

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0901063-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/03/2009
(43) Data da Publicação: 21/12/2010
(RPI 2085)



* B R P I 0 9 0 1 0 6 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C06C 5/04
C06B 31/06
C09K 11/07

(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Pernambuco

(72) Inventor(es): Adenale James Geber de Melo, Ingrid Távora Weber, Marcella Auxiliadora de Melo Lucena, Marcelo Oliveira Rodrigues, Severino Alves Junior

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO A presente invenção trata da obtenção de munição luminescente e de detecção de resíduos de tiro - GSR (do inglês Gunshot Residues) e seu processo de fabricação. Baseia-se na inserção de marcadores luminescentes à massa iniciadora e/ou carga de projeção (pólvora) de munições para armas de fogo de qualquer natureza ou calibre, o que possibilita tanto a marcação de munições, quanto a detecção de resíduos de tiros por meio da luminescência emitida, inclusive de munições livres de chumbo. O processo baseia-se nas propriedades luminescentes inerentes aos marcadores adicionados, superando as limitações apresentadas nas técnicas analíticas usadas na atualidade.

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO

5 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de processos de obtenção de munição luminescente para detecção de resíduos de tiro. Em particular, esta invenção viabiliza de forma simples e versátil os processos de detecção de resíduos de tiros, baseada nas propriedades luminescentes
10 inerentes aos marcadores adicionados à massa iniciadora ou à massa de projeção.

Antecedentes da Invenção

A evolução da sociedade tem evidenciado uma série de problemas que,
15 na maioria dos casos, necessitam de soluções específicas. Conseqüentemente, a exploração de novas tecnologias que atendam essas necessidades constitui um dos setores estratégicos mais importantes da atualidade. Esta crescente demanda tem fomentado o desenvolvimento de novos materiais com elevada funcionalidade e especificidade e de novas
20 metodologias analíticas que fornecem resultados rápidos, confiáveis e precisos.

Com os aumentos da violência e do crime organizado nos centros urbanos surgem novos desafios à segurança pública. Um destes desafios está relacionado à necessidade de rapidez e confiabilidade na elucidação dos casos. Como conseqüência, é imprescindível uma constante evolução dos
25 protocolos empregados nas perícias técnicas, de forma que seja possível dinamizar as análises (diminuir o tempo necessário), reduzir custos e obter resultados cada vez mais precisos (permitir análises confiáveis em condições menos favoráveis: uso de pequenas, quantidades de amostra, etc)

No momento do disparo de uma arma de fogo são expelidos junto com o
30 projétil, produtos gasosos e sólidos proveniente da reação química da massa iniciadora e da pólvora, normalmente monóxido de carbono, óxidos de

nitrogênio e vapor de água e resíduos sólidos derivados basicamente de: chumbo, antimônio, bário e outros metais que compõem a liga do projétil. Partes desses resíduos sólidos permanecem dentro do estojo e ao redor dele, dentro do cano, na câmara de percussão, ao redor do tambor. (I Congresso
5 *Internacional de Criminalística*, 2005). O restante é expelido da arma, atingindo as roupas, mãos, cabelos e rosto do atirador e se espalham pela cena do crime. (*Quim. Nova*, 2004, 27, 409-413) Particularmente em situações de crimes envolvendo armas de fogo é essencial correlacionar arma, atirador e vítima. Logo, com a detecção e identificação dos resíduos sólidos do disparo,
10 este vínculo pode ser mais facilmente estabelecido.

Entre as diversas metodologias utilizadas na análise de resíduos de disparos de armas de fogo, podem ser destacadas as técnicas baseadas em reativos químicos para a identificação de traços de espécies produzidas após realização do tiro. Em 1959 foi desenvolvido um teste para identificação de
15 chumbo, bário, baseados no uso do reagente rodizonato de sódio. Outro exemplo de teste utiliza o reagente de Griess, ácido parasulfanílico, para determinação presença de nitritos. Esta reação também é colorimétrica, baseada na reação de diazotação dos nitritos com o ácido parasulfanílico e o acoplamento com α -naftol ou naftoresorcinol em meio ácido (pH 2,0-2,5).
20 (*Forensic Sci. Int.* 1980, 25, 810-814). Apesar de estes testes serem práticos e de fácil execução, apresentam problemas relacionados à sensibilidade (pequena quantidade de resíduo que é possível coletar), instabilidade química das espécies envolvidas (no caso do nitrito), bem como a impossibilidade de determinar a origem do chumbo e bário (se ocupacional ou ambiental)
25 (*Forensic Sci. Int.* 1999, 103, 1-21). Todos esses fatores podem induzir a um falso resultado negativo, não significando, no entanto, que o disparo não tenha sido efetuado.

