



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**ANA CHRISTINA DA SILVA PEIXOTO**

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NA CARACTERIZAÇÃO**  
**DE GSR-NTA PROVENIENTE DE MUNIÇÃO BRASILEIRA.**

Recife  
2020

ANA CHRISTINA DA SILVA PEIXOTO

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NA CARACTERIZAÇÃO  
DE GSR-NTA PROVENIENTE DE MUNIÇÃO BRASILEIRA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Área de Concentração:** Materiais Não-Metálicos.

**Orientadoras:** Prof.<sup>a</sup>. Dra. Ingrid Távora Weber

Dr.<sup>a</sup>. Carolina Santos Silva

**Coorientadora:** Prof.<sup>a</sup>. Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar

Recife

2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

P379a Peixoto, Ana Christina da Silva  
Avaliação de técnicas espectroscópicas na caracterização de GSR-NTA proveniente de munição brasileira / Ana Christina da Silva Peixoto. – 2020.  
98 f.: il. fig.

Orientadoras: Ingrid Távora Weber, Carolina Santos Silva  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2020.  
Inclui referências e apêndices.

1. GSR-NTA. 2. Raman. 3. Infravermelho. 4. Quimiometria. I. Weber, Ingrid Távora. (orientadora). II. Silva, Carolina Santos. (orientadora). III. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-81

ANA CHRISTINA DA SILVA PEIXOTO

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NA CARACTERIZAÇÃO DE  
GSR-NTA PROVENIENTE DE MUNIÇÃO BRASILEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 12 / 02 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ingrid Távora Weber (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dra. Lívia Rodrigues e Brito (Examinadora Externa)  
Instituto de Criminalística Professor Armando Samico

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho à minha mãe, Tereza Cristina, por nunca me deixar desistir e por ser a  
minha mais bela razão de e para existir.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo da minha vida, e não somente nestes anos como mestranda, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

Ao melhor trio '*girl power*' que eu poderia ter como orientadoras: Ingrid, Fernanda e Carol muito obrigada por me acolherem de braços abertos, me conduzindo nesses dois anos pelos caminhos da pesquisa com paciência, compreensão e maestria, e por me ensinarem muito além de ciência. Tenho muito orgulho de ter feito parte desse time de mulheres incríveis e que se fazem exemplo para mostrar que mulheres podem ir além na ciência e na vida.

A todos os integrantes do Laboratório de Combustíveis, desde o pessoal do monitoramento à pesquisa. Vocês foram essenciais nestes anos, não somente pelo conhecimento adquirido, mas também pela paciência e o acolhimento que tanto me deram forças nesse tempo. Obrigada!

A todos os integrantes do Laboratório de Inorgânica e Materiais da Universidade de Brasília (LIMA-UnB) por terem sido tão receptivos na minha estadia em Brasília, em especial a Marcella Lucena por ter me guiado no começo deste trabalho. Muito obrigada!

Ao Dr. Everaldo Medeiros da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa – Algodão) por nos receber tão bem para o uso da Câmara Hiperspectral.

Ao Instituto Nacional de Criminalística, em especial ao Dr. Marcio Talhavini, que nos recebeu e além de nos ajudar com a coleta das amostras, trouxe contribuições valiosas para este trabalho.

Ao UNILAB da Polícia Científica de Pernambuco por ceder o espaço e, principalmente, o equipamento para realizar as medidas da Espectroscopia Raman.

Ao Dr. Fernando Ortega, Universidade de Alcalá de Henares, que gentilmente cedeu as imagens dos padrões utilizados neste trabalho.

Aos órgãos financiadores deste trabalho: Nequifor, CNPq, FACEPE, INCTAA e NUQAAPE.

Aos meus pais, Tereza e Erilson, muito obrigada por todo apoio de sempre. Eu amo muito vocês e sou muito grata por ter vocês em minha vida.

A minha melhor companhia: Pepita. Você chegou num momento que tudo estava muito difícil e foi o ânimo que eu precisava para seguir em frente.

A Ítalo Sol, que chegou na minha vida no final dessa jornada, mas que me encorajou a todo instante, me inspirou e me deu forças na finalização dessa etapa.

A toda minha família e amigos. Não citarei nomes pelo receio de falhar com alguém, mas quem foi, sabe o quanto vocês foram de suma importância em todos os momentos da minha vida. Eu os amo.

“The best way for us to cultivate fearlessness in our daughters and other young women is by example. If they see their mothers and other women in their lives going forward despite fear, they'll know it's possible.” (STEINEM, 2015.).

## RESUMO

A necessidade de caracterizar resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês *Gunshot Residue*) sempre foi algo relevante para a perícia criminal. Com a mudança da composição das munições, o desenvolvimento de novas metodologias que identifiquem resíduos de munições livres de metais pesados, do tipo NTA (*Non Toxic Ammunition*) é crucial para o trabalho pericial. Até o momento não existe ainda metodologia estabelecida para identificação desses resíduos. Neste trabalho, a identificação do GSR-NTA por técnicas espectroscópicas foi avaliada. Foram realizados disparos no Instituto Nacional de Criminalística do Departamento da Polícia Federal e amostras de GSR-NTA foram coletadas com *stubs* em alvos de couro, poliéster e papel e na mão do atirador. Nas amostras coletadas nos alvos, dois tipos partículas (claras e escuras) foram visualizadas, contudo não foi possível visualizar partículas coletadas nas mãos, mesmo com o auxílio do microscópio sugerindo uma limitação na coleta (coleta cega). As amostras foram submetidas à análise por espectroscopia Raman e por imagens hiperespectrais no infravermelho próximo (HSI-NIR). Na análise por Raman não foi possível obter espectros representativos com medidas pontuais sobre as partículas, entretanto o mapeamento da amostra coletada no couro mostrou picos referentes a nitrocelulose, difenilamina e centralite, que correspondem compostos esperados na munição (propelente e estabilizantes) – sugerindo que o uso do mapeamento pode ser uma alternativa para análise de GSR-NTA. A principal desvantagem do mapeamento é o elevado tempo de aquisição, incompatível com a rotina forense. Empregando HSI-NIR associada a técnicas quimiométricas resultados mais promissores foram encontrados. A análise de componentes principais (PCA) das amostras coletadas nos alvos evidenciou a diferença entre o substrato e os resíduos das partículas orgânicas de GSR (OGSR) e a diferenciação se deu principalmente por bandas em  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $2200\text{ cm}^{-1}$ , as quais são típicas de GSR. A construção de modelos de Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS) permitiu a identificação de partículas com composição característica de OGSR e os espectros recuperados apresentaram índice de correlação maior que 0,95 com relação às estimativas iniciais. Isto mostra que as análises por HSI-NIR associadas a MCR-ALS são promissoras para identificação de OGSR.

**Palavras-chave:** GSR-NTA. Raman. Infravermelho. Quimiometria. MCR-ALS

## ABSTRACT

Characterization of GSR (Gunshot Residue) is very relevant to criminal investigation. Recently, ammunitions composition has changed and a “Non toxic ammunition” was developed aiming reduce damages to police enforcement and environment. So, the development of new technologies able to identify NTA GSR (Non Toxic Ammunition derived Gunshot Residue) is crucial for forensic experts, since a reference methodology to identify these residues does not exist yet. In this work, the identification of GSR-NTA by spectroscopic techniques (Raman and HSI-NIR) was evaluated. Shots were taken at the Instituto Nacional de Criminalística of the Departamento da Polícia Federal and GSR-NTA samples were collected from leather, polyester, paper targets and also from the shooters’ hand. For samples collected on targets, it was possible to visualize two kinds of particles (dark and light), however it is not possible to identify any particle in samples from shooters’ hand, even using a microscope – suggestion a limitation of sampling procedure (blind sampling). After visual inspection, samples were analyzed by Raman Spectroscopy and near-infrared hyperspectral images (HSI-NIR). Raman did not allow obtaining representative spectra when particles were individually analyzed. However, using the scan mode diphenylamine, nitrocellulose and centralite, which come from propellant and stabilizers, were found – suggesting scanning mode could be useful for NTA-GSR. The main disadvantage here is time consumption, which is incompatible with forensic routine. Using HSI-NIR associated to chemometric tools best results were found. Principal Components Analysis (PCA) showed the difference between substrate and OGSR (Organic Gunshot Residue) particles the differentiation was mainly by bands at  $1700\text{ cm}^{-1}$  and  $2200\text{ cm}^{-1}$ , which are typical of GSR. The construction of a Multivariate Curve Resolution with alternating Least Squares (MCR-ALS). The MCR-ALS model was able to identify the particles and the recovered spectra showed a correlation index greater than 0.95. Thus HSI-NIR-MCR-ALS analyses show promising results for OGSR identification.

**Keywords:** GRS-NTA. Raman. Infrared. Chemometrics. MCR-ALS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Partes de um cartucho de munição.....	22
<b>Figura 2 -</b>	Diagrama das energias dos estados fundamentais e excitado eletrônico e vibracional.....	24
<b>Figura 3 -</b>	Representação de um hipercubo.....	27
<b>Figura 4 -</b>	Representação dos passos para o tratamento de imagens hiperespectral MCR-ALS.....	30
<b>Figura 5 -</b>	Fluxograma das etapas das amostras no trabalho.....	32
<b>Figura 6 -</b>	Stub revestido com fita crepe.....	33
<b>Figura 7 -</b>	Regiões da mão do atirador onde foram realizadas a coleta do material - a) palma, b) dorso, c) região palmar ou pinça-palmar e d) região dorsal ou pinça-dorsal.....	33
<b>Figura 8 -</b>	Lâmina de vidro para microscópio com substrato (fita crepe) fixado.....	34
<b>Figura 9 -</b>	Imagem retirada do microscópio do Espectrômetro Raman onde é possível identificar as partículas claras e escuras.....	39
<b>Figura 10 -</b>	Espectros das amostras coletadas no alvo de couro (linha vermelha), de poliéster (linha azul) e na mão do atirador após 3 disparos (linha verde) pré-processados com AsLS e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. Os espectros foram adquiridos segundo os parâmetros utilizados nas referências de a) LÓPEZ-LÓPEZ et al e b) LEDNEV et al.....	40
<b>Figura 11-</b>	Espectros de todas as amostras (partícula clara do couro – linha azul escura; partícula escura do couro – linha preta; partícula clara do poliéster – linha verde claro; partícula escura do poliéster – linha amarela; partícula coletada no alvo de papel – linha vermelha) utilizando os parâmetros ajustados com as respectivas etapas de pré-processamento. a) Espectros brutos; b) Espectros normalizados; c) Espectros normalizados + linha base corrigida (ASLS individual); d) Espectros normalizados + linha base corrigida (ASLS individual + suavização).....	43
<b>Figura 12-</b>	Espectros da imagem da amostra coletada no alvo de couro utilizando os parâmetros otimizados com as respectivas etapas de pré-processamento- A) espectros brutos cortados na faixa espectral de interesse. B) espectros após a normalização pelo máximo. espectros com correção de linha de base através do ASLS. D) espectros com suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. Todos os pré-processamentos foram feitos em sequência.....	44
<b>Figura 13-</b>	Espectros da imagem da amostra coletada no alvo de couro utilizando os parâmetros otimizados após pré-processamento com suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. picos	

	característicos de centralite e DPA em $846\text{ cm}^{-1}$ , $1285\text{ cm}^{-1}$ , $1665\text{ cm}^{-1}$ e $2900\text{ cm}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 14-</b>	Imagem fake RGB da amostra coletada no couro.....	46
<b>Figura 15-</b>	Espectros de reflectância da amostra coletada no alvo couro. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.....	47
<b>Figura 16-</b>	Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 e 3 para a amostra coletada no alvo de couro.....	48
<b>Figura 17-</b>	Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCs 2 e 5 para a amostra coletada no couro com uma máscara de seleção de área, empregando os escores da PC3.....	49
<b>Figura 18-</b>	Espectros de referência da DPA (linha azul escuro), etilcentralite (linha vermelha), nitrocelulose (linha amarela), nitroDPA (linha roxa), pólvora (linha verde) e branco (linha azul claro) pré-processados com SNV + suavização Savitzky–Golay com janela de 5 pontos.....	50
<b>Figura 19-</b>	Mapas de correlação da amostra coletada no alvo de couro com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.....	51
<b>Figura 20-</b>	Mapas de concentração, espectros otimizados (linha preta dos gráficos) e estimativas iniciais (linha vermelha dos gráficos) para a amostra coletada no alvo de couro.....	52
<b>Figura 21-</b>	Imagem fake RGB da amostra coletada no alvo de poliéster.....	53
<b>Figura 22-</b>	Espectros de reflectância da amostra coletada no alvo de poliéster. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.....	53
<b>Figura 23-</b>	Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 à 5 para a amostra coletada no alvo de poliéster.....	54
<b>Figura 24-</b>	Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 à 5 para a amostra coletada no alvo de poliéster com uma máscara de seleção de superfície da PC4.....	55
<b>Figura 25-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.....	56
<b>Figura 26-</b>	Mapas de concentração, espectros otimizados (linha preta dos gráficos) e estimativas iniciais (linha vermelha dos gráficos) para a amostra coletada no alvo de poliéster.....	57

<b>Figura 27-</b>	Imagem fake RGB da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	58
<b>Figura 28-</b>	Imagem fake RGB da nova área a ser trabalhada da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	58
<b>Figura 29-</b>	Espectros de reflectância da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.....	59
<b>Figura 30-</b>	Imagem dos escores das PCS 1 a 5 para a amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	59
<b>Figura 31-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.....	60
<b>Figura 32-</b>	Mapas de concentração e espectros otimizados para a amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	61
<b>Figura 33-</b>	Imagem fake RGB da amostra coletada numa mão livre de GSR.....	62
<b>Figura 34-</b>	Espectros de reflectância da amostra coletada numa mão livre de GSR. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.....	63
<b>Figura 35-</b>	Imagem dos escores (a e b) e gráficos dos loadings (c e d) das PC'S 1 e 2 para a amostra coletada numa mão livre de GSR.....	63
<b>Figura 36-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada na mão livre de GSR com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.....	64
<b>Figura 37-</b>	Mapas de concentração e espectros otimizados para a amostra coletada na mão livre de GSR.....	65
<b>Figura 38-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada no alvo de couro.....	75
<b>Figura 39-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada no alvo de couro.....	75
<b>Figura 40-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada no alvo de couro.....	76
<b>Figura 41-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada no alvo de couro.....	76
<b>Figura 42-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada no alvo de couro.....	77
<b>Figura 43-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência do Branco (B).....	77
<b>Figura 44-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da difenilamina (DPA).....	78

<b>Figura 45-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Etilcentralite.....	78
<b>Figura 46-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da NitroDPA.....	79
<b>Figura 47-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Nitrocelulose.....	79
<b>Figura 48-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Pólvora.....	80
<b>Figura 49-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada no alvo de poliéster.....	81
<b>Figura 50-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada no alvo de poliéster.....	81
<b>Figura 51-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada no alvo de poliéster.....	82
<b>Figura 52-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada no alvo de poliéster.....	82
<b>Figura 53-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada no alvo de poliéster.....	83
<b>Figura 54-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do Branco (B).....	83
<b>Figura 55-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da difenilamina (DPA).....	84
<b>Figura 56-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da Etilcentralite.....	84
<b>Figura 57-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da NitroDPA.....	85
<b>Figura 58-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da Nitrocelulose.....	85
<b>Figura 59-</b>	Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da Pólvora.....	86
<b>Figura 60-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	87
<b>Figura 61-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	87
<b>Figura 62-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	88

<b>Figura 63-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	88
<b>Figura 64-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.....	89
<b>Figura 65-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência do Branco (B).....	89
<b>Figura 66-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da difenilamina (DPA) (B).....	90
<b>Figura 67-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Etilcentralite (B).....	90
<b>Figura 68-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da NitroDPA (B).....	91
<b>Figura 69-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Nitrocelulose (B).....	91
<b>Figura 70-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Pólvora (B).....	92
<b>Figura 71-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada na mão livre de GSR.....	93
<b>Figura 72-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada na mão livre de GSR.....	93
<b>Figura 73-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada na mão livre de GSR.....	94
<b>Figura 74-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada na mão livre de GSR.....	94
<b>Figura 75-</b>	Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada na mão livre de GSR.....	95
<b>Figura 76-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência do Branco (B).....	95
<b>Figura 77-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da DPA (B).....	96
<b>Figura 78-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da etilcentralite (B).....	96
<b>Figura 79-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da nitroDPA (B).....	97
<b>Figura 80-</b>	Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da Nitrocelulose (B).....	97

**Figura 81-** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da pólvora (B).....98

## LISTA DE SIGLAS

<b>AsLS</b>	Mínimos Quadrados Assimétricos, do inglês <i>Asymmetric Least Squares</i>
<b>CLS</b>	Mínimos Quadrados Clássicos, do inglês, <i>Classical Least Squares</i>
<b>DDNP</b>	Diazodinitrofenol
<b>DPA</b>	Difenilamina
<b>FIR</b>	Infravermelho distante, do inglês, <i>Far Infrared</i>
<b>GSR</b>	Resíduo de disparo de arma de fogo, do inglês <i>Gunshot Residue</i>
<b>HSI</b>	Imagem hiperspectral, do inglês <i>Hyperspectral Image</i>
<b>IGSR</b>	Resíduo inorgânico de disparo de arma de fogo, do inglês <i>Inorganic Gunshot Residue</i>
<b>IR</b>	Infravermelho, do inglês <i>Infrared</i>
<b>LGSR</b>	Resíduo luminescente de disparo de arma de fogo, do inglês <i>Luminescent Gunshot Residue</i>
<b>MCR-ALS</b>	Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados, do inglês Multivariate Curve Resolution – Alternate Least Squares
<b>MIR</b>	Infravermelho médio, do inglês <i>Middle Infrared</i>
<b>MSC</b>	Correção Multiplicativa de Sinais, do inglês <i>Multiplicative Signal Correction</i>
<b>NC</b>	Nitrocelulose
<b>NG</b>	Nitroglicerina
<b>NIR</b>	Infravermelho próximo, do inglês <i>Near Infrared</i>
<b>Nitro-DPA</b>	Nitrodifenilamina
<b>NTA</b>	Munição não tóxica, do inglês <i>Non Toxic Ammunition</i>
<b>OGSR</b>	Resíduo orgânico de de disparo de arma de fogo, do inglês <i>Organic Gunshot Residue</i>
<b>PCA</b>	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Components Analysis</i>
<b>SNV</b>	Varição Normal Padrão, do inglês <i>Standard Normal Variate</i>
<b>TNT</b>	Trinitrotolueno

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>HIPÓTESE</b> .....	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>22</b>
3.1	RESÍDUO DE DISPARO DE ARMA DE FOGO (GSR, do inglês <i>GUNSHOT</i> ..... <i>RESIDUE</i> ).....	<b>22</b>
3.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	<b>23</b>
3.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	<b>25</b>
3.4	IMAGEM HIPERESPECTRAL .....	<b>26</b>
3.5	TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS .....	<b>27</b>
3.5.1	Pré-Processamentos.....	<b>27</b>
3.5.2	Análise De Componentes Principais (PCA).....	<b>28</b>
3.5.3	Resolução Multivariada De Curvas Com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS).....	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
4.1	AMOSTRAS .....	<b>32</b>
4.1.1	Coleta De Partículas Com Substrato Sólido.....	<b>32</b>
4.1.2	Coleta De Partículas Em Solução.....	<b>34</b>
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	<b>35</b>
4.2.1	Espectroscopia Raman .....	<b>35</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b><i>Partículas no Substrato</i></b> .....	<b>35</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b><i>Partículas em Solução</i></b> .....	<b>36</b>
4.2.2	Aquisição de Imagens Hiperespectrais no Infravermelho Próximo.....	<b>37</b>
<b>4.2.2.1</b>	<b><i>Tratamento de Dados das Imagens Hiperespectrais</i></b> .....	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>39</b>
5.1	ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS .....	<b>39</b>
5.2	RAMAN – ANÁLISE PONTUAL .....	<b>41</b>
5.3	RAMAN - MAPEAMENTO.....	<b>43</b>
5.4	HSI-NIR .....	<b>46</b>
5.4.1	Amostra Coletada No Alvo De Couro .....	<b>46</b>
5.4.2	Amostra Coletada No Alvo De Poliéster .....	<b>52</b>

5.4.3	Amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos .....	57
5.4.4	Amostra coletada na mão livre de GSR .....	62
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE A - AMOSTRA COLETADA NO ALVO DE COURO.....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE B - AMOSTRA COLETADA NO ALVO DE POLIÉSTER.....</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE C - AMOSTRA COLETADA NA MÃO DO ATIRADOR APÓS 3 DISPAROS.....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE D - AMOSTRA COLETADA NA MÃO LIVRE DE GSR (MÃO QUE NUNCA TEVE CONTATO COM GSR).....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo o Atlas de Violência de 2019, com o estatuto do desarmamento, houve uma queda na taxa de crescimento de homicídio por armas de fogo de 5,44% para 0,85% entre os anos de 2003 e 2017. Apesar desse retardo no crescimento, 72,4% dos homicídios em 2017 foram cometidos com armas de fogo. Em Pernambuco, esse número chega a 83,56% (CONDEPE/FIDEM, 2017; IPEA, 2019). Além disso, a posse e porte de armas de fogo no país tem números alarmantes. São estimadas mais de 15 milhões de armas de fogo no Brasil, sendo que dessas 8 milhões não são registradas e quase 4 milhões são usadas com fins criminais. (CONDEPE/FIDEM, 2017; WAISELFISZ, 2016).

Segundo alguns estudos citados na obra de Conti (2017), “quanto mais armas, mais crimes”. Assim, com o grande número de armas de fogo no país que já tem um alto índice de criminalidade, faz-se necessário estudos e políticas públicas que cerquem este tema. Não só no sentido de investigar os casos já ocorridos, como ainda prevenir novos episódios deste cenário.

Com isso o desenvolvimento de métodos analíticos que façam a identificação de munições é um ponto que vem crescendo amplamente na linha de pesquisa forense, uma vez que provas de balística, normalmente, são solicitadas pelos tribunais criminais brasileiros. Dessa forma, métodos que visam à identificação das munições e resíduos de disparo de arma de fogo são de extrema ajuda para o trabalho da polícia científica.

Quando ocorre o disparo são formados gases e resíduos sólidos oriundos da combustão. Assim os resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês *Gunshot Residue*) são depositados nas superfícies próximas de onde ocorreu o disparo e a identificação de um suspeito de disparo de arma de fogo pode ser feita através da identificação de GSR em suas mãos ou roupas (SILVA et al., 2009).

Os métodos analíticos utilizados pela perícia atualmente são os que identificam a presença de três metais contidos na mistura iniciadora da munição, Ba, Pb e Sb, associada à morfologia esférica das partículas GSR (ASTM 2008). Apesar de muito consolidados, estes métodos não são mais eficientes com o advento de novos tipos de munições.

Buscando a preservação do meio de ambiente, assim como a segurança de profissionais que usam frequentemente armas de fogo, foram desenvolvidas munições livres de metais pesados, conhecidas como munições limpas ou não tóxicas (NTA, do inglês, *Non Toxic*

*Ammunition; Lead-free ammunition* ou ainda *clean range*<sup>®</sup> CBC), nas quais, não há presença dos metais pesados comuns nas munições convencionais.

Dessa forma, os métodos de referência tradicionalmente utilizados para a identificação de GSR (os quais se baseiam na identificação de Ba, Pb e Sb do *primer*) tornaram-se inadequados. Estudos de novas metodologias vem sendo desenvolvidos pela academia. Estes estudos dividem-se em desenvolvimento de marcadores para serem adicionados à munição (WEBER, *et al.*, 2011) e, principalmente, a análise dos resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo (OGSR, do inglês, *Organic Gunshot Residue*), que consiste nos compostos orgânicos presentes na composição do GSR (LEDNEV *et al.*, 2014; LÓPEZ-LÓPEZ *et al.*, 2012; BENITO *et al.*, 2015). Na Alemanha, onde só a munição NTA é utilizada pelas forças policiais, foi adicionada uma liga de Sn-Cu-Ga à pólvora para que a polícia local consiga identificar autores de disparos de armas de fogo (POLOVKOVÁ *et al.*, 2015).

Apesar da literatura trazer vários trabalhos estudando formas alternativas de caracterizar o GSR-NTA, não há ainda nenhum método que se seja amplamente aceito.

## **2 HIPÓTESE**

Neste trabalho, foram analisadas se as técnicas espectroscópicas associadas a ferramentas quimiométricas seriam eficientes na caracterização de OGSR de munições brasileiras do tipo NTA. A ideia foi procurar identificar um perfil característico de resíduos de disparo de arma de fogo gerados por munições livre de chumbo, bário e antimônio, somando tanto com componentes orgânicos quanto inorgânicos. Devido à complexidade dos espectros e matrizes, foram empregadas técnicas de análise multivariada para tratar os dados visando a identificação inequívoca de partículas de GSR provenientes de munições NTA.

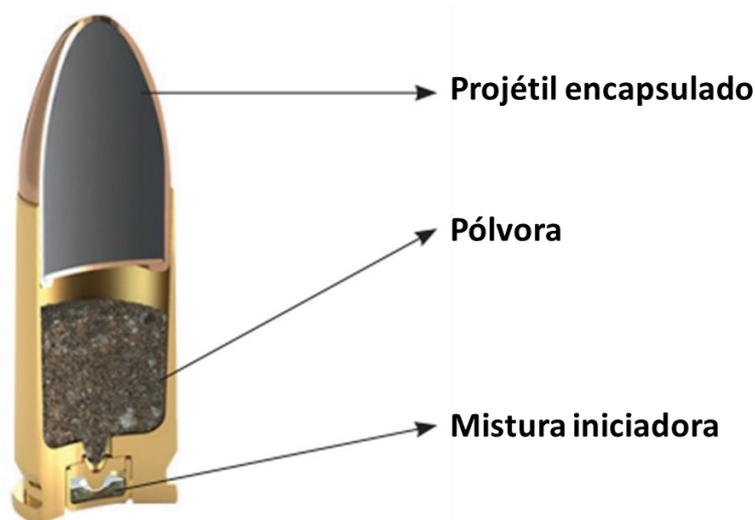
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 RESÍDUO DE DISPARO DE ARMA DE FOGO (GSR, do inglês *GUNSHOT RESIDUE*)

Quando ocorre o disparo de uma arma de fogo, os gases derivados da combustão da pólvora e da mistura iniciadora formam partículas sólidas, conhecidas comumente como GSR (ROMOLO, 2001; DALBY et al., 2010; CHANG, et al., 2013; ZEICHNER, 2003; RENDLE, 2005; BASU, 1982). O resíduo formado pode ser classificado como resíduo de disparo de arma de fogo inorgânico (IGSR, do inglês, *Inorganic Gunshot Residue*), que é composto por óxidos, nitratos, nitritos e partículas metálicas; e resíduo orgânico (OGSR) que é o derivado da mistura iniciadora, lubrificantes e propelentes. (DALBY et al., 2010).

A composição do GSR é advinda da composição da munição. A munição utilizada em armas de fogo é normalmente composta por três partes: projétil, pólvora e cápsula de espoletamento, onde se encontra a mistura iniciadora (Figura 1).

**Figura 1:** Partes de um cartucho de munição



**Fonte:** Adaptado de <https://www.cbc.com.br/produtos/9mm-nta-124gr/>.

A pólvora é classificada de acordo com a quantidade e tipo de agente propelente utilizado, podendo ser de base simples, dupla ou tripla. A pólvora que contém apenas nitrocelulose (NC) como oxidante é a de base simples. A que contém nitrocelulose (NC)

e nitroglicerina (NG) (ou algum outro explosivo plastificante) é de base dupla. Já a de base tripla contém NC, NG e nitroguanidina (NGU) (FRANK, 2011; RENDLE, 2005, BORGES et al., 2011).

A composição da pólvora é complementada por vários aditivos, cada um com uma função na mistura, tais como estabilizantes, supressores de chamas, gelatinizantes, plastificantes, agentes de cobertura, dentre outros (LUCENA, 2012). Entre os principais gases gerados pela combustão da pólvora estão os óxidos de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e vapor de água (FRANK, 2011).

A mistura iniciadora é responsável por fornecer à pólvora energia necessária para que a mesma entre em combustão. Esta é composta basicamente de três elementos: o agente iniciador, o agente oxidante e o combustível. O agente iniciador, oxidante e o combustível utilizados nas munições convencionais, geralmente, são o estifinato de chumbo, nitrato de bário e o trissulfeto de antimônio, respectivamente (FRANK, 2011; RENDLE, 2005, BORGES et al., 2011, MARTINY et al., 2008; SCHWOEBLE, 2000; MENG, 1997; LUCENA, 2012). Já as munições do tipo NTA não têm a presença de metais pesados, logo não contém chumbo, bário e antimônio e neste caso utiliza-se, em geral, o diazodinitrofenol (DDNP) e o tetrazeno (Retirado de <https://www.cbc.com.br/produtos/9mm-nta-124gr/>).

