



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM  
CIÊNCIAS FORENSES

ESTUDO DO PODER DISCRIMINATÓRIO DAS PÓLVORAS  
USANDO A QUIMIOMETRIA

Trabalho submetido por  
**Gizé Gama Adriano**  
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em  
Ciências Forenses

**Setembro de 2019**



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO EM TECNOLOGIAS LABORATORIAIS EM  
CIÊNCIAS FORENSES

ESTUDO DO PODER DISCRIMINATÓRIO DAS PÓLVORAS  
USANDO A QUIMIOMETRIA

Trabalho submetido por  
**Gizé Gama Adriano**  
para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Laboratoriais em  
Ciências Forenses

Trabalho orientado por  
**Prof. Doutor Alexandre Quintas**

e coorientado por  
**Mestre Carla Ferreira e Prof. Doutor Carlos Família**

**Setembro de 2019**

# DEDICATÓRIA

Para a Gigi (in memoriam), com eterna saudade.

*“Tudo aquilo que sou,  
ou pretendo ser,  
devo a um anjo:  
minha mãe.”  
(Abraham Lincoln)*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o reflexo de meses de trabalho e aprendizagem, com muita dedicação e partilha de conhecimentos permitiu a sua finalização, e agora resulta na despedida da vida acadêmica e no começo de novos desafios. Muitos foram aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este fim fosse alcançado.

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu pai, e aos meus irmãos, Jacira e Paulo, por não terem me deixado desistir, na fase mais difícil das nossas vidas, dando-me muito apoio e força para que eu continuasse a lutar. A vocês, o meu eterno agradecimento.

Em seguida, agradeço ao meu orientador, Prof. Doutor Alexandre Quintas, e aos meus coorientadores, Mestre Carla Ferreira e Prof. Doutor Carlos Família, por toda a ajuda, apoio, paciência e acompanhamento ao longo deste trabalho. Em especial à Mestre Carla, por ajudar-me em todas as mínimas dúvidas que tinha, apresentando sempre a sua disponibilidade em ajudar. Muito obrigada.

Agradeço às minhas amigas (Sandra, Carla e Rossana) e familiares que sempre se mostraram preocupados e dando uma palavra de apoio durante esta jornada.

Às minhas colegas do mestrado, que sempre me ajudaram quando precisei, dando um conselho, uma palavra amiga, e ajudar a animar nos momentos de maior stress. Agradeço também às colgas do laboratório 302, que sempre estavam ali para ajudar em qualquer questão.

À todos o meu Muito Obrigada.

## RESUMO

Com o aumento do número de crimes envolvendo armas de fogo, surgiu na investigação criminal, a necessidade de ligar um suspeito à arma do crime. Para esse efeito, recorre-se a balística, onde os vestígios deixados pela arma (resíduos de disparo da arma), que são como uma impressão digital da arma, são analisadas através de técnicas forenses, e assim obter as informações relevantes para a investigação criminal. A detecção e a identificação dos resíduos, são factores chave para a análise forense.

O objectivo deste trabalho de investigação é o estudo do poder de discriminação das pólvoras através da análise discriminatória. Para isso foram utilizadas 12 tipos diferentes de pólvora (várias marcas e modelos) e 9 compostos, que geralmente são encontradas nas pólvoras, que foram utilizados como padrão. Das várias técnicas de análise existentes, para este trabalho optou-se pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e pela Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massa, que são as técnicas mais utilizadas para a análise de pólvora. Para a análise discriminatória recorreu-se á Análise da Componente Principal. Além da análise química da pólvora, estas também foram sujeitas a uma análise física, onde foram analisadas as características macroscópicas de cada pólvora.

A discriminação da pólvora é possível, tanto a nível das características macroscópicas como através da análise dos resíduos da pólvora. Das técnicas de análise utilizadas, verificou-se que a análise por Cromatografia Gasosa foi a melhor na obtenção de resultados e que esta técnica junto com a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier são técnicas que se complementam. Em relação ao poder discriminatório, a análise pela Cromatografia Gasosa foi a melhor na discriminação das pólvoras, onde as melhores marcas que se conseguem discriminar são a Federal Ammunition, a Eley (Match Pistol) e RWS (Semi-auto).

**Palavras-Chave:** Pólvora, discriminação, FTIR, GC-MS

## ABSTRACT

As the number of firearm-related crimes has increased, the criminal investigation has led to the need to link a suspect with the murder weapon. For this purpose, ballistics is used, where the traces left by the gun (gunshot residues), which are like a fingerprint of the gun, are analyzed through forensic analytical techniques, and thus obtain the relevant information for the criminal investigation. The detection and identification of residues are a important factors for forensic analysis.

