



Pesquisa de Resíduos de Disparo (GSR) de Arma Longa Semi-Automática na Face, Narinas, Sobrancelha e Mão do Atirador

Análise por ICP-MS

Patrícia Enes Carvalhosa

**Dissertação de Mestrado em Ciências e Técnicas Laboratoriais
Forenses**

Gandra, maio de 2019

Patrícia Enes Carvalhosa

Dissertação do 2º Ciclo de Estudos conducente ao grau de mestre em Ciências e Técnicas Laboratoriais Forenses

Pesquisa de Resíduos de Disparo (GSR) de Arma Longa Semi-Automática na Face, Narinas, Sobrancelha e Mão do Atirador – Análise por ICP-MS

Trabalho realizado sob a orientação de:

Professora Doutora Cristina Couto

Dr. Luís Marques Fernandes

“A chave da felicidade é sonhar; a chave do sucesso é tornar os sonhos
realidade”
(Autor desconhecido)

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Patrícia Enes Carvalhosa, estudante do Mestrado de Ciências e Técnicas Laboratoriais Forenses do Instituto Universitário de Ciências da Saúde, declaro ter atuado com absoluta integridade na elaboração desta Tese.

Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri a qualquer forma de falsificação de resultados ou à prática de plágio (ato pelo qual um indivíduo, mesmo por omissão, assume a autoria do trabalho intelectual pertencente a outrem, na sua totalidade ou em partes dele).

Mais declaro que todas as frases que retirei de trabalhos anteriores pertencentes a outros autores foram referenciadas ou redigidas com novas palavras, tendo neste caso colocado a citação da fonte bibliográfica.

À minha mãe,
Luísa Enes

Agradecimentos

Tratando-se de um dos caminhos mais desafiantes que já percorri na minha vida, e apesar de bastante solitário que o caminho possa parecer para qualquer investigador, não é de todo um caminho que se complete sozinho. Como em qualquer etapa da nossa vida estamos involuntariamente dependentes de terceiros e posso afirmar que nunca tive tanta certeza disso.

Foi sem dúvida um caminho desgastante a nível físico como psicológico, com bastantes tristezas e noites sem dormir, mas que me trouxeram hoje uma realização pessoal enorme, tanto a nível profissional, por me ter proposto a situações às quais não tinha contacto, mas também a nível pessoal para perceber um pouco melhor da pessoa determinada e persistente que sou.

Como referi inicialmente, não seria possível concluir, com tanta felicidade, esta etapa se não contasse com o apoio do coordenador do mestrado, Professor Doutor Ricardo Dinis-Oliveira, por todo o conhecimento partilhado durante o mestrado, mas essencialmente pela sua paixão contagiante pela ciência que sempre me despertou o gosto pela descoberta e por saber mais.

Agradeço especialmente à minha orientadora, Professora Doutora Cristina Couto, pela orientação exemplar, pela visão crítica, mas sempre no sentido de me apoiar a ser e fazer melhor. Que esteve disponível sempre que precisei, independentemente do momento, que sempre mostrou um interesse enorme e um empenho exigente, mas saudável.

Ao co-orientador Dr. Luís Marques Fernandes, cujo apoio também foi fundamental para concluir este trabalho. Pela disponibilidade presencial para me acompanhar em questões práticas, e também pelo conhecimento essencial que acrescentou ao projeto e à minha pessoa.

Ao Professor Doutor Agostinho Almeida e ao Professor Doutor Edgar Pinto por terem tornado possível uma parte crucial da investigação, sem a qual não seria possível nenhuma etapa do trabalho de laboratório. E também obrigada à minha colega Andreia Pessoa, pois sem ela não seria tão rápido, nem tão vantajoso, a análise laboratorial.

Ao Major António Coelho Lopes do CTOE, pela disponibilidade apresentada na parte prática, o qual também disponibilizou material e ainda se prontificou a

auxiliar a recolha de amostras. Processo o qual, me leva a outras duas pessoas muito importantes nesta etapa que são a Diana Campelo e a Diana Martins. Obrigada a ambas.

À minha amiga Diana Vieira, por ser um pilar nesta fase da minha vida, pelo apoio demonstrado sempre que precisei, por nunca me fazer desistir, independentemente do meu estado de espírito. Por todo o incentivo, paciência e encorajamento nos momentos mais difíceis, mas também nos momentos de maior alegria.

Obrigada também a todos os meus amigos e familiares mais chegados, que alguns, involuntariamente, me ajudaram a encarar esta fase com mais força e determinação, muitas vezes só pela sua presença.

Por último, e a mais importante, agradeço profundamente à minha mãe por sempre acreditar nos meus sonhos, por realçar as minhas forças e me fazer ver que as dúvidas viram certezas quando as olhamos com determinação na alma. Aquela que sempre me apoiou, em todas as etapas, que sempre acreditou que era possível isto acontecer e por todo o amor demonstrado sempre. Foi ela o grande estímulo nesta caminhada.

Resumo

A balística forense é responsável pelo estudo de armas, das munições, do movimento e trajeto, assim como impacto dos projéteis no alvo, tendo em conta o contexto jurídico em caso de crime com recurso a arma de fogo.

A pesquisa de resíduos de disparo (GSR) poderá representar uma mais-valia numa investigação, podendo fornecer informações sobre o autor do disparo, assim como, permitir possíveis reconstruções da cena de crime.

Na maioria das situações a recolha de resíduos de disparo é feita nas mãos do suspeito, tal como na roupa e/ou objetos, com auxílio de stubs, para posterior análise por SEM-EDX. No entanto, vários estudos têm vindo a ser realizados sobre a pesquisa de GSR em outras zonas, denominadas de zonas não convencionais, tais como, narinas, zonas da face e cabelo. Estes estudos são maioritariamente realizados recorrendo ao uso de armas curtas, razão pela qual, ao elaborar o presente projeto de investigação se pretendeu pesquisar GSR não só na mão do atirador, mas também na zona da bochecha e na sobrancelha do lado direito, e nas narinas do atirador com recurso a uma arma longa. Para efetuar os disparos, recorreu-se ao uso de uma arma longa, HK 416 de calibre 5,56x45mm NATO, pertença e em uso no Exército Português, nomeadamente na Força de Operações Especiais (FOE).

Com este estudo pretendeu-se analisar a persistência dos GSR em diferentes zonas ao longo do tempo. Foram recolhidas amostras logo após o disparo, 3h, 8h e 14h após o disparo. Para este estudo dispusemos de 3 voluntários, que efetuaram 3 disparos. As amostras foram recolhidas e processadas por ICP-MS, pois esta técnica tem a capacidade de análise multi-elementar em amostras vestigiais, o que se mostrou eficiente para este estudo. Fez-se pesquisa de IGSR, ou seja, Pb, Ba e Sb, e outros elementos como Al, Cu, Zn, e Sr.

Com os resultados obtidos, podemos concluir que na zona convencional (mão), os GSR eram detetáveis até 8 horas. Contudo, algumas das zonas não convencionais, como a zona da sobrancelha e da face apresentaram resultados positivos para Pb, Ba e Sb até 14 horas após o disparo, limite máximo utilizado neste estudo.

Com isto, podemos concluir que, outras zonas podem ser utilizadas como zonas de recolha de forma a contribuir na resolução de casos de crime com recurso a arma longa de fogo. Espera-se com este estudo, contribuir para a investigação criminal com a melhoria dos protocolos de recolha e análise.

Palavras-chave: balística forense, HK 416, resíduos de disparo (IGSR), ICP-MS, zonas não convencionais.

Abstract

Forensic ballistic is responsible for the study of firearms, ammunitions, movement and trajectories as well as the impact of the projectiles on the target, taking into account the legal context when it comes to crime with firearms.

The examination of gunshot residue (GSR) represents a valuable asset on a firearm crime investigation since it could provide information on the person who fired the firearm and, moreover, allow for possible reconstructions of the crime scene.

Gunshot residue sampling is usually examined on the hands of the suspect and is, also performed on the clothing and/or objects with the aid of stubs, for SEM-EDX analyses. However, research has also been conducted on the examination of gunshot residues on other body parts, called unconventional areas, such as, nostrils, parts of the face and hair. Those studies are mainly carried out using small arms, hence the need of examination not only on the hands of the suspect but also on unconventional zones, namely the cheek, the right-side eyebrow and the nostrils of the shooter, when developing this investigation. The shots were performed using a light assault rifle, HK 416 of a 5,56x45mm NATO, property of the Portuguese Army and used, amongst others, by the Special Ops Force (FOE).

This study aims to analyse the persistence of gunshot residue on different areas throughout time. Samples were collected on various periods, right after the shot and 3, 8 and 14 hours following the shot. In order to carry out this study 3 volunteers were selected, who fired 3 shots before the corresponding sampling. The samples were collected and processed using ICP-MS, since this technique has the ability of multi-element trace analysis, which proved to be effective for this study. Analyses of IGSR, namely Pb, Ba, Sb and other elements, such as Al, Cu, Zn and Sr, was performed.

According to the results obtained, it can be concluded that, on conventional areas, the GSR were detectable up to 8 hours after the firing of the shot. On the other hand, on some of the unconventional areas, like the eyebrow area and face, positive results are shown on Pb, Ba and Sb up to 14 hours following the firing of the shot, the threshold used on this study.

In conclusion and given the above, the evidence points to the fact that other areas can be used in GSR collection in order to contribute to the solving of long firearms crime cases. The ultimate goal of this study is to assist criminal investigation by improving and upgrading sampling and analyses protocols.

Keywords: Forensic ballistic; HK 416, Gunshot Residue (IGSR); ICP-MS; unconventional areas

Índice

Dedicatória.....	Erro! Marcador não definido.
Agradecimentos	VII
Resumo	IX
Abstract.....	XI
Índice de figuras.....	XV
Índice de tabelas	XVII
Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos	XIX
Introdução	1
1. Balística Forense.....	3
2. Armas de Fogo	4
2.1. Alma do Cano:	7
2.2. Sistema de Iniciação	8
2.3. Mecanismo de funcionamento:	9
2.4. Sistema de Carregamento	10
2.5. Mobilidade e Uso	10
3. Munições	11
3.1. Cápsula ou Cartucho	11
3.2. Fulminante ou mistura iniciadora	12
3.3. Propelente/Pólvora	14
3.4. Bala/Projétil.....	16
4. Resíduos de disparo.....	17
5. Recolha de amostras.....	20
6. Metodologias para estudo de GSR.....	21
6.1. GC-MS	22
6.2. ICP-MS	23
6.3. Outras Metodologias utilizadas	24
7. Objetivo e importância do tema	26
Material e Métodos	27
1. Material e Reagentes utilizados:.....	29
2. Metodologia prévia à ida à carreira de tiro	29
2.1. Material para a descontaminação:	29
2.2. Protocolo de descontaminação:.....	30
3. Metodologia para a Carreira de Tiro.....	30
3.1. Material necessário	30

3.2. Protocolo:.....	30
4. HK416 e as suas características	31
5. Munições utilizadas:	33
6. Procedimento na carreira de tiro	34
7. Método de recolha	35
8. Processamento ICP-MS	37
Resultados	41
Discussão de Resultados	47
Conclusões	55
Referências Bibliográficas	59
Anexos	63

Índice de figuras

Figura 1 - HK 416.	4
Figura 2 - Tipos de armas curtas.	5
Figura 3 - Tipos de armas longas.	6
Figura 4 - Alma lisa e alma estriada.	7
Figura 5 - Alma estriada.	7
Figura 6 - Alma estriada.	8
Figura 7 - Componentes da munição.	11
Figura 8 - Cápsula.	11
Figura 9 - Exemplos de cartuchos.	12
Figura 10 - Munição de fogo central/Munição de fogo circular.	13
Figura 11 - Zona visível do fulminante, neste caso, numa munição de fogo central.	13
Figura 12 – Grão de Pólvora.	14
Figura 13 - Estabilizadores.	15
Figura 14 - Bala da munição de calibre 5,56x45mm NATO.	16
Figura 15 – Exemplos de munições de bala de chumbo e munição encamisada.	17
Figura 16 - Nuvem de gases (GSR).	18
Figura 17 - Stub para recolha para SEM-EDX.	20
Figura 18 - Zona de recolha de resíduos de disparo na mão.	21
Figura 19 - GC-MS.	23
Figura 20 - ICP-MS da Faculdade de Farmácia do Porto.	23
Figura 21 - SEM-EDX.	24
Figura 22 - Resultados de GSR por SEM-EDX.	25
Figura 23 - Esquema de HPLC-MS/MS.	25
Figura 24 - Arma HK-416 A5 utilizada neste estudo pertencente ao Exército Português.	31
Figura 25 - Arma HK-416 utilizada neste estudo pertencente ao Exército Português.	32
Figura 26 - Munição utilizada 5,56x45mm NATO.	33
Figura 27 - Atirador a efetuar os disparos.	34
Figura 28 - Zonas de recolha.	35
Figura 29 - Recolha na mão.	35
Figura 30 - Recolha na zona da sobrelha e da face.	36

Índice de tabelas

Tabela 1 - Elementos presentes nos resíduos de disparo orgânicos e inorgânicos.	19
Tabela 2 - Condições gerais de operação do equipamento de ICP-MS.	38
Tabela 3 - Resultados obtidos da zona da mão (ppb).	43
Tabela 4 - Resultados obtidos da zona da narina (ppb).	44
Tabela 5 - Resultados obtidos da zona da face (ppb).	44
Tabela 6 - Resultados obtidos para a zona da sobrancelha (ppb).	45
Tabela 7 - Resultados do ICP-MS.	67

Lista de abreviaturas, siglas e acrônimos

2,4 – DNT – 2,4 denitrotolueno

µm – Micrómetro

BF – Balística Forense

DDNP – Diazodinitrofenol

DPA – Difenilamina

EC – Etil-centralite

FBI – Federal Bureau of Investigation

FMJ – do inglês Full Metal Jacket

FOE – Força de Operações Especiais

GC-MS – Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa

GSR – Gunshot Residue

HPLC – MS/MS – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

IGSR – Inorganic Gunshot Residue

J – Joule

LD – Limite de detecção

NC – Nitrocelulose

NG – Nitroglicerina

NTA – Non toxic ammunition

OGSR – Organic Gunshot Residue

PSP – Polícia de Segurança Pública

RJAM – Regime Jurídico das Armas e Munições

SEM-EDX – do inglês Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy

Introdução

1. Balística Forense

A Balística é a ciência física que estuda o movimento, aceleração e trajetórias de objetos quando animados por energia. Sendo a balística forense (BF) a área das ciências forenses que estuda as armas e as munições, o movimento e a trajetória dos projéteis, o seu impacto no alvo e as marcas que nele provoca, tudo isto em contextos jurídicos para auxiliar na resolução de casos (Teixeira 2013; Fernandes 2015).