Na análise do GSR-NTA, é importante empregar técnicas analíticas que sejam rápidas, confiáveis, robustas e não destrutivas, uma vez que as amostras do âmbito pericial precisam ser arquivadas para uma possível análise de contra prova. Atualmente, a técnica de Microscopia de Varredura é utilizada na identificação das partículas de GSR, no entanto; a técnica consegue identificar a presença dos metais de Bário, Chumbo e Antimônio nas amostras, o que é muito eficiente para amostras de GSR comuns, no entanto, ineficaz quando se trata de GSR-NTA. Técnicas espectroscópicas como infravermelho e Raman encaixam-se perfeitamente nesse perfil e ainda são técnicas já utilizadas na perícia para identificação de outros compostos (CHRISTIE, *et al*, 2013; CALCERRADA e GARCÍA-RUIZ, 2015)

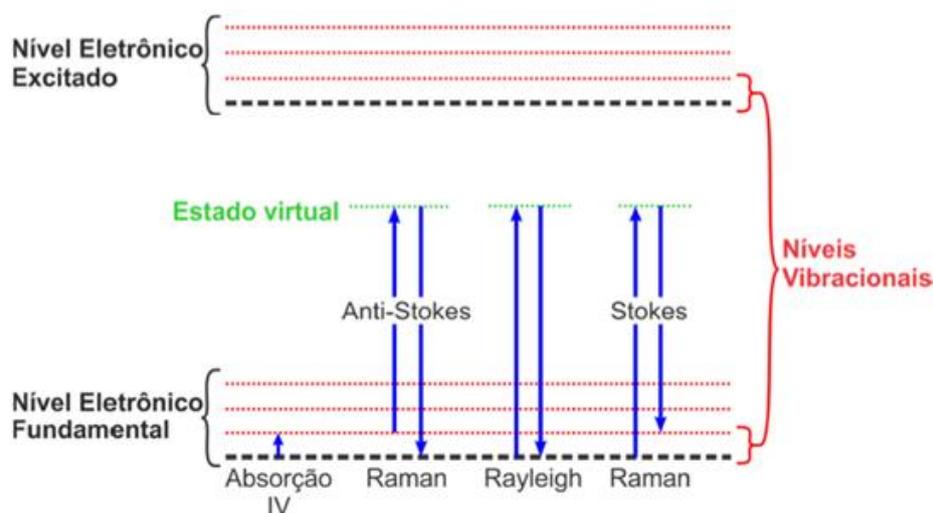
### 3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural acerca de diversos

compostos e materiais. Quando a luz incide no material, a maior parte dela é espalhada com a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento Rayleigh). Uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência devido à interação a luz com a matéria (espalhamento Raman). O espalhamento Raman pode fornecer informações importantes sobre a composição e a estrutura da amostra.

O espalhamento Raman ocorre devido a mudanças na polarizabilidade da nuvem eletrônica, provocada pela interação com a luz. A energia do fóton incidente é absorvida pelos elétrons e estes atingem um estado “virtual”, denominado assim por não ser um estado vibracional ou eletrônico excitado; no processo de relaxação, o fóton é espalhado. Como já mencionado, esse espalhamento pode ser de forma elástica – quando o fóton espalhado tem a mesma energia (frequência) que o incidente, sendo denominado de espalhamento Rayleigh –, ou inelástica, quando o fóton sofre variação de energia (frequência). Quando a frequência emitida é menor que a incidente, o espalhamento é denominado de espalhamento Stokes, e quando a frequência emitida é maior que a incidente, é denominado de espalhamento anti-Stokes. Em ambos os espalhamentos inelásticos, a radiação incidente causa uma deformação na nuvem eletrônica da molécula atingida, e é a condição que fornece informação vibracional sobre sua estrutura (KRISHNA; UNSWORTH; EDGE, 2016; LARKIN, 2018). Na Figura 2, é possível observar os tipos de espalhamentos.

**Figura 2:** Diagrama das energias dos estados fundamentais e excitado eletrônico e vibracional.



**Fonte:** Adaptado de PAIVA, 2017.

A natureza das amostras influencia diretamente na sensibilidade do Raman. Moléculas que possuem um momento dipolo intenso não sofrem perturbações importantes na polarizabilidade e por isso tem uma banda pouco intensa no Raman. Já moléculas que sofrem mais facilmente a perturbação da polarizabilidade são mais sensíveis ao espalhamento Raman (PAIVA, 2017; SKOOG et al., 2006). A intensidade do sinal Raman é inferior ao de outras técnicas (Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ou fotoluminescência, por exemplo), pois a intensidade dos picos chega ao máximo de 0,001% da fonte (SKOOG et al., 2006).

A técnica de espectroscopia Raman é rápida, versátil e não destrutiva e, por isso, vem sendo amplamente utilizada em aplicações forenses. São exemplos do uso forense de espectroscopia Raman: identificação de tintas de caneta (BRAZ, LÓPEZ-LÓPEZ e GARCÍA-RUIZ, 2015); datação de documentos (SANTOS et al., 2016); identificação de fluidos corporais tais como sêmen e sangue (LEDNEV et al., 2014); caracterização de OGSR (LEDNEV et al 2014, LOPEZ-LOPEZ et al., 2012); identificação de drogas sintéticas (CHRISTIE et al., 2013 ) e naturais (THYGESEN e GIERLINGER, 2013), dentre outros (IZAKE, 2010; MILLER e BARTICK, 2001; KUPTSOV, 1994).

A espectroscopia Raman tem algumas variações, as quais visam intensificar a relação sinal-ruído ou escolher regiões da amostra para ser analisada. Para a intensificação da relação sinal-ruído é comum utilizar o efeito de intensificação de espalhamento por meio de superfície (SERS) (SKOOG *et al*, 2006). Para analisar regiões específicas da amostra frequentemente utiliza-se o Raman confocal. O Raman confocal é um instrumento que vem equipado com diferentes objetivas, permitindo assim ao analista escolher não só a área da amostra vai trabalhar em seu mapeamento, como também a profundidade, ou seja, em que camada da amostra a radiação será incidida.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do Infravermelho (IR, do inglês, *Infrared*) é uma técnica espectroscópica de absorção em que a energia absorvida pelas moléculas causa transições vibracionais e rotacionais. Dependendo da energia envolvida, a técnica é chamada de infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared*) que corresponde a região entre 12.800 a 4000cm<sup>-1</sup> do espectro eletromagnético; infravermelho médio

(MIR, do inglês, *Middle Infrared*) que corresponde a região entre 5000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e distante (FIR, do inglês, *Far Infrared*) que se compreende entre 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$  (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). É nas regiões MIR e NIR que se encontram as bandas que contém informações sobre as vibrações fundamentais, sobretons e combinações, que podem ser usadas como informações químicas da amostra.

As diferentes combinações de massas atômicas e energias de ligação constituem sistemas, os quais vibram com amplitudes diferentes quando a molécula absorve radiação eletromagnética. Desta forma, temos absorções diferentes para cada grupo funcional e, conseqüentemente, espectros característicos para cada molécula.

As transições que ocorrem na espectroscopia de infravermelho são geralmente explicadas de forma simplificada pelos modelos de osciladores. O modelo do oscilador harmônico explica as transições fundamentais entre os níveis adjacentes. No entanto, o modelo do oscilador harmônico, apesar de relativamente eficaz para as transições fundamentais, não explica a interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos das moléculas. Neste caso, as energias envolvidas em sistemas moleculares irão obedecer ao comportamento representado pelo modelo de oscilador anarmônico.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), diferente da no infravermelho médio, não apresenta bandas referentes a transições fundamentais. Nela ocorrem os sobretons e combinações das transições fundamentais, resultando em espectros com uma quantidade significativa de informações sobrepostas. A região do infravermelho correspondente ao NIR é comumente expressa em comprimentos de onda que vai de 750nm a 2500nm. Nessa região, encontram-se informações associadas às ligações O-H, C-H, N-H e S-H (PASQUINI, 2003), que podem fornecer informações importantes a respeito da composição orgânica das amostras.

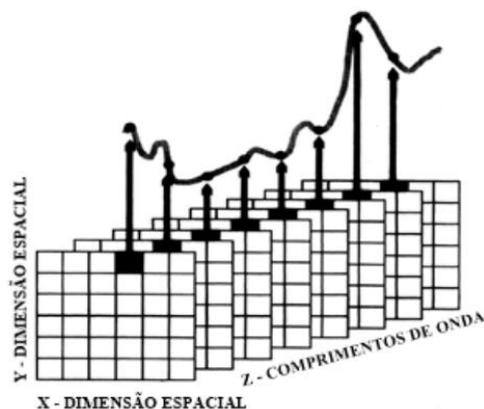
Os espectrômetros de NIR são equipamentos extremamente versáteis, uma das formas de uso é o mapeamento das amostras, que resulta nas imagens hiperespectrais.

### 3.4 IMAGEM HIPERESPECTRAL

Uma imagem hiperespectral (HSI, do inglês, *Hyperspectral Image*) é o resultado da aquisição de vários espectros em diversos pontos, aqui chamados de *pixel*, ao longo de uma superfície de uma amostra. Os dados obtidos formam uma estrutura tridimensional chamada de hipercubo (Figura 3). Nesta estrutura tridimensional, duas das dimensões

correspondem às coordenadas espaciais na superfície da amostra e a terceira dimensão corresponde aos espectros obtidos em cada pixel.

Figura 3: Representação de um hipercubo



Fonte: Adaptado de Kellicut et al., 2004.

A associação da imagem hiperespectral aos métodos quimiométricos de tratamento multivariado de dados apropriados, possibilita realizar a análise de amostras heterogêneas de forma rápida e precisa (a depender da resolução espacial das imagens e do objetivo da análise), retornando informações qualitativas e quantitativas sobre a distribuição espacial dos compostos presentes (AMIGO; ABAMORADI; ELCOROARISTIZABAL, 2015; KAMRUZZAMAN e SUN, 2016).

### 3.5 TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS

#### 3.5.1 Pré-processamentos

O pré-processamento é o manejo matemático dos dados a fim de minimizar e/ou corrigir as informações não relevantes para o estudo realizado. Cada tipo de pré-processamento tem uma finalidade e devem ser utilizados com cautela a fim de não ocorrer uma adulteração dos dados para ajustar-se ao resultado esperado. Pode-se corrigir, durante a etapa do pré-processamento, erros sistemáticos, aleatórios,

contribuições de natureza instrumental, tal como *spikes*, dead pixels, ruídos, *offset*, espalhamento.

*Spikes* consistem em picos finos e com intensidade aleatória consequente das oscilações do sistema eletrônico, longo tempo de integração e ainda de flutuações da rede elétrica (SABIN, 2012). Outro problema comum em imagens hiperspectrais são os *dead pixels*, que são pixels com valores anômalos; quando um pixel tem mais de 25% de variáveis nulas ou ausentes, são considerados *dead pixels* (PEREIRA, 2015). Estes problemas, apesar de comuns, precisam ser corrigidos uma vez que podem impedir ou prejudicar a análise dos resultados.

A normalização é também um pré-processamento comum e tem como objetivo principal remover a variabilidade absoluta entre amostras colocando todas elas na mesma escala; a suavização reduz ruídos aleatórios; a correção da linha de base remove variações sistemáticas não relacionados às características químicas de interesse, como efeitos de radiação de fundo ou de fluorescência (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

### 3.5.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) é uma técnica de análise exploratória, não supervisionada que é bastante consolidada e pode ser utilizada para reconhecimento de padrões ou tendências em um conjunto de dados. Uma matriz  $\mathbf{X}$  de  $n$  amostras e  $\lambda$  variáveis com uma quantidade significativa de dados pode ser decomposta de modo que a informação relevante está contida numa quantidade inferior de variáveis ( $k$ ), quando comparada ao valor de variáveis originais ( $\lambda$ ). Essa decomposição é representada, matematicamente, pela Equação 1:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1}$$

onde,  $\mathbf{T}$  é a matriz de escores e possui dimensão  $n \times k$ ,  $\mathbf{P}^t$  é a matriz de pesos (ou loadings) com dimensões  $k \times \lambda$ , e  $\mathbf{E}$  é a matriz residual que tem as mesmas dimensões da matriz  $\mathbf{X}$ .

Numa PCA, o que ocorre é projeção das amostras em um novo sistema de eixos, definidos na direção que maximiza a variância dos dados. As novas coordenadas das amostras são denominadas de escores. Os *loadings* são os cossenos dos ângulos formados pelas variáveis originais e os novos eixos (componentes principais) e explicam quanto cada variável original influencia na criação de cada PC.

### 3.5.3 Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)

Um método de resolução de sinais muito utilizado como ferramenta quimiométrica para o estudo de imagens é a Resolução Multivariada De Curvas Com Mínimos Quadrados Alternados, (MCR-ALS, do inglês, MCR-ALS: *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares*).

Os métodos de resolução de curvas têm a capacidade de obter as contribuições de cada componente puro a partir da análise de misturas complexas, e por essa razão são bastante utilizados no tratamento de dados de sistemas multicomponentes. O objetivo do método é atingido pela decomposição da matriz de dados original em uma matriz de concentrações e uma de espectros puros, aplicando restrições ao modelo de forma que os resultados obtidos apresentem sentido físico-químico como mostrado na Equação (2) (RUCKEBUSCH e BLANCHET, 2013):

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 2}$$

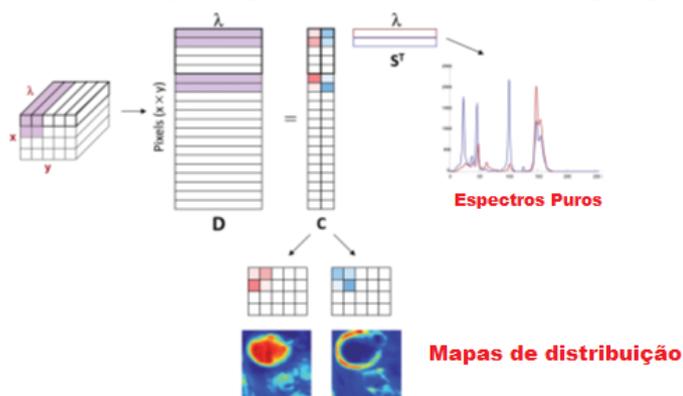
Onde,  $\mathbf{X}$  é a matriz de dados original;  $\mathbf{C}$  se refere à matriz de concentração e  $\mathbf{S}^t$  à matriz transposta de espectros puros dos componentes individuais que compõem a mistura. A matriz  $\mathbf{E}$  representa os resíduos do modelo. A partir de estimativas iniciais de  $\mathbf{S}$  ou  $\mathbf{C}$ , o método realiza iterações até atingir os limites de convergência ou número de iterações determinados. Na MCR-ALS, essa otimização utiliza mínimos quadrados alternados para recuperar as matrizes de concentração e espectro puro. Como estimativas iniciais podem ser utilizadas informações sobre os sinais

(espectros) ou sobre as concentrações; na falta desse tipo de informação, pode-se utilizar estimativas obtidas de técnicas exploratórias como a análise por componentes principais ou a análise de componentes independentes (MARÇO et al., 2014).

É possível ainda impor restrições durante a criação do modelo a depender do tipo de dados que está sendo analisado. Condições de normalização, seletividade, valores conhecidos, unimodalidade e não negatividade pode ser impostas de forma a encontrar os resultados ótimos e aceitáveis para o problema. A restrição de não negatividade impede que o algoritmo encontre soluções com valores negativos para a matriz  $C$  e/ou para os valores da matriz  $S^T$  (TAULER, 2001). No entanto, essas restrições devem ser cuidadosamente analisadas de acordo com os pré-processamentos utilizados nos dados, uma vez que, por exemplo, a restrição de não negatividade não pode ser utilizada na direção espectral quando os dados são pré-processados com, por exemplo, derivadas e a Variação Normal Padrão (SNV, do inglês *Standard Normal Variate*), pois os perfis espectrais podem apresentar valores negativos.

Uma das aplicações do MCR-ALS é na análise de imagens hiperespectrais, permitindo obter informação sobre a distribuição espacial dos componentes presentes na amostra analisada. Na Figura 3 está representada a aplicação do MCR-ALS a uma imagem hiperespectral obtida por espectroscopia vibracional, começando pelo desdobramento do cubo tridimensional na matriz bidimensional  $X$  que é então decomposta na matriz de concentração  $C$  e na matriz transposta de espectros puros,  $S^T$ . Do redobrimento de  $C$  obtém-se o mapa de distribuição do composto cujo espectro puro foi recuperado em  $S$ .

**Figura 4:** Representação dos passos para o tratamento de imagens hiperespectral MCR-ALS.



Fonte: Adaptado de DE JUAN et al., 2014.

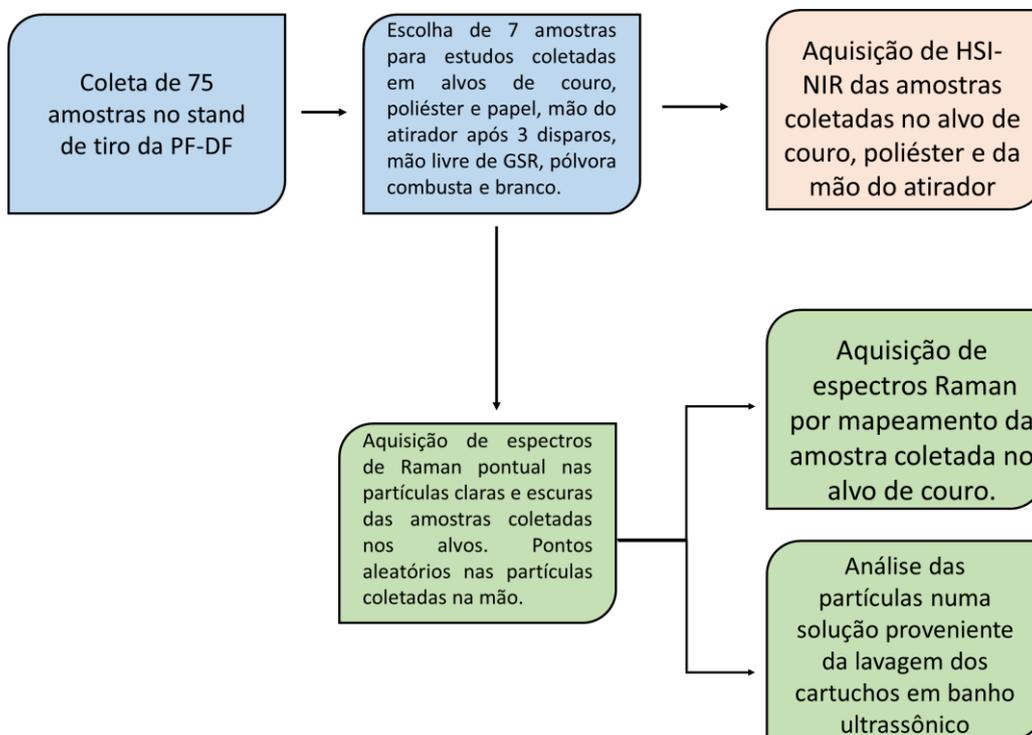
Um das vantagens da MCR-ALS é a possibilidade trabalhar com matrizes aumentadas, o que permite que a quantidade e natureza complementar das informações tratadas aumentem, assim como a qualidade das soluções finais. Estruturas de matrizes aumentadas podem ser extremamente flexíveis e podem ser formadas por matrizes de dados de diferentes tamanhos e significados.

A MCR-ALS também pode trabalhar com mais de uma matriz de dados ao mesmo tempo, quando se tem vários experimentos realizados com a mesma técnica espectroscópica; quando se tem o mesmo sistema químico avaliado por mais de uma técnica espectroscópica ou, até mesmo quando se tem vários experimentos realizados com mais de uma técnica espectroscópica (TAULER, 1995).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho seguiu as etapas segundo o fluxograma apresentado na Figura 5.

**Figura 5:** Fluxograma das etapas das amostras no trabalho.



**Fonte:** Da autora.

### 4.1 AMOSTRAS

#### 4.1.1 Coleta de partículas com substrato sólido

Foram coletadas amostras de GSR-NTA provenientes de disparos realizados em *stand* de tiro fechado do Instituto Nacional de Criminalística do Departamento da Polícia Federal (INC/DPF – Brasília/DF). Para a coleta, foram utilizados *stubs*, que comumente são utilizados para microscopia eletrônica de varredura, revestidos com fita crepe (Figura 6), uma vez que esse substrato foi o que apresentou menor interferência nas técnicas escolhidas para este trabalho, além de uma boa aderência das partículas de GSR (ALBINO, 2018).

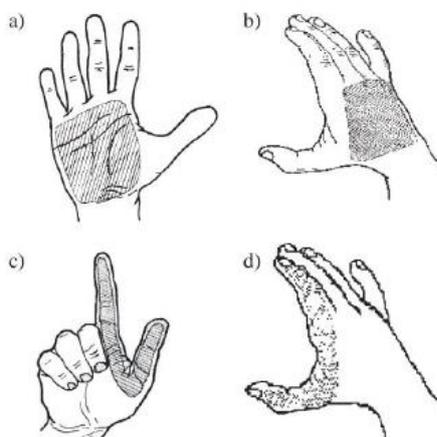
**Figura 6:** Stub revestido com fita crepe.



**Fonte:** Da autora.

Os disparos foram realizados a 0,3m dos alvos (couro, poliéster e papel) por 3 atiradores diferentes com uma pistola semiautomática modelo Glock G17 9mm. Após cada disparo, as partículas foram coletadas pressionando o substrato pelo menos 100 vezes na área de interesse do alvo (região em volta do orifício gerado pela entrada do projétil) e na mão do atirador (Figura 7).

**Figura 7:** Regiões da mão do atirador onde foram realizadas a coleta do material: a) palma, b) dorso, c) região palmar ou pinça-palmar e d) região dorsal ou pinça-dorsal.



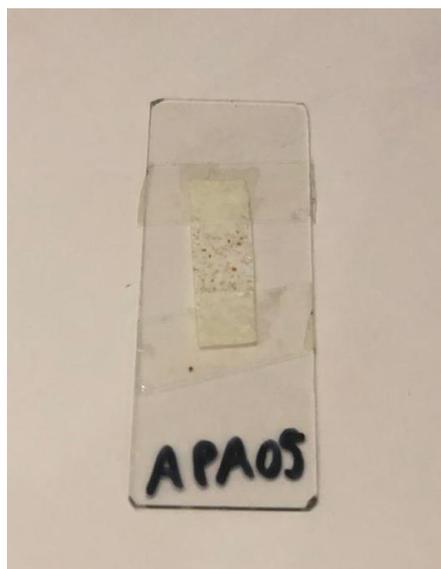
**Fonte:** <http://www.sds.pe.gov.br>.

Assim, foram coletadas, ao todo, 75 amostras: sendo elas 15 coletadas no alvo de couro, 15 coletadas no alvo de poliéster, 5 coletadas no alvo de papel, 30 coletadas na mão dos 3 atiradores após 1 disparo, 5 coletadas na mão do atirador após 3 disparos e 5 coletadas numa mão livre de GSR (mão que nunca manuseou arma de

fogo). Após realizar alguns testes preliminares , foram escolhidas 7 amostras para serem estudadas nesse trabalho: uma coletada no alvo de couro, uma coletada no alvo de poliéster, uma coletada no alvo de papel, uma na mão do atirador após 3 disparos; uma na mão livre de GSR, uma de pólvora combusta e o branco, que consiste apenas na fita que foi utilizada como substrato.

Após a coleta das amostras, os substratos (fita crepe) foram retirados dos *stubs* e fixados por fita adesiva em lâminas de vidro para microscópio de modo que a superfície do substrato ficasse plana para que as análises fossem realizadas (Figura 8).

**Figura 8:** Lâmina de vidro para microscópio com substrato (fita crepe) fixado.



**Fonte:** Da autora.

#### 4.1.2 Coleta de partículas em solução

Foi realizado um teste de extração das partículas de GSR com água ou etanol, a fim de verificar se seria possível adquirir espectros Raman nessas soluções para caracterizar o OGSR. Para tal, 4 cartuchos foram colocados em béqueres contendo: (béquer 01) 10 mL de água ou (béquer 02) 5 mL de água e 5 mL de etanol. Em seguida, os mesmos foram submetidos a banho ultrassônico por 10 minutos. Os cartuchos foram então separados das soluções e estas foram colocadas no rotaevaporador a fim de concentrá-las, em seguida, as soluções foram analisadas por Raman.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 Espectroscopia Raman

Todos os espectros Raman foram adquiridos utilizando o Microscópio Raman Compacto SENTERRA II confocal da Bruker pertencente ao Instituto de Criminalística de Pernambuco.

#### 4.2.1.1 *Partículas no Substrato*

As 75 amostras coletadas foram submetidas a testes exploratórios de Raman e HSI-NIR, como não se obtinha sinal, um subconjunto com 7 amostras foi escolhido para um estudo mais aprofundado. As amostras foram escolhidas para a análise por espectroscopia Raman de acordo com quantidade de partículas que apresentavam na análise visual. As lâminas de vidro para microscópio com as amostras foram posicionadas sobre a platina do microscópio de modo que ficasse sob as objetivas. As amostras foram observadas com a objetiva de 10x, que permitiu identificar as partículas sem interferência da cola presente no substrato e distinguir aglomerados de partículas claras e escuras. Observou-se ainda com a objetiva de 50x mas não foi possível distinguir a cor das partículas, nem dos aglomerados.

Após a análise visual das amostras foram ajustados os seguintes parâmetros para as medidas: o comprimento de onda do laser (nm), potência do laser (mW), tempo de integração (s), número de aquisições, abertura e ainda, as objetivas. Como parâmetros iniciais, foram empregados os valores utilizados nos trabalhos de referência (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2012; LEDNEV et al, 2014), conforme a Tabela 1.

Após testar os parâmetros apresentadas na Tabela 1, os valores foram ajustados para a obtenção de melhores espectros. Os valores finais obtidos foram: laser de 785 nm, com potência de 10 mW e a abertura de 50  $\mu$ m, tempo de integração de 10 s e 10 aquisições.

**Tabela 1:** parâmetros testados neste trabalho.

PARÂMETROS	LÓPEZ-LÓPEZ, et al.	LEDNEV, et al.	PEIXOTO
Laser (nm)	532	785	785
Tempo de Integração (s)	10	5	10
Aquisições	10	5	10
Abertura	50 $\mu\text{m}$	-	50 $\mu\text{m}$
Potência do laser	8mW	10mW	10 mW
Objetiva	50x	50x	4x/10x/50x

Foram adquiridos espectros nas amostras nas áreas em que foi possível identificar partículas. Em média, foram adquiridos 20 espectros por amostra em busca de partículas que apresentassem sinal Raman.

Em seguida, foi escolhida uma amostra que apresentava, por inspeção visual, mais partículas diferentes (claras e escuras) para que fosse realizado um mapeamento Raman, gerando uma imagem hiperespectral. A amostra escolhida foi coletada no alvo de couro. Foram utilizados os parâmetros anteriormente ajustados para esta medida.

Todos os dados obtidos foram pré-processados a fim de eliminar artefatos e informações irrelevantes, para então comparar com os espectros da composição das munições utilizadas neste trabalho. Foram testados diversos pré-processamento e foram escolhidos AsLS (*Asymmetric Least Squares*) a fim de corrigir o efeito de linha de base causado pela fluorescência, normalização pelo vetor unitário e suavização com filtro Savitzky–Golay. Este último foi empregado com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. Foram testadas também diversas combinações da ordem em que eram empregados os pré-processamentos para que se obtivesse o melhor resultado. Todo tratamento quimiométrico dos dados foi realizado utilizando o software Matlab®.

#### 4.2.1.2 *Partículas em Solução*

Os espectros Raman das amostras provenientes das lavagens dos cartuchos foram adquiridos de duas formas: colocando parte da solução em tubos

de vidro capilares. Os capilares foram então posicionados sobre a platina do microscópio e focalizou-se no centro do capilar, onde foi possível observar partículas de GSR; e gotejada em uma lâmina de vidro para microscópio, a medida foi realizada após esperar que a solução evaporasse. Neste último caso, foi possível observar as partículas sobre a lâmina. Ambas as amostras (béquer 01 e béquer 02) foram analisadas nos capilares e na lâmina utilizando laser de 785 nm, com potência de 10 mW e a abertura de 50  $\mu\text{m}$ , tempo de integração de 10 s e 10 aquisições.

#### 4.2.2 Aquisição de Imagens Hiperespectrais no Infravermelho Próximo

Todas as amostras tiveram sua Imagem Hiperespectral no Infravermelho Próximo (HSI-NIR, do inglês, *Hyperspectral Image – Near Infrared*) adquiridas utilizando o sistema SisuCHEMA da Specim<sup>®</sup> pertencente à EMBRAPA ALGODÃO – Campina Grande. A faixa espectral utilizada foi de 900-2494 nm, com resolução espectral de 6,3 nm e resolução espacial de 10 $\mu\text{m}$ .

As lâminas de vidro para microscópio com as amostras foram posicionadas sobre a lente da câmera, de modo que toda a área da amostra fosse analisada. O tamanho das imagens, assim como a quantidade de *pixels*, variou de acordo com cada amostra.

Os dados das amostras foram transformados em pseudo-absorbância utilizando o sinal padrão do material de referências de claro e escuro. Essa calibração da iluminação é obtida, automaticamente, pelo próprio equipamento.

