os disparos, ou seja, a coleta das amostras foi realizada “N” horas depois do disparo, para verificar quanto tempo os GSR permanecem nas mãos da pessoa suspeita (Figura 7).

**Tabela 1.** Informações acerca das armas e projéteis usados na coleta de resíduos

Nº Disparos	Tipo	Cal.	Projétil	Marca	M.I.	Tempo
3	Pistola (B1)	.40	Encamisado	CBC/FC	Padrão	Após disparo
5	Pistola (B2)	.38	Chumbo nu	CBC	Padrão	Após disparo
3	Pistola (B3)	.38	Chumbo nu	CBC	Padrão Treinamento	Após disparo
5	Revólver (A1)	.38	Chumbo nu	CBC/FC	Padrão	Após disparo
5	Revólver (A2)	.38	Chumbo nu	CBC	Padrão	Após disparo
2	Revólver (A3)	.32	Chumbo nu	CBC	Padrão	Após disparo
5	Revólver (R1)	.38	Variado	Variado	Padrão	Após disparo
5	Revólver (V1)	.38	Encamisado Ponta plana	CBC	NTA	Após disparo
5	Revólver (V2)	.38	Encamisado Ponta plana	Winchester	Padrão	Após disparo
4	Revólver (L1)	.38	Semi-encamisado Ponta oca	CBC	+P+	Após disparo
7	Pistola (H1)	.40	Chumbo nu	CBC	NTA Padrão	1 h
5	Pistola (H2)	.9mm	Chumbo nu	CBC	Padrão Recarga	2 h
5	Pistola (H3)	.380	Chumbo nu	CBC	Padrão	3 h
5	Revólver (H6)	.38	Chumbo nu	CBC/FC	Padrão	6 h



**Figura 6.** Dados colorimétricos obtidos das análises residuais de metais nas amostras coletadas logo após os disparos de pistola ou revólver (Fotos: M. H. B. GARCIA)



**Figura 7.** Dados colorimétricos obtidos das análises de GSR nas amostras coletadas após horas da realização de disparos com arma de fogo (Fotos: M. H. B. GARCIA)

Nas imagens apresentadas na Figura 6 observa-se que nas amostras obtidas logo após o disparo ( $t = 0$ ) é possível identificar a cor atribuída à solução do indicador aplicado (cor amarela alaranjada) e pequenos pontos com coloração vermelho alaranjada (característico do complexo formado com o Ba). Após 30 minutos, observa-se o aparecimento de pontos de coloração violeta associados à interação do indicador com o Pb. O desaparecimento da coloração do complexo de Ba pode ser justificado pela estabilidade química do complexo metálico formado, pois as amostras ficaram expostas a luz e ao ar, o que promove a fotodegradação dos compostos.

Nas amostras do revólver V1 e V2, por utilizar projéteis

encamisados ponta plana e cartuchos NTA, fez-se a detecção de resíduos de Cu com o indicador ditioxamida. Vale ressaltar a dificuldade de enxergar os pontos verdes escuros característicos da análise de Cu com ditioxamida, sendo comumente requerido o uso de outras técnicas espectroscópicas para a comprovação de resíduos.

Em comparação com as amostras das pistolas cal.38 e cal.40, os revólveres cal.38 apresentaram menor quantidade de pontos ou manchas de chumbo. Por conta disso, a coleta de resíduos com tempo variando em horas foi realizada quase em sua totalidade com pistolas.

Portanto, o tipo de arma e o calibre da munição utilizados em algumas pistolas e revólveres, aliada à composição química das munições utilizadas nas armas favoreceram o acúmulo de resíduos nas mãos dos peritos e técnicos e permitiram detectar com mais facilidade os resíduos metálicos dos disparos. É evidenciado que os fatores quantidade de disparos realizados, tipo de arma utilizada (revólveres liberam mais GSR do que pistolas), calibre da arma, mistura iniciadora (padrão ou NTA) e projétil (encamisado ou chumbo nu) também interferem na obtenção e detecção desses resíduos.<sup>3</sup>

Para facilitar a compreensão, as variações dos fatores que influenciam na quantidade de GSR produzidos estão organizados no fluxograma (Figura 8).