Em 1962 foi sugerido o uso da Análise por Ativação por Nêutrons (Nêutron Activation Analysis—NAA) para identificação de antimônio e bário em
30 resíduos de disparo de fogo. A técnica NAA é um método de análise não destrutivo que permite, em alguns casos, determinar as concentrações na ordem de partes por bilhão (ppb) de 20 a 40 elementos numa única amostra. Apesar da NAA ser uma técnica bastante sensível, não detecta chumbo, além

de necessitar de pessoal com treinamento específico e instrumentação adequada para realizar a análise como: fonte de nêutrons (reator nuclear) e instrumentação para medir a radioatividade gama (Detector de Ge ultra puro ou Ge-Li). (*J. Forensic Sci.* 1974, 19, 789-797)

5 No início da década de 70 a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) foi introduzida nas análises de resíduos de disparo de arma de fogo. Esta técnica foi empregada para medir a concentração de chumbo, além das de bário e antimônio. A deficiência deste tipo de análise está relacionada à não especificação da origem das espécies identificadas, ou seja, se o chumbo,
10 bário e antimônio encontrados são de origem ocupacional, ambiental ou oriunda da deflagração de uma arma de fogo. (*J. Forensic Sci.* 1979, 24, 423-430). Além do mais, a presença de compostos orgânicos nas amostras pode causar dispersão de luz no feixe de radiação dificultando a medida. (*Quim. Nova*, 2004, 27, 409-413).

15 Em meados da década de 70 foi proposto o uso da espectroscopia de luminescência na identificação de resíduos de disparo de arma de fogo. (*J. Forensic Sci.* 1975, 20, 231-242). Os resíduos eram colocados sob nitrogênio líquido e submetidos à excitação por uma lâmpada de xenônio para detectar as emissões do chumbo e antimônio em 385 e 660 nm respectivamente.

20 A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDX) foi proposta para análises de resíduos de tiro, pois é capaz de avaliar as características morfológicas e a composição das partículas. A *American Society for Testing and Materials (ASTM)* normatizou essa técnica que conseqüentemente foi
25 adotada pelas principais polícias no mundo, como a Agência Federal de Investigação Americana (FBI), a Polícia Federal Alemã (BKA), a Polícia Federal Brasileira (PF), entre outras. Durante a formação, as partículas sofrem, em alta pressão, elevado aquecimento (≈ 2000 °C), com posterior resfriamento brusco, tornando-se esféricas para minimizar a sua área superficial. (*J. Forensic Sci.*
30 1997, 42, 553-570). Assim a presença de partículas esferóides contendo os três metais: chumbo-antimônio-bário (Pb-Sb-Ba) e antimônio-bário (Sb-Ba) caracterizam resíduos de disparo de arma de fogo. Partículas com outras composições, mas incluindo esses elementos, não podem ser consideradas

conclusivas. (ASTM E 1588-95 (reaprovada em 2001), *Gunshot Wounds: Practical aspects of firearms, ballistics and forensic techniques*, 2ª Edition, CRC press LLC. 1999).