A Balística divide-se em quatro subcategorias, sendo elas denominadas de Balística Interna, Balística Intermédia ou de Transição, Balística Externa e Balística Terminal. A Balística Interna estuda todos os acontecimentos que ocorrem dentro do cano da arma durante o disparo de uma bala, como, por exemplo, as variações de pressão dentro do cano, a sua vibração e as possíveis alterações sofridas pelo projétil. Na Balística Intermédia ou de Transição avalia-se o projétil a partir do momento em que este sai do cano até ao momento em que deixa de ser influenciado pelos gases que surgem à boca do mesmo. Basicamente, dentro desta categoria são avaliados os gases provenientes da queima da pólvora assim como todas as consequências que daí advêm em relação ao projétil. Por sua vez, a Balística Externa baseia-se no estudo da direção e do movimento do projétil até que este encontre o alvo, tendo em conta todas as forças que podem influenciar todo o seu trajeto no ar, como por exemplo, a gravidade e a resistência (JÚNIOR and COMELLI 2009). Por último, a Balística Terminal, avalia efeitos e deformações provocadas no projétil derivados da sua trajetória e do impacto com o alvo (Marques 2009).

A análise feita pela BF baseia-se em exames químicos e físicos e avalia diversos componentes, como por exemplo, examina armas de fogo; munições; invólucros; projéteis e pesquisa de resíduos de disparo. Os resíduos de disparo (GSR) estão enquadrados na área da balística intermédia ou de transição e a sua pesquisa é de particular importância, uma vez que, é possível distinguir, por exemplo, um homicídio de um suicídio através da sua análise (Fernandes 2016).

2. Armas de Fogo

Em Portugal, a alínea o), do artigo 2º da Lei nº5/2006 de 23 de fevereiro, a qual estabelece o Regime Jurídico das Armas e Munições (RJAM) define arma de fogo como “todo o engenho ou mecanismo portátil destinado a provocar a deflagração de uma carga propulsora geradora de uma massa de gases cuja expansão impele um ou mais projéteis”.

No entanto, para analisar uma arma de fogo é necessário não só entender o sistema de funcionamento mas também quais as partes que a compõem. Sendo assim, segundo Georg et al., e de forma generalizada, uma arma é composta por:

1. Cano
2. Câmara de explosão e expansão de gases
3. Culatra ou corrediça
4. Sistema de percussão
5. Cão, quando visível
6. Sistema de segurança (não existente em todas as armas)
7. Depósito ou carregador, quando existente
8. Coronha, carcaça



Figura 1 - HK 416.

Fonte: <https://www.heckler-koch.com/en/products/military/assault-rifles/hk416-a5/hk416-a5-11/overview.html>

As armas de fogo são classificadas segundo algumas características particulares. Em primeira análise são classificadas como curtas e longas dependendo do comprimento de cano, ou seja, são consideradas armas curtas as pistolas e os revólveres e armas longas, as carabinas, as espingardas, as espingardas de assalto e as metralhadoras. Dentro destas últimas, uma carabina difere de uma espingarda pelo facto da primeira apresentar um comprimento de cano não superior a 60cm (Georg, Kelner et al. 2011; Teixeira 2013).



Figura 2 - Tipos de armas curtas.

Pistola imagem fonte <https://www.armasdecoleccion.com/pt/74-pistola-beretta-92-f-9-mmparabellum.html>;

Revólver imagem fonte: https://www.armasdecoleccion.com/pt/3625-revolver-phyton-4-usa-1955.html?search_query=revolver&results=81



Carabina



Espingarda



Espingarda de assalto

Armas longas

Figura 3 - Tipos de armas longas.

Espingarda de assalto imagem fonte: <http://www.windsondias.xpg.com.br/armas.html>.

Carabina e espingarda: fotos próprias.

Para um perito em balística é essencial, quando avalia uma arma, ter em consideração cinco aspetos que são considerados importantes, sendo eles (Teixeira 2013):

1. Alma do cano
2. Sistema de iniciação
3. Mecanismo de funcionamento
4. Sistema de carregamento
5. Mobilidade e uso

2.1. Alma do Cano:

A alma representa a parte interna do cano da arma de fogo compreendida entre a culatra e a boca do cano, projetada para resistir à pressão exercida pelos gases que resultam da combustão da pólvora e para auxiliar na orientação do projétil. Pode ser classificada como lisa ou estriada dependendo da existência ou ausência de sulcos e saliências à sua superfície e do tipo de munição para que foi produzida (Georg, Kelner et al. 2011). Uma arma que apresenta alma lisa é a espingarda, sendo as restantes portadoras de almas estriadas. A importância de uma alma estriada é que esta promove a rotação do projétil sobre o seu próprio eixo com o intuito de auxiliar o mesmo na estabilização da sua trajetória, para que se mantenha estável em todo o seu percurso (JÚNIOR and GERENT 2009).

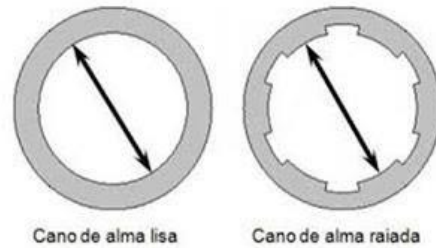


Figura 4- Alma lisa e alma estriada.

Fonte:

<http://descricaoodearmasdepressao.blogspot.com/>

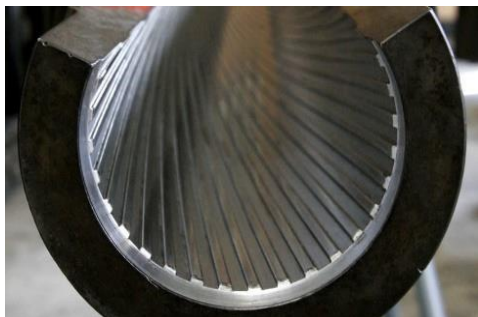


Figura 5 - Alma estriada.

Fonte:

<https://www.armasneumaticas.com/categoria/tall>

Para avaliar uma arma com alma estriada é necessário verificar a distância útil para que o projétil conclua uma volta completa, designada como passo, a orientação da rotação do projétil, podendo ser no sentido horário ou para a direita (dextrógira), ou no sentido anti-horário ou para a esquerda (sinistrógira) e a quantidade de sulcos presentes no cano (par ou ímpar). O número de sulcos presente no cano é determinado por cada fabricante tendo também em conta a orientação, a profundidade e o ângulo de inclinação, tudo isto com o objetivo do bom funcionamento ou melhoramento da arma (JÚNIOR and GERENT 2009).

No entanto, é também através da largura do cano que se mede o calibre da arma e das respectivas munições, sendo este medido através do diâmetro das zonas mais profundas das estrias do cano, como se pode ver na figura 6. São

normalmente medidos em centímetros (cm) ou milésimos de polegadas (Georg, Kelner et al. 2011).

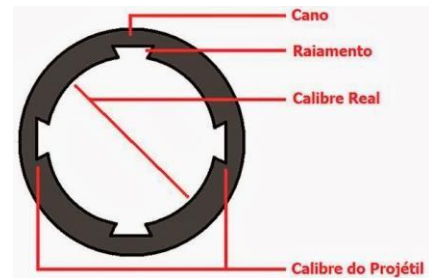


Figura 6 - Alma estriada.

2.2. Sistema de Iniciação:

2.2.1. Por mecha – Sistema primitivo, que permite, ao premir o gatilho, acionar uma mola que leva uma mecha de algodão incandescente ao encontro da pólvora negra introduzida num orifício que comunica com o interior do cano, a qual iria transmitir a chama à carga principal de pólvora negra no interior do cano.

Fonte:
<http://www.armamentoemunicao.com.br/2013/11/classificacao-das-armas-de-fogo-quanto.html>

2.2.2. Por atrito – A evolução dos sistemas de iniciação levou ao desenvolvimento de sistemas de roda e de pederneira, sistemas estes que permitiam iniciar a carga de pólvora através de faíscas produzidas pelo atrito de metal com metal ou de metal com fragmento de rocha (sílex).

2.2.3. Por percussão – Um novo momento na evolução histórica e mecânica dos sistemas de armamento e iniciação foi a passagem à percussão, numa primeira fase em percussão externa utilizando pequenas cápsulas metálicas que continham químicos que se misturavam com o embate de uma peça de arma e posteriormente com a conjugação dessa cápsula fulminante num conjunto de componentes formando a munição autónoma como a conhecemos hoje em dia.

2.2.4. Elétrica – A constante evolução permitiu a criação de sistemas de iniciação elétricos, geralmente utilizados em armas pesadas, mas também utilizados em armas ligeiras para inflamar a carga propulsante, por exemplo, em armas de tiro de competição ou as que utilizam munições “caseless”, ou seja, sem o componente metálico,

designado por invólucro que serve para agregar carga, bala e fulminante (Heard 2009).

2.3. Mecanismo de funcionamento:

O mecanismo de uma arma de fogo é avaliado tendo em conta o ciclo de fogo e a ação sobre o gatilho. Portanto, as armas podem ser classificadas, tendo em conta o ciclo de fogo, como (Teixeira 2013):

- Armas de tiro unitário ou tiro simples

São armas com carregador inexistente que apresentam um cano único, permitindo um disparo, mas após o qual o utilizador tem de realizar todas as ações tendentes a iniciar outro ciclo de fogo, nomeadamente o destravamento da culatra, abertura, extração, ejeção do invólucro vazio, carga de nova munição, fecho e travamento da culatra.

- Armas de repetição, semiautomáticas ou automáticas

Apresentam sistema de municionamento por carregador ou depósito, permitindo agilizar as operações acima descritas como ciclo de fogo.

As armas com sistema de repetição necessitam de uma ação manual para que a munição se coloque pronta a disparar. Esse sistema pode ser por ferrolho, de puxar o fuste ou como, no caso do revólver, em que é necessário pressionar o gatilho ou armar o cão antes do disparo.

Em armas de funcionamento semiautomático é utilizada a energia gerada no disparo não só para impulsionar o projétil para fora do cano como também para realizar as operações do ciclo de fogo, sendo que a arma faz apenas um disparo por cada pressão no gatilho. O seu funcionamento pode ser a gás, por inércia da culatra, por operação de recuo (com sistema de travamento da culatra) ou por travamento semirrígido.

Por fim, no caso de armas automáticas, como o caso das pistolas automáticas, pistolas-metralhadoras, espingardas de assalto, espingardas automáticas e metralhadoras, apresentam um ciclo de fogo totalmente automático, o que significa que basta premir o gatilho e a arma dispara continuamente, até que se deixe de premir o gatilho ou acabem as munições.

Além da classificação quanto ao ciclo de fogo, as armas também são classificadas quanto à ação sobre o gatilho, podendo ser de ação simples ou de ação dupla. Em armas com ação simples há necessidade de armar o cão manualmente contrariamente às armas de ação dupla em que o cão é armado ao premir o gatilho.

2.4. Sistema de Carregamento

Quanto ao sistema de carregamento, as armas podem ser de antecarga ou retrocarga. Todas as armas modernas apresentam carregamento de retrocarga em que o municionamento é feito pela parte anterior da arma (carregador, depósito ou tambor), apenas as armas de pólvora negra, já em desuso, utilizavam o sistema de carregamento de antecarga, em que os componentes do tiro eram inseridos numa ordem pelo cano da arma (Georg, Kelner et al. 2011).

2.5. Mobilidade e Uso

As armas de fogo podem ser caracterizadas como pesadas (fixas) e ligeiras (móveis), estando dentro destas últimas as armas longas e curtas. Faz-se referência a armas pesadas aquelas em que não é possível transportar devido ao peso/tamanho. As armas caracterizadas como móveis são normalmente pesadas, ou de grande tamanho, mas apresentam forma de se movimentarem. No caso das armas semi portáteis temos o exemplo de armas longas com auxílio de tripé em que é possível o seu transporte, mas um apoio para execução do disparo (Georg, Kelner et al. 2011).

3. Munições

As munições são descritas como um invólucro (cápsula) que cobre: o fulminante na base, uma carga propelente (pólvora) a meio e, na extremidade, a bala, ou balas quando se referem a munições utilizadas em espingardas. Portanto, numa visão geral, podemos referir que as munições são compostas por quatro componentes: bala, cápsula, pólvora ou propelente, e fulminante ou carga iniciadora, como referenciado na figura 7 (Wallace 2018).



- 1 Bala
- 2 Cápsula
- 3 Mistura fulminante
- 4 Propelente

Figura 7 - Componentes da munição.