The aim of this research was to study of gunpowder discrimination through discriminatory analysis. For that, 12 different types of gunpowder (various brands and models) and 9 compounds, commonly found in gunpowder, were used as standard. Of the various existing analysis techniques, was chosen, for this work, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography with Mass Spectrometry, that were the most used techniques for gunpowder analysis, and for discriminatory analysis appealed Principal Component Analysis. In addition to the chemical analysis of gunpowder, they were also subjected to a physical analysis, where the macroscopic characteristics of each gunpowder were analyzed.

The discrimination of gunpowder is possible, both in terms of macroscopic characteristics and through analysis of gunpowder residues. From the analysis techniques used, it was found that the Gas Chromatography analysis was the best one to obtain results and that this technique together with Fourier Transform Infrared Spectroscopy are complementary techniques. Regarding discriminatory power, Gas Chromatography analysis was the best in gunpowder discrimination, where the best marks that can be discriminated are Federal Ammunition, Eley (Match Pistol) and RWS (Semi-auto).

**Keywords:** Gunpowder, discrimination, FTIR, GC-MS

## ÍNDICE

RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
ÍNDICE.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS .....	5
ÍNDICE DE TABELAS .....	6
ÍNDICE DE GRÁFICOS .....	7
ABREVIATURAS .....	8
1. INTRODUÇÃO .....	11
1.1. Resíduos de pólvora .....	11
1.1.1. Composição .....	12
1.1.2. Formação de resíduos de pólvora .....	20
1.1.3. Morfologia .....	22
1.1.4. Pó preto e pó “sem fumo”.....	24
1.1.5. Persistência .....	25
1.1.6. Semelhança dos RDA com partículas provenientes de viaturas automóveis e de pólvora utilizada em fogo de artifício .....	27
1.2. Técnicas de recolha e análise .....	28
1.2.1. Técnicas de recolha.....	28
1.2.2. Técnicas de análise: FTIR .....	30
1.2.3. Técnicas de análise: GC/MS.....	32
1.2.4. Quimiometria.....	33
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
2.1. Amostragem .....	35
2.1.1. Recolha das amostras de pólvora.....	35
2.1.2. Preparação dos padrões.....	35
2.1.3. Preparação das amostras: .....	36
2.2. FTIR .....	36
2.3. GC/MS.....	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
3.1. Características macroscópicas das munições .....	37
3.2. Análise por Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier.....	38

3.2.1. Padrões dos componentes da pólvora.....	38
3.2.2. Pólvoras .....	39
3.3. Análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massa.....	41
3.3.1. Análise cromatográfica dos Padrões.....	41
3.3.2. Análise cromatográfica das pólvoras.....	43
3.3.3. Análise dos tempos de retenção dos cromatogramas .....	46
3.4. Análise comparativa dos resultados de FTIR e GC/MS.....	48
3.5. Análise Discriminatória.....	55
3.5.1. FTIR.....	55
3.5.2. GC/MS.....	56
4. CONCLUSÃO .....	59
5. BIBLIOGRAFIA.....	60