5 Com o advento de uma nova geração de munições livres de chumbo, denominadas comercialmente por munições *limpas* ou *ambientais* (*Clean Range*® quando produzidas pela CBC), os exames acima especificados perdem o valor como prova material, haja vista que os resíduos provenientes de tais munições não apresentam nem a morfologia, nem os elementos químicos individualizadores que caracterizavam as gerações anteriores, ficando prejudicados tanto os exames por testes químicos e por NAA, EAA e 10 MEV/EDS. Recentes trabalhos da literatura mostram que é extremamente difícil (ou mesmo impossível) caracterizar os resíduos de tiros produzidos por munições *limpas*, já que não apresentam partículas com morfologia bem definida e os elementos químicos presentes se confundem com os de origem 15 ocupacional e ambiental. (Perícia Federal, 2005, 22, 18-19), (*Forensic Sci. Int.* 2008, 117, e9-e17)

De maneira geral, todas as técnicas descritas anteriormente apresentam restrições como: falso resultado negativo, destruição da prova pericial (em alguns exames), efeito de interferentes (testes químicos), tempo de medida 20 incompatível com análise de rotina, exigência de instalações laboratoriais específicas (NAAA, SEM-EDX e EAA), entre outras. No caso em que são utilizadas as munições *ambientais* o problema se agrava, pois a ausência dos elementos que caracterizem os resíduos de tiros, não permite a determinação da autoria, prejudicando as investigações criminais e punição do(s) autor(es). 25 Portanto, o estabelecimento de novos processos de análise de resíduos de tiro continua sendo matéria importante em ciência forense.

Neste contexto, a presente invenção foi desenvolvida visando estabelecer um novo procedimento para a análise de GSR. É importante enfatizar que não foram encontrados relatos na literatura pesquisada 30 antecipando ou sugerindo o uso de sondas luminescentes, logo, a solução aqui proposta possui caráter inovador e original frente as atuais técnicas de análises.

Solução Proposta

A proposta apresentada nesta invenção está fundamentada na busca de soluções viáveis visando atender a demanda tecnológica de importante setor da sociedade (segurança pública). Nesse contexto, a presente invenção foi desenvolvida com o objetivo de estabelecer um novo procedimento para a análise de resíduo de tiro, baseada na inserção de marcadores luminescentes à massa iniciadora e/ou carga de projeção (pólvora) de munições para armas de fogo. Em linhas gerais, podemos destacar que esta invenção possibilitará a implementação e consolidação de uma tecnologia versátil que supera as limitações apresentadas nas técnicas analíticas descritas anteriormente.

Com a adição dos marcadores à munição, o processo de detecção dos resíduos passa a ser efetuado inicialmente por espectroscopia de luminescência. No entanto, com apenas uma lâmpada de UV é possível observar a olho nu emissão de luz por parte do marcador, logicamente dependendo do percentual do marcador incorporada à carga da munição (massa iniciadora e/ou carga de projeção), bem como do rendimento quântico inerente à sonda luminescente utilizada. Neste ponto, é importante salientar algumas das vantagens exibidas pela metodologia proposta nesta invenção, quando comparada a todas as técnicas atualmente utilizadas na identificação e detecção de resíduos de disparo de arma de fogo:

- Tecnologia de baixo custo e limpa (livre de metais poluentes e nocivos à saúde humana);
- Curto tempo de resposta que permite a identificação e detecção dos resíduos de tiro na cena do crime;
- O sinal resposta estável, pois não sofre interferências elétricas ou magnéticas;
- Elevada estabilidade química e térmica dos marcadores que propicia detectar resíduos de disparo após longo período de tempo;
- Elimina qualquer dúvida associada à origem das partículas;
- Propicia de resultados confiáveis;
- Detecta e identifica resíduos de disparo oriundo de munições limpas ou ambientais livres de bário e chumbo;

- Reduz o uso de equipamentos sofisticados, instalações laboratoriais e de mão de obra especializada;

Os marcadores propostos nesta invenção constituem uma ampla gama de materiais baseados em metais de transição e principalmente nos lantanídeos, que por sua vez, apresentam propriedades luminescentes (downconversion e upconversion). Os marcadores propostos na presente invenção englobam as seguintes classes de compostos:

- MOFs (Metal Organic-Frameworks) ou Polímeros de coordenação ou Redes Híbridas de Coordenação;
- Complexos de coordenação;
- Cerâmicas e materiais vitrocerâmicos;
- Óxidos dopados;
- Vidros dopados;
- Zeólitas;

Os marcadores propostos nesta invenção apresentam emissão única ou simultânea nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, não são tóxicos nem alteraram as características da munição. São suficientemente estáveis para suportar condições extremas de temperatura e pressão. Além de apresentarem composições químicas adequadas, que indubitavelmente os diferenciam dos componentes de origem ambiental e ocupacional. Sendo assim, após o disparo de uma arma com munição devidamente marcada, os respectivos resíduos do tiro(s) são detectados facilmente através da excitação por radiação ultravioleta, visível ou infravermelha.