3.1. Cápsula ou Cartucho

O invólucro da cápsula e o cartucho (quando se refere a munições de espingardas) é fabricado para conter em segurança a mistura fulminante e o propelente e é concebido de acordo com as características de balística interna que se pretendem obter (Wallace 2018).

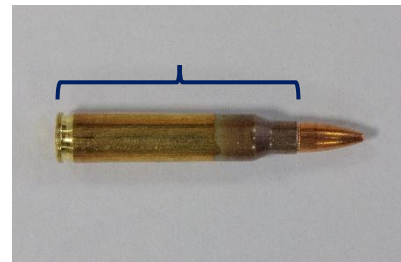


Figura 8 - Cápsula

A sua composição é maioritariamente formada por metal/bronze, sendo composta por 70% de cobre e 30% de zinco. No entanto, podemos encontrar cápsulas fabricadas a partir de outros materiais, como, por exemplo, o aço (segundo composto mais encontrado) revestidos a zinco, cobre (80%), níquel (20%), alumínio e plástico. Os cartuchos de espingarda são usualmente formados por plástico contendo uma base em bronze ou aço, ou totalmente formados por plástico (Wallace 2018).

No fabrico das munições, em específico das cápsulas, estas são sujeitas a um rigoroso controlo de qualidade, visto que desempenham um importante papel no que refere à segurança dos componentes que visam proteger e agregar, mesmo em períodos de armazenamento longos ou em condições climáticas distintas (Wallace 2018).



Figura 9 - Exemplos de cartuchos

Fonte: <http://codinamakerbullets.blogspot.com/2017/>

3.2. Fulminante ou mistura iniciadora

O fulminante é um dos componentes da munição, sendo através da sua detonação, pelo contacto do percutor, assim que este é libertado pelo gatilho, que se dá origem à combustão da pólvora.

Dependendo da munição, o tipo de percussão pode ser de duas formas: central ou lateral. Nas munições de fogo central o fulminante aparece colocado numa posição central face à base do invólucro ou cápsula, enquanto nas munições de fogo lateral, o fulminante é colocado num compartimento oco, circular, na base da cápsula, conforme ilustra a figura 10 (Wallace 2018).



Figura 10 - Munição de fogo central/Munição de fogo circular

Os principais compostos do fulminante são: estifnato de chumbo (iniciador), nitrato de bário (oxidante) e, em menor quantidade, sulfato de antimônio (combustível). Todavia, outros componentes também podem ser encontrados, como por exemplo: tetraceno, siliceto de cálcio, dióxido de chumbo, alumínio, hipofosfito de chumbo, peróxido de chumbo, zicórnio, nitrocelulose, etc (Wallace 2018). No entanto, já foram desenvolvidas munições sem Pb, denominadas *NTA* (*non toxic ammunition*), dado que o Pb representa um forte poluente para o ambiente. Algumas destas munições foram desenvolvidas com misturas fulminantes que utilizam DDNP (diazodinitrofenol) como carga iniciadora, em vez do típico estifnato de chumbo (Lima and Vasconcellos 2014; Wallace 2018).



Figura 11 - Zona visível do fulminante, neste caso, numa munição de fogo central.

3.3. Propelente/Pólvora

A pólvora ou propelente apresenta uma composição granular, sólida e é utilizada como agente propulsor, pois quando reativada provoca gases de combustão, a grandes temperaturas, o que, por sua vez, irão empurrar o projétil à boca do cano (Vermelho 2012).



Figura 12 – Grão de Pólvora

Desde que surgiu a pólvora química ou sem fumo, desenvolvida entre 1870 e 1890, o uso da pólvora negra apresentou um decréscimo significativo. Atualmente, o uso da pólvora negra é confinado a fins específicos como, por exemplo, carga propulsora de canhões antigos ou como propelente de réplicas de armas históricas. As desvantagens do seu uso devem-se, nomeadamente, à grande quantidade de resíduos que se formam após a sua combustão, bem como à instabilidade associada a este tipo de pólvora, à corrosão que origina nas armas, além da grande nuvem de fumo que se cria aquando do disparo, que em certas situações, pode impedir a boa visibilidade ao atirador (Wallace 2018).

A pólvora desempenha um papel importante, na medida que é a partir da sua combustão que o projétil ganha movimento. A pólvora negra é composta fundamentalmente por enxofre, carbono e nitrato de potássio. O primeiro representa cerca de 10% e atua como catalisador da combustão. O segundo, existe em 15% e atua como combustível (através da combustão do carbono, este origina dióxido de carbono, gás responsável pela expansão). Já o nitrato de potássio representa a maioria, cerca de 75%, pois apresenta a função mais importante, atua como agente oxidante, fornecendo oxigénio para que a

combustão seja possível, dado o escasso tamanho do cano que não permite o acesso de oxigênio (Vermelho 2012; Wallace 2018).

A pólvora sem fumo ou pólvora química, usada atualmente, apresenta na sua constituição, nitrocelulose (NC), como agente oxidante principal. No entanto, contém outros produtos químicos, tais como: nitroglicerina (NG), que atua também como oxidante, melhorando o desempenho do disparo; ftalatos, poliéster ou uretano, que atuam como combustíveis; difenilamina, 2-nitrodifenilamina, dinitrotolueno, N-metil-p-nitroalmina, centralites e resorcinol que atuam como estabilizadores; podem ainda conter alguns compostos como, giz, grafite, sulfato de potássio, nitrato de potássio ou nitrato de bário, que servem para controlar o processo de inflamação, sendo que a grafite atua, também, como uma espécie de lubrificante, impedindo que os grãos de pólvora se unam (Wallace 2018).

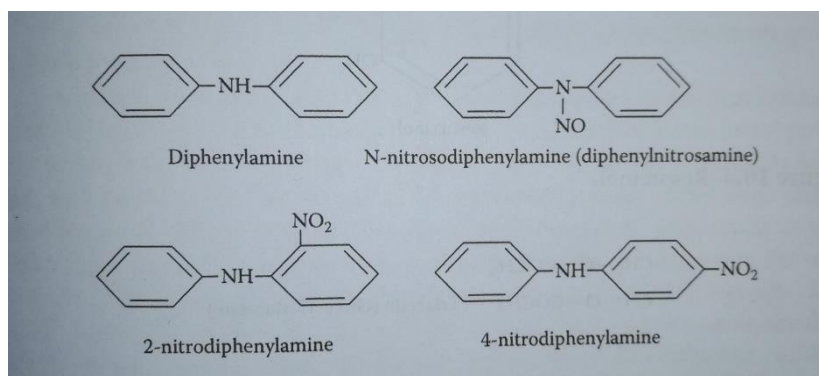


Figura 13 - Estabilizadores.

(Wallace 2018)

As pólvoras químicas podem ser classificadas de três formas:

- **Pólvora de base simples**: composta maioritariamente por NC. Contém DPA como estabilizador e nitrato de potássio como controlador da chama.
- **Pólvora de base dupla**: composta por NC e NG como agentes oxidantes, variando as suas quantidades consoante o tipo de arma/munição, uma vez que a NG apresenta um alto teor explosivo.
- **Pólvora de base tripla**: composta por NC, NG e nitraguanidina. Pouco provável de ser encontrada em munições de baixo calibre (Reboleira 2013; Wallace 2018).

3.4. Bala/Projétil

Existe uma grande variedade de armas de fogo, assim como existem diferentes tipos de munições e balas, tudo dependendo do objetivo para que a munição é desenvolvida.

De uma forma geral, as balas são em aço compostas por tungstênio, carbono, titânio, níquel e ferro, entre outros, em diferentes percentagens, sendo o tungstênio que apresenta uma maior percentagem (Wallace 2018).



Figura 14 - Bala da munição de calibre 5,56x45mm NATO

No entanto, existem balas fabricadas unicamente de chumbo, são usadas maioritariamente por revólveres, e algumas carabinas, são fáceis de produzir e de baixo custo, porém apenas servem para munições de baixa velocidade (> 343 m/s), pois a alta velocidade, o chumbo, que tem uma temperatura de fusão relativamente baixa, iria derreter e preencher os espaços entre as estrias, tornando-as inúteis (Heard 2009).

Por outro lado, existem balas compostas por chumbo mas revestidas por latão, conhecidas como projéteis encamisados ou semi-encamisados. As munições encamisadas ou Full Metal Jacket (FMJ) têm maior capacidade de perfuração, embora apresentem um menor dano interno no corpo face às munições expansivas e são normalmente de uso corrente militar. As munições semi-encamisadas apresentam um revestimento em latão com uma ponta de chumbo em que, no momento do disparo, esse chumbo rasga o latão, sendo por isso mais perigosas, provocando maiores estragos ou lacerações. Este tipo de projéteis são utilizados para caça (Neto 2019 ; Wallace 2018).



Munições com bala de chumbo



Munição encamisada

Figura 15 – Exemplos de munições de bala de chumbo e munição encamisada.

4. Resíduos de disparo

Os resíduos de disparo são resultantes do disparo de uma arma de fogo e têm origem na nuvem de gases que se forma pela queima do propelente em estado sólido e a sua consecutiva passagem ao estado gasoso que irá animar de movimento a bala, tornando-a em projétil. E que, por sua vez, volta a solidificar com o arrefecimento abrupto após a saída da nuvem de resíduos à boca do cano da arma. Os GSR podem ser recolhidos em objetos e corpos, sendo normalmente recolhidos nas mãos, pois é a superfície que mais terá estado em contato com a arma de fogo (Blakey, Sharples et al. 2017).

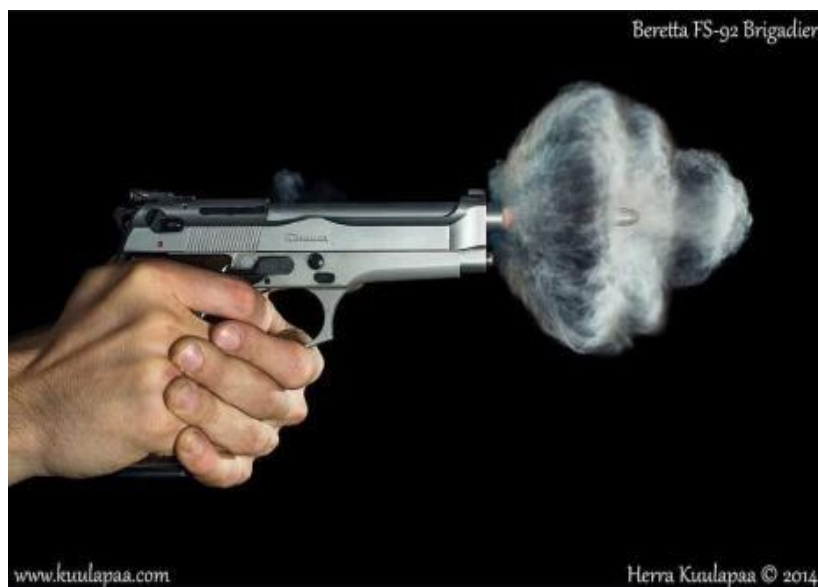


Figura 16 - Nuvem de gases (GSR)

Fonte: <https://climatologiageografica.com/como-funcionam-as-armas-de-fogo/>

Os GSR são resultado dos gases da detonação da mistura fulminante e da combustão do propelente, podendo conter ainda resíduos do projétil, da cápsula e de produtos de manutenção da arma, como óleos. No entanto, poderão permitir obter informações, tais como, a direção e a distância a que a arma foi disparada, e, eventualmente, informações relativas à composição das munições utilizadas; esta informação é pertinente para uma possível reconstrução da cena de crime/reconstituição do crime (Georg, Kelner et al. 2011; Brožek-Mucha 2017).

Dividem-se em resíduos orgânicos (OGSR) e inorgânicos (IGSR). Os resíduos orgânicos são oriundos da pólvora combusta, de óleos e vestígios de resíduos anteriores existentes no cano da arma. Podem apresentar na sua constituição diferentes compostos sendo, segundo Mach et al, a etil-centralite (EC), o 2,4 dinitrotolueno (2,4-DNT) e a difenilamina (DPA) os três principais compostos (Reboleira 2013). No entanto, alguns estudos demonstraram que o 2,4-DNT, a DPA e a Nitroglicerina seriam características suficientes para demonstração da presença de GSR (Mach, Pallos et al. 1978; Dalby, Butler et al. 2010; Goudsmits, Sharples et al. 2016; Fedick and Bain 2017).

Os resíduos inorgânicos são tradicionalmente descritos na literatura como sendo uma partícula composta por chumbo, bário e antimônio de forma esférica, com

um tamanho compreendido entre 0,5 e 10 μ m (Chang, Jayaprakash et al. 2013; Fernandes 2016).

A composição dos GSR está associada maioritariamente aos elementos constituintes do fulminante, no entanto, diferentes marcas podem produzir munições com diferentes elementos. Por exemplo, já são fabricadas munições sem chumbo na composição da mistura fulminante, sendo identificadas como NTA (*non toxical ammunition*), como forma de preservar o ambiente; em contrapartida, representa uma dificuldade para a investigação, uma vez que apresenta também outros compostos como Si, Al e K e não os habituais de pesquisa (Pb, Ba e Sb) (Lima and Vasconcellos 2014).

Segue, na tabela 1, os compostos e elementos que se podem encontrar como GSR diferenciados entre orgânicos e inorgânicos (Bernal Morales and Revilla Vázquez 2004).

Tabela 1 - Elementos presentes nos resíduos de disparo orgânicos e inorgânicos.