ANEXOS

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da expansão da pluma quando o projétil sai da arma. ....	20
Figura 2: Alguns exemplos das formas da pólvora. ....	22
Figura 3: Exemplos da pólvora não queimadas, em forma de bastão (a), esfera (b), floco quadrilateral (c) e floco de disco (d).....	22
Figura 4: Exemplos de uma partícula queimada. ....	22
Figura 5: Imagem ilustrativa das partes constituintes da munição.....	23
Figura 6: Transferência secundária.....	27
Figura 7: Exemplos de fitas adesivas: (a) fita cola; (b) fita adesiva de fundo branco; (c) fita adesiva de fundo preto; (d) fita adesiva em rolo; (e) fita adesiva de fundo branco; (f) fita adesiva de fundo preto.....	29
Figura 8: Exemplos de zaragatoas: (a) zaragatoa com aplicador para recolha de DNA; (b) zaragatoa dupla; (c) zaragatoa com proteção na ponta; (d) zaragatoa em tubo de ensaio estéril. ....	29
Figura 9: Exemplificação do uso da zaragatoa.....	29
Figura 10: Exemplos de <i>stubs</i> : a) <i>stubs</i> de alumínio, b) <i>stubs</i> em suporte e com fita adesiva de carbono.....	30
Figura 11: Exemplos do uso dos <i>stubs</i> . ....	30
Figura 12: Esquema da reflexão do sistema ATR.....	31
Figura 13: Tempos de retenção correspondentes ao cromatograma do 3º replicado da amostra A (1= 25.237, 2=31.409, 3=36.937 e 4=41.688). ....	44
Figura 14: Cromatograma do 3º replicado da amostra J.....	44
Figura 15: PCA Heatmap dos resultados de FTIR das amostras.....	55
Figura 16: PCA scatterplot dos resultados de FTIR das amostras. ....	56
Figura 17: Matriz de características para as amostras pelo GC/MS.....	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Compostos inorgânicos que podem contribuir para os resíduos de disparo de arma. ....	17
Tabela 2: Compostos orgânicos que podem contribuir para os resíduos de disparo de arma. ....	18
Tabela 3: Tabela com a denominação dada a cada amostra. ....	35
Tabela 4: Características macroscópicas das munições. ....	37
Tabela 5: Tabela resumo com os gráficos de FTIR referentes as amostras. ....	40
Tabela 6: Tempos de retenção e os principais iões dos padrões. ....	42
Tabela 7: Tabela com os gráficos de GC/MS referentes as amostras. ....	45
Tabela 8: Tabela com a média e desvio padrão dos componentes para cada amostra. ...	47
Tabela 9: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra A. ....	48
Tabela 10: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra B. ....	49
Tabela 11: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra C. ....	49
Tabela 12: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra D. ....	50
Tabela 13: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra E. ....	50
Tabela 14: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra F. ....	51
Tabela 15: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra G. ....	51
Tabela 16: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra H. ....	52
Tabela 17: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra I. ....	53
Tabela 18: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra J. ....	53
Tabela 19: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra K. ....	54
Tabela 20: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra L. ....	54

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Gráfico de FTIR com todos os padrões.....	38
Gráfico 2: Gráfico do FTIR referente aos triplicados da amostra B. ....	39
Gráfico 3: Gráfico do FTIR referente aos triplicados da amostra D. ....	40

## ABREVIATURAS

- ▲ % - Percentagem
- ▲ %m m<sup>-1</sup> – Percentagem mássica
- ▲ ~ - Aproximadamente
- ▲ 2-nDPA - 2- nitrodifenilamida
- ▲ 2,4-DNT - 2,4-dinitrotolueno
- ▲ 2,6-DNT - 2,6-dinitrotolueno
- ▲ 4-nDPA - 4-nitrodifenilamida
- ▲ Al – Alumínio
- ▲ ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais
- ▲ Ba - Bário
- ▲ C - Carbono
- ▲ Ca – Cálcio
- ▲ Cl - Cloro
- ▲ cm – centímetros
- ▲ CO – Monóxido de carbono
- ▲ CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono
- ▲ COV – Componentes Voláteis Comuns
- ▲ Cr – Crómio
- ▲ Cu – Cobre
- ▲ DBP – Dibutil Ftalato
- ▲ DCM – Diclorometano
- ▲ DMP - Dimetil Ftalato
- ▲ DNT – Dinitrotolueno
- ▲ DNT – Dinitrotolueno
- ▲ DPA - Difenilamina
- ▲ EC – Etil Centralite
- ▲ FBI – Federal Bureau of Investigation
- ▲ Fe - Ferro
- ▲ FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- ▲ FTIR-ATR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Atenuada

- ▲ GC – Cromatografia Gasosa
- ▲ GC/MS – Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectro de Massa
- ▲ H e H<sub>2</sub> – Hidrogénio
- ▲ H<sub>2</sub>O – Água
- ▲ HAP - Hidrocarboneto Aromático Policíclico
- ▲ HCA – Análise de Cluster Hierárquica
- ▲ IV – Infra-Vermelho
- ▲ K - Potássio
- ▲ m/z – razão massa /carga
- ▲ MC – Metil Centralite
- ▲ MEC – Metil-Etil-Cetona
- ▲ MeOH – Metanol
- ▲ mg – miligramas
- ▲ Mg mL<sup>-1</sup> – miligrama por mililitro
- ▲ min – minutos
- ▲ mm – milímetros
- ▲ MS – Espectrometria de Massa
- ▲ N-N-DPF – N-N-Difenilformamida
- ▲ N-NDPA - N-Nitrosodifenilamina
- ▲ N e N<sub>2</sub> – Azoto
- ▲ NC – Nitrocelulose
- ▲ NG – Nitroglicerina
- ▲ Ni – Níquel
- ▲ nm – nanómetro
- ▲ NQ – Nitroguanidina
- ▲ °C – grau centigrado
- ▲ °C/min – graus por minuto
- ▲ P – Fósforo
- ▲ Pb - Chumbo
- ▲ PCA – Análise de Componente Principal
- ▲ PLS – Quadrados mínimos parciais
- ▲ PLSDA – Análise discriminante parcial por mínimos quadrados
- ▲ PP – Pó Preto
- ▲ PSF – Pó Sem Fumo