Dentre os marcadores propostos nesta invenção destacamos as MOFs (Metal Organic-Frameworks), ou Polímeros de coordenação ou ainda Redes Híbridas de Coordenação. Estes materiais constituem uma extensiva classe de compostos cristalinos com considerável estabilidade (*Nature* 2003, 423, 705-714) e nos últimos anos vêm despertando interesse de setores industriais estratégicos como: catálise, nanotecnologia, armazenamento e separação de gases e líquidos. (*J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626-636), (WO 2007/044473 A2), (WO 2007/111739 A2), (WO 02/088148 A1), (WO 2008/043445 A1), (WO 2008/ 062034 A1), (WO 2007/007113 A3).

A maioria dos relatos referentes ao uso de MOFs utiliza metais de transição em sua composição, sendo os compostos baseados em lantanídeos menos abordados. Contudo, os lantanídeos além de serem mais abundantes e menos dispendiosos que alguns metais de transição comumente usados como marcadores, possuem características intrínsecas que os tornam interessantes para o desenvolvimento de novos materiais.

Os lantanídeos são famosos por possuírem propriedades espectroscópicas peculiares, como: tempo de vida longo, bandas de emissão finas e bem definidas. Essas características são oriundas da blindagem desempenhada pelos elétrons que ocupam os orbitais mais externos ($5s$ e $5p$) aos que estão localizados no $4f$, que originam linhas espectrais bastante estreitas, típicas das transições $f - f$ em decorrência do fraco acoplamento dos elétrons com o retículo cristalino. Logo, as propriedades atômicas desses íons permanecem invariáveis, mesmo depois da formação de complexos com diferentes ligantes. Devido às referidas propriedades espectroscópicas, elevada fotoestabilidade, baixo custo e praticidade de síntese fazem das MOFs contendo lantanídeos uma alternativa atrativa para serem utilizadas como marcadores luminescentes.

20 Descrição Detalhada do Processo

O exemplo aqui apresentado é apenas uma ilustração do processo da invenção não devendo ser a invenção restrita às características específicas deste exemplo. Como forma de ilustrar o funcionamento da invenção, alguns materiais luminescentes foram testados. Neste sentido, os marcadores, em diferentes quantidades, foram adicionados a amostras de massa iniciadora e/ou carga de projeção utilizadas em cartuchos do calibre 38. Em seguida, foram efetuados tiros com essas munições.

Os resíduos dos tiros foram expostos à luz ultravioleta para observação da luminescência. Foram realizadas observações a olho nu do resíduo coletado a partir da detonação direta da massa iniciadora (sobre substrato metálico), e da realização de tiros em condições normais (coletados sobre anteparos localizados sobre o alvo e na região do cone de dispersão dos gases da arma),

Figuras a, b, c e d. Para tais observações utilizou-se como fonte de excitação lâmpada Ultravioleta (com irradiação em 254 nm). Também foram obtidos os espectros de emissão e excitação dos resíduos de detonação direta, à temperatura ambiente, realizados em um espectrofluorômetro (modelo ISS PC1 Spectrofluorometer).

Os marcadores utilizados para efeito de demonstração da presente invenção foram redes híbridas orgânicas e inorgânicas a base de Eu^{3+} e Tb^{3+} , conhecidas como MOFs (do inglês Metal-Organic Framework).

Tais marcadores foram selecionados a partir de critérios como estabilidade química e térmica, estabilidade da luminescência, alto rendimento quântico, disponibilidade comercial ou facilidade de preparação em escala industrial, entre outros. A estabilidade química e térmica dos compostos foi avaliada a partir de análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios X dos compostos antes e depois da detonação, além de análise térmica diferencial. Nenhuma mudança significativa no material foi observada, por nenhuma das técnicas utilizadas, em função da detonação.