Resíduos de Disparo

Orgânicos	Inorgânicos
Nitroglicerina (NG)	Antimónio (Sb)
Resorcinol (Rs)	Ferro (Fe)
2,4-Dinitrotolueno (2,4-DNT)	Bário (Ba)
2,6-Dinitrotolueno (2,6-DNT)	Cálcio (Ca)
2,3-Dinitrotolueno (2,3-DNT)	Magnésio (Mg)
Dimetilftalato (MF)	Alumínio (Al)
Dietilftalato (EF)	Níquel (Ni)
Dibutilftalato (BF)	Zinco (Zn)
Difenilamina (DPA)	Chumbo (Pb)
Metil-centralite (MC)	
Etil-centralite (EC)	

5. Recolha de amostras

A recolha de amostra para a pesquisa de GSR é comumente feita nas mãos, sendo depois analisada maioritariamente por SEM-EDX (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy). Para esta técnica é utilizado um *stub* de fita de carbono para recolha dos resíduos de disparo, que servirá como suporte para a posterior visualização ao microscópio. Os *stubs* são revestidos por uma fita de carbono, de forma a facilitar a adesão dos GSR. No entanto, para outros tipos de análise, as recolhas são feitas, normalmente, com o auxílio de zaragatoas (Reis, Sarkis et al. 2004).



Figura 17 - Stub para recolha para SEM-EDX.

Fonte: <https://emresolutions.com/product/pin-stubs-12-5mm-with-carbon-tab-in-storage-tube/>

Contudo, vários estudos apontam que, após o disparo, a amostra só é preservada até às 8 horas nesse local, uma vez que as mãos são frequentemente utilizadas, assim como lavadas levando à eliminação dos resíduos aí depositados. Consequentemente, vários estudos têm vindo a ser realizados no sentido de recolher GSR de outros locais do corpo, nomeadamente do cabelo e da mucosa nasal para a análise através do SEM-EDX (Aliste and Chávez 2016; Merli, Brandone et al. 2016).

No decorrer de uma investigação criminal, quando existe a probabilidade de se provar o uso de uma arma de fogo, a recolha de possíveis GSR deverá ser realizada, não só nas mãos, mas também noutras zonas corporais ou de vestuário, não só no suspeito, mas também nas vítimas ou em possíveis objetos.

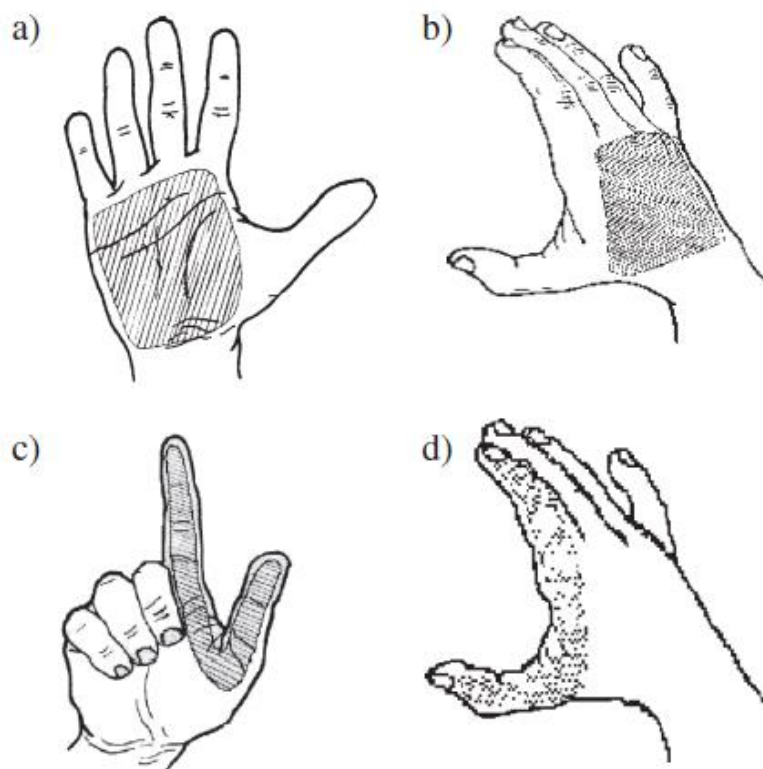


Figura 18 - Zona de recolha de resíduos de disparo na mão.

(Reis, Sarkis et al. 2004)

Essa recolha deve ser realizada nas mãos, como anteriormente descrito, mas também na face, no cabelo e na roupa, obedecendo a critérios de probabilidade de existência. Para além dos stubs, como método atual de recolha, esta pode ser efetuada recorrendo à técnica de esfregaço com zaragatoa, por aspiração ou com o auxílio de fita adesiva, tendo sempre em atenção a metodologia a ser aplicada para o processamento da amostra (Reid, Chana et al. 2010).

6. Metodologias para estudo de GSR

Existem fundamentalmente dois diferentes tipos de resíduos de disparo, os orgânicos (OGSR) e os inorgânicos (IGSR). Os primeiros são frequentemente analisados por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa

(GC-MS) e os segundos analisados por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-MS) (Gassner, Ribeiro et al. 2016).

6.1. GC-MS

O GC-MS apresenta-se como uma técnica avançada, fiável e com grande sensibilidade na análise de compostos voláteis, permitindo obter informações quer de misturas de compostos sintéticos quer naturais. Este método altamente seletivo faz a junção de um cromatógrafo gasoso a um espectrómetro de massa, que funciona como detetor, permitindo a obtenção quer de informações qualitativas quer quantitativas. A amostra é injetada no capilar do GC, esta coluna capilar é diretamente conectada à entrada do espectrómetro de massa através de uma linha de transferência aquecida. Os componentes injetados são ionizados e fragmentados na fonte de ionização e posteriormente analisados e detetados. O GC utiliza quantidades diminutas de analito e apresenta uma grande sensibilidade. A espectrometria de massa é uma técnica analítica poderosa, usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar compostos conhecidos e fornecer informação sobre a estrutura dos compostos. As análises são efetuadas com quantidades reduzidas de amostra, daí que seja uma técnica com inúmeras aplicações. É uma técnica analítica com um elevado nível de especificidade e uma enorme sensibilidade. Após a introdução da amostra, na fase gasosa, os iões são gerados na câmara de ionização (por perda ou ganho de eletrões) o que pode dar-se de variadas formas, consoante o tipo de ionização e o modo de trabalho. Uma vez formados, os iões, na fase gasosa, são electrostaticamente dirigidos para um analisador de massa, onde são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) e finalmente são detetados. (Chang, Jayaprakash et al. 2013; Stevens, Bell et al. 2016)



Figura 19 - GC-MS.

Fonte: <https://www.flickr.com/photos/infomaua/10073960253>

6.2. ICP-MS

O ICP-MS é uma técnica analítica comercialmente disponível desde o início dos anos 1980, da maior importância no contexto da análise elementar inorgânica. As suas principais vantagens são a determinação da grande maioria dos elementos da tabela periódica; elevado desempenho analítico (em poucos minutos analisa um grande painel de elementos); elevada sensibilidade permitindo obter limites de deteção muito baixos (ng/L ou ppb), amplo intervalo de trabalho, capacidade para fornecer informação isotópica, e com a particularidade de analisar vários elementos em simultâneo e com concentrações vestigiais. (Ulrich, Moor et al. 2004)

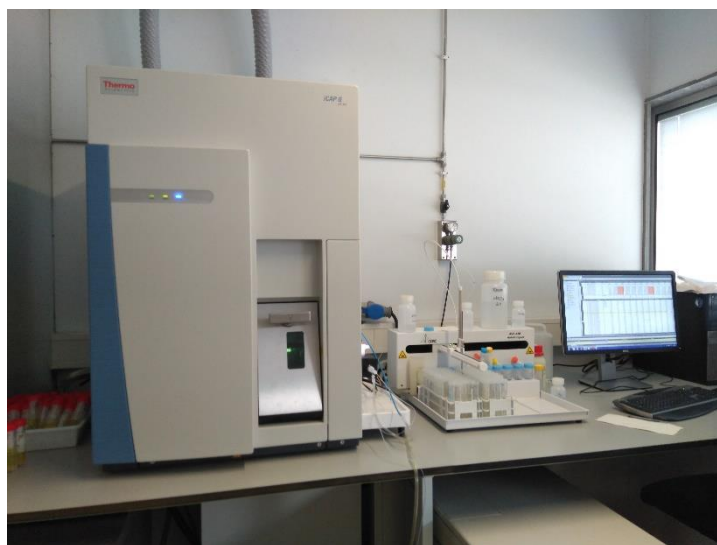


Figura 20 - ICP-MS da Faculdade de Farmácia do Porto

É um método utilizado em várias áreas analisando, diferentes tipos de matrizes tais como, bebidas e alimentos, produtos farmacêuticos, água, amostras clínicas, amostras ambientais, etc.

Essa análise é feita através da ionização da amostra com plasma indutivo e consequente separação dos elementos a analisar pelo espectrómetro de massa. (Ulrich, Moor et al. 2004)

Este método baseia-se a separação de iões com base na sua razão massa/carga. (Products ; Ulrich, Moor et al. 2004)

6.3. Outras Metodologias utilizadas

Para além destes métodos, também outros são utilizados para analisar GSR, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa (HPLC-MS/MS) e a Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM-EDX). Esta última permite obter a imagem de raio-x das partículas de GSR tratando-se de uma técnica que apesar de ser considerada uma das melhores para a análise de GSR tem custos elevados quando comparada com outras técnicas como, por exemplo, o ICP-MS. (Mei, Quan et al. 2016; Brožek-Mucha 2017)

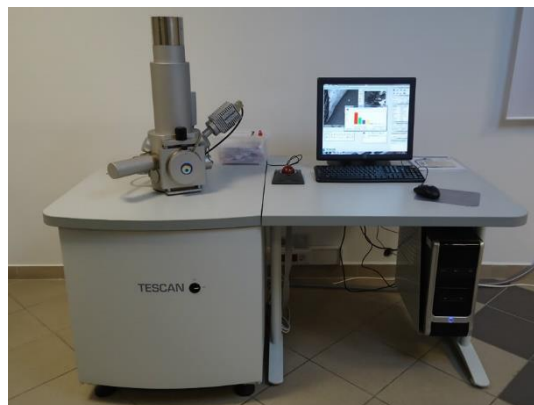


Figura 21 - SEM-EDX.

Fonte: <http://www.tcfdatu.org/en/about-us/about-the-lab/sem-edx-103.htm>

A técnica de SEM-EDX foi desenvolvida em 1977 e utilizada, primeiramente, por investigadores do *Federal Bureau of Investigation* (FBI). A recolha da amostra é feita com os stubs, compostos com uma fita de carbono que facilita a adesão dos GSR. Posteriormente o stub é colocado no microscópio eletrónico de varrimento e quando da presença de GSR é possível visualizar a molécula circular composta por Pb, Ba e Sr. (Zadora and Murcha 2003; Heard 2008)

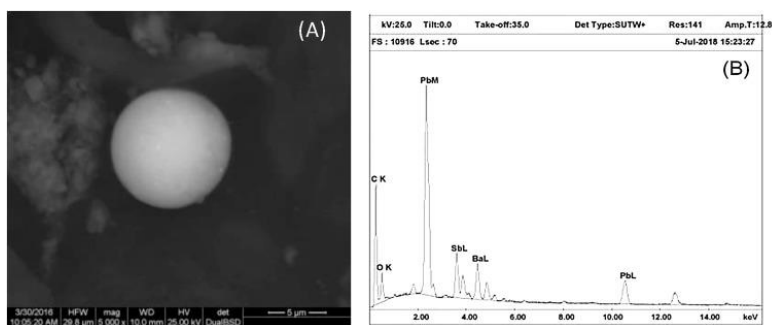


Figura 22 - Resultados de GSR por SEM-EDX.

Fonte: (Doña-Fernández, Andres-Gimeno et al. 2018)

A técnica de HPLC-MS é uma técnica analítica muito utilizada quando se trata de separar compostos não voláteis ou termicamente instáveis, onde a separação da amostra ocorre mediante interações físicas ou químicas dos diferentes analitos, ao passar através de uma coluna que contém a fase estacionária, sendo arrastados por uma fase móvel (eluente). (Lanças 2009)

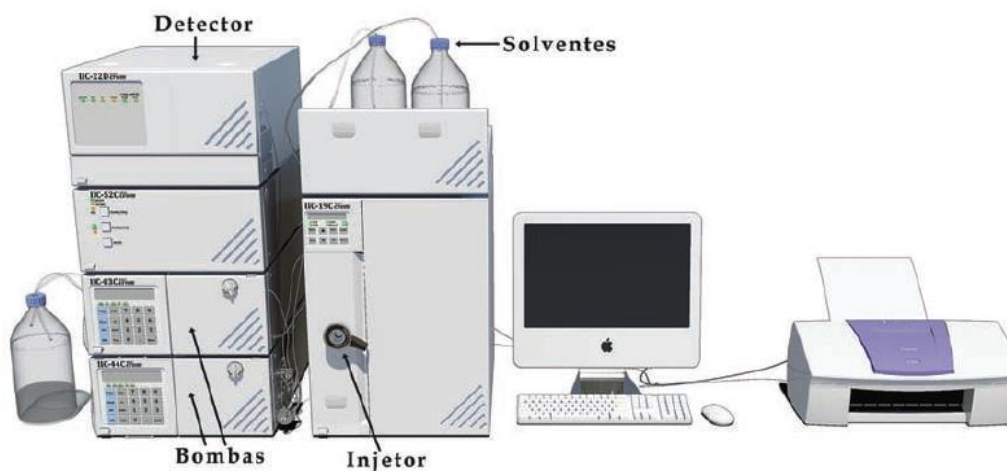


Figura 23 - Esquema de HPLC-MS/MS.