- ▲ RA – Resíduo de Arma
- ▲ RDA – Resíduos de Disparo de Arma
- ▲ RDAI - Resíduos de Disparo de Arma Inorgânicos
- ▲ RDAO – Resíduos de Disparo de Arma Orgânicos
- ▲ RDC – Resíduos de descarga de cartucho
- ▲ RP – Resíduo de Pólvora
- ▲ S – Enxofre
- ▲ Sb – Antimônio
- ▲ SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento
- ▲ SEM-EDX – Microscopia Electrónica de varrimento com análise de energia dispersiva de raio-x
- ▲ Si – Silício
- ▲ Sn – Estanho
- ▲ Sr - estrôncio
- ▲ Ti - titânio
- ▲ TNT – Trinitrotolueno
- ▲ T<sub>R</sub> – Tempo de retenção
- ▲ US – Estados Unidos da América
- ▲ Zn – Zinco
- ▲ Zr – Zircônio
- ▲ μL – microlitro
- ▲ μm – micrómetro

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Resíduos de pólvora

Na investigação criminal muitas vezes surge a necessidade de ligar um suspeito à arma do crime. O número de crimes usando armas de fogo tem vindo a aumentar de acordo com os dados estatísticos<sup>1</sup>. A análise forense em situações de uso de arma é meramente indicativa da presença ou ausência de resíduos de disparo no suspeito da utilização da arma. De facto, o recurso à balística atua fundamentalmente numa perspectiva dissuasora de forma a reduzir o número de crimes relacionados com armas. Contudo, os vestígios microscópicos deixados pelo disparo são como que uma impressão digital da arma, refletindo as suas características<sup>2</sup>, pelo que é possível desenvolver métodos de análise forense capazes de gerar informação mais relevante para a investigação criminal.

Os resíduos de disparo de arma (RDA) ou simplesmente resíduos de pólvora apresentam uma composição química complexa, devido à mistura heterogénea de diferentes espécies químicas, resultantes da pólvora expelida na expansão dos produtos voláteis gerados na explosão do cartucho. Nas últimas três décadas os RDA foram considerados um factor importante para fazer prova do disparo de uma arma ou da presença num cenário onde houve disparos<sup>2</sup>. Assim, a deteção e identificação dos RDA tem sido um aspecto chave na análise forense em casos com disparo de arma. Estes resíduos podem ser encontrados em cenários de crime, podendo ser usados para gerar evidências químicas (através de análises químicas para a identificação da pólvora) ou físicas (quando usada meramente para identificar a sua presença)<sup>3,4</sup>.

São múltiplas as questões científicas por responder na análise forense de RDA, entre as quais: Compreensão quantitativa e qualitativa da composição química da estrutura dos RDA<sup>5</sup>; Determinação do tempo desde o último disparo de uma arma encontrada com um suspeito ou de cartuchos usados encontrados num local de crime<sup>6</sup>. A reconstrução do incidente requer: (i) a identificação do suspeito; (ii) determinar a distância do disparo; (iii) determinar o tipo de munição usada; (iv) determinar o tempo desde o disparo, entre outros factores, que são objecto de estudos macroscópicos, microscópicos e analíticos, necessários para colocar o suspeito no cenário de crime<sup>7-10</sup>. Em relação ao tempo decorrido desde o disparo da arma, para determinar se esta foi

disparada recentemente ou não, pode realizar-se a análise da camada de poeira ou de ferrugem na superfície interna do cano da arma, ou através da análise química dos compostos gasosos e voláteis que compõem os resíduos de disparo de arma orgânicos (RDAO)<sup>11,12</sup>. A amostra de RDA deve ser recolhida o mais próximo possível do incidente, a fim de se poder analisar os resultados de forma profícua, devido ao facto de existir um decréscimo rápido da quantidade de partículas da pólvora com o tempo após o disparo<sup>10,13</sup>. Nos casos em que o atirador deixa o local do crime, imediatamente após o disparo, a quantidade de RDA nas suas mãos ou roupa pode ser menos significativa, uma vez que os RDA são partículas que permanecem no ar por um período limitado de tempo após o disparo<sup>14</sup>.

A utilidade dos RDA como evidencia física para distinguir um possível atirador de um não atirador depende de factores como o tempo desde a deposição, eficiência do processo de recolha de amostra e preparação das amostras<sup>15</sup>.