Além das amostras já citadas, foram cedidas imagens de padrões de compostos que estão presentes na composição da munição NTA, tais como: Etilcentralite, Difenilamina (DPA), NitroDPA e NC. Essas imagens foram adquiridas pelo professor Fernando Ortega da Universidade de Alcalá de Henares (Espanha). As imagens foram adquiridas em um sistema da SisuCHEMA semelhante ao empregado para adquirir as amostras de GSR.

#### 4.2.2.1 *Tratamento de Dados das Imagens Hiperespectrais*

Os dados foram exportados para o MATLAB<sup>®</sup> R2015a (MathWorks) para que fossem realizadas as análises quimiométricas.

Nas imagens registradas que apresentaram *dead pixel e spikes* foi realizada uma correção fazendo-se a média dos *pixels* adjacentes. Todas as imagens foram pré-processadas antes de serem submetidas a técnicas de análise multivariada. Foram testados diversos pré-processamentos: SNV, Correção Multiplicativa de Sinais (MSC, do inglês *Multiplicative Signal Correction*) e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5, 7 e 9 pontos, a fim de corrigir os efeitos de linha de base, de espalhamento da radiação e ruído espectral.

Após o pré-processamento as imagens foram submetidas à PCA e análise de correlações com os padrões utilizando o Hypertools Toolbox, gratuitamente disponível em [www.models.life.ku.dk](http://www.models.life.ku.dk).

A técnica de MCR-ALS também foi empregada nas imagens. A modelagem MCR foi feita com a interface MCR-ALS GUI 2.0, também gratuitamente disponível em <http://www.mcrals.info>. Os espectros puros do Branco (amostra apenas com a fita utilizada como substrato), DPA, Etilcentralite, NitroDPA, NC e Pólvora foram utilizados como estimativas iniciais. Esses espectros foram obtidos a partir da média das imagens com 8x8 *pixels* de área dos respectivos padrões. Para o modelo, todos os espectros foram pré-processados. Foram testadas as técnicas de SNV, MSC, *Baseline - Weighted Least Squares*. Em cada situação de análise um pré-processamento foi escolhido por apresentar melhores resultados. Os pré-processamentos escolhidos para cada situação são listados no item resultados e discussão, quando da discussão de cada amostra.

Espectros de referência do branco, DPA, etilcentralite, nitroDPA, NC e pólvora foram utilizados para aumentar a matriz e restrições de igualdade e não negatividade na concentração foram impostas.

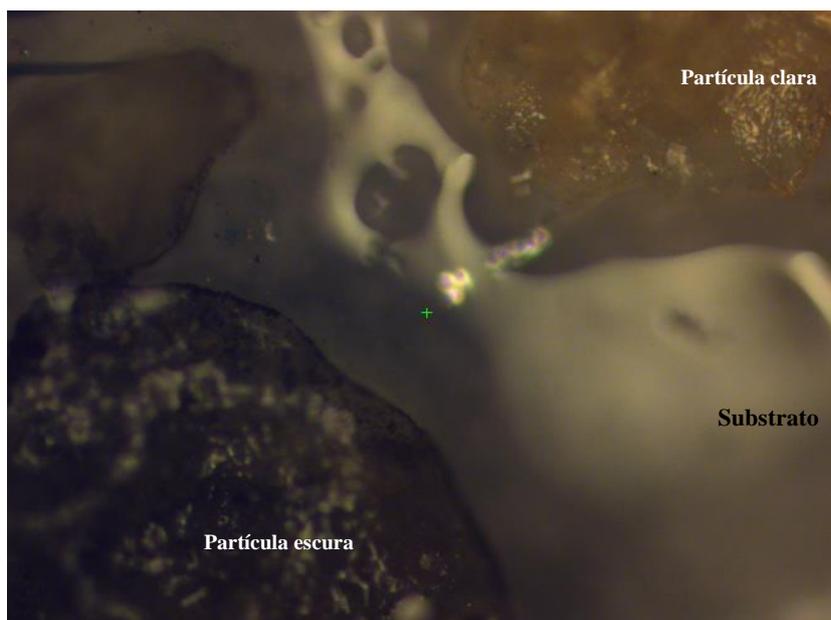
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS

Inicialmente, as amostras colocadas nas lâminas de vidro, foram inspecionadas visualmente e empregando apenas o microscópio do Raman, para que fosse possível fazer uma primeira avaliação qualitativa.

As amostras coletadas nos alvos de couro e de poliéster foram as que apresentaram mais partículas após a inspeção visual, além de apresentarem também fibra dos respectivos tecidos. Na amostra coletada no couro, foi possível distinguir partículas de duas colorações: pretas, as quais serão chamadas de partículas escuras; e amareladas, as quais serão chamadas de partículas claras neste trabalho (Figura 9). Acredita-se, que as partículas escuras que puderam ser observadas na inspeção visual, são aglomerados de partículas recobertas por carbono amorfo oriundo da pólvora detonada.

**Figura 9:** Imagem retirada do microscópio do Espectrômetro Raman onde é possível identificar as partículas claras e escuras.



**Fonte:** Da autora.

Na amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos, não foi possível observar a presença de partículas, mesmo usando a objetiva de 50x do microscópio. Apesar do substrato apresentar boa aderência, o tamanho das partículas depositadas na mão do

atirador é reduzido. Além disso, a quantidade de partículas que se depositam nas mãos do atirador é pequena quando comparada com o alvo, por exemplo. E o fato da coleta ser cega (não ser possível visualizar as partículas) torna a coleta bastante difícil. Outro fator que é importante mencionar, é a presença da gordura da própria mão do atirador, que pode influenciar na coleta das partículas.

Há diversos trabalhos na literatura que reportam a caracterização de OGSR fazendo a coleta no alvo. Acredita-se que isso ocorre pela dificuldade de localizar partículas nas amostras coletadas na mão após o disparo. Nenhum trabalho que analisa OGSR coletado nas mãos utilizando Raman ou NIR foi encontrado. O problema talvez esteja relacionado ao fato de os espectros Raman terem intensidade bastante reduzida, necessitando de maiores quantidades de amostras para que se obtenha relações sinal-ruído adequada. Todos os trabalhos que tratam de amostras de GSR coletadas nas mãos dos atiradores avaliam GSR convencional contendo Sb, Ba e Pb [HOFSTETTER, 2017] ou LGSR (partículas luminescentes geradas pela adição de marcadores luminescentes à munição) [ALBINO *et al*, 2018; LUCENA, 2016; CARNEIRO, *et al* 2019]. Esta dificuldade em encontrar partículas de GSR nas mãos dos atiradores constitui um problema crítico, pois na rotina forense as amostras coletadas nas mãos de suspeitos são muito mais relevantes.

Além destas amostras foram analisadas a amostra de pólvora combusta que apresentou uma quantidade significativa de material recobrando quase todo o substrato. As amostras de mão livre de GSR e o branco, como esperado, não apresentaram partículas.

Para as amostras em solução de água e 1:1 água/etanol foi possível observar as partículas no microscópio após a solução ser colocada no capilar. Quando a solução foi gotejada e teve o solvente evaporado, também foi possível observar as partículas na lâmina de vidro como se formasse um filme.

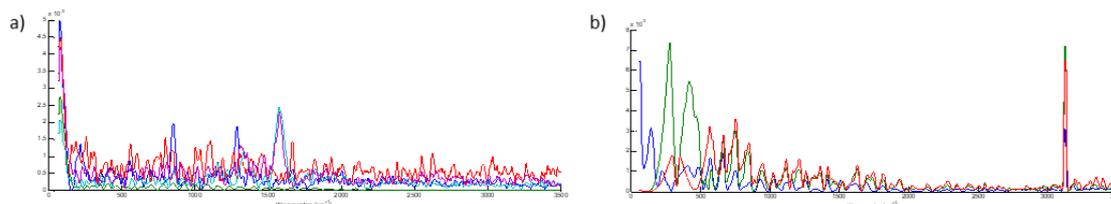
Após essa análise visual, todas as 75 amostras foram submetidas a testes exploratórios tanto de Espectroscopia Raman, quanto de HSI-NIR, no entanto, as amostras não apresentavam resultados, dessa forma, foi escolhido um subconjunto de 7 amostras que apresentasse um número maior de, visualmente, de partículas para fazer um estudo mais aprofundado e é destas amostras que este trabalho apresenta resultados a partir deste ponto..

## 5.2 RAMAN – ANÁLISE PONTUAL

Não foram observadas partículas em nenhuma das amostras coletadas na mão, nem mesmo com o auxílio do microscópico. Desta forma, as amostras coletadas na mão foram desprezadas nesta etapa do trabalho e as análises foram concentradas nas amostras coletadas sobre os 3 tipos de alvo.

A Figura 10 mostra os espectros Raman obtidos utilizando os parâmetros utilizados nos trabalhos de López-López e colaboradores (LÓPEZ-LÓPEZ, et al. 2012) e Lednev e colaboradores (LEDNEV et al., 2014), os quais serviram de ponto de partida. Os espectros foram pré-processados com normalização pelo vetor unitário, AsLS e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. A Figura 10 mostra a média dos espectros obtidos sobre 5 pontos em partículas claras e escuras das amostras coletadas no couro (linha vermelha), poliéster (linha azul) e mão do atirador após 3 disparos (linha verde).

**Figura 10:** Espectros das amostras coletadas no alvo de couro (linha vermelha), de poliéster (linha azul) e na mão do atirador após 3 disparos (linha verde) pré-processados com AsLS e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. Os espectros foram adquiridos segundo os parâmetros utilizados nas referências de a) LÓPEZ-LÓPEZ *et al* e b) LEDNEV et al.



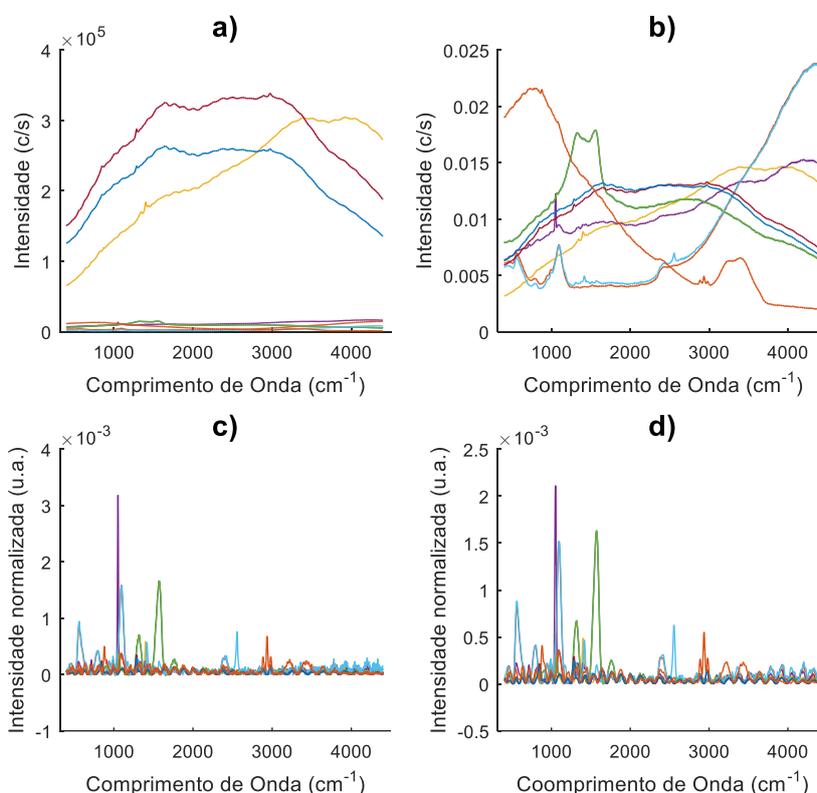
**Fonte:** Da autora.

Como não há trabalho referente a munições NTA brasileiras, fez-se uma comparação com espectros das munições utilizadas em outros trabalhos (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2012; LEDNEV et al., 2014; ABREGO et al., 2014). López-López e colaboradores (LÓPEZ-LÓPEZ, 2012) indicam em seu trabalho que os principais sinais de OGSR correspondem: a NC, a DPA e podem ser observados em  $1665\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1287\text{ cm}^{-1}$  e  $860\text{ cm}^{-1}$ ,  $1342\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. LEDNEV e colaboradores (2014) indicam a presença de éster de nitrato em  $846\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  e centralite em  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $3061\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, como se pode observar na Figura 10,

não há sinal relevante relacionado com partículas OGSR para estas amostras. Abrego e colaboradores (2014) relatam em seu trabalho que para amostras desse tipo com substrato similar foi necessário adquirir mais de 80 espectros pontuais para que fosse possível identificar um ponto com espectro válido para OGSR. No entanto, uma análise que exige tantas medidas pontuais não é compatível com análises de rotina da perícia, não só porque pode levar muito tempo até achar uma partícula que apresente sinal, mas também porque pode levar a resultados falsos negativos.

Nas amostras nas quais foi observada uma concentração maior de partículas na inspeção visual, como por exemplo as amostras coletadas no alvo de couro, essa busca por sinal, seria possível apesar de trabalhosa e de ter valor forense bastante limitado. Os espectros adquiridos para todas as amostras são mostrados na Figura 11. Nenhum dos picos observados nestes espectros está de acordo com os compostos descritos na literatura. É importante notar que Lednev e colaboradores citam em seu trabalho que as partículas claras são as partículas que apresentam sinal, sendo compostas por centralite e DPA (LEDNEV, 2014). Neste trabalho não foi possível identificar sinal Raman característicos de GSR nas partículas claras nem nas escuras nas análises pontuais. As escuras, acredita-se que sejam aglomerados de carbono, oriundos da queima da pólvora ou ainda resquícios do grafite utilizado como lubrificante nas armas de fogo. Estes aglomerados de carbono não devem apresentar sinal Raman (BUENO, 2012). Com relação às partículas claras, não foi possível verificar se diferenças na composição das munições analisadas (brasileiras x estadunidense) são responsáveis por esta aparente incoerência nos resultados.

**Figura 11:** espectros de todas as amostras (partícula clara do couro – linha azul escura; partícula escura do couro – linha preta; partícula clara do poliéster – linha verde claro; partícula escura do poliéster – linha amarela; partícula coletada no alvo de papel – linha vermelha) utilizando os parâmetros ajustados com as respectivas etapas de pré-processamento. a) Espectros brutos; b) Espectros normalizados; c) Espectros normalizados + linha base corrigida (ASLS individual); d) Espectros normalizados + linha base corrigida (ASLS individual+suavização).

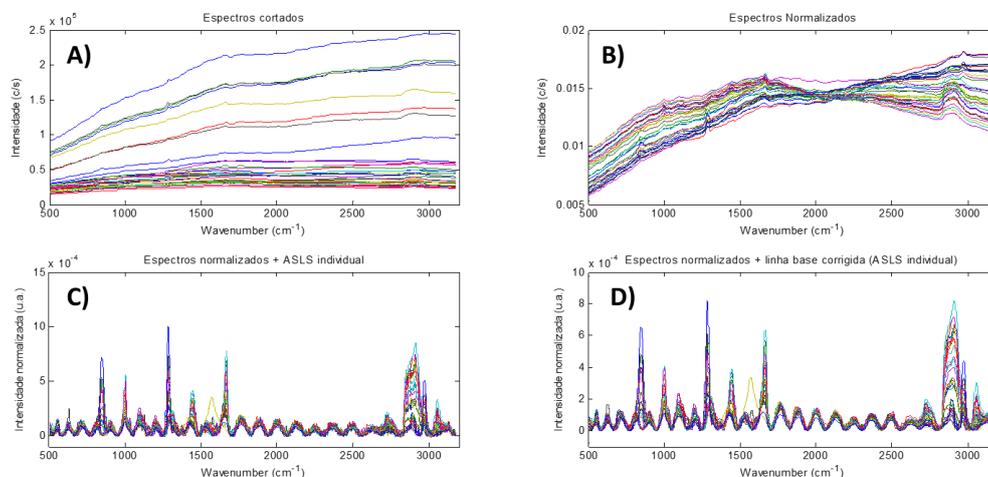


**Fonte:** Da autora.

### 5.3 RAMAN – MAPEAMENTO

Em seguida, dentre as 7 amostras, foi escolhida uma amostra a qual foi coletada sobre o alvo de couro para realização de um teste com mapeamento pois a mesma apresentava a maior quantidade de partículas visíveis na inspeção visual (Figura 9), e fez-se o mapeamento por imagem. Os espectros obtidos foram pré-processados utilizando a normalização pelo vetor unitário, AsLS e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos (Figura 12).

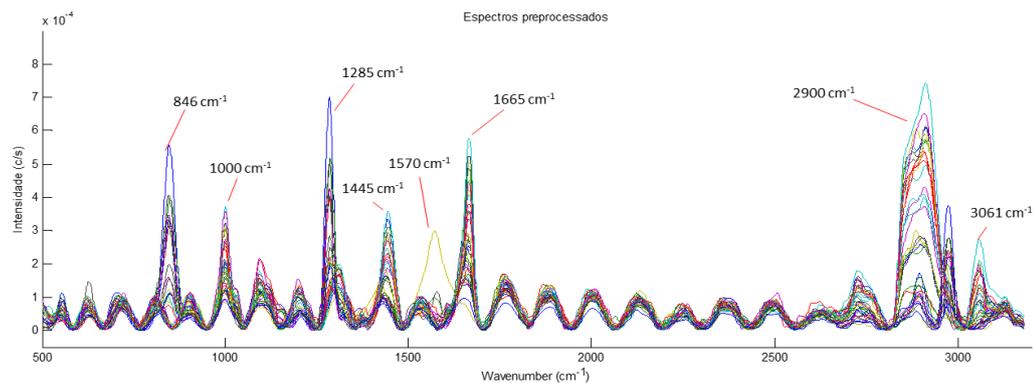
**Figura 12:** Espectros da imagem da amostra coletada no alvo de couro utilizando os parâmetros otimizados com as respectivas etapas de pré-processamento: A) espectros brutos cortados na faixa espectral de interesse. B) espectros após a normalização pelo máximo. espectros com correção de linha de base através do ASLS. D) espectros com suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. Todos os pré-processamentos foram feitos em sequência.



Fonte: Da autora.

As munições NTA utilizadas geralmente tem em sua composição Centralite I ou NC, NG, DPA na pólvora, e diazodinitrofenol (DDNP), tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio e alumínio em pó na mistura iniciadora (POLOVKOVÁ, 2015). Assim, foram observados picos característicos de centralite e DPA em  $846\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  (Figura 13).

**Figura 13:** Espectros da imagem da amostra coletada no alvo de couro utilizando os parâmetros otimizados após pré-processamento com suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos. picos característicos de centralite e DPA em  $846\text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{ cm}^{-1}$ ,  $1665\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Da autora.

Assim, para as amostras coletadas no alvo de couro, foi possível identificar picos característicos de OGSR através do mapeamento por imagem. O mapeamento por imagem é uma técnica já utilizada em outras análises forenses por ser uma técnica rápida e não destrutiva. López-López e colaboradores (2012) fazem o uso desta técnica para análise do calibre da arma disparada, por exemplo.

Para as amostras coletadas na mão, também foram feitas análises de mapeamento, porém não foi possível ter resultados conclusivos, possivelmente devido a quantidade de material coletada na mão, como já mencionado.

Após a tentativa de obter sinal espectral nas amostras sólidas, foram realizadas medidas com as amostras em solução. Para um primeiro teste, optou-se por fazer a extração a partir do cartucho, visto que o cartucho proveria muito mais partículas que o alvo e na mão do atirador. As amostras em solução, quando colocadas no capilar, mostraram partículas em suspensão – o que gerou grande dificuldade de ajustar o foco para que fosse realizada a medida. Por isso, optou-se por gotejar a suspensão em lâmina de vidro e seguida da evaporação solvente. Neste caso foi possível focar nas partículas, mas as análises não apresentaram nenhum sinal além da fluorescência sugerindo que não havia partículas GSR com sinal no espectro Raman.

Assim, após essas análises observa-se que, no modo análise pontual, a caracterização por Raman não é recomendável para uma atividade de rotina na polícia científica. Em primeiro lugar, é difícil garantir a coleta de um número adequado de partículas. Nas mãos, por exemplo, que têm maior interesse forense, não foi possível ter uma amostra adequada. Além disso, as análises pontuais são demoradas e exigem habilidade do analista em encontrar as partículas de interesse – o que também não é adequado para um procedimento de rotina. Por fim, existe uma grande heterogeneidade nas partículas e não é toda partícula que apresenta algum sinal de interesse na espectroscopia Raman.

Por outro lado, o uso do mapeamento de imagens é uma técnica que pode ser muito útil no dia a dia da perícia criminal, uma vez que é uma técnica rápida e não destrutiva e que faz uma leitura da amostra como um todo, podendo assim identificar partículas de GSR. No entanto é necessário cautela para que os espectros sejam bem interpretados, uma vez que pode ocorrer sobreposição de picos e ainda, resultados falsos positivos.

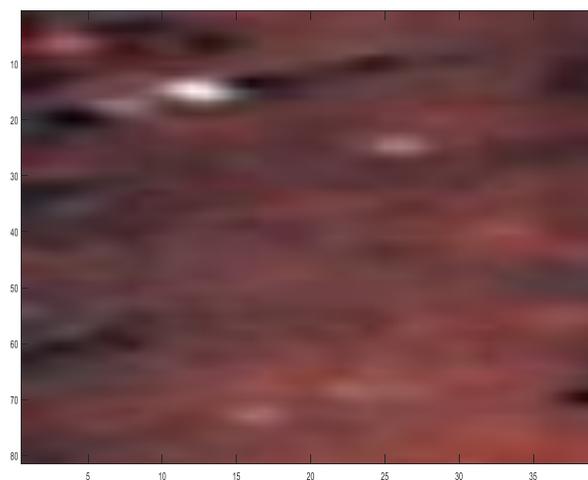
## 5.4 HSI-NIR

Para cada amostra, os pré-processamentos testados foram: SNV, MSC e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5, 7 e 9 pontos, a fim de corrigir os efeitos de linha de base e de espalhamento da radiação derivado da medida. Por fim, escolheu-se, para cada amostra, o(s) pré-processamento(s) que trazia(m) os melhores resultados usando as imagens de escores da PCA como critério de avaliação.

### 5.4.1 Amostra Coletada no Alvo de Couro

Inicialmente, foi feita uma imagem *fake* RGB (vermelho, verde e azul, do inglês, *red, green and blue*) (Figura 16) - que consiste em montar uma imagem a partir dos dados da matriz onde a terceira dimensão são valores numéricos que correspondem a diferentes intensidades nas escalas de vermelho, verde e azul - a fim de localizar a posição das partículas e, dessa forma, facilitar a análise dos espectros.

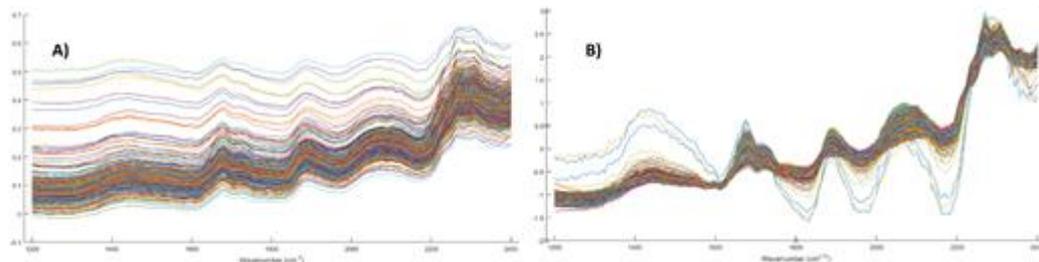
**Figura 14:** Imagem *fake* RGB da amostra coletada no couro.



**Fonte:** Da autora.

Os espectros dessa amostra foram pré-processados utilizando SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos. Os espectros brutos e pré-processados são mostrados na Figura 15.

**Figura 15:** espectros de reflectância da amostra coletada no alvo couro. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.



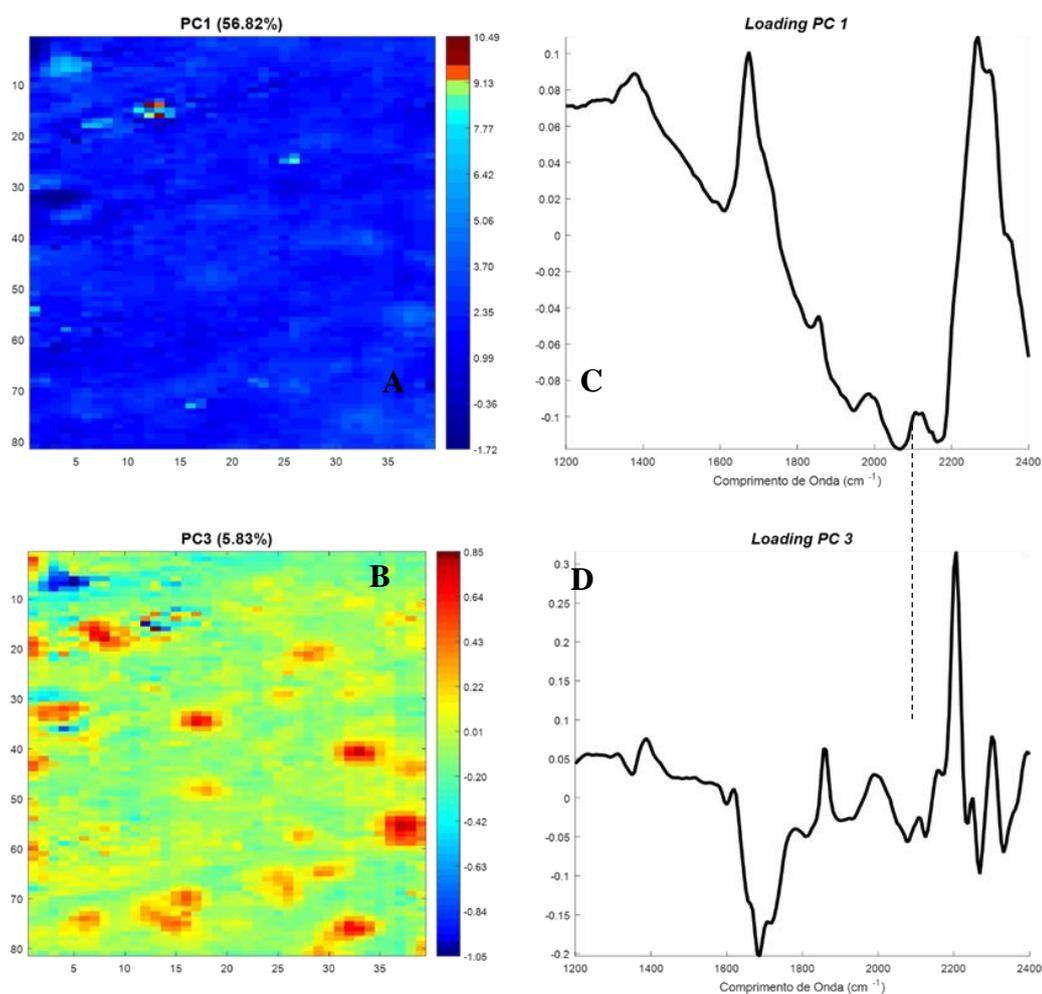
**Fonte:** Da autora.

Após o pré-processamento, modelos de PCA das imagens foram construídos para detectar a presença das partículas de GSR. A Figura 17 apresenta a imagem do gráfico de escores (Figura 17-A e B) e dos loadings (Figura 17-C e D) das PC's 1 e 3. As imagens referentes a outras PC's encontram-se no Apêndice A deste trabalho. Como é possível observar, a maior variabilidade dessa amostra se dá pela diferença entre o substrato e uma pequena partícula (com pixels em azul), o que é visto na imagem dos escores da PC1. Nota-se no gráfico dos *loadings* da PC1, que as bandas que têm a maior influência, são as bandas referentes à celulose da fita, região entre  $1700\text{cm}^{-1}$  e  $2200\text{cm}^{-1}$ . Nos escores de PC3, a presença de outras partículas é evidenciada e se diferenciam claramente do substrato. Ao analisar os gráficos dos *loadings* dessa PC, é possível notar que há uma banda com maior peso por volta de  $2200\text{cm}^{-1}$ , que pode ser característica da centralite presente em GSR (GOUDSMITH, 2017).