(Lanças 2009)

7. Objetivo e importância do tema

Após uma criteriosa revisão da literatura sobre GSR verifica-se uma maior incidência da mesma, na pesquisa de GSR associados a armas curtas, (Santos, Ramos et al. 2015; Cook 2016) pelo que se pretende neste trabalho estudar a problemática dos GSR associados a armas longas, de calibres iguais aos calibres de armas ilegais que têm sido usadas para a prática de crimes violentos em Portugal, sendo um dos mais recentes exemplos, a tentativa de assalto a uma ourivesaria no centro de Ponte de Lima no dia 3 de fevereiro de 2017, na qual foram disparados cerca de 12 disparos de metralhadora Kalashnikov de calibre 7.62x39. (RASI 2009 a 2016)

O principal objetivo deste estudo é analisar a presença e a persistência de resíduos de disparo no atirador ao longo de um período estipulado de tempo (0h; 3h; 8h e 14h após o disparo) recorrendo a recolhas de amostras não só na mão (convencional) mas também em zonas não convencionais

Material e Métodos

Neste capítulo é descrito todo o material que foi utilizado neste estudo assim como os respectivos protocolos, zonas e tempo de recolha e características da arma e munições utilizadas.

1. Material e Reagentes utilizados:

- Armas: o HK-416 calibre 5,56x45mm
- 36 munições;
- Fatos de proteção;
- Proteção para os ouvidos;
- Luvas;
- Zaragatoas/cotonetes (para a recolha);
- Caneta para identificar a amostra;
- Caixa para o transporte de amostras;
- 135 *Falcons* de 15mL;
- Água ultra-pura;
- Ácido nítrico a 10%;
- Padrão interno para o ICP-MS;

2. Metodologia prévia à ida à carreira de tiro

Antes da sua utilização, todo o material a ser utilizado no ICP-MS, nomeadamente o material de armazenamento e transporte (*falcons*), teve de ser previamente descontaminado.

2.1. Material para a descontaminação:

- ..1 Ácido Nítrico a 10%
- ..2 Água ultra-pura
- ..3 135 *Falcons*

2.2. Protocolo de descontaminação:

- Preparação de Ácido nítrico a 10%
- Mergulhar os *falcons* no ácido durante 24 horas
- Lavar o material com água ultra-pura
- Depois de seco, fechar os *falcons* e conservá-los num local seco.

3. Metodologia para a Carreira de Tiro

Segue, descrito abaixo, de forma sucinta, o procedimento utilizado na ida à carreira de tiro, assim como todo o material que foi necessário.

3.1. Material necessário

- Arma: HK-416
- 36 munições
- Fato de proteção
- Proteção para ouvidos
- Luvas
- Zaragatoas
- Falcons
- Água ultra-pura
- Caneta para identificar amostras
- Caixa para transportar amostras

3.2. Protocolo:

- Preparação do material a ser utilizado (seguir lista de protocolos);
- Vestir fato de proteção;
- Preparar as armas mantendo sempre as condições de segurança;
- Colocar a proteção de ouvidos;

É, também ela, uma espingarda de assalto, apresentando um sistema que permite selecionar o ciclo de fogo totalmente automático para disparo semi-automático. Com início de fabrico em 2004, pela Heckler & Koch GmbH (daí provêm as iniciais HK), na Alemanha, esta arma foi inicialmente concebida para servir o exército americano, como uma melhoria da carabina M4. O modelo utilizado neste estudo, foi a HK416A5, com um cano de 14,5 polegadas, em calibre 5,56x45mm.

A HK416 tem um comprimento variável entre 690mm e 1037mm dependendo do comprimento do cano e da extensão total da coronha, a qual é regulável em comprimento, pesa 2950g e apresenta uma taxa de disparos de 700 a 900 projéteis por minuto com um alcance efetivo que ronda os 400m. Apresenta uma culatra ajustável e o cano feito em aço cromado forjado a frio, com 6 ranhuras de 178mm dispostos em sentido horário, e um tempo médio de duração de aproximadamente 20 000 disparos. O projeto de forjamento a frio dá origem a um cano mais resistente o que lhe confere uma maior segurança em casos de obstrução do mesmo ou em condições de tiro prolongado. (Kowalski 2015)



Figura 25 - Arma HK-416 utilizada neste estudo pertencente ao Exército Português

Para além disso, a HK416 apresenta ainda um sistema para que consiga efetuar disparos em condições de segurança mesmo após estar submersa em água, através de furos de drenagem localizados no parafuso transportador e no sistema tampão. (Kowalski 2015)

As munições que esta arma utiliza têm calibre 5.56x45mm, pesam, em média, 4g, podem atingir velocidade inicial de 991m/s e geram energia que ronda os 1974J (Kowalski 2015; Carvalho and Carvalho 2016).

5. Munições utilizadas:

As munições utilizadas neste estudo, são descritas de forma sintetizada:

- Calibre: 5,56x45mm NATO
- Marca: FNM (Fábrica Nacional de Munições – Portugal)
- Modelo: M/366
- Munições militares com bala M193
- Cada munição é composta por um corpo de chumbo envolto por uma camisa de cobre com uma ponta de aço – concebida para fragmentar com o impacto
- Invólucro em latão
- Fulminante do tipo Berdan
- Mistura iniciadora composta por: 38% de estífnato de chumbo; 2% de tetraceno; 5% de peróxido de chumbo; 39% de nitrato de bário; 5% de sulfureto de antimónio e 11% siliceto de cálcio.



Figura 26 - Munição utilizada 5,56x45mm NATO.

6. Procedimento na carreira de tiro

Os disparos foram realizados numa carreira de tiro militar com o auxílio de 3 voluntários (atiradores). Para cada hora foram disparadas 3 munições por cada atirador, o que deu um total de 36 munições, quando multiplicado pelo número de horas de recolha.



Figura 27 - Atirador a efetuar os disparos.

As recolhas foram feitas na mão direita, nas narinas, na face do lado direito e na sobrançelha direita de cada atirador.

Entre os disparos das diferentes horas, os voluntários lavaram as respetivas zonas de recolha com água ultra-pura para eliminar o máximo de vestígios para minimizar a contaminação na recolha posterior.

Para cada hora, com exceção da recolha das 0 horas, foram recolhidos brancos para cada zona de recolha.

Os disparos foram realizados nos dias 25 e 26 de setembro com temperaturas que rondavam os 27° e os 30°C, com céu limpo e sem vento.

Ao total das amostras juntaram-se 3 zaragatoas sem recolha para servir como brancos no processamento por ICP-MS.

7. Método de recolha

Neste trabalho a recolha de amostras foi efetuada por esfregaço com zaragatoa, na mão direita, na sobrancelha direita, na zona da bochecha do lado direito e nas narinas do atirador como ilustrado na figura abaixo.

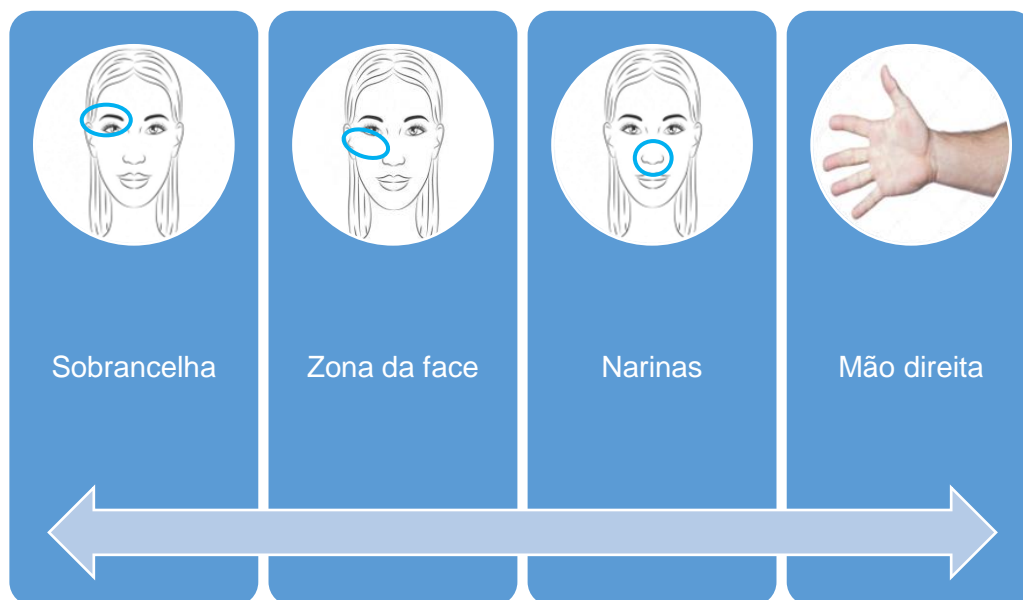


Figura 28 - Zonas de recolha.

Fonte fotografia da face: https://br.freepik.com/vetores-gratis/desenho-da-face-da-mulher_772692.htm

Fonte fotografia da mão: <https://pt.depositphotos.com/19299683/stock-photo-right-hand-with-open-palm.html>

Neste estudo foi adotado como método de recolha a técnica de esfregaço, uma vez que, seria mais fácil para recolher nas diferentes zonas (mãos, narinas, sobrancelhas e face), para armazenar e, posteriormente, para a sua análise.

Para as recolhas para análise por ICP-MS os cotonetes foram embebidos em água ultra-pura e armazenados/transportados em *falcons* de 15 mL. Para cada zona de recolha fez-se três passagens do cotonete.

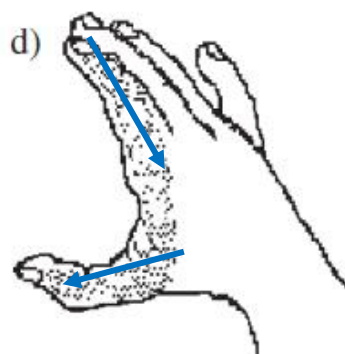


Figura 29 - Recolha na mão.

(Reis, Sarkis et al. 2004)

Para a recolha na zona da mão direita, foram efetuadas 3 passagens de forma ascendente, começando na ponta do dedo indicador e terminando na zona após a articulação metacarpofalângica do mesmo dedo. De seguida, iniciaram-se novamente 3 passagens, com o mesmo cotonete, de forma descendente, começando na zona anterior à articulação metacarpofalângica do dedo polegar terminando na sua extremidade, como identificado na figura 29.

Para a recolha na zona da sobrancelha direita, efetuaram-se 3 passagens com o cotonete, iniciando na zona medial e terminando na zona lateral.

Na zona da bochecha direita, efetuaram-se 3 passagens com o cotonete de forma ascendente, iniciando o esfregaço na zona mais proximal do nariz e terminando na zona lateral da face junto ao canto externo do olho.

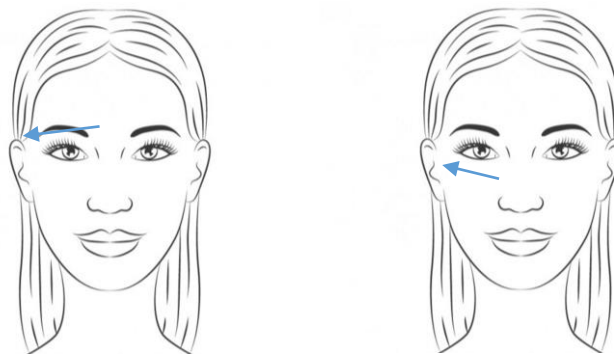


Figura 30 - Recolha na zona da sobrancelha e da face.

Fonte fotografia da face: https://br.freepik.com/vetores-gratis/desenho-da-face-da-mulher_772692.htm

Por fim, para a recolha na zona das narinas, os cotonetes foram colocadas num espaço de, aproximadamente, 1cm, executando movimentos circulares repetidos por 3 vezes.

As recolhas foram efetuadas em intervalos de tempo e 0h, 3h, 8h e 14h após o disparo em 3 voluntários distintos. Todas as amostras foram reservadas em falcons e colocadas numa caixa de forma a mantê-las em segurança para o transporte para o laboratório.

8. Processamento ICP-MS

Inicialmente, as amostras iam ser recolhidas para análise não só de IGSR mas também de OGSR, portanto seriam processadas por ICP-MS e GC-MS. No entanto, não foi possível executar o processamento por GC-MS devido a uma avaria do aparelho. Procedeu-se ao processamento das amostras apenas por ICP-MS sendo este método escolhido pelo processamento de uma grande quantidade de amostras num curto período temporal, sendo também por isso mais económico, e também mais eficaz, analisando amostras com quantidades vestigiais.

Para processar as amostras no ICP-MS, é necessário uma preparação prévia da amostra.

Procedeu-se a lixiviação das amostras para extrair dos cotonetes os resíduos recolhidos. Em cada falcon foram adicionados 2mL de ácido nítrico a 10%, no qual os cotonetes ficaram emersos por um período de 24horas. Findo este período, os cotonetes foram cuidadosamente espremidos nas paredes dos falcons para garantir que se mantinha o máximo de amostra possível.

Posto isto, procedeu-se à pré-preparação das amostras.

- A cada amostra adicionou-se:
 - 8mL de água ultra-pura (resistividade $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), obtida por desionização e purificação da água de consumo num sistema Arium® ASTM pro (Sartorius, EUA)
 - 1mL de Padrão interno (Sc, Y, In, Tb e Bi a $100 \mu\text{g/L}$) foi preparada por diluição da solução comercial (100 mg/L) ICP-MS 200.8-IS-1(AccuStandard® , New Haven, CT).
 - HNO_3 de modo a ficarem com um teor final de 2% (v/v). Para o efeito usou-se ácido nítrico concentrado ($\geq 69\% \text{ w/v}$) de elevada pureza (TraceSELECT® , Fluka, França).
 - Para a pipetagem das amostras foram utilizadas pipetas automáticas da marca Gilson (Villers-le-Bel, França), modelo Pipetman P, com pontas de plástico descartáveis.