Os marcadores foram incorporados à mistura iniciadora (espoleta) ou na carga de projeção ("pólvora"). Em ambos os casos, foram observados a presença de partículas luminescentes nos resíduos, tanto para os testes de detonação direta da espoleta, quanto para a realização de tiros. Foi observada a luminescência na região do vermelho e verde, características dos íons Eu^{+3} e Tb^{+3} (ver Figuras a, b, c, d). Ambas as amostras, e especialmente a amostra contendo Tb^{+3} , apresentaram alta intensidade da luminescência e não houve alteração no padrão de luminescência ou perda da intensidade em um período superior a 14 meses, mesmo expondo a amostra a condições ambientes (umidade relativamente alta, contato com gases contidos na atmosfera, luminosidade, calor, etc.). Também se observou a presença de partículas luminescentes em alguns pontos da arma usada para os testes, bem como nas mãos e roupas do atirador.

Os resultados descritos foram obtidos com o uso de munições convencionais (que apresentavam Sb, Ba e Pb na massa iniciadora) e

municiões ambientais (livres destes elementos químicos). Como citado anteriormente, trabalhos da literatura (*Forensic Sci. Int.* 2008, 117, e9-e17) mostram que é extremamente difícil (ou mesmo impossível) caracterizar os resíduos de tiros produzidos por munições do último tipo, já que não

5 apresentam partículas com morfologia e composição característica e por isso confundem-se com partículas de origem ocupacional e ambiental. Este fato torna ainda mais importante à incorporação de marcadores a este tipo de munição.

Reivindicações

- 5 1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO caracterizado por utilizar quaisquer compostos luminescentes, em separado ou combinados, de qualquer natureza química, orgânico, inorgânico, metal-orgânico, polimérico, adicionados ou incorporados em quaisquer quantidades à massa iniciadora e/ou à carga de projeção, de quaisquer projéteis de qualquer calibre.
- 10
- 15 2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo composto luminescente ser uma MOFS (Metal Organic-Frameworks) também chamada de polímeros de coordenação ou redes híbridas de coordenação, contendo íons lantanídeos (Cério, Praseodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio Hólmio, Érbio, Túlio e Itérbio) usados separadamente ou em conjunto;
- 20
- 25 3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelos compostos luminescentes serem complexos de coordenação; cerâmicas ou vitrocerâmicas, vidros ou zeólitas, contendo íons lantanídeos (Cério, Praseodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio Hólmio, Érbio, Túlio e Itérbio) usados separadamente ou em conjunto;
- 30 4. munição luminescente caracterizada por ser obtida pelo processo de adição de materiais luminescentes à massa iniciadora ou à carga de projeção ou a ambas, utilizadas em cartuchos de qualquer calibre para detecção de resíduos de tiros por exposição à radiação ultravioleta ou à radiação infravermelha;

5. munição luminescente, conforme reivindicação 4, caracterizada pelo material luminescente ser uma MOFS (Metal Organic-Frameworks) também chamada de polímeros de coordenação ou redes híbridas de coordenação, contendo íons lantanídeos (Cério, Praseodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio Hólmio, Érbio, Túlio e Itérbio) usados separadamente ou em conjunto;
6. munição luminescente conforme reivindicação 5 caracterizada pela mofs ser uma mof de Térbio e TDBA;
7. munição luminescente conforme reivindicação 5 caracterizada pela MOFS ser uma MOF de Európio E TDBA.