A fim de verificar se havia diferença entre as partículas apresentadas na PC3, aplicou-se uma máscara utilizando na seleção da área os escores da PC3. A Figura 18 mostra as imagens de escores e loadings das PC's 2 e 5, as imagens referentes as outras PCs encontram-se no apêndice deste trabalho. Na imagem de escore de PC2, é possível notar que há diferença entre algumas partículas, já na imagem de escore da PC5 observa-se que há uma variação, ainda que mínima, dentro de uma mesma partícula. Essa variabilidade se dá pela heterogeneidade da composição da amostra. É sabido que as partículas de GSR tem uma composição bastante heterogênea em virtude da forma como são produzidas (disparo da arma). Portanto, não só é possível ter aglomerados de partículas com diferentes compostos, como também é possível ter num mesmo aglomerado de partículas de composição

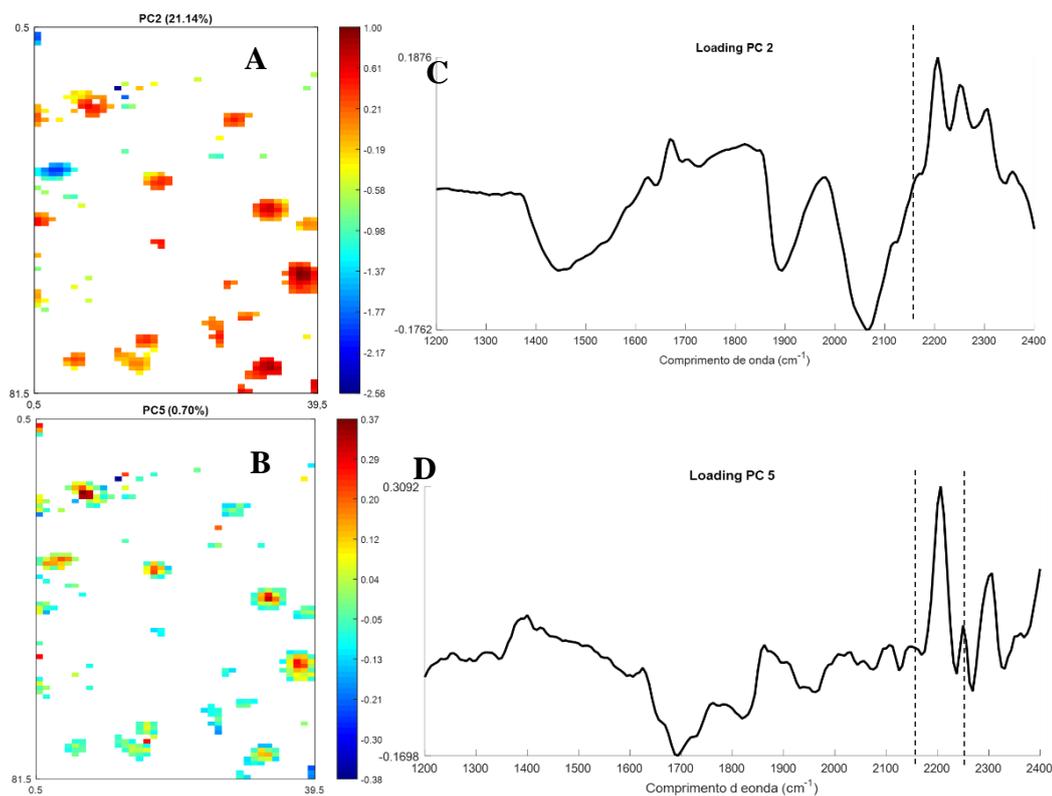
distinta – resíduos de pólvora, DPA e centralite, por exemplo. Um exemplo da heterogeneidade das partículas de GSR foi mostrado trabalho de LUCENA e colaboradores (2017), onde foram encontrados pelo menos 5 tipos diferentes de partículas, sejam ela com marcadores, com diferentes tipos de metais pesados ou com uma combinação deles. No gráfico de *loadings* da PC2, observa-se que as bandas referentes as partículas que aparecem em maior intensidade estão por volta de  $1650\text{cm}^{-1}$  e  $2200\text{cm}^{-1}$ , que, como falado anteriormente, são bandas que podem indicar a presença de centralite na amostra.

**Figura 16:** imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 e 3 para a amostra coletada no alvo de couro.



Fonte: Da autora.

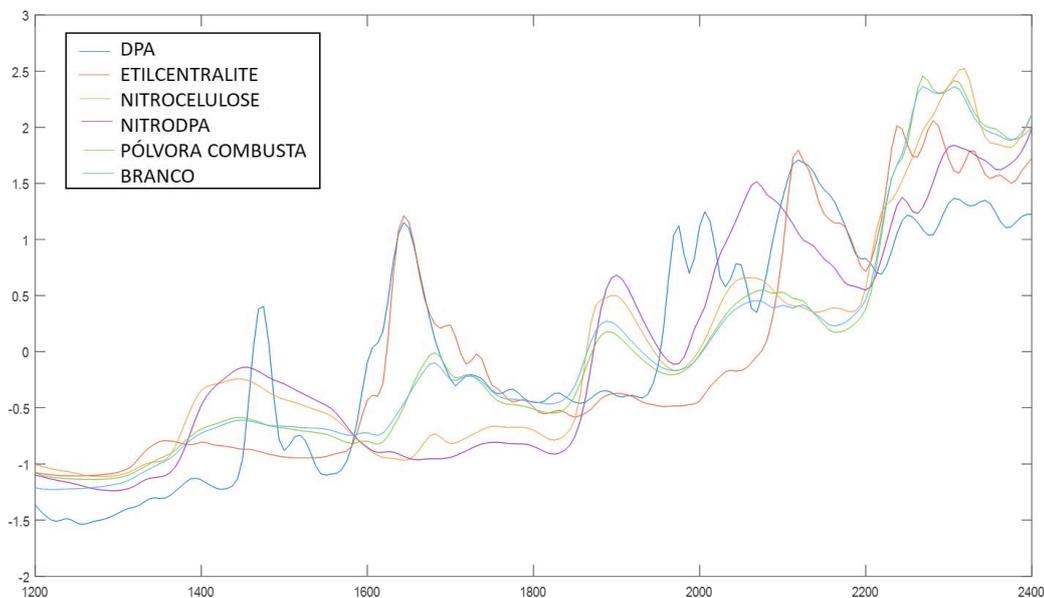
**Figura 17:** Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCs 2 e 5 para a amostra coletada no couro com uma máscara de seleção de área, empregando os escores da PC3.



**Fonte:** Da autora.

Foram, então, construídos mapas de correlação por meio da comparação dos espectros da imagem com espectros de referência da DPA (linha azul escuro), etilcentralite (linha vermelha), nitrocelulose (linha amarela), nitroDPA (linha roxa), pólvora (linha verde) e branco (linha azul claro). Esses espectros foram tratados com o mesmo pré-processamento das imagens a fim de que os mesmos pudessem ser comparáveis (Figura 19).

**Figura 18:** espectros de referência da DPA (linha azul escuro), etilcentralite (linha vermelha), nitrocelulose (linha amarela), nitroDPA (linha roxa), pólvora (linha verde) e branco (linha azul claro) pré-processados com SNV + suavização Savitzky–Golay com janela de 5 pontos.

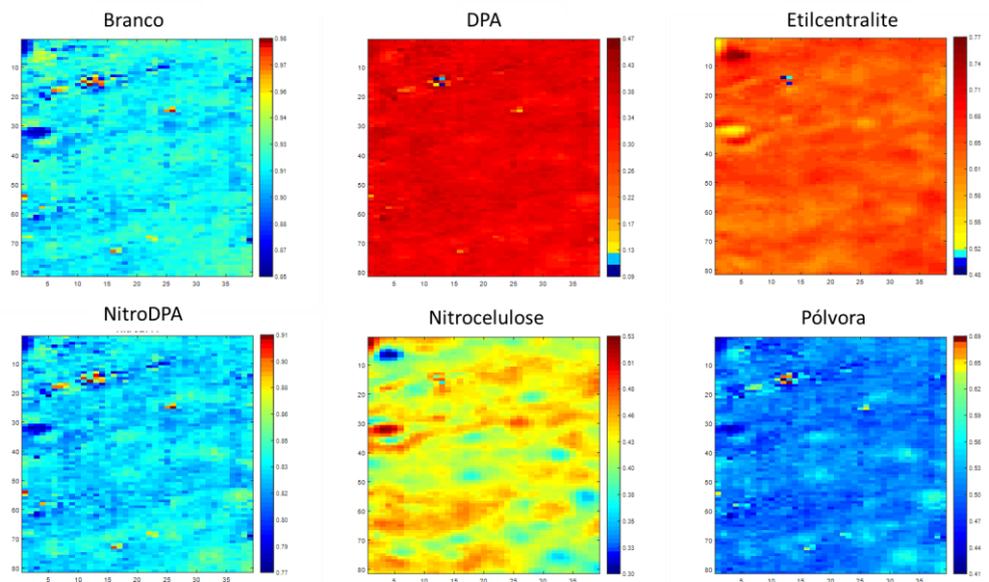


**Fonte:** Da autora.

A Figura 20 apresenta os mapas de correlação dessa amostra com as referências anteriormente citadas. Os mapas de correlação são uma imagem que apresentam a similaridade do espectro da amostra com o espectro de referência, apresentando essa relação numa escala de cores segundo a barra de cores adjacente, quanto mais vermelho, mais correlacionados são os espectros. É necessário atentar-se aos valores de correlação, que para o caso dos mapas apresentados na Figura 20 são bem baixos para o DPA (0,09-0,47), nitrocelulose (0,30-0,53), etilcentralite (0,48-0,77) e pólvora (0,41-0,69). Para os demais, a correlação apesar de alta para o branco (0,85-0,98) e para a NitroDPA (0,77-0,91), os mapas não apresentam partes significativas correlacionadas.

Como se trata uma mistura com baixa homogeneidade da distribuição da composição, o espectro do pixel pode apresentar regiões semelhantes a diversos espectros das referências. Ou seja, os espectros das imagens podem conter uma mistura com um ou mais espectros das referências e isso pode ocasionar uma baixa correlação. Sendo assim, a avaliação apenas da correlação leva a resultados inconclusivos e por isso, foi realizado a técnica de MCR.

**Figura 19:** mapas de correlação da amostra coletada no alvo de couro com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.

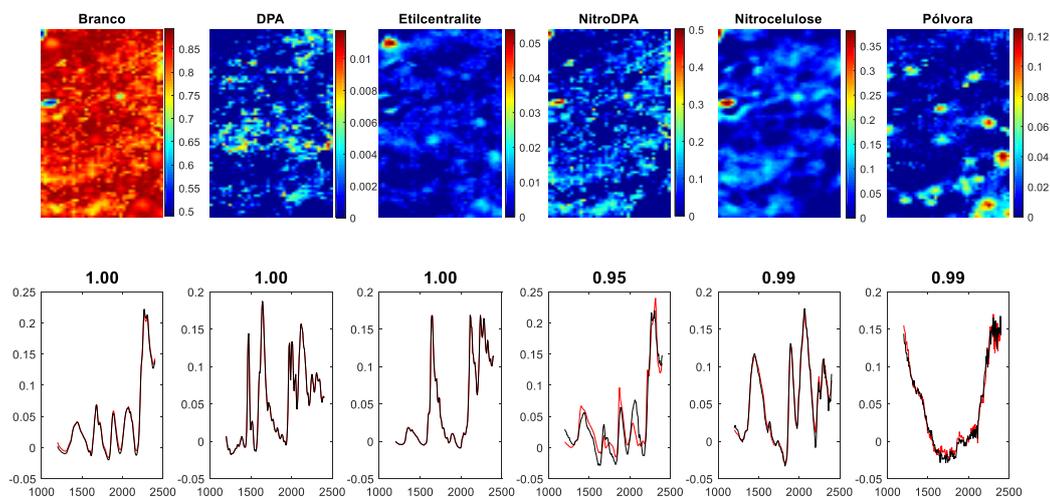


**Fonte:** Da autora.

Um modelo MCR de seis componentes foi construído utilizando como estimativas iniciais os espectros puros da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco, os mesmos utilizados para o cálculo das correlações (Figura 19). Estes espectros de referência também foram utilizados para formar a matriz aumentada. Além disso, restrições de não negatividade e igualdade foram impostas no sentido das concentrações. Os mapas de concentração foram obtidos para cada padrão dos espectros de referência nesta amostra e os espectros otimizados (Figura 19) foram posteriormente comparados com as estimativas iniciais.

É possível observar que o mapa de concentração do branco apresenta uma concentração relativa alta, a radiação NIR consegue ver contribuições do substrato ainda que tenha a presença das partículas. Nos mapas de distribuição da etilcentralite, nitroDPA, nitrocelulose e pólvora é possível notar a presença desses componentes em algumas partículas. Apenas no mapa de distribuição da DPA, não é possível distinguir muito bem o contorno das partículas mesmo recuperando bem o espectro. A amostra com o espectro otimizado (linhas pretas da Figura 21) obtidos a partir dos modelos MCR-ALS mostrou alta correlação com os espectros puros das referências (linhas vermelhas da Figura 21) com valores entre 0,95 e 1,00.

**Figura 20:** Mapas de concentração, espectros otimizados (linha preta dos gráficos) e estimativas iniciais (linha vermelha dos gráficos) para a amostra coletada no alvo de couro.



**Fonte:** Da autora.

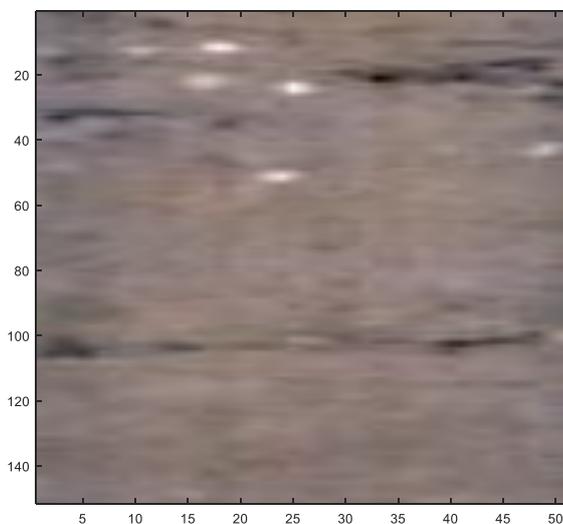
Ortega e colaboradores (2017) em seu trabalho, realizaram a coleta das partículas de GSR em um alvo de tecido de algodão e fizeram o mapeamento dos alvos. Em seguida, utilizam CLS (Mínimos Quadrados Clássicos, do inglês, *Classical Least Squares*) utilizando espectros dos propulsores como a nitrocelulose, DPA e centralite. No trabalho, eles concluem que os espectros dos propulsores podem ser recomendados como padrões complementares para confirmar a identificação de partículas de GSR. A imagem hiperespectral do trabalho citado é feita diretamente no alvo, sendo assim, podem ser comparadas com os resultados aqui encontrados, uma vez que usando os espectros dos propulsores como estimativas iniciais, é possível identificar a presença de partículas de GSR.

#### 5.4.2 Amostra Coletada no Alvo de Poliéster

Para a amostra coletada no alvo de poliéster, esperava-se resultados semelhantes aos encontrados na amostra coletada no alvo de couro, uma vez que se referia as mesmas partículas, com a diferença que no poliéster, por ser um tecido mais fibroso, seria provável encontrar mais fibras de tecidos que no anterior. Desta forma, para que os resultados fossem comparáveis, o processo realizado na amostra anterior, foi feito para esta amostra. Novamente, foi feito uma imagem *fake* RGB

(Figura 22) a fim de localizar as partículas e, dessa forma, facilitar a análise espectral das amostras.

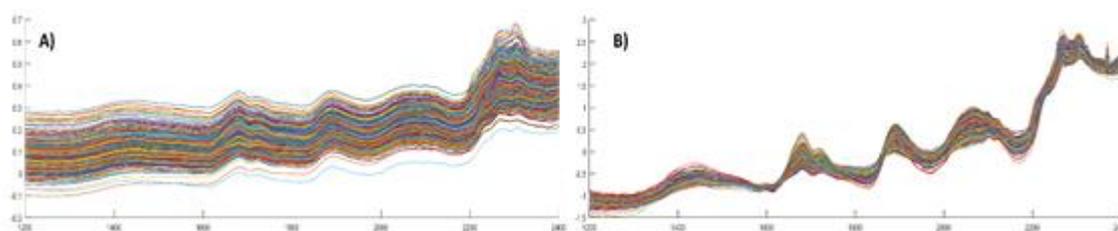
**Figura 21:** Imagem fake RGB da amostra coletada no alvo de poliéster.



**Fonte:** Da autora.

Os espectros dessa amostra foram pré-processados utilizando SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos (Figura 23).

**Figura 22:** espectros de reflectância da amostra coletada no alvo de poliéster. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.

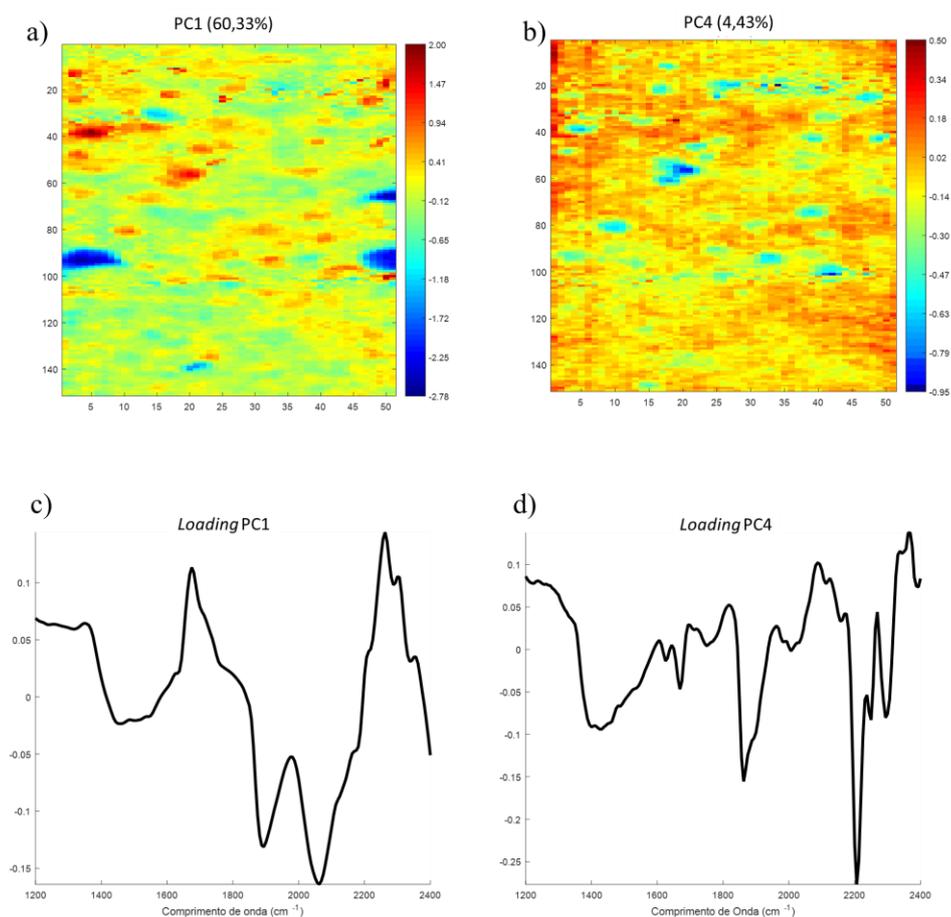


**Fonte:** Da autora.

Após o pré-processamento, modelos de PCA das imagens foram construídos para detectar a presença das partículas de GSR. Diferentemente da amostra coletada no couro, é possível distinguir o substrato das partículas, nas PC's 1 e 4, a Figura

24 apresenta as imagens de escores (Figura 24-a e Figura 24-b) e o gráfico dos loadings (Figura 24-c e Figura 24-d) dessas PC's. As imagens de escores e os gráficos de loadings para todas as PC's encontram-se no apêndice deste trabalho. Como na amostra anterior, é possível observar na imagem de escores da primeira componente que a maior variabilidade dessa amostra, se dá entre o substrato e partículas. É ainda possível observar no gráfico dos *loadings* da PC4 que as bandas que têm a maior influência são as bandas referentes a celulose da fita.

**Figura 23:** Imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 à 5 para a amostra coletada no alvo de poliéster.

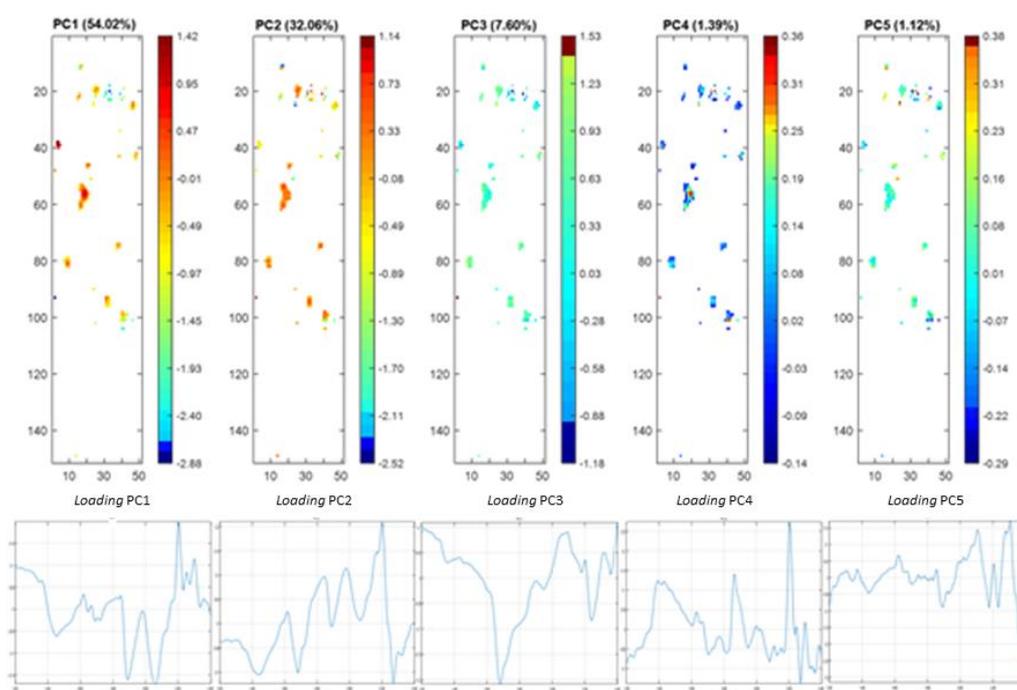


**Fonte:** Da autora.

É possível observar nos escores de PC4 a presença de partículas que se destacam do substrato. Ao observar o gráfico dos *loadings* dessa PC. Novamente, é possível notar que há uma banda com maior peso por volta de  $2200\text{cm}^{-1}$ , que é característica de OGSR (LEDNEV et al., 2014).

A fim de verificar se havia diferença entre as partículas apresentadas na PC4, aplicou-se uma máscara utilizando a seleção de superfície empregando os escores da PC4. A Figura 25 mostra as imagens de escores e o gráfico dos loadings das PCs 1 a 5. No entanto, não é possível visualizar, através desta técnica, diferenciação entre as partículas, apesar das bandas por volta de  $2200\text{cm}^{-1}$ , pertencente a centralite, aparecerem em todos os gráficos de loadings desta análise.

**Figura 24:** imagem dos escores e gráficos dos loadings das PCS 1 à 5 para a amostra coletada no alvo de poliéster com uma máscara de seleção de superfície da PC4.

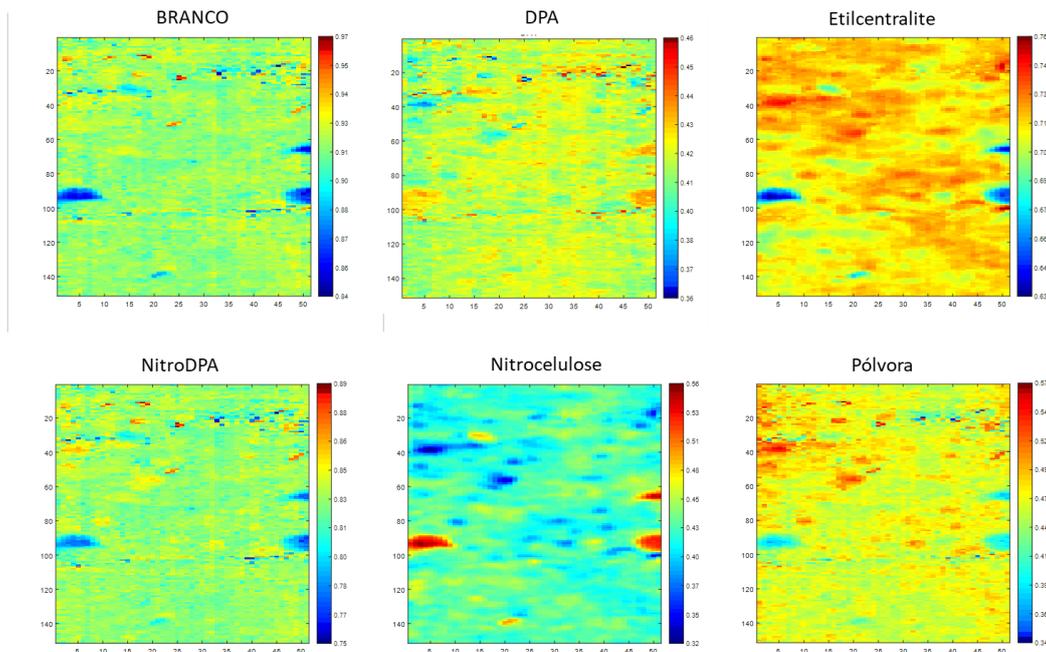


**Fonte:** Da autora.

Como na amostra anterior, foram construídos mapas de correlação por meio da comparação dos espectros da imagem com espectros de referência da DPA (linha azul escuro), etilcentralite (linha vermelha), nitrocelulose (linha amarela), nitroDPA (linha roxa), pólvora (linha verde) e branco (linha azul claro). Esses espectros já foram apresentados na amostra anterior na Figura 19.

A Figura 26 apresenta os mapas de correlação desta amostra com as referências anteriormente citadas.

**Figura 25:** mapa de correlação da amostra coletada no alvo de poliéster com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.

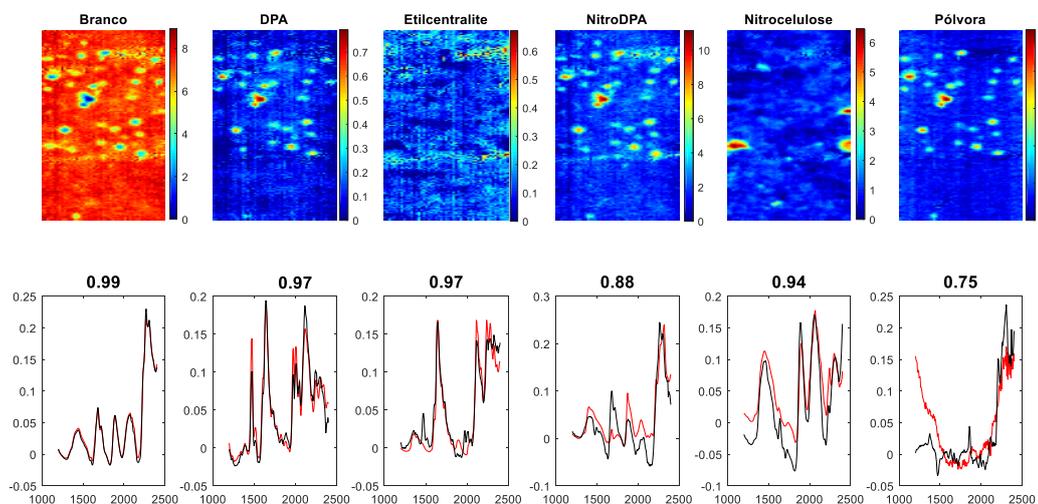


**Fonte:** Da autora.

Como esperado, os resultados obtidos com a amostra coletada, sobre alvo de poliéster apresentou resultados bastante similares aqueles obtidos com a amostra coletada sobre alvo de couro (porque efetivamente trata-se do mesmo tipo de partículas de OGSR). Ou seja, novamente foi possível observar a diferença da concentração relativa das partículas em relação ao substrato em alguns componentes, contudo com valores do índice de correlação muito baixos.

Por esta razão, foi criado, novamente, um modelo de MCR-ALS de seis componentes utilizando como estimativas iniciais os espectros puros da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco, os mesmos utilizados para o cálculo das correlações (Figura 19). Estes espectros de referência também foram utilizados para formar a matriz aumentada. Além disso, restrições de não negatividade e igualdade foram impostas no sentido das concentrações. Os mapas de concentração foram obtidos para cada referência nesta amostra e os espectros otimizados (Figura 27) foram posteriormente comparados com as estimativas iniciais.

**Figura 26:** Mapas de concentração, espectros otimizados (linha preta dos gráficos) e estimativas iniciais (linha vermelha dos gráficos) para a amostra coletada no alvo de poliéster.



**Fonte:** Da autora.

Observando os mapas de concentração desta amostra, é possível notar que muitas das partículas são compostas por mais de um componente padrão (referência) e ainda há partículas em que predominam apenas um deles. No mapa de concentração do branco, é possível ver a distinção entre partícula e substrato e como essas partículas são complementares à sobreposição dos mapas de distribuição da etilcentralite, nitroDPA e nitrocelulose.

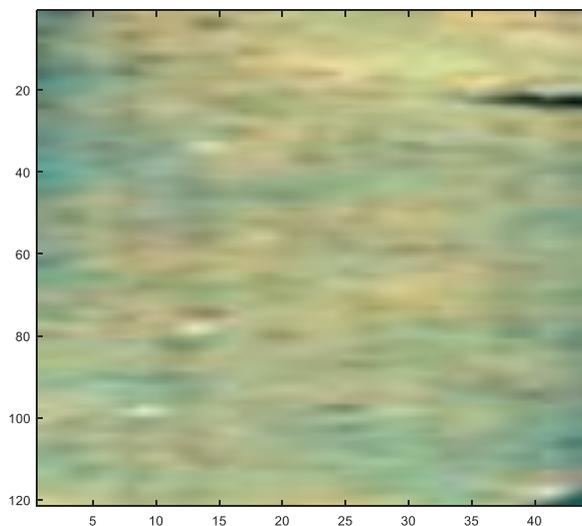
A amostra com o espectro otimizado obtido a partir dos modelos MCR-ALS mostrou alta correlação com o espectro puro das referências com valores entre 0,75 e 0,99.