- Realizou-se uma centrifugação das amostras a 4000 rpm durante 5min numa centrífuga refrigerada de bancada da marca Beckman Coulter, modelo ALLEGRA X-15R;

As amostras foram analisadas no ICP-MS (da marca Thermo, modelo ICAP TM Q (Thermo Scientific, Bremen, Germany)) – Figura 20 - de forma sequencial, registando as suas posições. O aparelho está equipado com uma câmara de nebulização com esfera de impacto arrefecida por um sistema Peltier, um nebulizador Micromist tipo A, uma tocha de quartzo modelo standard e cones (de amostragem e “skimmer”) de Níquel. Foi utilizado como gás de nebulização e gás plasmogénico Árgon de alta pureza (BIP ®, pureza 99.9997%; fornecido por Gasin, Matosinhos, Portugal).

As soluções padrões utilizadas para a calibração do equipamento de ICP-MS foram preparadas por diluição da solução multielementar comercial SCP-33-MS (PlasmaCAL, SCP Science, Canadá).

As condições do equipamento foram previamente ajustadas, utilizando a solução Thermo Tune B ICAP (Thermo Scientific, Reino Unido), para assegurar a máxima sensibilidade e estabilidade do sinal analítico. Os isótopos monitorizados foram ^{121}Sb , ^{137}Ba e ^{208}Pb , ^{88}Sr , ^{66}Zn , ^{65}Cu , ^{27}Al e ^{202}Hg selecionados devido à sua abundância relativa e ausência de interferências isobáricas.

O mercúrio foi analisado em modo semi-quantitativo.

Os resultados foram recolhidos (representados em tabela no anexo II) com recurso ao software Qtegra, do fabricante do equipamento, e, posteriormente analisados.

Segue, abaixo, a tabela com as condições do aparelho (Tabela 2).

Tabela 2 - Condições gerais de operação do equipamento de ICP-MS.

Instrument parameter	Condition
Detector	Sequential
Detection mode	Pulse Counting
Pre-scan	No
Setup of the ICP	

Forward power	15450
Fluxo	1.02
Auxiliary	0.780
Cool	14.0
Lens 1	.35.0
Lens 2	.153.33
CCT bias	-2.0
Torch Horizontal	-0.49
Torch Vertical	0.12
Setup for the main run	
Sweeps	10
Dwell time(s)	0.01
Channel per mass	1
Channel spacing	0.1

Resultados

Neste trabalho pretendeu-se determinar num intervalo temporal e em diferentes zonas de colheita no atirador, a persistência de resíduos de disparo. Foi estabelecida uma janela temporal de 14h após o disparo, com colheitas efetuadas às 0, 3, 8 e 14 horas após os disparos. Foram protocoladas quatro zonas de recolha (mão, narina, face e sobrançelha) com colheitas efetuadas em três atiradores voluntários.

Seguem abaixo os resultados obtidos por ICP-MS, organizados em tabelas, por zonas de recolha pela ordem seguinte: mão, narina, face e sobrançelha. Em cada tabela, estão colocados os voluntários por hora de recolha e os valores referentes a cada elemento analisado, sendo eles: alumínio, cobre, zinco, estrôncio, antimônio, bário, mercúrio e chumbo, respetivamente.

Tabela 3 - Resultados obtidos da zona da mão (ppb).

MÃO								
Voluntário	²⁷ Al	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
0 Horas								
1	25,3	32,6	129	0,712	7,41	25,8	0,002	36,5
2	86,2	59,7	129	1,41	5,18	26,4	0,002	36,6
3	58,2	50,2	257	2,38	13,0	67,7	0,015	37,5
3 Horas								
1	ND	5,53	18,4	0,562	0,015	ND	ND	ND
2	2,63	2,88	ND	0,125	0,125	0,377	ND	1,82
3	ND	ND	228	6,29	ND	0,301	ND	ND
8 Horas								
1	55,3	35,2	30,9	0,410	7,62	31,2	ND	28,1
2	9,68	5,55	156	1,90	1,19	1,69	0,004	2,35
3	100,1	33,1	41,4	0,144	0,911	1,88	0,194	4,21
14 Horas								
1	ND	0,703	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	4,19	ND	19,6	ND	ND	ND	ND	ND
3	12,3	1,09	ND	ND	0,070	0,217	ND	1,39

Tabela 4 - Resultados obtidos da zona da narina (ppb).

NARINA								
Voluntário	²⁷ Al	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
0 Horas								
1	24,2	16,2	99,0	0,333	3,60	8,25	0,002	14,5
2	93,8	63,1	66,9	0,823	11,3	52,9	0,004	48,9
3	12,0	1,39	9,46	0,382	0,102	0,886	0,001	0,851
3 Horas								
1	4,63	2,24	3,47	ND	0,031	0,289	ND	0,155
2	0,906	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	12,5	0,221	ND	0,031	0,170	0,411	ND	5,60
8 Horas								
1	ND	5,33	37,6	0,148	ND	ND	ND	ND
2	12,8	3,29	38,6	0,212	0,095	7,95	ND	0,721
3	9,25	6,77	24,2	0,373	0,103	ND	ND	0,890
14 Horas								
1	3,73	ND	22,6	0,157	ND	ND	ND	ND
2	18,5	ND	9,19	0,009	ND	ND	ND	ND
3	8,19	0,574	18,5	0,031	0,037	0,008	ND	0,399

Tabela 5 - Resultados obtidos da zona da face (ppb).

FACE								
Voluntário	²⁷ Al	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
0 Horas								
1	19,6	12,2	87,1	0,411	1,47	5,62	0,001	7,91
2	14,2	2,74	77,3	0,256	0,0470	0,360	0,001	0,349
3	10,4	2,68	70,0	0,303	0,218	0,918	0,004	1,34
3 Horas								
1	8,43	2,04	21,9	0,036	0,286	0,875	0,001	ND
2	4,32	ND	ND	ND	0,039	0,311	0,001	0,681
3	12,2	2,51	2,42	0,592	0,115	7,39	ND	1,03
8 Horas								
1	ND	9,61	18,9	0,204	2,044	5,63	ND	10,0
2	7,08	3,11	22,4	0,150	0,189	ND	0,001	0,823
3	11,1	2,00	30,6	0,184	0,030	0,240	0,006	1,23
14 Horas								
1	5,59	2,44	9,44	0,126	29,3	0,257	0,010	1,90
2	18,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,167
3	14,8	2,15	17,7	0,138	0,0790	0,361	ND	0,727

Tabela 6 - Resultados obtidos para a zona da sobranceira (ppb).

SOBRANCELHA								
0 Horas								
Voluntário	²⁷Al	⁶⁵Cu	⁶⁶Zn	⁸⁸Sr	¹²¹Sb	¹³⁷Ba	²⁰²Hg	²⁰⁸Pb
1	5,97	0,521	45,4	0,193	0,0370	0,241	0,002	2,13
2	16,6	1,68	104,7	0,313	0,0610	0,413	0,002	0,342
3	9,86	0,812	71,7	0,238	0,0830	2,33	0,001	1,26
3 Horas								
1	6,13	0,834	16,2	0,0810	0,0140	0,936	ND	0,025
2	ND	0,883	ND	ND	0,0630	0,464	ND	0,758
3	12,16	1,11	39,6	0,508	0,0890	0,495	0,073	1,06
8 Horas								
1	3,27	4,35	ND	0,121	0,943	2,09	ND	3,14
2	3,55	2,09	ND	0,0430	0,117	0,365	ND	0,523
3	12,4	7,00	37,3	0,141	0,033	0,687	ND	0,859
14 Horas								
1	3,64	0,477	26,0	ND	0,011	ND	ND	2,727
2	4,73	0,121	41,1	0,111	0,030	0,266	ND	0,666
3	4,06	1,05	8,16	0,0900	ND	0,781	ND	0,436

Discussão de Resultados

O objetivo principal deste trabalho era analisar a persistência de resíduos de disparo ao longo do tempo e em diferentes zonas corporais do atirador. O que se esperaria seria que estivessem presentes no momento logo após o disparo, na recolha relativa às zero horas, seguido de um decréscimo de presença de GSR ao longo do tempo (recolhas às 3, 8 e 14h).

Por ICP-MS analisaram-se outros elementos para além do Pb, Ba e Sb, no entanto, para comparação de resultados foram definidos apenas esses três elementos e comparados entre os voluntários, a diferentes tempos de recolha e em quatro zonas corporais distintas. Tendo em conta que as áreas de passagem da zaragatoa diferiam entre colheitas e entre zonas colhidas considerou-se que, quando se encontrou quantidade superior ao limite de deteção (LD) na amostra esta era classificada como positiva; pelo contrário, valores abaixo do LD foram considerados como negativos.

Tendo em conta que se usaram três voluntários para cada hora, e foram analisados os três elementos convencionais na pesquisa de GSR (Pb, Ba e Sb,) o número máximo de resultados positivos seria nove.

Procedeu-se a uma análise por zonas, começando pela mão direita, uma vez que é a zona convencional onde são feitas as recolhas para análise de resíduos de disparo (Tabela 3). Para cada hora, dispusemos de três voluntários, o que permitiu fazer uma análise comparativa. Às 0h Pb, Ba e Sb foram encontrados nas amostras dos 3 (três) voluntários. Analisando a presença de Pb, Ba e Sb, para a recolha das 3 (três) horas após o disparo na mão direita dos atiradores, obtivemos um total de 5 (cinco) amostras positivas, ou seja, apenas o voluntário 2 apresentava uma amostra com os três elementos presentes. O voluntário 1 mostrou positividade para o Sb, enquanto que, o terceiro voluntário mostrou positividade apenas para o Ba. Na recolha das 8 (oito) horas após o disparo obtivemos nove resultados positivos, ou seja, todos os voluntários apresentaram positividade para o Pb, Ba e Sb. Por último, e como seria de esperar, houve um decréscimo na presença de resíduos de disparo relativamente à recolha das 14 (catorze) horas, com apenas um voluntário a mostrar positividade para os três elementos.

Analisando os resultados da zona das narinas (Tabela 4) às 0h os resultados foram positivos para os três elementos nos três voluntários. Três horas após o disparo, obtivemos 6 (seis) resultados positivos, isto é, dois dos voluntários apresentaram positividade para os três elementos e apenas um não mostrou positividade para nenhum dos elementos. Na recolha das 8 (oito) horas após o disparo, obtivemos cinco resultados positivos, menos um que na recolha anterior. Obtivemos um voluntário sem nenhum resultado positivo, um voluntário com positividade para os três elementos e por último, um voluntário com positividade para o Sb e Pb. Para a recolha das 14 (catorze) horas apenas um voluntário apresentou resultados positivos para os três elementos. Posto isto, pode-se afirmar que os resultados se apresentam positivos até às 8 (oito) horas após o disparo, assim como se tinha observado na recolha na mão, e que após esse período de tempo, os resíduos não apresentam persistência significativa nesta zona. Contrariamente ao que era esperado, por ser uma zona mais “protegida”, em que teoricamente haveria uma maior probabilidade de se encontrar resíduos depositados por mais tempo, talvez, no entanto, devido ao fato de ser uma zona com produção de muco isso impediu que os resíduos se mantivessem. Verificou-se também que a exposição da mucosa nasal aos resíduos pode provocar um ligeiro sangramento, o que ocorreu com um dos voluntários, que pode ter contribuído para um resultado negativo nos resultados encontrados às 14h.

Relativamente à análise da face (Tabela 5), mais precisamente a zona da bochecha direita, para a recolha das 0 (zero) horas todos os elementos deram positivos para os três voluntários. Às 3 (três) horas, todos os voluntários apresentaram resultados positivos, com a exceção do primeiro voluntário, o único que apresentou um resultado negativo para o Pb. Relativamente à recolha das 8 (oito) horas após o disparo, todos os voluntários apresentaram resultados positivos, os voluntário 1 e 3 para os três elementos, e o voluntário 2 para a presença de Sb e Pb, num total de oito amostras positivas em nove. Para a análise das 14 (catorze) horas após o disparo obtivemos sete amostras positivas. Os voluntários 1 e 3 apresentaram positividade para os três elementos, enquanto o voluntário 2 apenas mostrou um resultado positivo para o Pb. Analisando estes

resultados, e contrariamente à recolha da mão e das narinas, podemos afirmar que, os resíduos de disparo se mantêm mesmo após um período de 14 (catorze) horas após o disparo ter sido efetuado. Embora seja uma zona que também está em constante exposição a fatores ambientais, assim como as mãos, provavelmente está menos sujeita ao atrito e que por isso os resíduos podem-se manter por mais tempo.

Por fim, analisando os resultados obtidos na recolha da zona da sobrancelha (Tabela 6), podemos perceber que tanto para as zero horas, como para as três e oito horas após o disparo todos os voluntários apresentaram positividade para o Pb, o Ba e o Sb, contrariamente ao que ocorreu nas outras zonas de recolha. Relativamente à recolha das 14 (catorze) horas também obtivemos resultados positivos, apresentando apenas duas amostras negativas, uma para a presença de Ba no primeiro voluntário, e uma amostra negativa para a presença de Sb para o voluntário 3, sendo o voluntário 2 o único a mostrar positividade para todos os elementos na sua amostra. Embora a zona da face apresente resultados positivos, a zona da sobrancelha apresenta mais amostras positivas, talvez devido ao fato de ser uma zona pilosa e por isso os resíduos não se dispersarem e “se perderem” com tanta facilidade.

Como se esperaria, na recolha relativa às zero horas, logo após o disparo, verificou-se uma presença de Pb, Ba e Sb, em todas as zonas de recolha de todos os voluntários.