FIGURAS

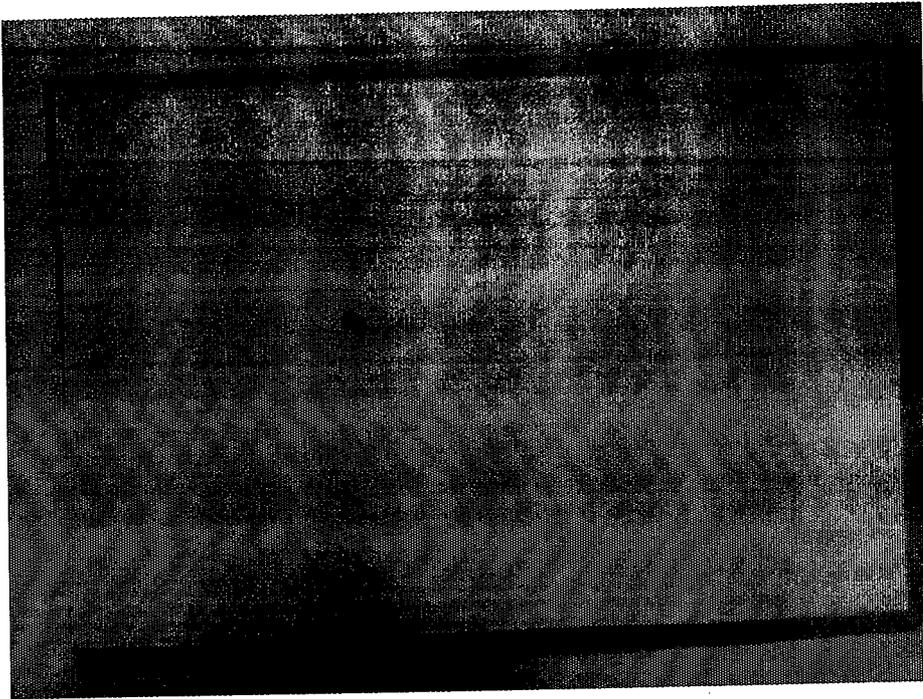


Figura (a)

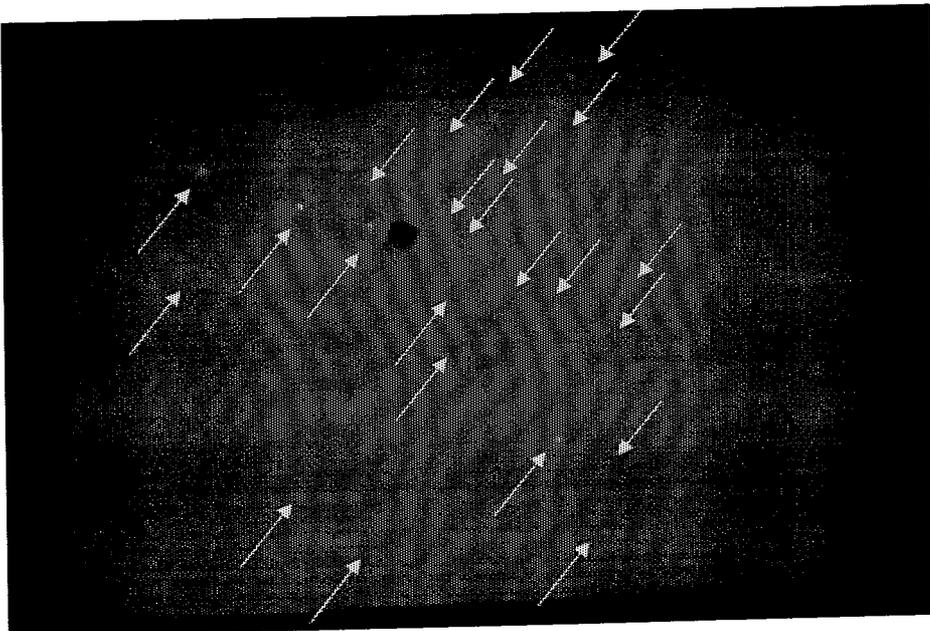


Figura (b)