#### 5.4.3 Amostra Coletada na Mão do Atirador Após 3 Disparos

Para a amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos, esperava-se encontrar resultados próximos aos anteriores, no entanto, seria necessário cautela pois além das partículas de GSR, é possível encontrar células de pele e gordura da própria mão (BUENO, 2012). Para que fosse feita uma comparação com os resultados anteriores, o procedimento foi repetido. Então, foi, novamente, feita uma

imagem *fake* RGB (Figura 28) a fim de localizar a posição das partículas e, dessa forma, facilitar a análise dos espectros.

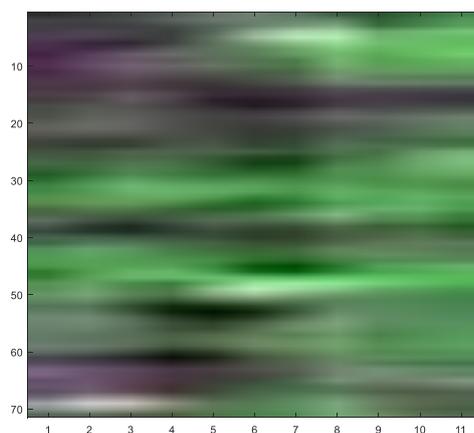
**Figura 27:** imagem *fake* RGB da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.



**Fonte:** Da autora.

Primeiro, foi feito um corte na imagem uma vez que esta não apresentava nenhuma partícula por análise visual da amostra. A ideia de diminuir a área de análise da imagem foi realizada com o intuito de tentar captar melhor as diferenças na imagem que pudessem evidenciar partículas. Foi gerada então, uma nova imagem *fake* RGB para observar a nova área a ser trabalhada (Figura 29).

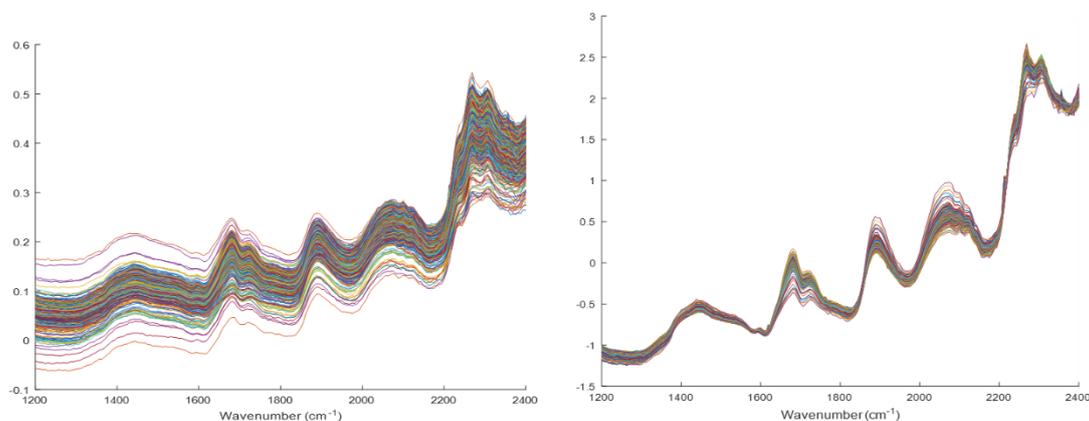
**Figura 28:** imagem *fake* RGB da nova área a ser trabalhada da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.



**Fonte:** Da autora.

Os espectros dessa amostra foram, pré-processados utilizando SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos (Figura 30).

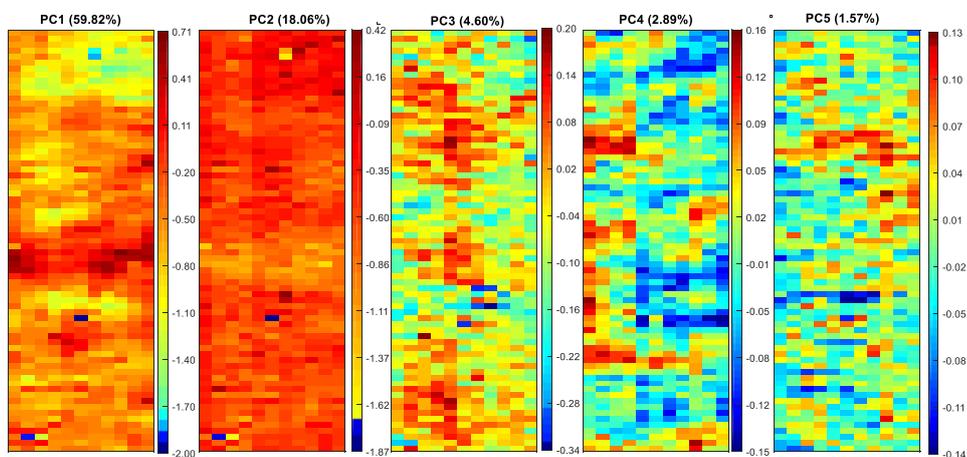
**Figura 29:** espectros de reflectância da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.



Fonte: Da autora.

Após o pré-processamento dos dados, modelos de PCA das imagens foram construídos para detectar a presença das partículas de GSR. A Figura 31 apresenta as imagens de escores das PC1 à PC5.

**Figura 30:** Imagem dos escores das PCS 1 a 5 para a amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.

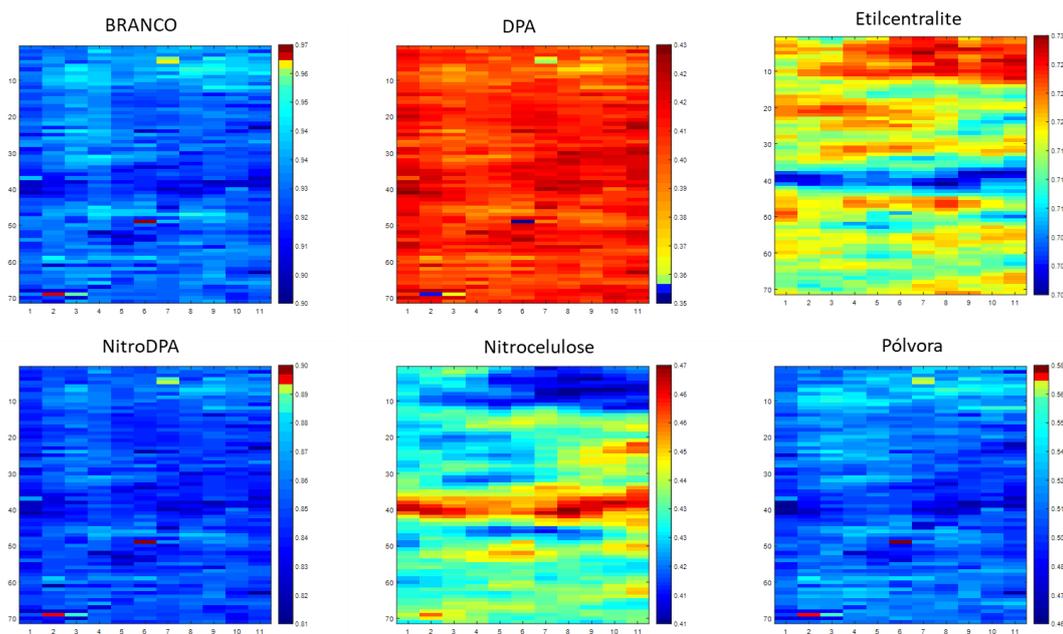


Fonte: Da autora.

Como é possível observar, não há informações relevantes nas imagens dos escores para essa amostra. Isso pode ocorrer pelo fato de não ter sido coletado uma quantidade adequada de partículas na mão do atirador, como já ressaltado. Dessa forma, o que se sobressai na análise é o substrato, tanto a cola quanto a própria celulose da fita. Isto reafirma os resultados encontrados na análise de espectroscopia Raman, tanto de forma pontual como em mapeamento, e com o fato de não terem sido encontrados trabalhos com coleta na mão na literatura, apesar de ser relevante para a análise da perícia, a coleta na mão não recolhe material suficiente para a análise.

Para seguir o procedimento apresentado nas amostras anteriores, foi feito o mapa de correlação com as referências anteriormente utilizadas: DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco - os mesmos utilizados para o cálculo das correlações (Figura 19). No entanto, como esperado, os resultados não foram conclusivos como é possível observar na Figura 32.

**Figura 31:** Mapa de correlação da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.

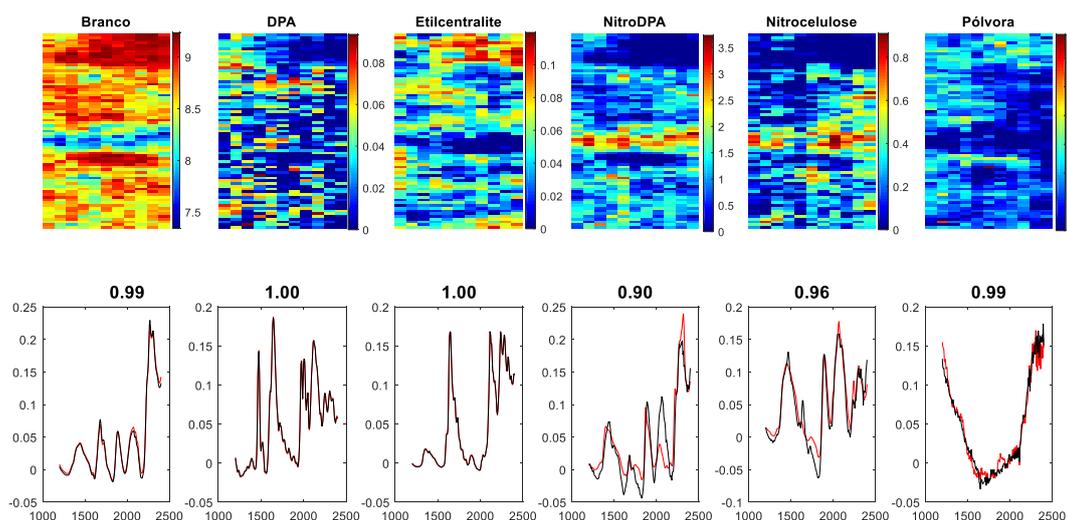


**Fonte:** Da autora.

Seguindo, foi construído um modelo de MCR-ALS de seis componentes utilizando como estimativas iniciais os espectros puros da DPA, etilcentralite,

nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco - os mesmos utilizados para o cálculo das correlações (Figura 19). Estes espectros de referência também foram utilizados para formar a matriz aumentada. Além disso, restrições de não negatividade e igualdade foram impostas no sentido das concentrações. Os mapas de concentração foram obtidos para cada referência nesta amostra e os espectros otimizados (Figura 33) foram posteriormente comparados com as estimativas iniciais.

**Figura 32:** Mapas de concentração e espectros otimizados para a amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos.



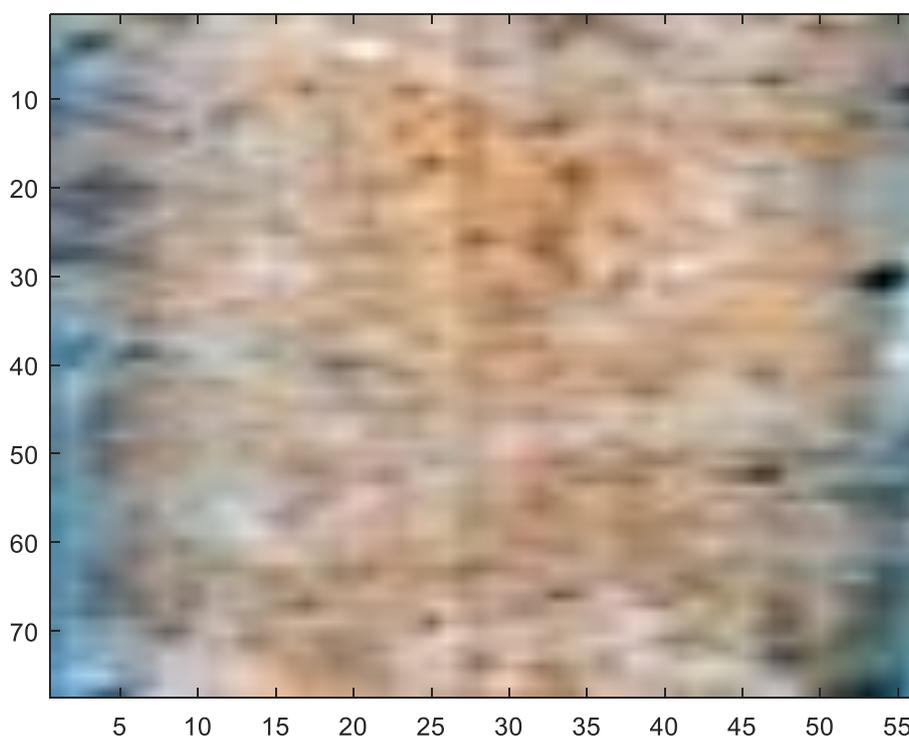
**Fonte:** Da autora.

Como esperado, o mapa de distribuição referente ao branco apresenta uma predominância total do substrato. É importante ressaltar que as escalas de concentração (Y) não são as mesmas em todas as imagens e se o leitor não estiver atento a isto pode haver confusão. Por exemplo, uma observação rápida do mapa de concentração para a nitrocelulose pode sugerir que há nitrocelulose na mão do atirador, mas a escala de concentração relativa é de no máximo 0,1. Com isso, é possível concluir que, de fato, não há a presença de partículas de GSR quando é feita a coleta na mão do atirador.

#### 5.4.4 Amostra Coletada na Mão Livre de GSR

A amostra coletada na mão de um indivíduo que nunca entrou em contato com arma de fogo foi feita com o intuito de comparar os resultados com a mão de um atirador após 3 disparos, uma vez que a diferença principal seria a ausência de partículas de GSR. Seguindo o procedimento das amostras anteriores, inicialmente, foi feita uma imagem *fake* RGB (Figura 34) a fim de localizar a posição das partículas e, dessa forma, facilitar a análise dos espectros.

**Figura 33:** Imagem fake RGB da amostra coletada numa mão livre de GSR.



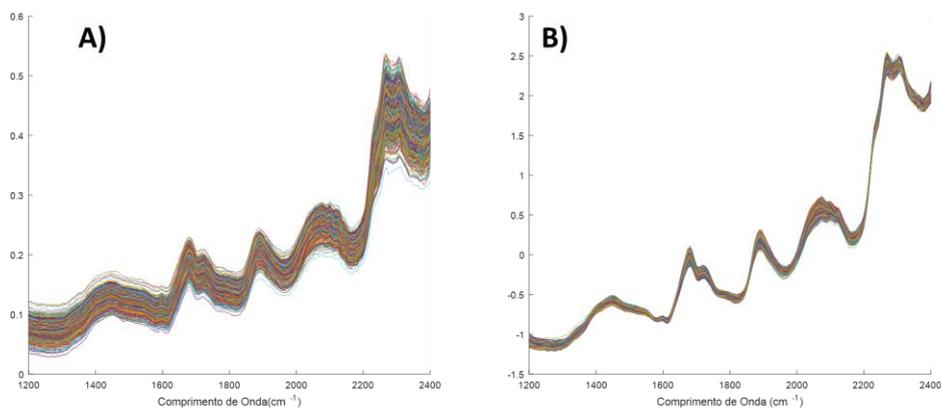
**Fonte:** Da autora.

Os espectros dessa amostra foram, pré-processados utilizando SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos (Figura 35).

Após o pré-processamento dos dados, modelos de PCA das imagens foram construídos para comparar o resultado com o da amostra coletada na mão do

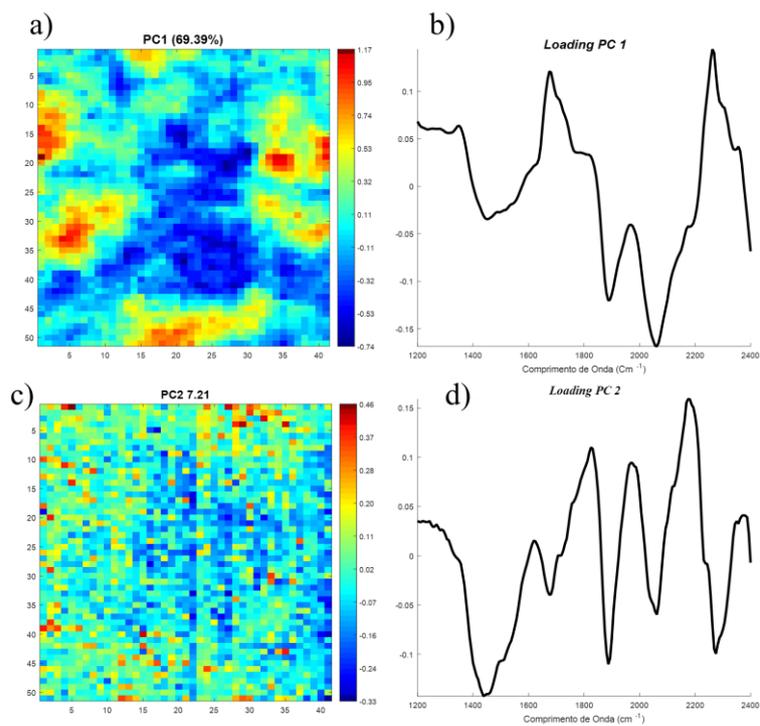
atirador. A Figura 36 apresenta as imagens de escores e o gráfico de loadings das PC's 1 e 2 para esta amostra.

**Figura 34:** espectros de reflectância da amostra coletada numa mão livre de GSR. A) espectros brutos. B) espectros pré-processados com SNV e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 5 pontos.



Fonte: Da autora.

**Figura 35:** imagem dos escores (a e b) e gráficos dos loadings (c e d) das PC'S 1 e 2 para a amostra coletada numa mão livre de GSR.

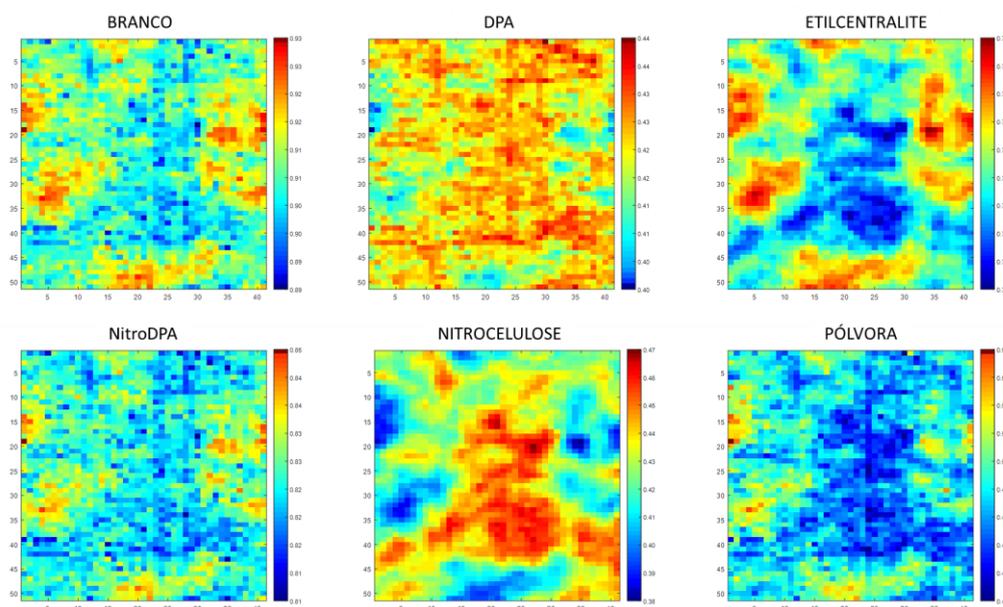


Fonte: Da autora.

Como esperado, não há informação sobre partículas nas imagens de escores destas PC's. Todas as imagens de escores e gráficos de *loadings* dessa amostra encontram-se no apêndice deste trabalho.

Seguindo o que foi proposto para outras amostras, foi feito o cálculo de correlação com os espectros puros da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco (Figura 19). Como esperado, os mapas de correlação apresentados na Figura 37 não apresentam resultados relevantes para esta amostra.

**Figura 36:** mapa de correlação da amostra coletada na mão livre de GSR com espectros de referência da DPA, etilcentralite, nitrocelulose, nitroDPA, pólvora e branco.

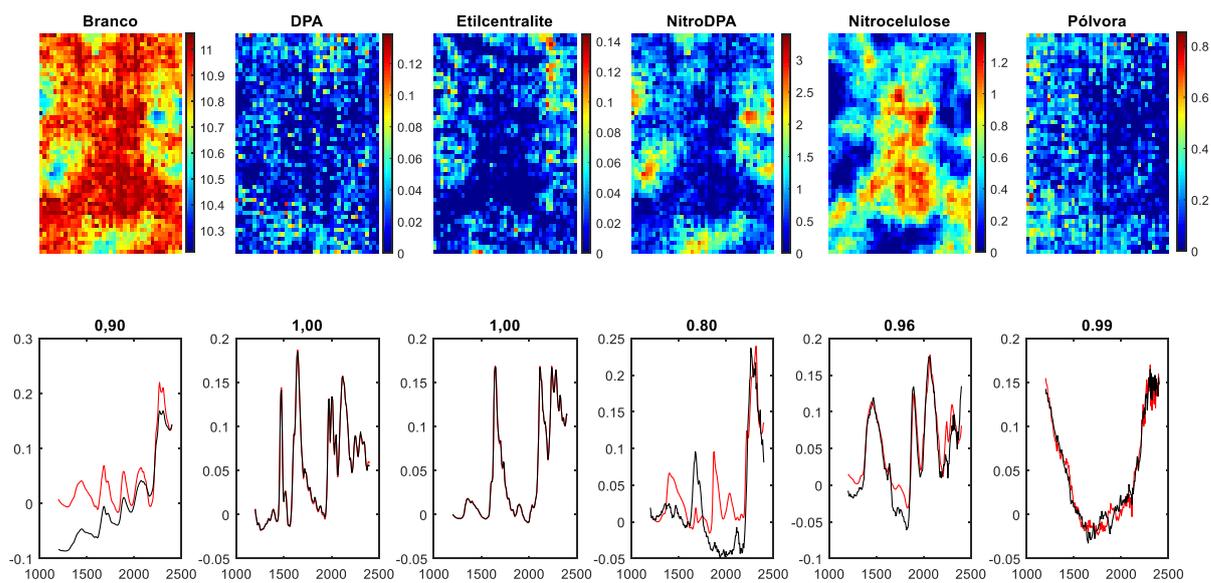


**Fonte:** Da autora.

Por fim, também foi construído um modelo de MCR-ALS sob as mesmas condições da amostra anterior para que houvesse comparação entre as mesmas. A Figura 38 apresenta os mapas de concentração que foram obtidos para cada referência nesta amostra e os espectros otimizados foram posteriormente comparados com as estimativas iniciais.

Mais uma vez, obteve-se concentrações relativas muito baixas (inferior a 0,4%, com exceção da pólvora que chega em até 2%) e assim é possível concluir que as amostras da mão do atirador e a mão livre de GSR são semelhantes. Dessa forma, corrobora-se a conclusão de que o a coleta de GSR para mão não foi eficaz e pode inviabilizar a caracterização de amostra GSR proveniente da mão de atiradores.

**Figura 37:** Mapas de concentração e espectros otimizados para a amostra coletada na mão livre de GSR.



**Fonte:** Da autora.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, procurou-se identificar um perfil característico de resíduos de arma de fogo que não fossem ligados a presença de bário, chumbo e antimônio e que fosse específico da parte orgânica do GSR em munições brasileiras.

A coleta das partículas de GSR com a fita crepe se mostrou eficiente quando há uma quantidade significativa de partículas, como ocorre quando a coleta é feita diretamente no alvo. No entanto, não é eficaz, para regiões onde há pouca quantidade de partículas, o tamanho das partículas é pequeno e há a presença de outros fatores, como por exemplo a gordura quando a coleta é feita na mão. Esta dificuldade na coleta pode ser a razão de tão poucos trabalhos tratarem da identificação de OGSR nas mãos de atiradores.

A espectroscopia Raman apesar de ser uma técnica cuja aquisição dos espectros é rápida e não destrutiva, só se mostrou efetiva para análise da perícia quando feito por mapeamento da amostra. Com medidas pontuais, muitas partículas não apresentam sinal por serem aglomerados de carbono amorfo, e ainda, quando se encontra uma partícula com sinal há a probabilidade de ser referente a outro composto.

Já a análise de HSI-NIR mostrou ser mais efetiva para esta a caracterização de GSR-NTA, uma vez que é feita por mapeamento de forma bastante rápida. Usando HSI-NIR e MCR-ALS os resultados mais promissores foram encontrados, sendo possível identificar etilcentralite, nitroDPA, nitrocelulose e pólvora nas amostras coletadas sobre os alvos. Este resultado abre uma nova perspectiva para a análise de OGSR proveniente de munição NTA. Entretanto, não possível identificar partículas de GSR-NTA nas mãos do atirador, mas como já mencionado, isto deve-se provavelmente a problemas inerentes a coleta das partículas de GSR e não a uma limitação do modelo.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, acredita-se que o uso de HSI-NIR e MCR-ALS pode trazer grandes contribuições para perícia forense, uma vez que de quatro amostras analisadas por HSI-NIR. Nos dois alvos analisados todos os resultados foram positivos (evidenciados pela presença de nitroDPA, DPA e NC para a amostra coletada no alvo de poliéster e DPA, NC e etilcentralite para a amostra coletada no alvo de couro). estes resultados configuram os verdadeiros-positivos. Um resultado positivo também foi encontrado na mão limpa, provavelmente em razão da presença de células da pele que tem regiões espectrais coincidentes com a da centralite e DPA. Contudo este resultado é considerado um falso-positivo. A análise da mão do atirador forneceu resultado negativo,

provavelmente porque a quantidade de partículas coletadas, não é suficiente para a caracterização, e este resultado é um falso-negativo. Considerando as 4 amostras analisadas temos 2 resultados verdadeiros positivos, 1 falso positivo, 0 verdadeiro negativo e 1 de falso-negativo. Contudo é necessário realizar um trabalho sistemático com maior número de amostras para testar a acurácia, do modelo.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas perspectivas de trabalhos futuros são:

- A análise por mapeamento Raman de um número maior de amostras para verificar a possibilidade do seu uso em uma rotina forense, considerando aspectos críticos como por exemplo o tempo de realização de análise e a obtenção de resultados a em amostras coletadas nas mãos;
- Explorar outras formas de coleta das amostras, em especial nas mãos, visando obter melhores resultados e adequar a rotina forense. Um substrato de coleta que deve ser estudado é a fita do tipo esparadrapo, a qual muitas vezes é empregada por peritos por ser barata, acessível, etc.;
- Ampliar o conjunto de amostras estudadas por HSI-NIR e MCR-ALS para se ter um panorama mais completo da potencialidade e limitações do método proposto;
- Estudar e avaliar a possibilidade do uso de HSI obtidas em outras regiões do espectro, também associada a ferramentas quimiométricas, para análise de GSR-NTA.

## REFERÊNCIAS

ABREGO, Z. *et al.* **A novel method for the identification of inorganic and organic gunshot residue particles of lead-free ammunitions from the hands of shooters using scanning laser ablation-ICPMS and Raman microspectroscopy.** *Analyst*, v. 139, p. 6232-6241, 2014.

ÁLVAREZ, Á.; YÁÑEZ, J., **Screening of Gun Shot Residues (GSR) in Skin Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Hyperspectral Microscopy.** *Applied Spectroscopy*, v., p., 2019.

ASTM STANDART E1588-10E1. **Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry.** ASTM, 2008.

BASU, S., **Formation of Gunshot Residues.** *J. Forensic Sci.*, v. 27, n. 1, p. 72–91, 1982.

BENITO, S; *et al.*, **Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry.** *Forensic science international*, v. 246, p. 79-85, 2015.

BORGES, R. *et al.*, **O estado da arte na análise orgânica de resíduos de tiro de munições clássicas e ambientais na elucidação criminal,** Em: XXI Congresso Nacional de Criminalística; II Congresso Nacional dos Peritos Criminais Federais; IV Congresso Internacional de Perícia Criminal; XXI Exposição de Tecnologias Aplicadas à Criminalística, 2011.

BUENO, J.; LEDNEV, I. K. **Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape.** *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 406, n. 19, p. 4595-9, 2014.

CALCERRADA, M.; GARCÍA-RUIZ, C. **Analysis of questioned documents: a review.** *Analytica Chimica Acta*, v. 853, p. 143-166, 2015.

CARVALHO, M. A., *et al.*, **NIR hyperspectral images for identification of gunshot residue from tagged ammunition**. *Anal. Methods*, v. 10, p. 4711-4717, 2018.

CARVALHO, M.A., *et al.* **NIR hyperspectral images for identification of gunshot residue from tagged ammunition**. *Anal. Methods*, v. 10, p. 4711-4717, 2018.