Para as amostras recolhidas às 3 horas, da zona da face e sobrancelha, apresentaram resultados positivos para todos os elementos nos três voluntários. Na zona da mão, apenas o voluntário 2 apresentou positividade para os três elementos, tendo o voluntário 1 apresentado um resultado positivo apenas para o Sb e o voluntário 3 apenas para o Ba. Na recolha da narina, apenas o voluntário 2 apresentou resultados negativos para os 3 elementos.

Nas recolhas relativas às 8 horas, a zona da narina foi a que apresentou menos resultados positivos, 5 num total de 9. Nas amostras da zona da face, apresentaram 8 resultados positivos. As recolhas referentes às zonas da

sobrancelha e da mão foram as que apresentaram mais resultados positivos, revelando positividade para os três elementos em todos os voluntários.

Por fim, relativamente à recolha efetuada às 14 horas após o disparo, as zonas da narina e da mão revelaram positividade apenas em três elementos, ou seja, nestes casos, apenas um dos voluntários, para cada zona, apresentou um resultado positivo para os três elementos. As zonas da face e sobrancelha revelaram um total de 7 resultados positivos. Na zona da face as amostras dos voluntários 1 e 3 mostraram positividade para os três elementos, no entanto, o voluntário 2 apenas mostrou positividade para o Pb. Na zona da sobrancelha a amostra do voluntário 1 apenas revelou resultado negativo para o Ba, e a amostra representativa do voluntário 3 revelou-se negativa para o Sb. Em contrapartida, a amostra do voluntário 2 foi positiva para os três elementos.

Pôde-se confirmar um decréscimo de presença de GSR ao longo do tempo (recolhas às 3, 8 e 14h), sendo este decréscimo mais acentuado nas mãos e narina.

Para além da análise de presença de Pb, Ba e Sb, as amostras foram analisadas também para a presença de Al, Cu, Zn, Sr e Hg (modo semi-quantitativo), para não só ser possível uma comparação entre elementos como para o caso de ser necessário avaliar a presença de outros elementos em caso de dúvida relativamente aos resultados obtidos dos elementos principais. Foram escolhidos estes elementos em particular, pois são elementos que também estão presentes nas munições, seja na bala, no invólucro ou até no cano da arma, como anteriormente descrito. Dentro desses quatro elementos os que apresentaram maior percentagem de deteção foram o Al (detetado em 88% das amostras) e o Cu (85% das amostras), havendo presença de ambos até às 14 horas pós-disparo em todas as zonas de recolha. O Sr foi detetado em 81% das amostras analisadas mas não se encontrou em nenhuma das amostras das mãos às 14h. O Zn foi detetado em 79% das amostras mas a maior parte dos resultados negativos foram também às 14h.

Por fim, o Hg foi o elemento menos detetado (apenas em 42% das amostras).

Comparando estes resultados com um estudo análogo baseado na pesquisa de GSR produzidos por arma longa (Samozaryadnyj Karabin sistemi Simonova, 1945 (SKS) de calibre 7.62x39mm), em que as amostras foram recolhidas em diferentes tempos (0h, 2h, 4h e 6h após disparo), algumas das amostras foram recolhidas em zonas idênticas às efetuadas neste estudo (sobrancelha esquerda, a zona do nariz e a região da pinça dorsal da mão esquerda). (Guedes 2018)

A colheita nasal efetuada no estudo referido difere na zona do nariz, que no presente estudo foi realizada na zona interna enquanto no anterior foi externa. Com esse estudo foi possível concluir que nessas zonas, a persistência de GSR mostrou-se positiva no período máximo de 6 horas, o que vai ao encontro dos resultados obtidos neste estudo, que demonstrou positividade para o Pb, Ba e Sb em zonas similares por um período de 8h após disparo. (Guedes 2018)

Conclusões

A balística forense tem um papel de relevância no que diz respeito a conclusões em casos de crimes com recurso a armas de fogo, sendo que através do seu estudo se pode concluir, distâncias e ângulos de disparo, o tipo de arma que foi utilizado e o autor do disparo, neste caso através da pesquisa de GSR.

No entanto, os estudos sobre GSR são maioritariamente realizados com recursos a armas curtas, porém, deve-se ter em conta a importância da pesquisa de GSR provenientes de armas longas, uma vez que o uso deste tipo de armas de forma ilegal aumentou e que o ciclo de disparo difere das armas curtas, logo o local onde se irão depositar os GSR pode também ser diferente.

Atualmente, a pesquisa de GSR é realizada nas mãos do possível autor do disparo, sendo que já são feitos estudos para recolha em outros locais.

Posto isto, e de forma a ampliar os estudos sobre GSR, a sua pesquisa foi realizada recorrendo a uma arma longa e a sua recolha foi realizada, para além da mão do atirador, em zonas não convencionais, como a face (direita), as narinas e a sobancelha (direita) do atirador.

As amostras foram recolhidas em diferentes tempos após o disparo, de forma a nos ser dada uma estimativa de persistência ao longo do tempo. Foram recolhidas com auxílio de zaragatoa e processadas por ICP-MS.

Com este estudo foi possível concluir que, na mão, os resíduos apenas se conservam até, aproximadamente, oito horas após o disparo, sendo assim, mais difícil a sua deteção após esse período. Isto pode dever-se ao fato de as mãos estarem continuamente expostas, sendo de fácil lavagem e estando constantemente em contato com outras superfícies, podendo mesmo, transferir esses resíduos para outros locais.

Contudo, podemos afirmar que num intervalo de até 8 (oito) horas após o disparo, todas as zonas podem servir como zonas de recolha, uma vez que todas elas, até esse limite de tempo, apresentam resultados positivos para a presença de resíduos de disparo. Após esse período, apenas a zona da face (direita) e principalmente a zona da sobancelha (direita) apresentam resíduos de disparo, num período de 14 horas após o disparo.

Podemos concluir que, no caso de disparo de arma de fogo, quando há suspeita do uso de uma arma longa, em que a recolha não é feita num período curto de

tempo, a mão como zona convencional de recolha pode não ser a melhor opção, pois 8 horas após o disparo, a probabilidade de existência de GSR desce consideravelmente, devendo-se optar por outras zonas de recolha, como a face ou a sobrancelha, uma vez que a probabilidade dos resíduos serem detetáveis aumenta para um período de, pelo menos, 14 (catorze) horas.

Espera-se, com este estudo, poder contribuir para uma melhoria nos protocolos de recolha de amostras e ampliar de certa forma o conhecimento de GSR provenientes de disparo de armas longas.

Referências Bibliográficas

"Relatório Anual de Segurança Interna." (RASI) Retrieved 20/07/2017, 2017, from

<https://www.parlamento.pt/Paginas/2017/marco/Relatoriodesegurancanterna2016.aspx>

- Aliste, M. and L. G. Chávez (2016). "Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS." *Forensic Science International* **261**: 14-18.
- Bernal Morales, E. and A. L. Revilla Vázquez (2004). "Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis." *Journal of Chromatography A* **1061**(2): 225-233.
- Blakey, L. S., G. P. Sharples, et al. (2017). "Fate and Behavior of Gunshot Residue-A Review." *Journal of Forensic Sciences*. **63**(1):9-1
- Brožek-Mucha, Z. (2017). "Trends in analysis of gunshot residue for forensic purposes." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **409**(25):5803-5811
- Carvalho, E. A. d. and R. A. d. Carvalho. (2016). "Os calibres atuais e seus limites de emprego em Conflitos Assimétricos." Retrieved 01-06, 2018, from <http://www.defesanet.com.br/armas/noticia/22563/Os-calibres-atuais-e-seus-limites-de-emprego-em-Conflitos-Assimetricos/>.
- Chang, K. H., P. T. Jayaprakash, et al. (2013). "Gunshot residue analysis and its evidential values: a review." *Australian Journal of Forensic Sciences* **45**(1): 3-23.
- Cook, M. (2016). "Gunshot residue contamination of the hands of police officers following start-of-shift handling of their firearm." *Forensic Science International* **269**: 56-62.
- Dalby, O., D. Butler, et al. (2010). "Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review." *Journal of Forensic Sciences* **55**(4): 924-943.
- Doña-Fernández, A., I. d. Andres-Gimeno, et al. (2018). "Real-time detection of GSR particles from crime scene: A comparative study of SEM/EDX and portable LIBS system." *Forensic Science International* **292**: 167-175.
- Fedick, P. W. and R. M. Bain (2017). "Swab touch spray mass spectrometry for rapid analysis of organic gunshot residue from human hand and various surfaces using commercial and fieldable mass spectrometry systems." *Forensic Chemistry* **5**: 53-57.
- Fernandes, L. M. (2015). "Balística Forense." Retrieved 20/07/2017, 2017, from http://apcforenses.org/?page_id=115.
- Fernandes, L. M. (2016). *Balística Forense. O que são as Ciências Forenses? Conceitos, abrangência e perspectivas futuras*. T. M. Ricardo Jorge Dinis-Oliveira. Lisboa, Pactor Editora: 27-34.
- Gassner, A.-L., C. Ribeiro, et al. (2016). "Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms." *Forensic Science International* **266**: 369-378.
- Georg, N. J., L. Kelner, et al. (2011). "ARMAS DE FOGO: ASPECTOS TÉCNICOS PERICIAIS." *Revista Jurídica*: 137-156.

- Goudsmits, E., G. P. Sharples, et al. (2016). "Preliminary classification of characteristic organic gunshot residue compounds." Science & Justice **56**(6): 421-425.
- Guedes, C. D. d. S. (2018). A Prevalência de Resíduos de Disparo de Armas Longas no Atirador. Porto, Instituto Universitário de Ciências da Saúde.
- Heard, B. (2008). "Firearms and Ballistics Examining and Interpretation Forensic Evidence." Wiley - Blackwell.
- Heard, B. J. (2009). *Firearms and ballistics*. (2e ed.). Chichester: John Wiley & Sons.
- JÚNIOR, R. A. and F. COMELLI. (2009). "BALÍSTICA." Retrieved 03-06, 2018, from <http://www.formacaoweb.com.br/ilessons/lay4/licao.php?idLicao=2758>.
- JÚNIOR, R. A. and F. C. GERENT. (2009). "ARMAS DE FOGO." Retrieved 11-06, 2018, from <http://tmp.mpce.mp.br/orgaos/CAOCRIM/pcriminal/apostilabalisticaforense-MPSC.pdf>.
- Kowalski, L. (2015). "HK416." Retrieved 01-06, 2018, from <https://www.mundodasarmas.com/2015/08/hk416.html>.
- Lanças, F. M. (2009). "A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: Finalmente "compatíveis"?" Scientia Chromatographica **1**(2): 35-61.
- Lima, M. M. d. O. and M. A. Z. Vasconcellos (2014). Caracterização de resíduos de disparo de armas de fogo com técnicas micro analíticas e sua diferenciação com resíduos laborais. SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS. Porto Alegre.
- Mach, M., A. Pallos, et al. (1978). "Feasibility of Gunshot Residue Detection Via Its Organic Constituents .1. Analysis of Smokeless Powders by Combined Gas Chromatography-Chemical Ionization Mass-Spectrometry." Journal of Forensic Sciences. **23**(3): 433-445.
- Marques, W. (2009). "A Balística Terminal e o Stopping Power." Retrieved 03-06, 2018, from <http://wesleymarques1.blogspot.com/2009/07/balistica-terminal-e-o-stopping-power.html>.
- Mei, H., Y. Quan, et al. (2016). "Determination of Diphenylamine in Gunshot Residue by HPLC-MS/MS." Journal of Forensic Science and Medicine **2**(1): 18.
- Merli, D., A. Brandone, et al. (2016). "The detection of gunshot residues in the nasal mucus of suspected shooters." International Journal of Legal Medicine **130**(4): 1045-1052.
- Neto, P. and C. F. "Portal do Tiro." Cartuchos, Pólvoras e Projeteis - Noções Básicas Retrieved 27-04-2019, 2019, from <https://www.portaldotiro.com/artigos-tecnicos/municao/228-cartuchos-polvoras-e-projeteis-nocoas-basicas>.
- Products, A. "Aplicações em laboratórios de análise." Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP) e ICP com Espectrômetro de Massa (ICP-MS) Retrieved 05-08, 2018, from <http://www.airproducts.com.br/industries/analytical-laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp-analytical-laboratories.aspx?itemid=8e471387439c4b518218fc44f3748e3d>.

- Reboleira, N. G. I. (2013). Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA. Lisboa, Universidade de Lisboa. **Mestrado em Química**.
- Reid, L., K. Chana, et al. (2010). "Stubs Versus Swabs? A Comparison of Gunshot Residue Collection Techniques." Forensic Sciences **55**: 753-756.
- Reis, E. L. T. d., J. E. d. S. Sarkis, et al. (2004). "Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo por Meio da Técnica de Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo." Química Nova **27**: 409-413.
- Santos, A., P. Ramos, et al. (2015). "Firing distance estimation based on the analysis of GSR distribution on the target surface using ICP-MS—An experimental study with a 7.65mm×17mm Browning pistol (.32 ACP)." Forensic Science International **247**: 62-68.
- Stevens, B., S. Bell, et al. (2016). "Initial evaluation of inlet thermal desorption GC–MS analysis for organic gunshot residue collected from the hands of known shooters." Forensic Chemistry **2**: 55-62.
- Teixeira, V. (2013). Armas de Fogo e Balística Terminal. Ciências Forenses ao Serviço da Justiça. M. F. Pinheiro. Lisboa, Pactor: 253-300.
- Ulrich, A., C. Moor, et al. (2004). "ICP-MS trace-element analysis as a forensic tool." Analytical and Bioanalytical Chemistry **378**(4): 1059-1068.
- Vermelho, L. C. R. (2012). Caracterização Física e Química da Pólvora. Lisboa, Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa. **Grau de Mestre em Engenharia Mecânica**.
- Wallace, J. S. (2018). Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Zadora, G. and Z. Murcha (2003). "SEM-EDX a useful tool for forensic examinations." Materials Chemistry and Physics **81**: 345-348.