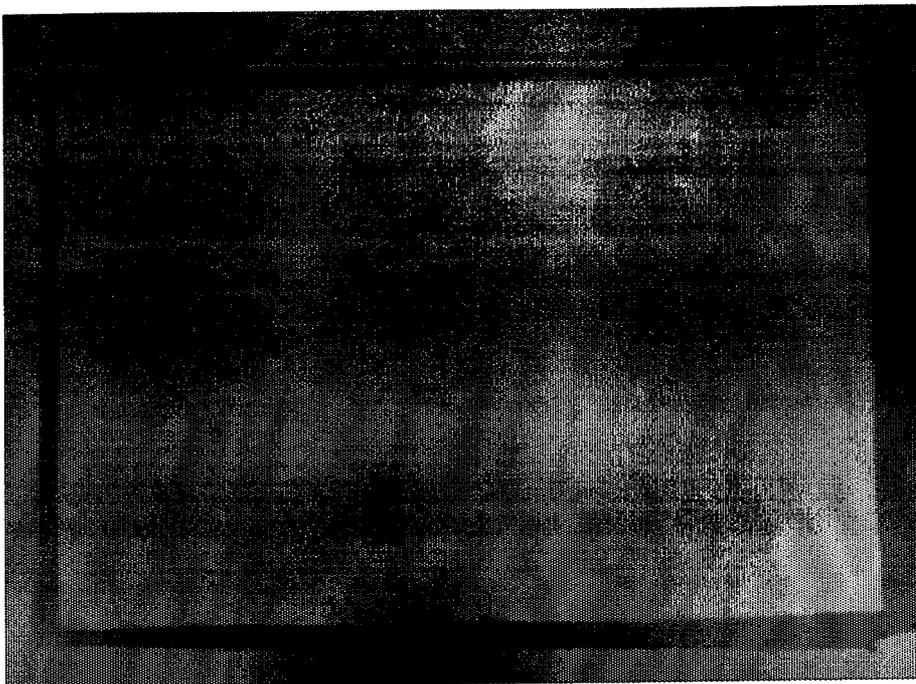


Figura (c)

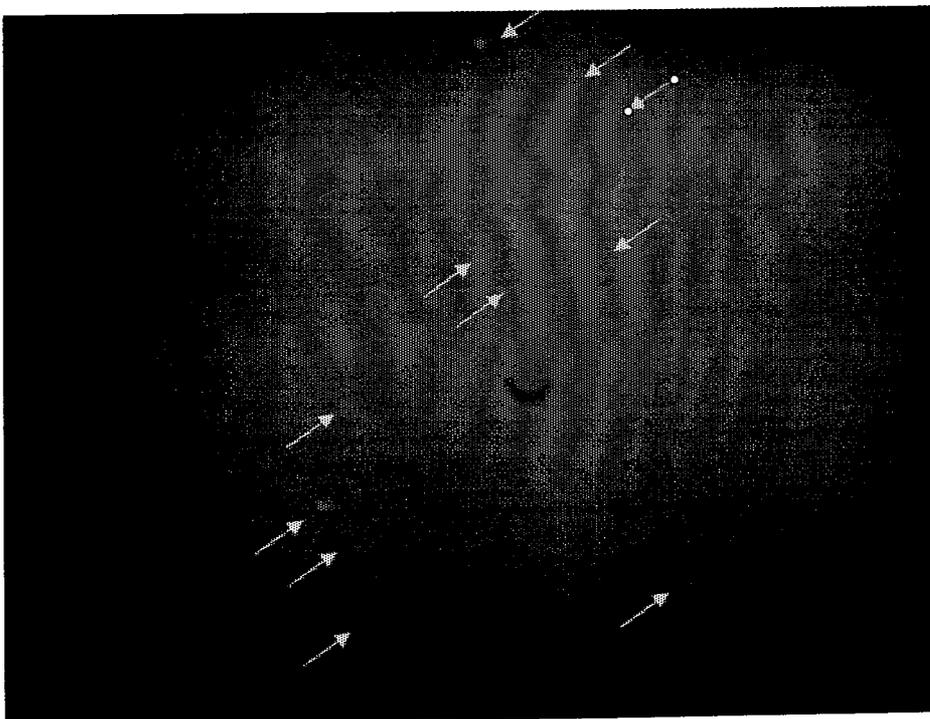


Figura (d)

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MUNIÇÃO LUMINESCENTE E PROCESSO DE DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE TIRO

5 Resumo da Patente

A presente invenção trata da obtenção de munição luminescente e de detecção de resíduos de tiro - GSR (do inglês *Gunshot Residues*) e seu processo de fabricação. Baseia-se na inserção de marcadores luminescentes à massa iniciadora e/ou carga de projeção (pólvora) de munições para armas de fogo de qualquer natureza ou calibre, o que possibilita tanto a marcação de munições, quanto a detecção de resíduos de tiros por meio da luminescência emitida, inclusive de munições livres de chumbo. O processo baseia-se nas propriedades luminescentes inerentes aos marcadores adicionados, superando as limitações apresentadas nas técnicas analíticas usadas na atualidade.