CHANG, K. H.; *et al.*, **Gunshot Residue Analysis and Its Evidential Values: A Review**. *Aust. J. Forensic Sci.*, v. 45, n. 1, p. 3–23, 2013.

CHRISTIE, R. *et al.* **Discrimination of cathinone regioisomers, sold as ‘legal highs’, by Raman spectroscopy**. *Drug Test. Analysis.*; v. 6, 7-8, p. 651-657, 2013.

CHUN-YEN LIN, A., *et al.*, **Gunshot residues analysis by endmembers extraction method on hyperspectral images**. *J Forensic Sci*, v. 52, n. 5, p. 1148-1150, 2007.

CNMP, Conselho Nacional do Ministério Público. **Meta 2: A Impunidade como Alvo**; Brasília-DF, 2012.

CONDEPE/FIDEM. **Estatísticas da Criminalidade Violenta em Pernambuco - 2015**, Recife, 2016. Disponível em: <<http://www.sds.pe.gov.br/>> Acesso em: 15 jul. 2019.

CONTI, T., **Dossiê Armas, Crimes e Violência: o que nos dizem 61 pesquisas recentes**, 2017. Disponível em: <http://thomasvconti.com.br/2017/dossie-armas-violencia-ecrimes-o-que-nos-dizem-61-pesquisas-recentes/>. Acesso em 20/07/2019.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. **Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials - A Review**. *J. Forensic Sci.*, v. 55, n. 4, p. 924–943, 2010.

FRANK, P. R. O., **Resíduos de Tiro ( GSR - Gunshot residue, FDR - Firearms discharge residue )**, ACRIGS - Associação de Criminalística do Rio Grande do Sul, 2011. [Online]. Disponível: [http://www.acrigs.com.br/Download/Residuos de Tiro-PF.pdf](http://www.acrigs.com.br/Download/Residuos%20de%20Tiro-PF.pdf). [Acessado: 24-agosto-2019].

GAO, J. *et al.* **Application of hyperspectral imaging technology to discriminate different geographical origins of *Jatropha curcas* L. seeds.** *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 99, p. 186-193, 2013.

GLOMB, P. *et al.*, **Forensic applications of infrared imaging for the detection and recording of latent evidence.**, *Forensic Science International*, v. 290, p. 227-237, 2018.

GOUDSMITS, E., SHARPLES, G. P., BIRKETT, J. W. **Recent trends in organic gunshot residue analysis**, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 74, p. 46-57, 2015.

Informativo técnico N° 61, **Munições NTA- Non Toxic Ammunition**, 2013. Disponível em <https://www.cbc.com.br/produtos/9mm-nta-124gr/>. [Acessado: 20-Agosto-2019]

IZAKE, E.L., **Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy**, *Forensic Science International*, v. 202, p. 1-8, 2010.

KELLCUT, D. C.; *et al.*, **Emerging technology: hyperspectral imaging.** *Perspectives in Vascular Surgery and Endovascular Therapy*, v. 16, p. 53-57, 2004.

KUPTSOV, A., **Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in Forensic Science**, *Journal of Forensic Sciences*, v. 39, n. 2, p. 305-318, 1994.

LASCH, P., **Spectral pre-processing for biomedical vibrational spectroscopy and microspectroscopic imaging.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 117, p. 100-114, 2012.

LÓPEZ-LÓPEZ, M.; DELGADO, J. J.; GARCÍA-RUIZ, C., **Ammunition Identification by Means of the Organic Analysis of Gunshot Residues Using Raman Spectroscopy.** *Analytical Chemistry*, v. 84, p. 3581–3585, 2012.

LUCENA, M. A. M., **Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)]**, Tese em Ciências dos Materiais, UFPE, 2016.

MARTINY, A., *et al.*, **SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition**, Forensic Science International, v. 177, n. 1, p. e9–e17, 2008.

MENG, H.; CADDY, B., **Gunshot residue analysis-a review**, Journal of forensic sciences, v. 42, p. 553–570, 1997.

MILLER, J.V., BARTICK, E.G., **Forensic Analysis of Single Fibers by Raman Spectroscopy**, Appl. Spectroscopy, v.55, p. 1729-1732, 2001.

ORTEGA-OJEDA, F. E.; TORRE ROLDÁN, M.; GARCÍA- RUIZ, C., **Short wave infrared chemical imaging as future tool for analysing gunshot residues patterns in targets**. Talanta, v. 167, p. 227-235, 2017.

PAIVA, E. M., **Espectroscopia Raman nas regiões de baixas e médias frequências aplicada à análise de polimorfos de produtos farmacêuticos**, Tese em Química, UNICAMP, 2019.

PEREIRA, J. F. Q., **Análise De Alterações Documentais Usando Imagens Hiperespectrais Na Região Do Infravermelho Médio E Próximo**; Dissertação em Química, UFPE, 2015.

POLOVKOVÁ, J, ŠIMONIČ, M.; SZEGÉNYI, I. **Study of gunshot residues from Sintox ammunition containing marking substances**, Egypt. J. Forensic Sci., v. 5, p. 174–179, 2015.

REIS, E., SARKIS, J.E.S., NETO, O. **A new method for collection and identification of gunshot residues from the hands of shooters**, Journal of Forensic Sciences, v. 48, n. 6, p. 1269–74, 2003.

RENDLE, D. F. **Advances in Chemistry Applied to Forensic Science**. Chem. Soc. Rev., v. 34, n. 12, p. 1021–1030, 2005.

RENDLE, D. F., **Advances in chemistry applied to forensic science.**, Chemical Society reviews, v. 34, n. 12, p. 1021–30, Dez. 2005.

RINNAN, Å; VAN DEN BERG, F; ENGELSEN, S.B. **Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 10, p. 1201-1222, 2009.

ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. **Identification of Gunshot Residue : A Critical Review**. Forensic Sci. Int., v. 119, p. 195–211, 2001.

RUCKEBUSCH, C.; BLANCHET, L. **Multivariate curve resolution: a review of advanced and tailored applications and challenges**. Analytica Chimica Acta, v. 765, p. 28-36, 2013.

SABIN, G. P. *et al.*, **Desenvolvimento De Um Algoritmo Para Identificação E Correção De Spikes Em Espectroscopia Raman De Imagem**; Quim. Nova, v. 35, n. 3, p. 612-615, 2012.

SCHWOEBLE, A. J.; EXLINE, D. L., **Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis**. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, p. 192, 2000.

SILVA, C.S., **Espectroscopia no Infravermelho para Aplicações Forenses: documentoscopia e identificação de sêmen em tecidos**, Tese em Química, UFPE 2017.

SILVA, M. J., *et al.*, **Gunshot residues: screening analysis by laser-induced breakdown spectroscopy**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 20, n. 10, p. 1887-1894, 2009.

SKOOG, *et al.*, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana. Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

STEINEM, G. 2015. **A Conversation on Feminism**. Disponível em:  
<<https://www.facebook.com/MsFoundationforWomen/videos/vb.48994809349/10153642910153642/?type=2&theater>> .

WASELFISZ, J. J. **Mapa da Violência 2013 - Homicídios por Armas de Fogo no Brasil**, 2013. Disponível em: < <http://www.mapadaviolencia.org.br/>> Acesso em: 15 jul. 2019.

WEBER, I. T.; *et al.*, **High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues**. *Analytical chemistry*, v. 83, n. 12, p. 4720-4723, 2011.

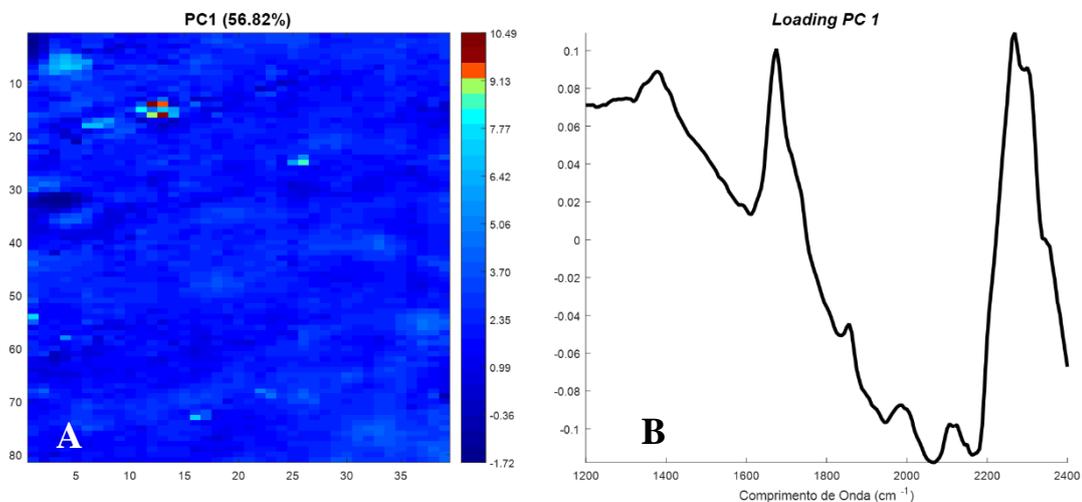
ZAPATA, F., *et al.*, **Multi-spectral imaging for the estimation of shooting distances**. *Forensic Science International*, v. 282, p. 80-85, 2018.

ZEICHNER, A. **Recent Developments in Methods of Chemical Analysis in Investigations of Firearm-Related Events**. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 376, n. 8, p. 1178–1191, 2003.

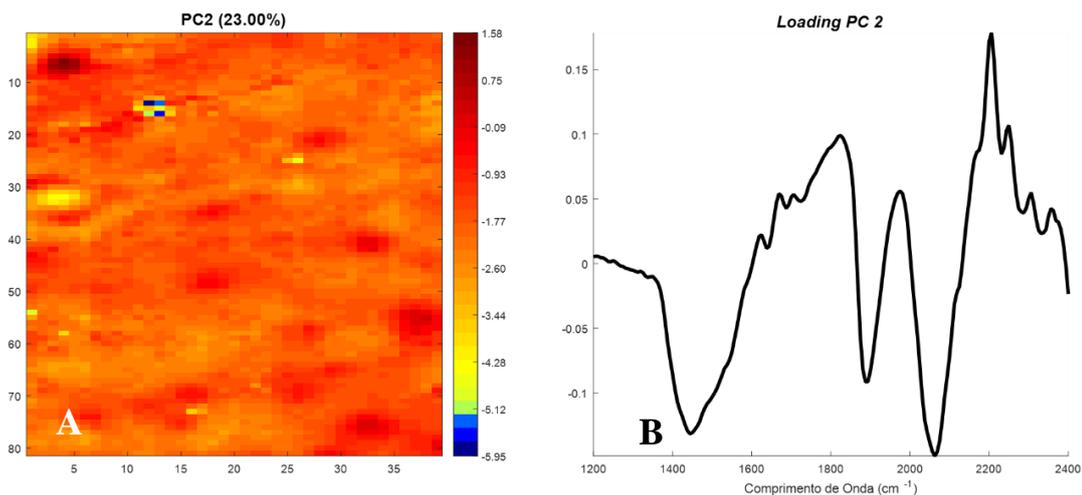
## APÊNDICE A - AMOSTRA COLETADA NO ALVO DE COURO

### a. Análise de Componentes Principais

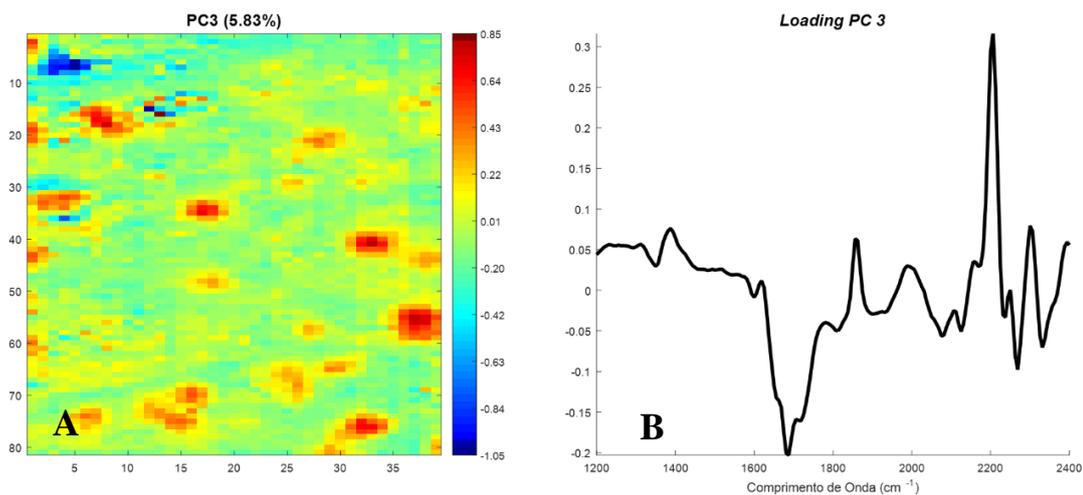
**Figura 38:** Escores (A) e *loadings* (B) da PC1 da amostra coletada no alvo de couro



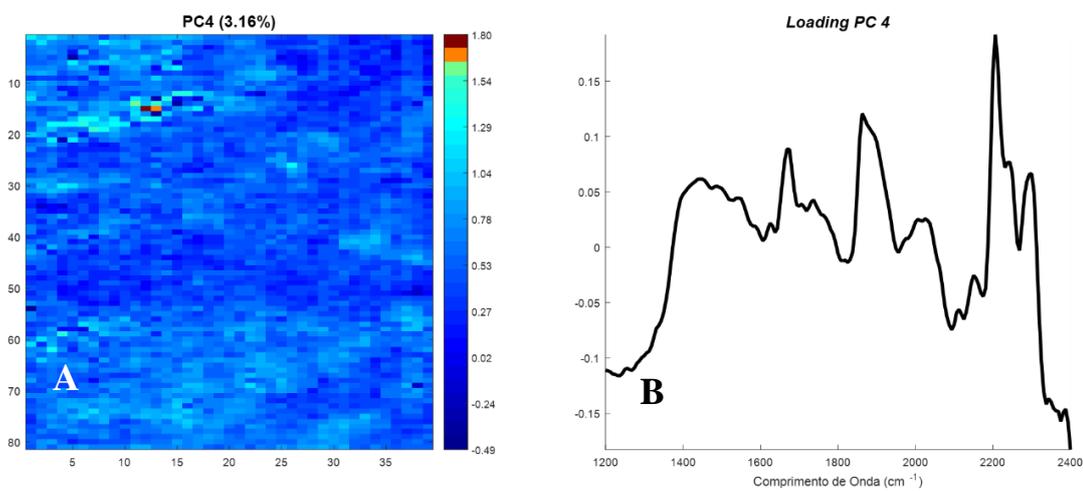
**Figura 39:** Escores (A) e *loadings* (B) da PC2 da amostra coletada no alvo de couro



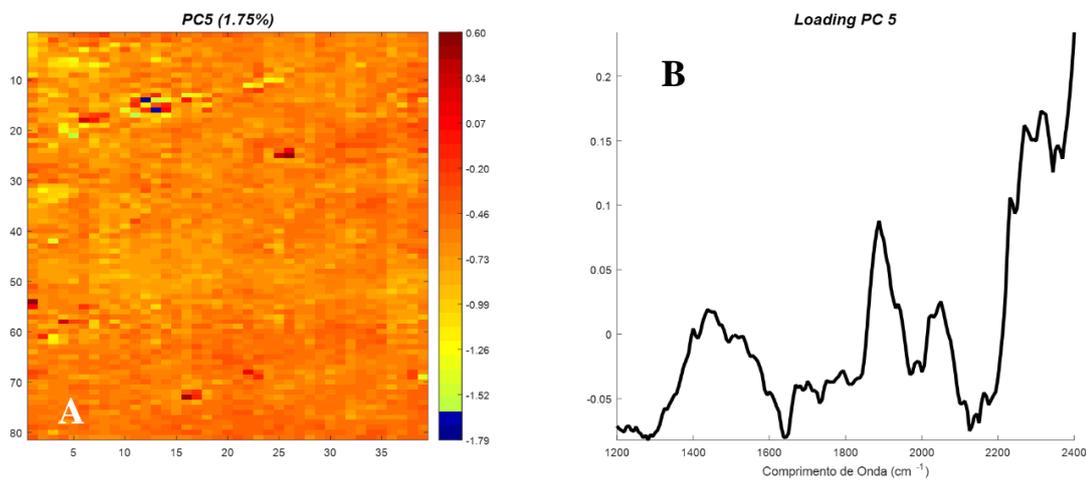
**Figura 40:** Escores (A) e *loadings* (B) da PC3 da amostra coletada no alvo de couro



**Figura 41:** Escores (A) e *loadings* (B) da PC4 da amostra coletada no alvo de couro

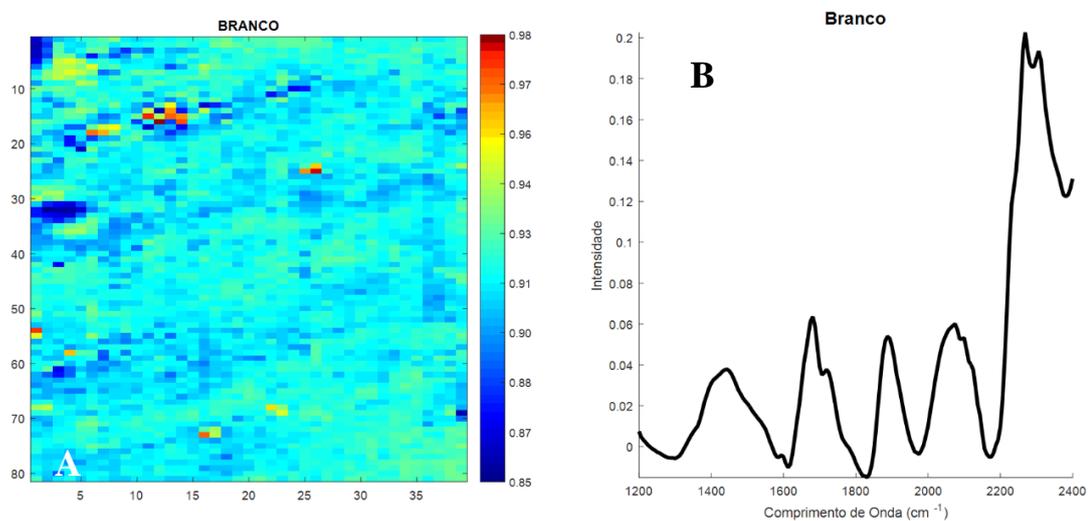


**Figura 42:** Escores (A) e *loadings* (B) da PC5 da amostra coletada no alvo de couro

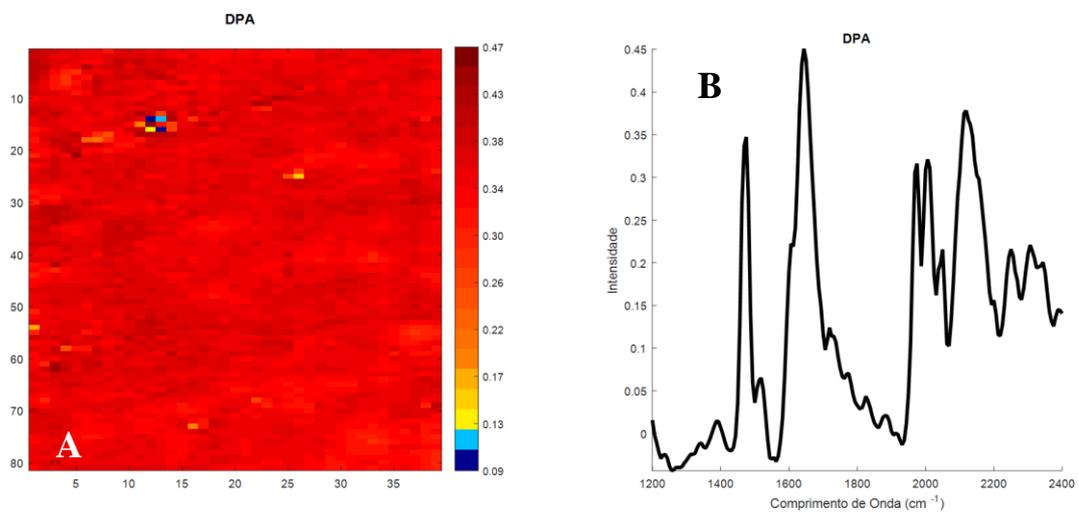


### b. Cálculo de correlação

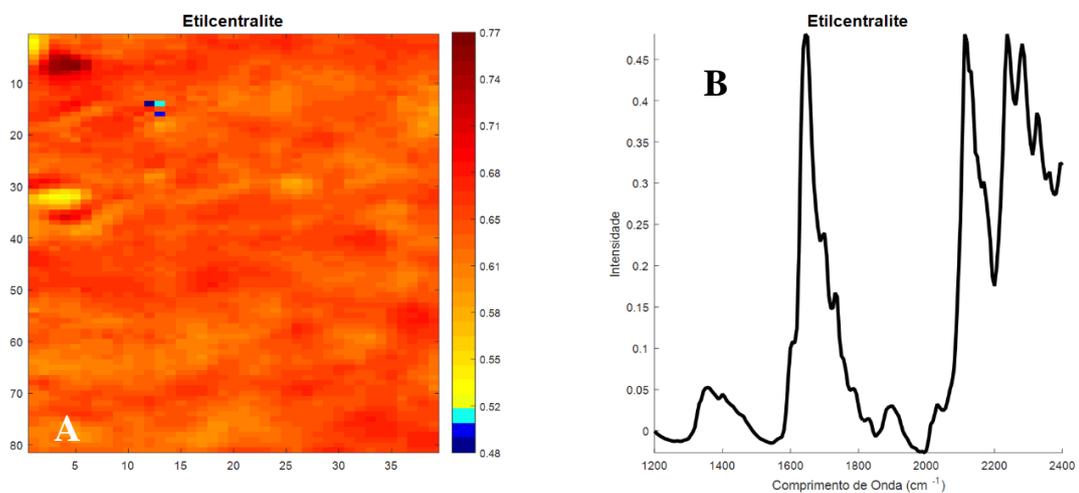
**Figura 43:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência do Branco (B)



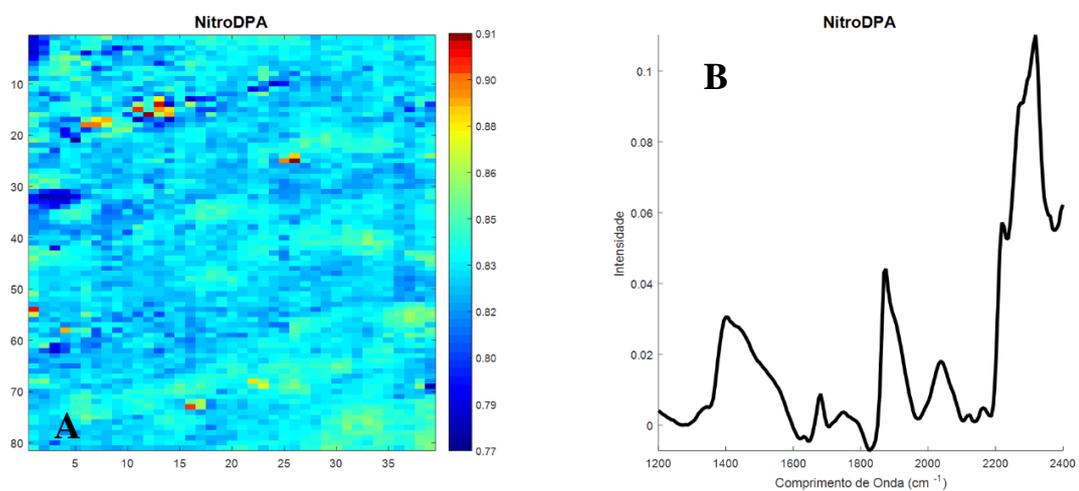
**Figura 44:** Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da difenilamina (DPA)



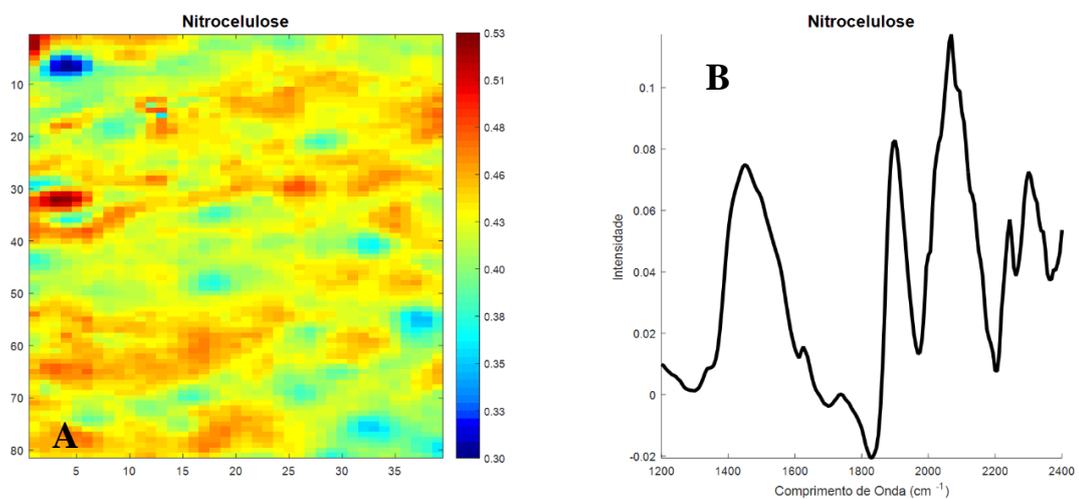
**Figura 45:** Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Etilcentralite



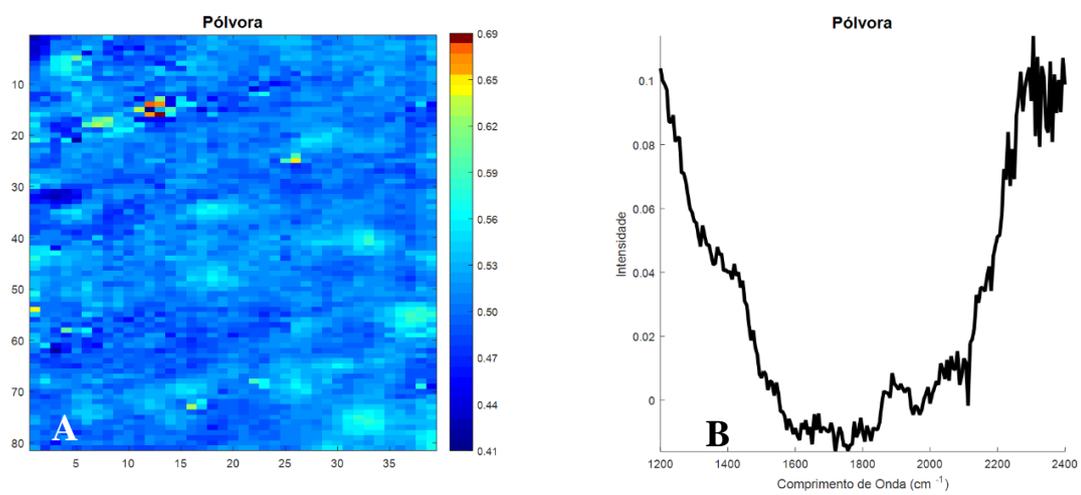
**Figura 46:** Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da NitroDPA



**Figura 47:** Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Nitrocelulose



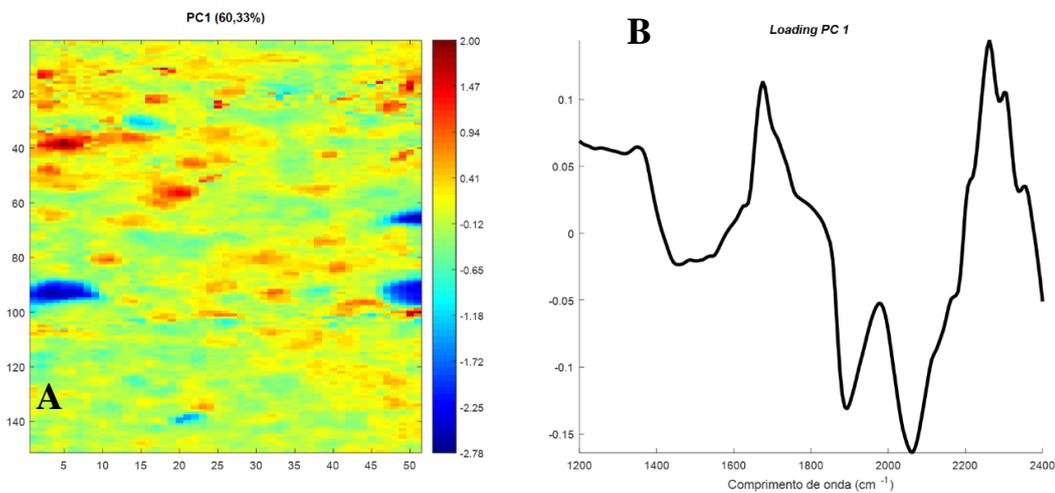
**Figura 48:** Mapa de correlação da amostra coletada no alvo de couro com o espectro de referência da Pólvora