Anexos

Anexo I – Regras Básicas de Segurança para o uso e manuseamento de armas de fogo da Polícia de Segurança Pública (PSP)

1. Trate sempre as armas de fogo como se elas estivessem carregadas;
2. Nunca aponte uma arma, a menos que esteja em eventual necessidade de efetuar disparos;
3. Nunca pergunte se as armas estão carregadas. Verifique por si próprio e com as precauções convenientes;
4. Verifique sempre se o cano da arma está devidamente limpo de óleo ou de qualquer possível obstrução;
5. Evite sempre as “habilidades” com armas ou disparos em “seco”, a não ser que esteja em local adequado para isso;
6. Certifique-se sempre do alvo antes de puxar o gatilho;
7. Nunca dispare sobre superfícies duras ou planas. Evitará deste modo eventuais ricochetes;
8. Guarde sempre as armas e as munições separadamente, se possível fechadas à chave e longe do alcance de crianças;
9. Evite sempre ingerir bebidas alcoólicas antes ou durante uma sessão numa carreira de tiro ou em atividade de caça;
10. Lembre-se, as armas em si não são perigosas. Tudo depende de quem e como as usa. Tenha sempre presente: “as armas, raramente dão oportunidade de cometer segundo erro”.

Anexo II – Resultados do ICP-MS

Tabela 7 - Resultados do ICP-MS.

		27Al	65Cu	66Zn	88Sr	121Sb	137Ba	202Hg	208Pb	
		Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	Y (ppb)	
1	Aqueous_blank_	8,292661	0,01694	0,895916	0,160255	0,001161	0,078829	0,000418	0,007791	
2	Blank	7,75095	0,018134	0,877911	0,161509	0,001071	0,081716	0,000499	0,008808	
3	P1	8,637857	1,051741	1,895311	1,169739	0,989063	1,067396	0	1,0055	
4	P2	9,53079	2,133457	2,953245	2,236382	2,04	2,119023	0	2,060632	
5	P5	12,49291	5,181193	5,808819	5,223902	5,005704	5,038029	0	4,972911	
6	P10	17,30403	10,65045	10,94174	10,60682	10,46886	10,28584	0	10,22396	
7	P20	26,02028	21,11184	20,50659	20,50794	20,69207	20,40889	0	20,43175	
8	P50	52,40869	51,75356	50,11594	50,5355	49,54211	50,27767	0	49,97035	
9	P100	97,5916	98,82356	99,68703	99,55236	100,0427	99,74585	0	99,90616	
10	Clean_blank	7,638371	0,053225	0,877447	0,188813	0,152065	0,237927	0,000509	0,041925	
11	Clean_blank_1	7,550664	0,031551	0,903514	0,163824	0,046643	0,135163	0,000611	0,030686	
12	Clean_blank_2	7,823666	0,061482	1,17777	0,178429	0,037326	0,100222	0,000373	0,054361	
13	CRM_100x	97,36943	383,1773	375,3912	509,8247	20,35211	1565,106	0,00112	50,77037	
14	Clean_blank_3	7,547031	0,153202	0,968584	0,314918	0,039323	0,67333	0,000441	0,056355	
15	Clean_blank_4	7,714523	0,280929	1,079133	0,473025	0,043679	1,050794	0,000441	0,067977	
16	1	BRANCO	10,881	0,902	97,063	0,316	0,098	0,514	0,001	0,637
17	2	BRANCO	11,176	0,817	103,591	0,384	0,066	0,594	0,001	1,075
18	3	BRANCO	7,979	0,923	85,652	0,255	0,040	0,359	0,001	0,290
19	4	NARIZ	29,835	33,525	107,189	0,566	15,707	28,014	0,002	48,249
20	5	PEITO	45,641	243,337	154,039	1,021	210,653	377,759	0,001	936,598
21	6	CARA	22,681	91,470	112,993	0,688	110,694	155,828	0,001	295,136
22	7	14B-N1	10,320	1,544	59,106	0,299	0,796	1,640	0,001	2,753
23	8	14B-M1	15,111	1,241	124,721	1,030	0,183	1,003	0,001	1,144
24	9	14B-F1	11,689	1,397	88,648	0,403	0,119	0,757	0,001	0,903
25	10	14B-S1	9,108	1,224	81,924	0,414	0,131	0,676	0,011	1,032
26	11	14B-N2	26,300	20,850	97,545	0,417	4,624	13,860	0,005	28,875
27	12	14B-M2	29,175	33,794	101,637	1,651	7,081	17,144	0,002	32,698
28	13	14B-F2	14,571	6,179	120,014	0,364	1,351	4,747	0,002	5,606
29	14	14B-S2	5,297	1,938	39,235	0,147	0,158	0,493	0,001	0,696
30	15	14B-N3	8,542	0,767	73,051	0,301	0,055	0,435	0,001	0,330
31	16	14B-M3	12,697	1,073	328,961	5,191	0,071	1,102	0,001	0,516
32	17	14B-F3	10,404	0,976	105,530	0,376	0,061	0,408	0,002	0,403
33	18	14B-S3	9,630	0,963	76,285	0,314	0,071	0,365	0,001	0,400
34	19	14N1	14,051	1,108	81,662	0,456	0,088	0,583	0,001	0,722
35	20	14M1	12,053	1,944	106,626	0,500	0,083	0,619	0,003	0,608
36	21	14F1	17,279	3,844	98,086	0,529	29,409	1,014	0,011	2,805
37	22	14S1	12,744	1,701	107,933	0,371	0,142	0,469	0,002	3,759
38	23	14N2	44,820	10,568	106,743	0,479	2,128	7,065	0,001	16,080

39	24	14M2	33,371	20,621	121,207	0,602	2,036	10,240	0,001	13,893
40	25	14F2	47,783	3,608	65,875	0,339	0,516	2,071	0,002	5,773
41	26	14S2	10,029	2,059	80,353	0,258	0,188	0,759	0,001	1,362
42	27	14N3	16,737	1,341	91,581	0,332	0,092	0,523	0,001	0,729
43	28	14M3	24,988	2,168	189,792	2,116	0,141	1,319	0,001	1,901
44	29	14F3	25,231	3,129	123,201	0,514	0,140	0,769	0,002	1,130
45	30	14S3	13,693	2,016	84,445	0,404	0,066	1,146	0,001	0,836
46	31	8N1	27,963	10,846	120,169	0,526	1,299	3,420	0,002	6,151
47	32	8M1	75,715	44,630	124,542	1,219	8,477	33,506	0,001	33,582
48	33	8F1	18,606	13,767	94,924	0,490	2,362	6,848	0,001	11,804
49	34	8S1	13,545	5,516	91,582	0,395	1,081	2,716	0,001	4,032
50	35	8N2	20,112	4,069	104,794	0,496	0,142	8,565	0,001	0,966
51	36	8M2	21,183	7,015	236,879	2,361	1,261	2,338	0,006	2,933
52	37	8F2	15,204	4,510	78,041	0,424	0,227	1,055	0,002	1,072
53	38	8S2	12,297	2,734	62,552	0,327	0,159	0,722	0,001	0,857
54	39	8N3	21,562	8,109	94,110	0,725	0,152	0,922	0,002	1,305
55	40	8M3	114,274	34,309	139,142	1,126	0,966	2,532	0,196	5,182
56	41	8F3	22,456	3,048	96,807	0,456	0,091	0,589	0,007	1,583
57	42	8S3	24,106	7,864	99,382	0,488	0,083	1,153	0,003	1,775
58	43	8B-N1	31,901	5,514	82,619	0,378	2,324	8,507	0,003	6,387
59	44	8B-M1	20,390	9,418	93,555	0,809	0,854	2,355	0,002	5,525
60	45	8B-F1	21,373	4,155	76,032	0,286	0,318	1,223	0,001	1,802
61	46	8B-S1	10,274	1,169	102,334	0,274	0,138	0,629	0,002	0,896
62	47	8B-N2	7,320	0,777	66,173	0,284	0,047	0,616	0,002	0,245
63	48	8B-M2	11,500	1,470	80,532	0,460	0,065	0,647	0,002	0,583
64	49	8B-F2	8,120	1,396	55,629	0,274	0,038	2,498	0,001	0,249
65	50	8B-S2	8,749	0,647	71,928	0,284	0,042	0,357	0,002	0,334
66	51	8B-N3	12,313	1,342	69,862	0,352	0,049	3,187	0,002	0,415
67	52	8B-M3	14,217	1,191	97,698	0,982	0,055	0,652	0,002	0,969
68	53	8B-F3	11,349	1,044	66,221	0,272	0,061	0,349	0,001	0,352
69	54	8B-S3	11,730	0,864	62,034	0,347	0,050	0,466	0,013	0,916
70	55	3B-N1	9,648	1,203	73,859	0,303	0,047	0,408	0,004	0,406
71	56	3B-M1	38,103	4,205	97,724	0,620	0,186	1,203	0,003	1,925
72	57	3B-F1	10,934	1,454	67,957	0,305	0,059	0,419	0,001	1,638
73	58	3B-S1	10,061	0,898	64,794	0,237	0,042	0,346	0,004	0,373
74	59	3B-N2	12,126	1,445	133,160	0,466	0,107	0,703	0,002	0,538
75	60	3B-M2	17,159	7,219	121,111	0,851	0,290	1,296	0,002	1,478
76	61	3B-F2	13,225	3,513	91,935	0,408	0,100	0,687	0,001	0,565
77	62	3B-S2	11,468	1,082	105,288	0,391	0,077	0,580	0,002	0,499
78	63	3B-N3	9,140	1,001	100,409	0,360	0,058	0,406	0,001	0,639

79	64	3B-M3	24,206	4,804	71,382	0,467	0,211	0,829	0,002	1,062
80	65	3B-F3	11,713	1,983	82,378	0,332	0,065	0,433	0,004	0,422
81	66	3B-S3	10,910	0,899	84,508	0,266	0,051	0,413	0,001	0,385
82	67	3N1	14,275	3,446	77,328	0,289	0,078	0,697	0,002	0,561
83	68	3M1	36,653	9,733	116,153	1,182	0,201	1,145	0,002	1,552
84	69	3F1	19,366	3,491	89,838	0,341	0,345	1,294	0,002	0,978
85	70	3S1	16,194	1,732	80,923	0,318	0,056	1,282	0,001	0,398
86	71	3N2	13,032	1,217	74,899	0,283	0,075	0,545	0,001	0,525
87	72	3M2	19,793	10,095	93,956	0,976	0,415	1,673	0,001	3,293
88	73	3F2	17,540	2,628	61,209	0,407	0,139	0,998	0,002	1,246
89	74	3S2	10,750	1,965	73,033	0,365	0,140	1,044	0,001	1,257
90	75	3N3	21,658	1,222	77,955	0,391	0,228	0,817	0,001	6,240
91	76	3M3	17,506	1,842	299,718	6,763	0,082	1,130	0,001	0,922
92	77	3F3	23,913	4,492	84,794	0,924	0,180	7,826	0,001	1,450
93	78	3S3	23,074	2,011	124,078	0,774	0,140	0,908	0,084	1,440
94	79	0B-N1	8,438	0,685	87,238	0,254	0,055	0,325	0,005	4,507
95	80	0B-M1	11,320	1,897	125,325	0,561	0,089	0,676	0,003	1,750
96	81	0B-F1	7,917	0,691	58,881	0,279	0,048	0,345	0,001	0,646
97	82	0B-S1	5,969	0,521	45,378	0,193	0,037	0,241	0,002	2,127
98	83	0B-N2	14,429	1,152	100,329	0,514	0,107	1,039	0,001	0,626
99	84	0B-M2	15,165	1,275	137,191	1,649	0,049	0,565	0,001	0,468
100	85	0B-F2	14,189	2,741	77,334	0,256	0,047	0,360	0,001	0,349
101	86	0B-S2	16,556	1,675	104,703	0,313	0,061	0,413	0,002	0,342
102	87	0B-N3	19,427	2,645	83,804	0,462	0,209	1,942	0,002	3,803
103	88	0B-M3	12,649	5,485	91,957	0,463	0,441	1,362	0,001	3,219
104	89	0B-F3	10,398	2,681	70,008	0,303	0,218	0,918	0,004	1,342
105	90	0B-S3	9,861	0,812	71,710	0,238	0,083	2,333	0,001	1,257
106	91	0N1	24,247	16,161	99,036	0,333	3,599	8,205	0,002	14,486
107	92	0M1	25,256	32,623	129,319	0,712	7,406	25,797	0,002	36,461
108	93	0F1	19,552	12,151	87,100	0,411	1,474	5,618	0,001	7,912
109	94	0S1	12,305	2,360	106,901	0,303	0,685	2,537	0,002	2,742
110	95	0N2	93,839	63,137	66,892	0,823	11,323	52,871	0,004	48,990
111	96	0M2	86,240	59,674	129,107	1,411	5,180	26,425	0,002	36,622
112	97	0F2	31,836	8,979	132,151	0,641	2,984	22,131	0,001	15,633
113	98	0S2	15,513	2,658	78,604	0,282	0,169	0,912	0,001	2,613
114	99	0N3	12,043	1,397	90,463	0,382	0,102	0,886	0,001	0,851
115	100	0M3	58,231	50,151	257,845	2,380	13,033	67,711	0,015	37,518
116	101	0F3	20,482	2,378	93,898	0,449	0,122	0,928	0,001	1,328
117	102	0S3	14,729	4,027	63,251	0,294	0,075	0,926	0,031	1,845