Além dos fatores apresentados acima, há também outros, como por exemplo, o tipo de coleta realizada e o tempo em que ela foi feita. Por isso, as observações feitas

## FATORES QUE INFLUENCIAM NO GSR

MAICON HENRIQUE BRAZ GARCIA



**Figura 8.** Fluxograma com os fatores internos e externos, estudados neste trabalho, que influenciam na quantidade de GSR coletados em uma amostra

na instituição permitiram a construção do fluxograma apresentado acima, com destaque para os fatores que devem ser considerados durante o processo de obtenção e análise dos dados (Figura 8).

No caso dos fatores externos, é possível observar sua influência quando comparados às imagens da Figura 7, referentes à coleta em função do tempo. Após uma hora do disparo foram identificados os pontos coloridos referentes à presença dos resíduos metálicos e, com o passar do tempo, esses sinais não são mais observados com tanta facilidade, como é visto no caso da coleta realizada após seis horas do disparo. Isso ocorre devido ao desprendimento e perda dos GSR das mãos da pessoa com o tempo, ao realizar atividades diárias ou lavar as mãos.

É importante lembrar que mesmo com o teste de rodizonato de sódio apresentando bons resultados durante as análises realizadas, este teste sozinho não comprova a ocorrência de um crime, sendo apenas indícios de que uma análise mais sensível que fortaleça ou desconsidere os fatos seja necessária, assim como ocorre com a relação dos testes de orientação e os testes confirmatórios. Portanto, após a realização destes testes, é preciso que uma análise analítica instrumental seja feita para confirmação final dos vestígios.

### 4. Conclusões

Os fatores abordados mostram a importância da metodologia adotada na análise de GSR, especialmente pela necessidade de rapidez e precisão na identificação dos metais presentes, como Pb, Ba e Cu, nos testes realizados. A utilização de técnicas colorimétricas, apesar de qualitativas, revelou-se eficiente na identificação preliminar desses resíduos, especialmente em condições de campo ou laboratoriais menos equipadas, contribuindo assim para uma avaliação inicial rápida e de baixo custo.

Vale ressaltar que, para análises de maior confiabilidade, são necessárias a utilização de técnicas instrumentais, no entanto, possuem maior complexidade e custo associado. Essa abordagem foi essencial para fornecer uma visão geral do processo de detecção de resíduos metálicos provenientes de GSR, destacando a importância dos reagentes adequados e das condições experimentais controladas para garantir resultados confiáveis. A adaptação dos procedimentos em função dos materiais disponíveis na instituição demonstrou a flexibilidade e a aplicabilidade prática dos métodos colorimétricos para essa finalidade específica.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná (FAPPR). Agradecemos também ao grupo de pesquisa Analítica Aplicada a Lipídios, Esteróis e Antioxidantes APLE-A da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### Conflito de Interesse

Nenhum potencial conflito de interesse foi relatado pelos autores.

### Referências Bibliográficas

- BRUNI, A. T.; VELHO, J. A.; OLIVEIRA, M. F.; *Fundamentos de Química Forense: uma análise prática da química que soluciona crimes*, 2ª ed., Campinas, SP: Millennium Editora, 2019.

2. VELHO, J. A.; GEISER, G. C.; ESPINDULA, A.; *Ciências Forenses: uma introdução às principais áreas da criminalística moderna*, 3ª ed., Campinas, SP: Millennium Editora, **2017**.
3. TOCCHETTO, D.; BALDASSO, J. P.; *Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos*, 10ª ed., Campinas, SP: Millennium Editora, **2020**.
4. MARTINIS, B. S.; OLIVEIRA, M. F.; *Química Forense Experimental*. São Paulo: Cengage Learning, **2015**.
5. CASTRO, P. P.; ROSSI, A. V.; *Estabilidade da solução de rodizonato e formação do complexo de chumbo em testes qualitativos: efeito de agentes tamponantes*. Resumos da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Campinas, SP, **2010**.