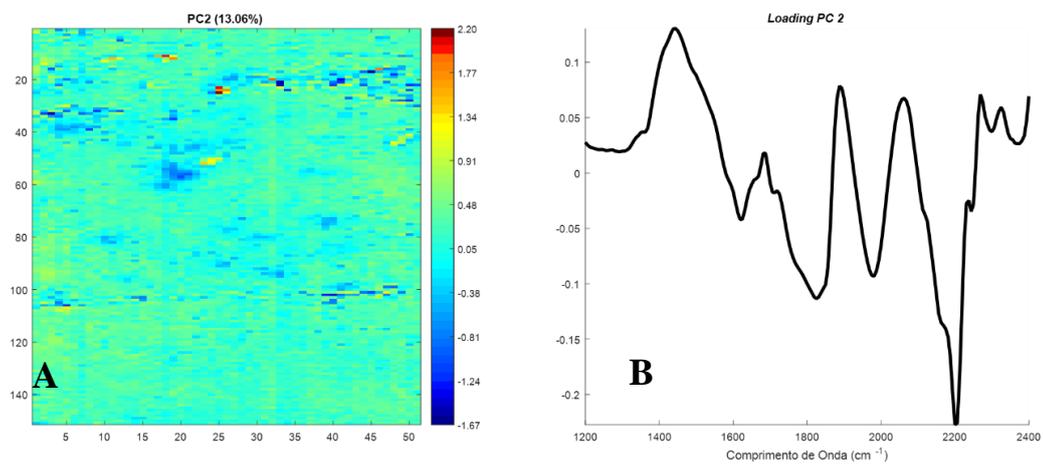
## APÊNDICE B - AMOSTRA COLETADA NO ALVO DE POLIÉSTER

### a. Análise de Componentes Principais

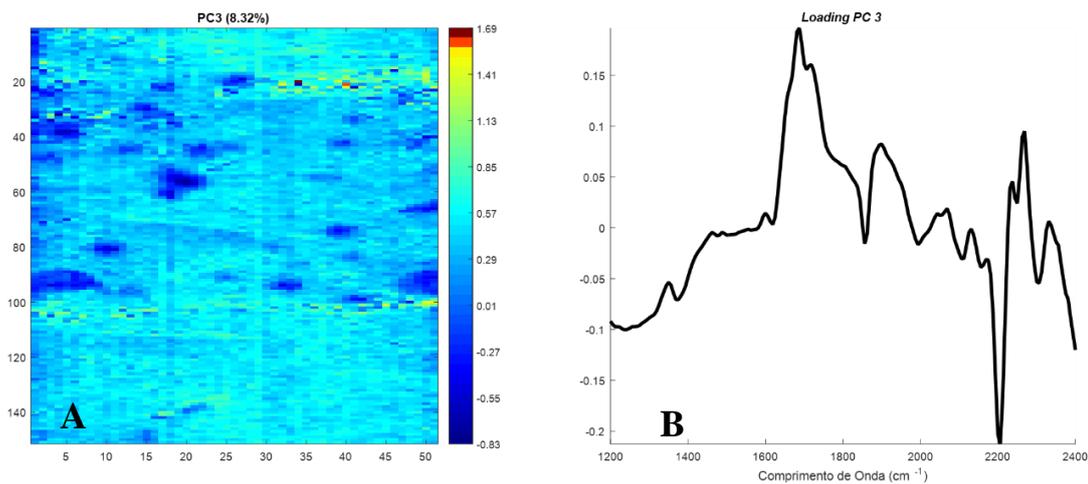
**Figura 49:** Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada no alvo de poliéster



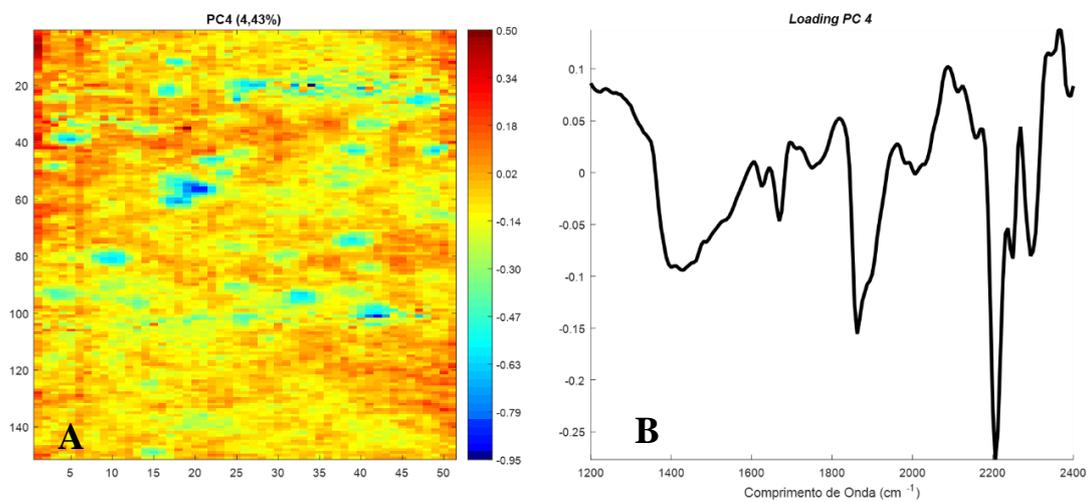
**Figura 50:** Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada no alvo de poliéster



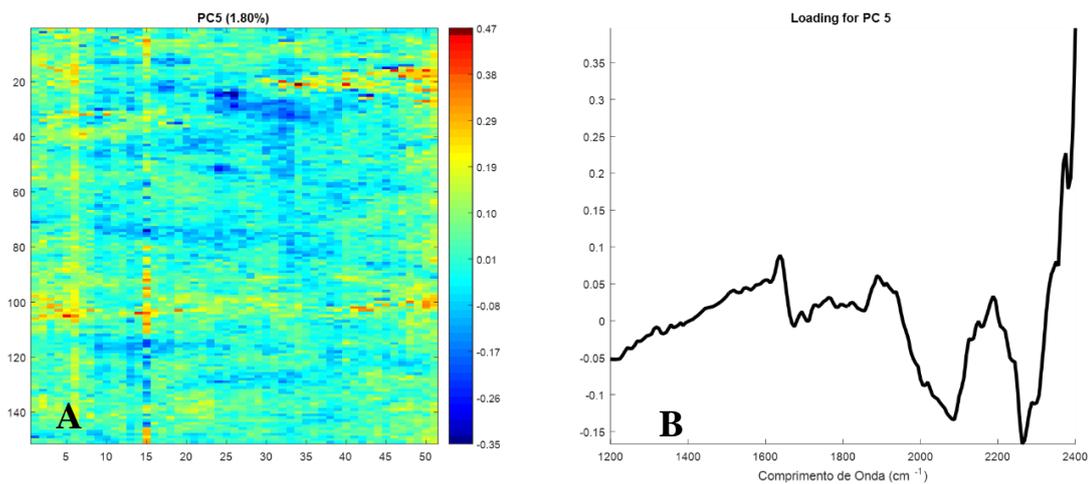
**Figura 51:** Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada no alvo de poliéster



**Figura 52:** Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada no alvo de poliéster

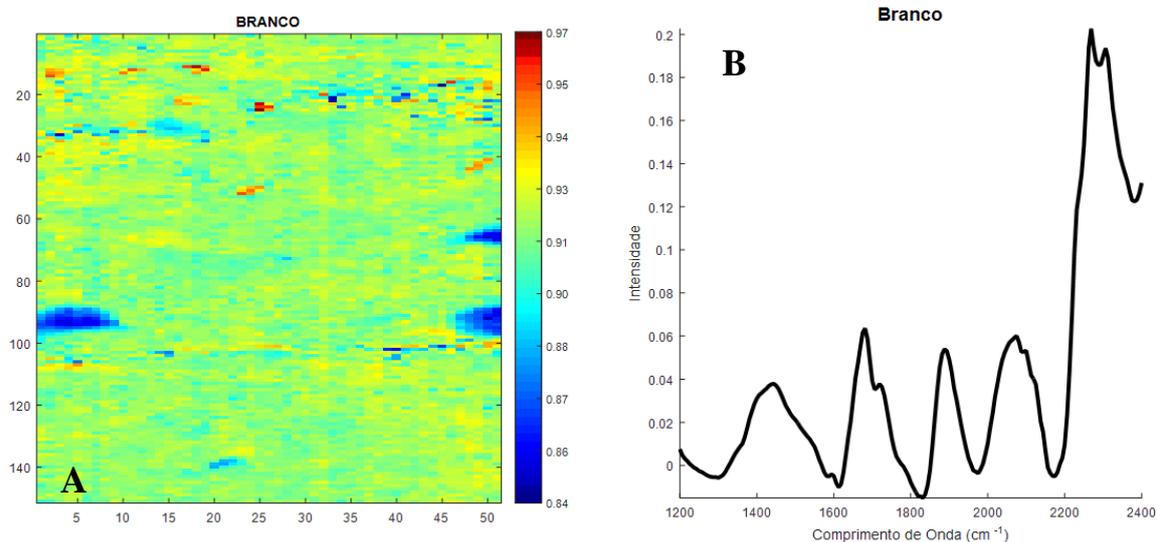


**Figura 53:** Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada no alvo de poliéster

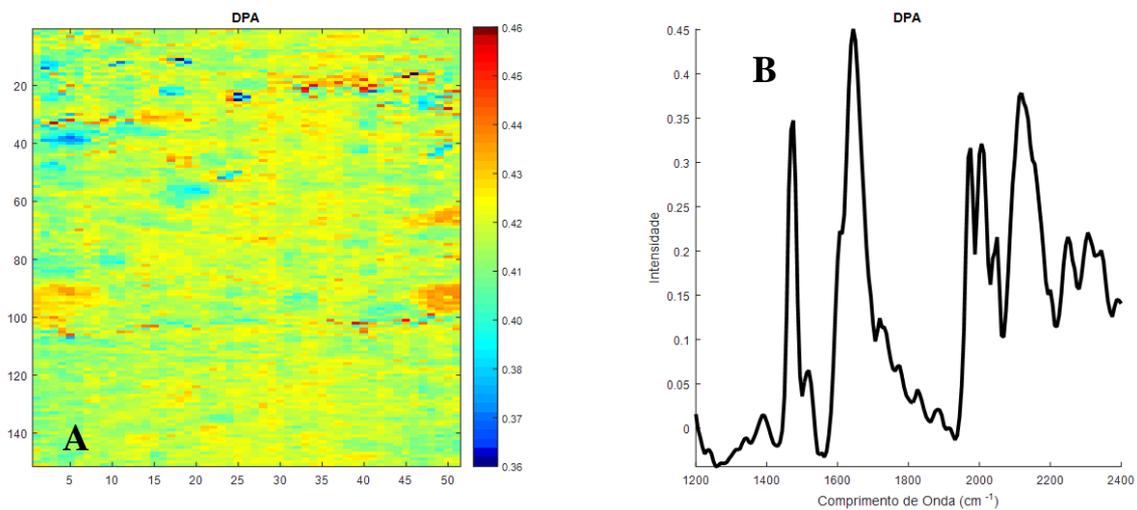


a. Cálculo de correlação

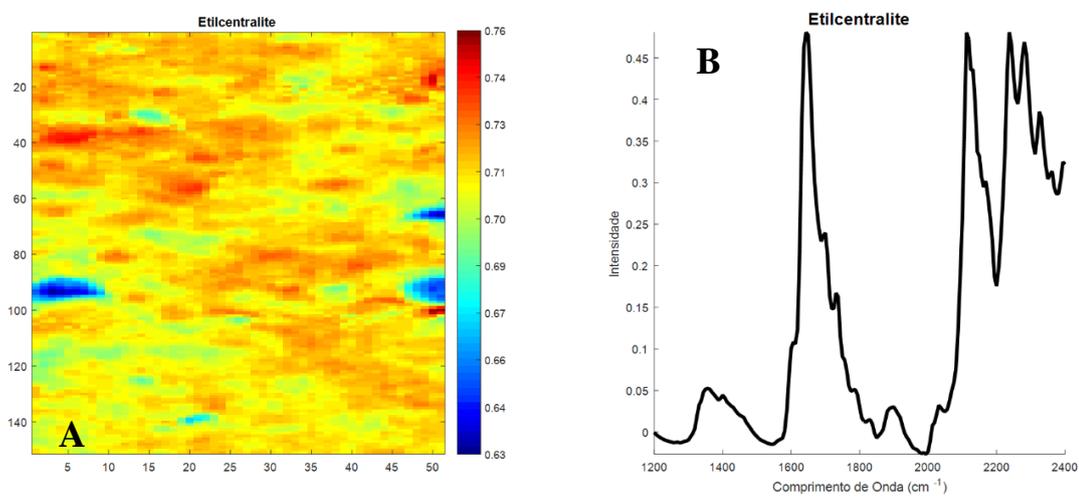
**Figura 54:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do Branco (B)



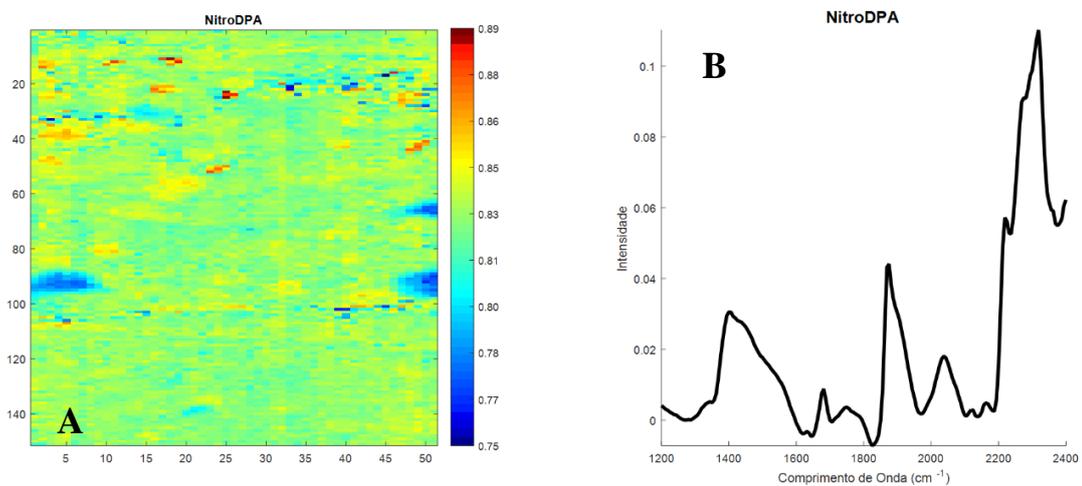
**Figura 55:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do DPA (B)



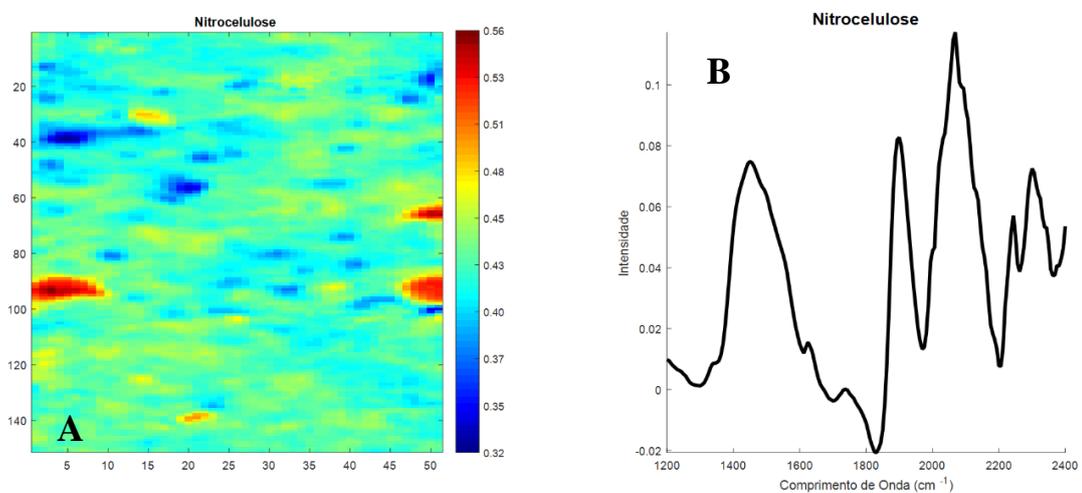
**Figura 56:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do Etilcentralite (B)



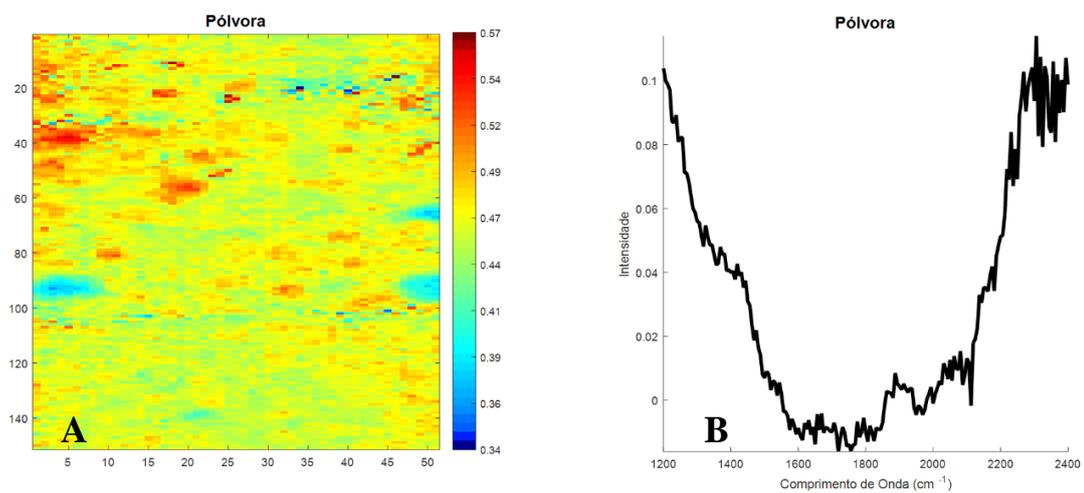
**Figura 57:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do NitroDPA (B)



**Figura 58:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência do Nitrocelulose (B)



**Figura 59:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada no alvo de poliéster com o espectro de referência da pólvora(B)

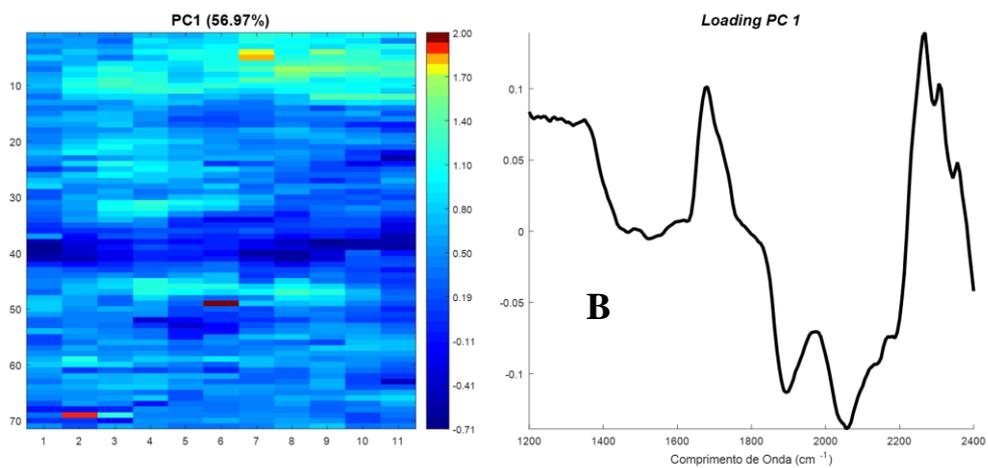


## APÊNDICE C - AMOSTRA COLETADA NA MÃO DO ATIRADOR APÓS 3 DISPAROS

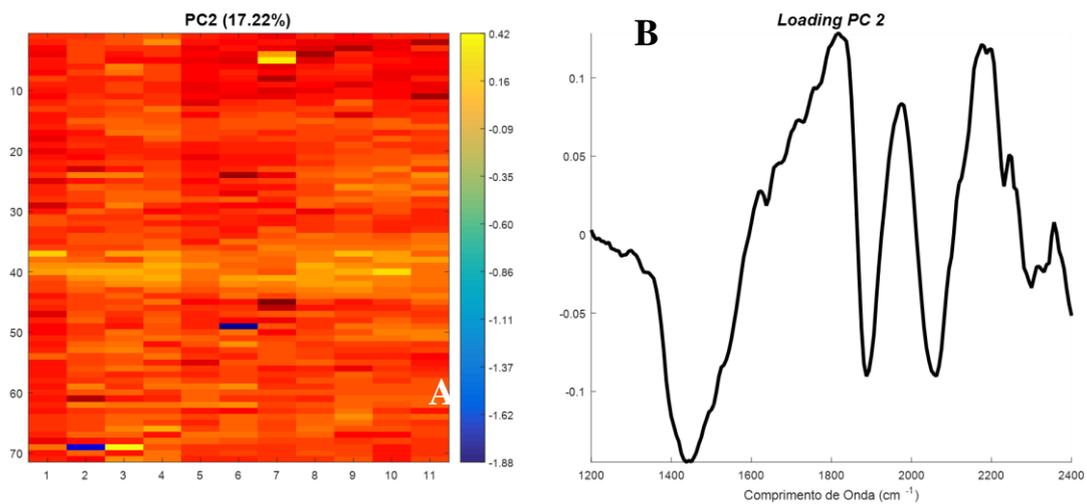
### DISPAROS

#### a. Análise de Componentes Principais

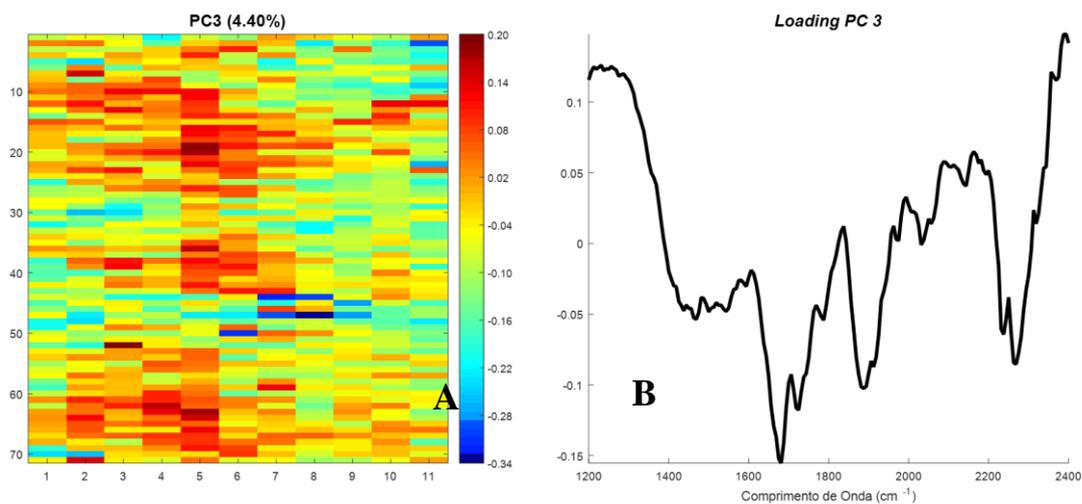
**Figura 60:** Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos VZ



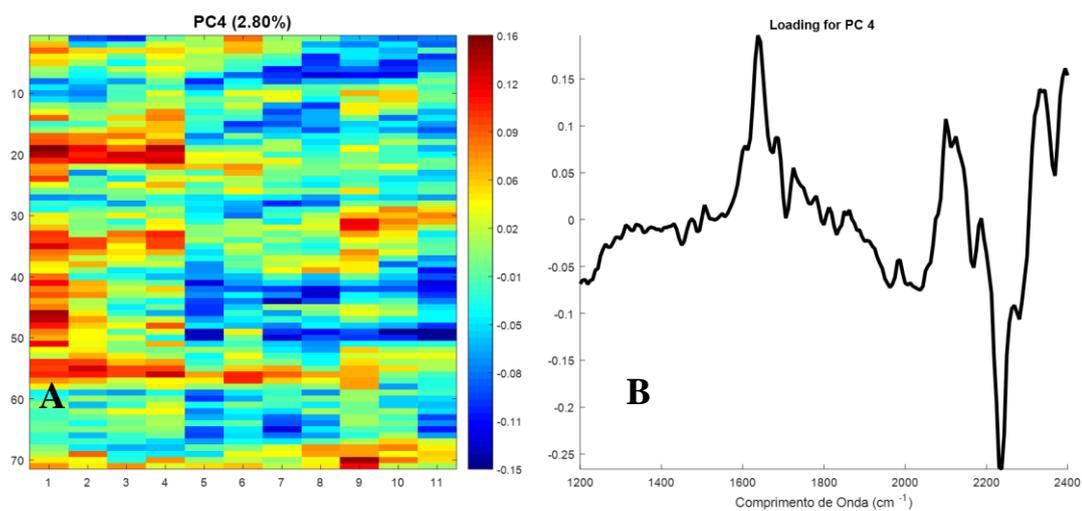
**Figura 61:** Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos



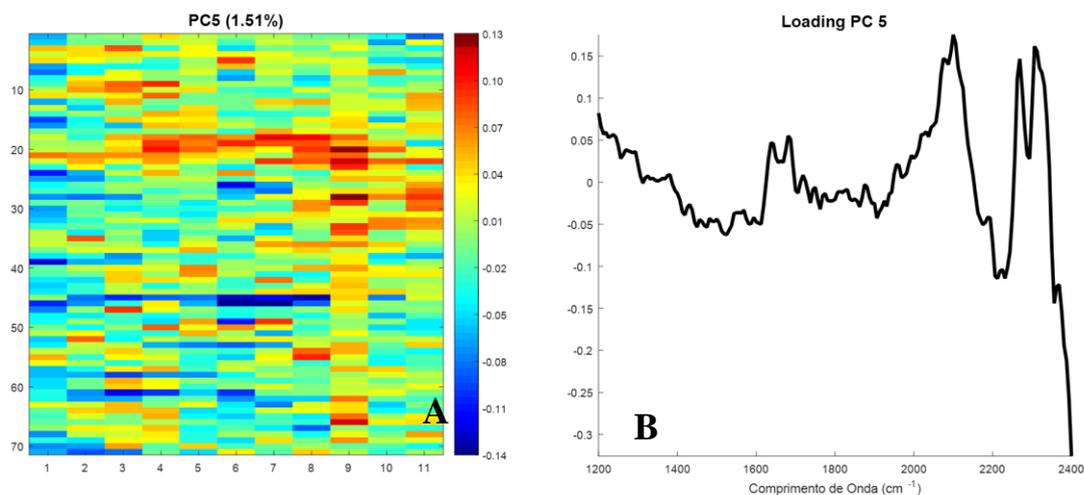
**Figura 62:** Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos



**Figura 63:** Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos VZ

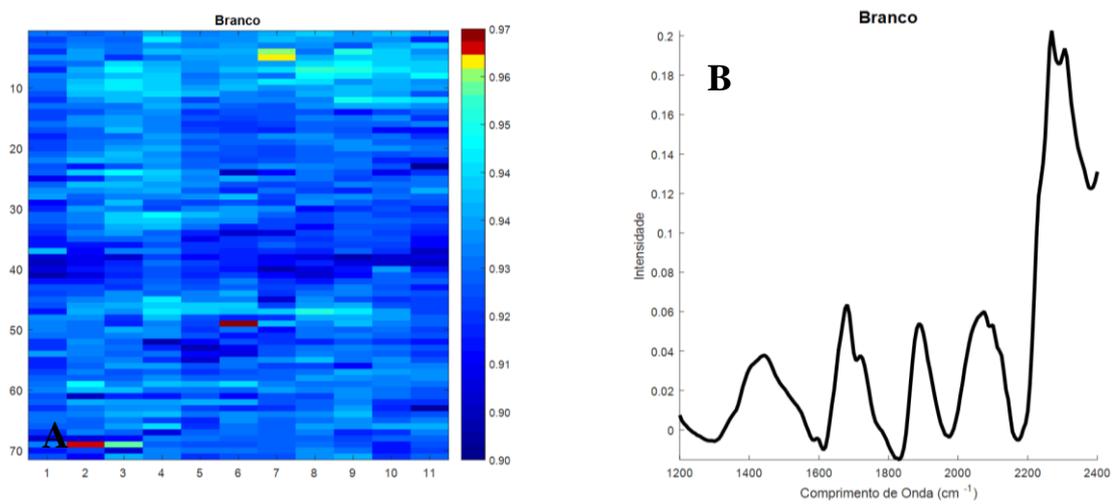


**Figura 64:** Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos

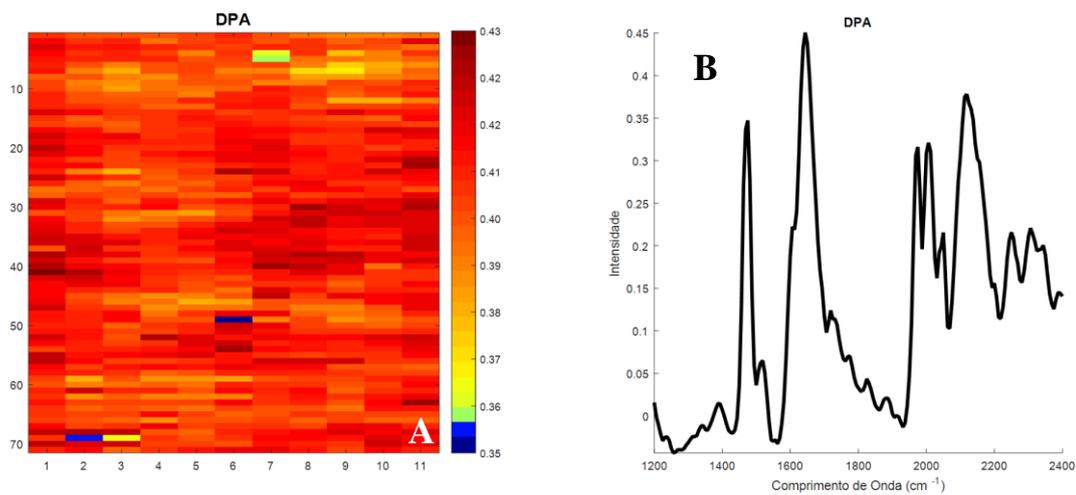


### b. Cálculo de correlação

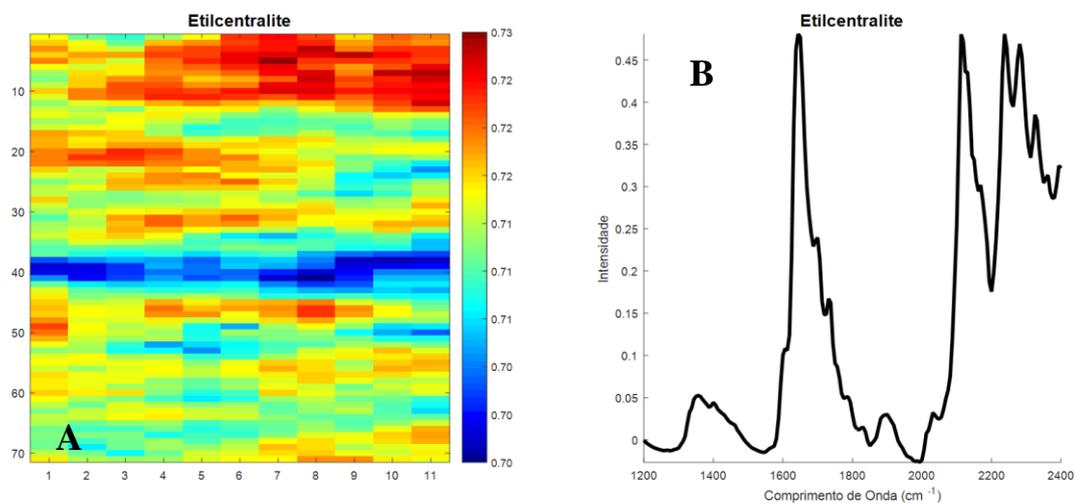
**Figura 65:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência do Branco (B)



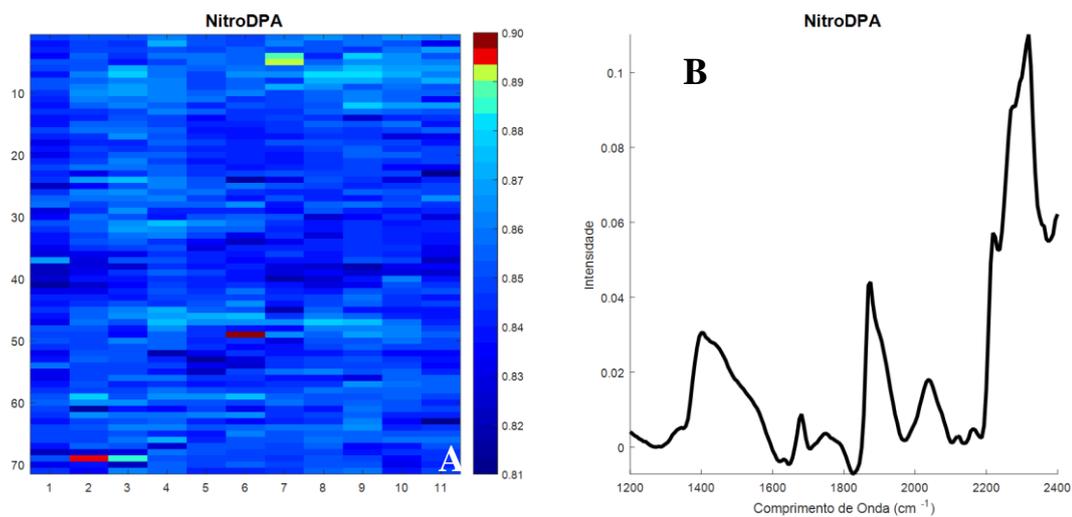
**Figura 66:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da difenilamina (DPA) (B)



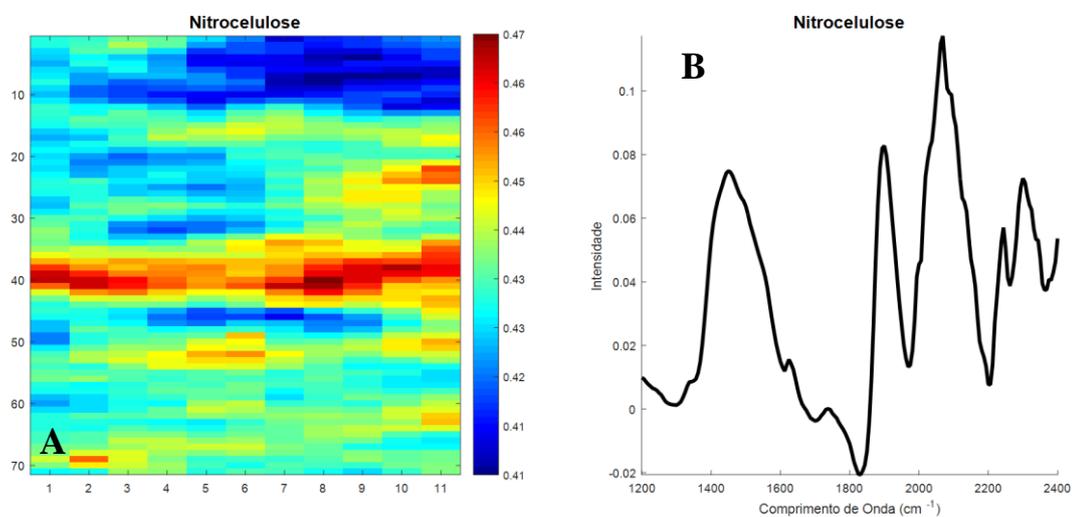
**Figura 67:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Etilcentralite (B)



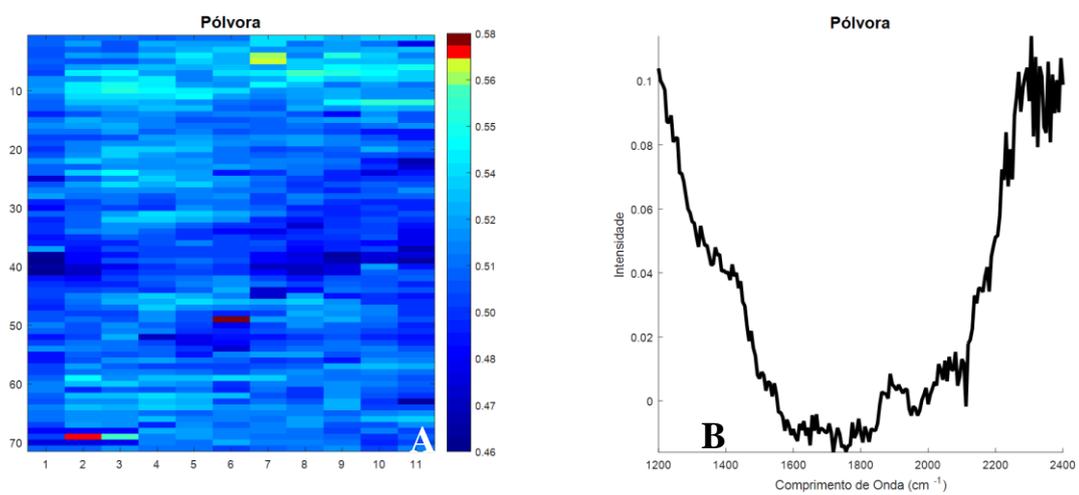
**Figura 68:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da NitroDPA (B)



**Figura 69:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Nitrocelulose (B)



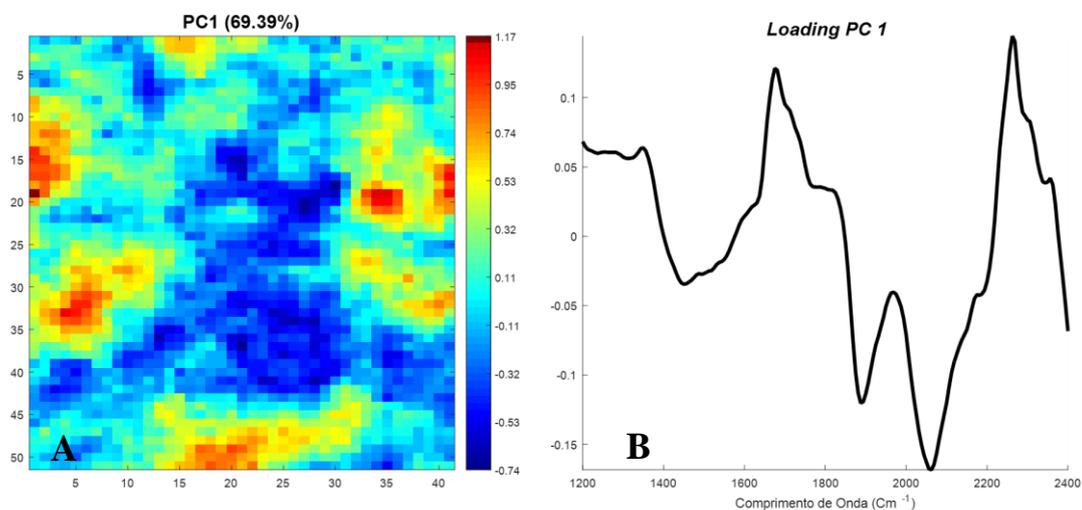
**Figura 70:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão do atirador após 3 disparos com o espectro de referência da Pólvora (B)



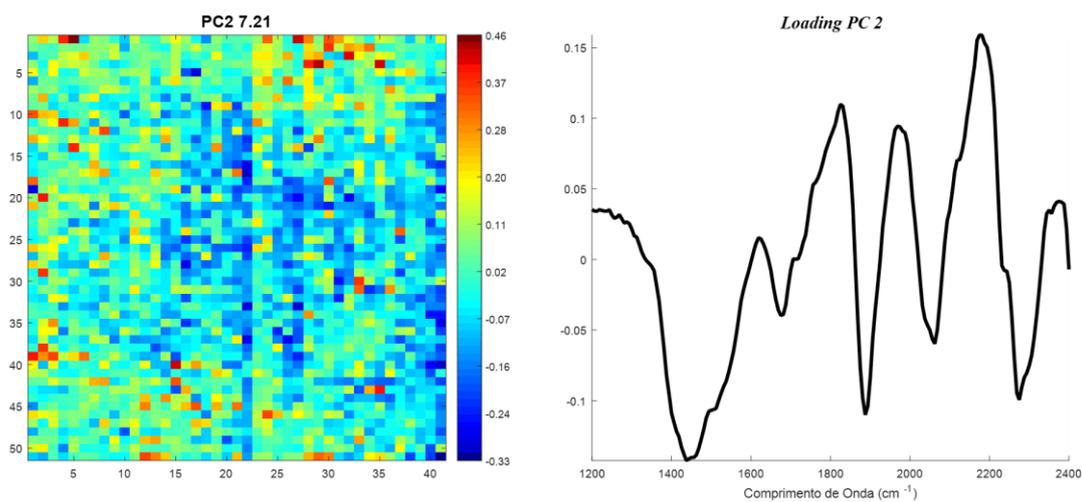
## APÊNDICE D - AMOSTRA COLETADA NA MÃO LIVRE DE GSR (MÃO QUE NUNCA TEVE CONTATO COM GSR)

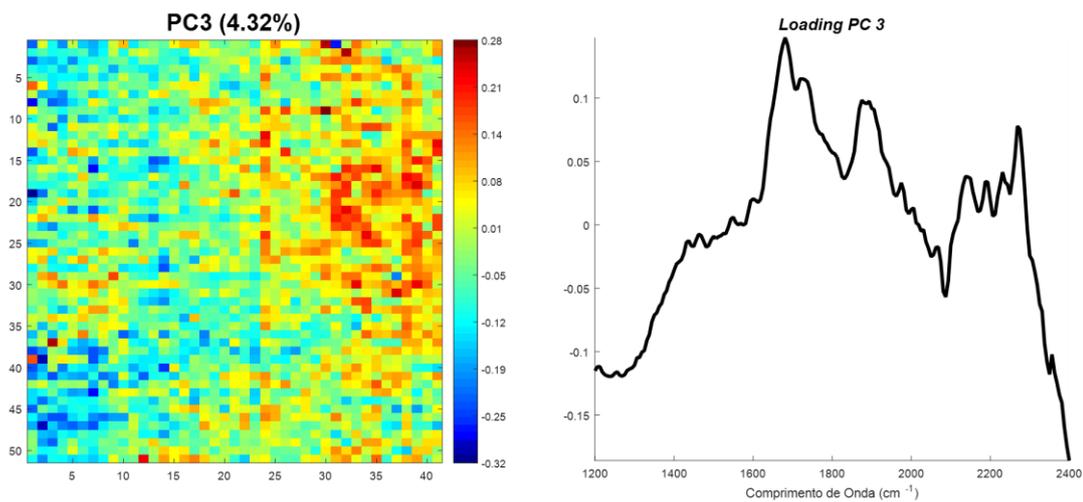
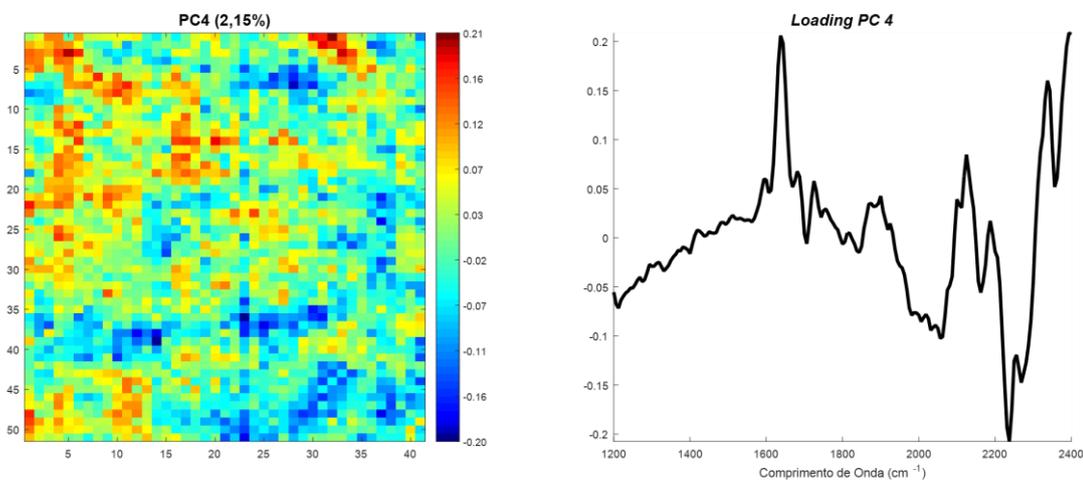
### a. Análise de Componentes Principais

**Figura 71:** Escores (A) e loadings (B) da PC1 da amostra coletada na mão livre de GSR

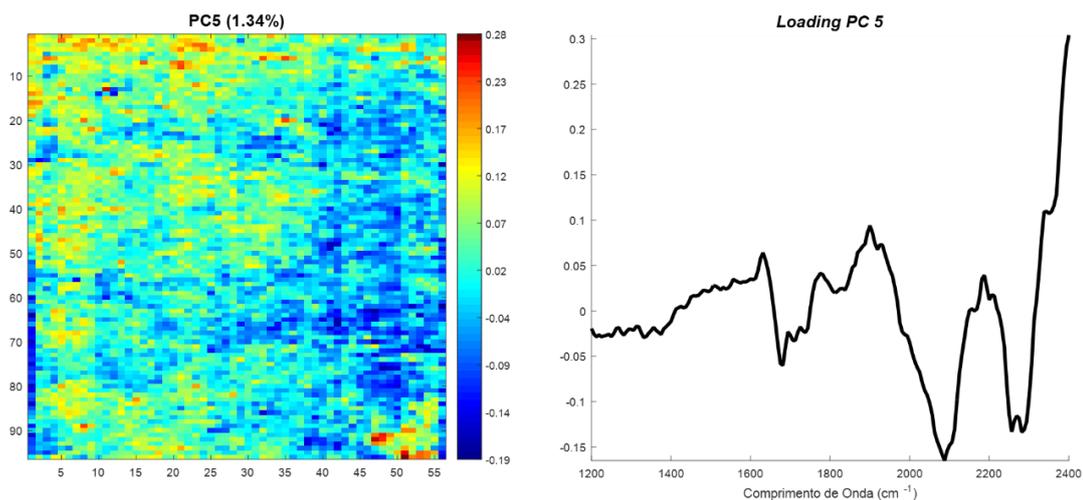


**Figura 72:** Escores (A) e loadings (B) da PC2 da amostra coletada na mão livre de GSR



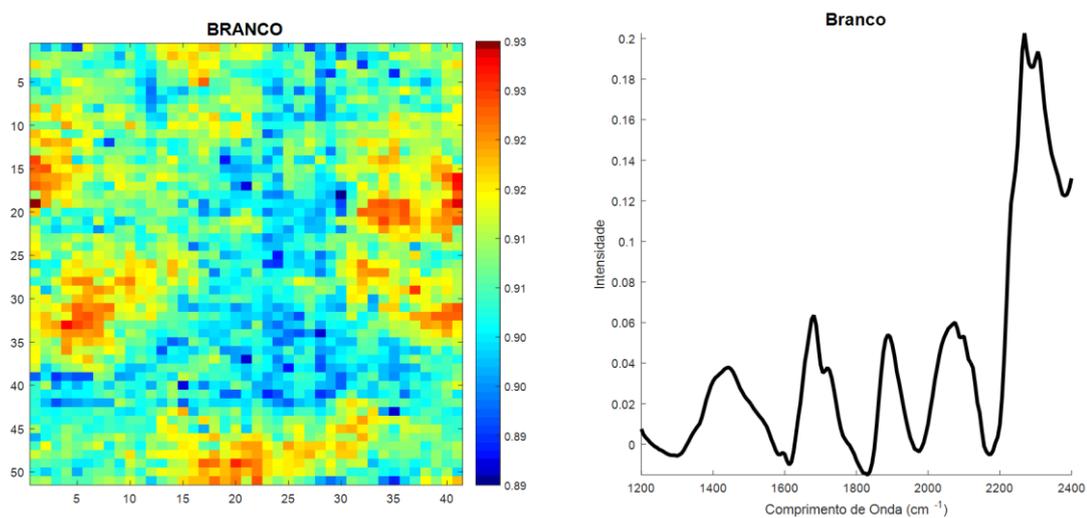
**Figura 73:** Escores (A) e loadings (B) da PC3 da amostra coletada na mão livre de GSR**Figura 74:** Escores (A) e loadings (B) da PC4 da amostra coletada na mão livre de GSR

**Figura 75:** Escores (A) e loadings (B) da PC5 da amostra coletada na mão livre de GSR

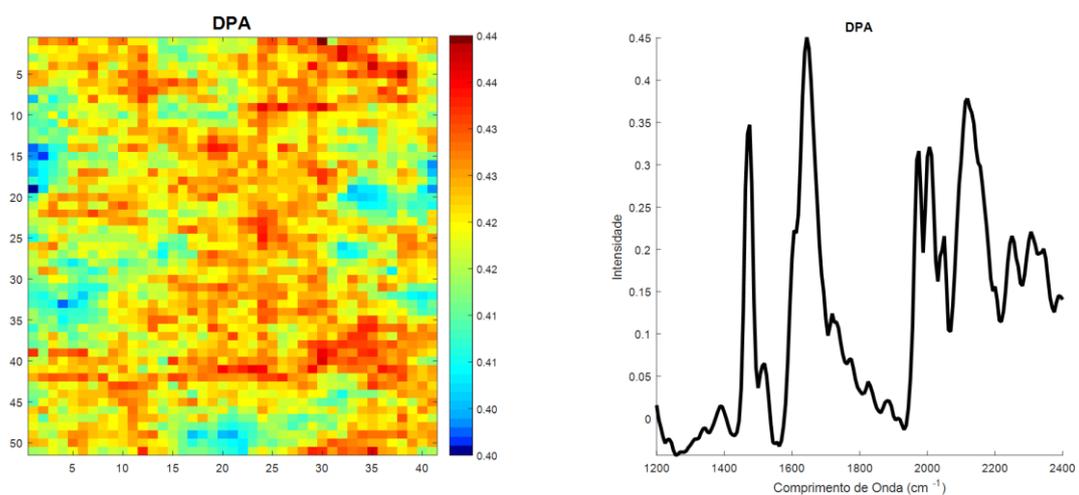


### b. Cálculo de correlação

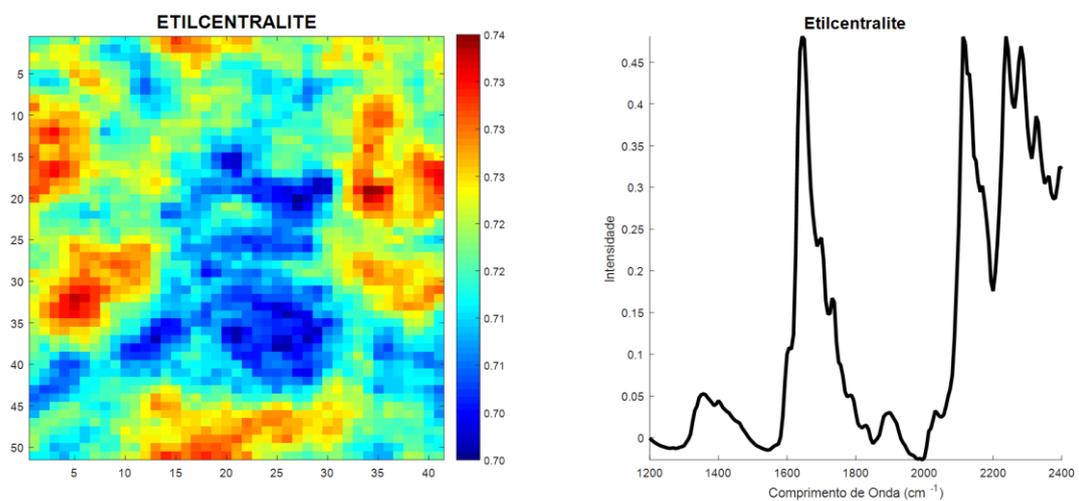
**Figura 76:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência do Branco (B)



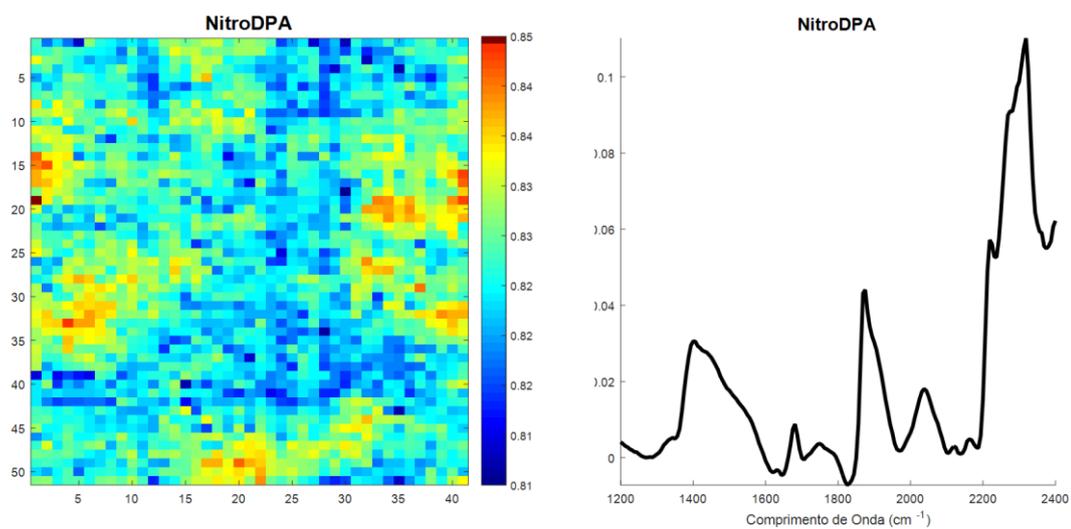
**Figura 77:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da DPA (B)



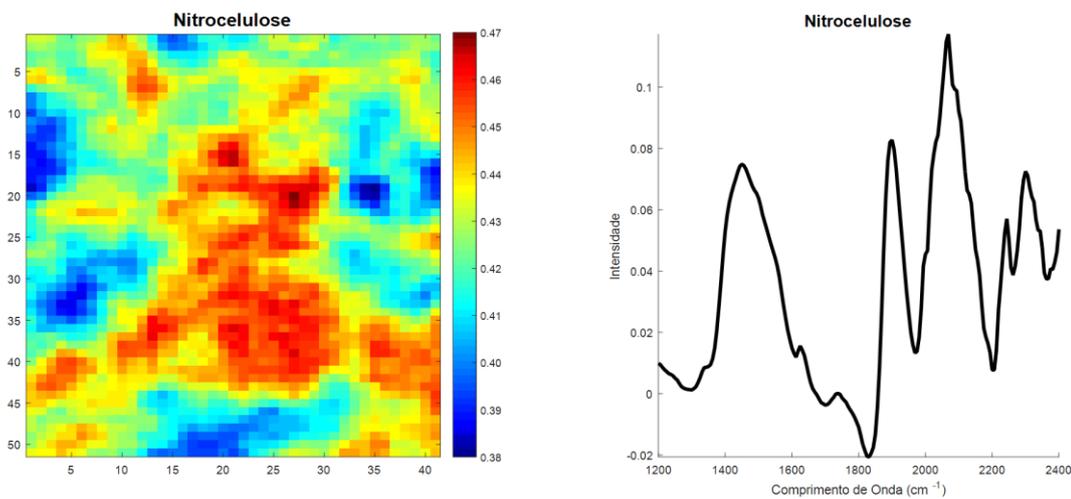
**Figura 78:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da etilcentralite (B)



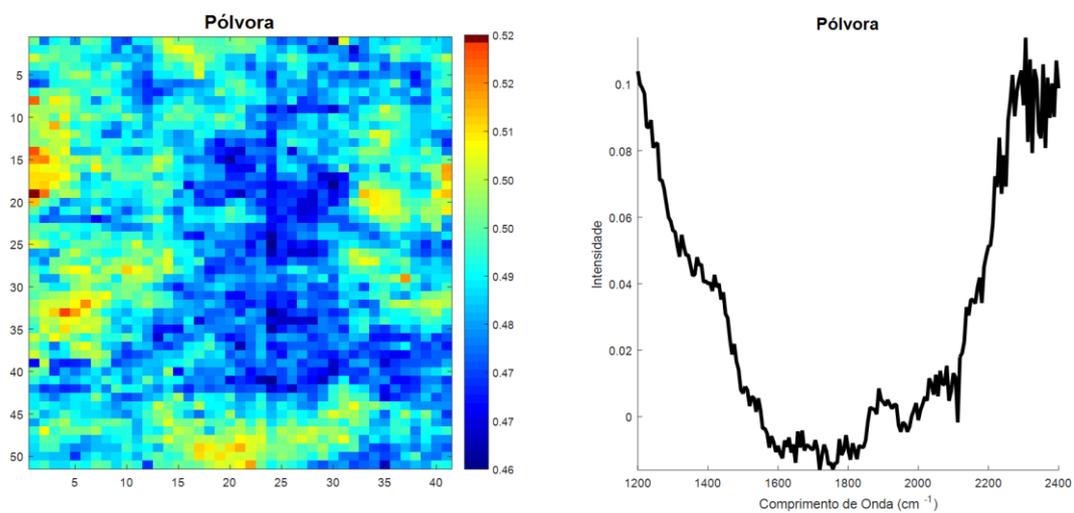
**Figura 79:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da nitroDPA (B)



**Figura 80:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da nitrocelulose (B)



**Figura 81:** Mapa de correlação (A) da amostra coletada na mão livre de GSR com o espectro de referência da pólvora (B)



Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

P379a Peixoto, Ana Christina da Silva  
Avaliação de técnicas espectroscópicas na caracterização de GSR-NTA proveniente de munição brasileira / Ana Christina da Silva Peixoto. – 2020.  
98 f.: il. fig.

Orientadoras: Ingrid Távora Weber, Carolina Santos Silva  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2020.  
Inclui referências e apêndices.

1. GSR-NTA. 2. Raman. 3. Infravermelho. 4. Quimiometria. I. Weber, Ingrid Távora. (orientadora). II. Silva, Carolina Santos. (orientadora). III. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-81