O estudo da persistência e da transferência dos RDA nos suspeitos tem sido um assunto pertinente para os cientistas forenses, por este motivo seja importante entender-se o mecanismo que se encontra associado à perda das partículas para melhor compreensão dos resultados da análise dos RDA<sup>16</sup>. Estas partículas RDA podem ser classificadas segundo critérios de composição, morfologia e tamanho<sup>8,17-19</sup>.

### 1.1.1. Composição

Os resíduos provenientes das armas de fogo são designados por Resíduos de Disparo de Arma (RDA), resíduos da descarga do cartucho (RDC), resíduo de pólvora (RP), resíduo de arma (RA), ou simplesmente pólvora<sup>20,21</sup>. O termo RDA refere-se aos compostos voláteis e materiais particulares libertados durante o disparo de uma arma, tais como óxidos inorgânicos, vapores e partículas metálicas, formados dos ingredientes encontrados no iniciador<sup>11,22,23</sup>. O estudo dos resíduos metálicos deixados pela arma, é um tópico particularmente sensível cuja importância foi bem estabelecida no campo forense uma vez que os resíduos podem ser deixados pelo projétil, pelo cartucho ou pelos componentes do iniciador<sup>24</sup>. A composição dos RDA podem variar devido ao processo de queima, pelo que é importante que os compostos tenham uma origem conhecida e os únicos a serem considerados, uma vez que compostos como o naftaleno

e os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP's), além de presentes nos RDAO, também são produtos de combustão universal<sup>25</sup>. A detecção dos principais componentes que compõem os RDA, tais como, Etil centralite (EC), Metil centralite (MC) e os derivados nitrados da difenilamina (DPA), são essenciais para determinar a presença de pólvora<sup>26</sup>. Estes resíduos são depositados nas mãos, cara ou roupas do suspeito, e quando estas partículas são recolhidas e analisadas, quanto à presença das moléculas referidas anteriormente, permite uma identificação bem sucedida do suspeito<sup>23</sup>.

Os RDA são o resultado da combustão de matéria orgânica e inorgânica originários do propulsor e do lubrificante da arma. As partículas RDA variam a sua cor em bronze, castanho e preto<sup>18,26,27</sup>. Os componentes originais de combustão incluem RDAO, partículas da munição, propulsor, assim como vestígios de componentes elementares da arma (também designados como RDA inorgânicos (RDAI)), projétil (bala), cartucho e iniciador<sup>27,28</sup>. A probabilidade de recuperar RDAO numa cena de crime é considerado maior, comparado com as partículas RDAI<sup>27</sup>. A análise de RDAO representa informação valiosa para as práticas operacionais. Os RDAO são os componentes dos explosivos, plastificantes, estabilizadores e outros químicos comuns de partículas queimadas, parcialmente queimadas e não queimadas<sup>29,30</sup>. Entre os RDAO encontram-se os HAP. Os HAP formam-se predominantemente durante a combustão incompleta da matéria orgânica, como a madeira, gás, combustível e carvão<sup>31</sup>. Os RDAO como a nitroglicerina (NG) e dinitrotolueno (DNT) são encontrados na mistura do iniciador e na pólvora “sem fumo”<sup>32</sup>.

Os Componentes voláteis orgânicos comuns (COV), encontrados como aditivos em pó “sem fumo”, incluem estabilizadores, tais como DPA, EC, e supressores de flash como 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT)<sup>33</sup>. A DPA e a EC são os estabilizadores mais comum usados nas pólvoras, para prevenir a decomposição de componentes como NG<sup>26,32</sup>. Também são adicionados para aumentar a vida útil da pólvora ao prevenir a acumulação de óxidos nitrosos e nítricos formados pela decomposição da nitrocelulose (NC) e NG<sup>34</sup>. A DPA e alguns compostos nitrados derivados são usados como estabilizadores para os pós de base simples, dupla com uma percentagem igual ou superior a 20% de NG<sup>35</sup>.

Os RDAI referem-se a partículas inorgânicas depositadas na pessoa e na área a volta da arma após o disparo, consistindo maioritariamente em metais pesados, sais inorgânicos e grafite, originários do iniciador, assim como da bala, cartucho e outras

partes da arma<sup>30,33</sup>. As partículas orgânicas ou do propulsor são maiores que os RDAI, variando a sua dimensão entre partículas visíveis e partículas microscópicas<sup>30</sup>. Os compostos encontrados nos RDAI são maioritariamente nitratos, nitritos e contra-íões metálicos provenientes do iniciador e do propulsor<sup>36</sup>. Também se pode encontrar fragmentos de vidro, como referido por Collins *et al.* (2003), no seu estudo, onde menciona partículas de vidro encontradas nas mãos do atirador, cujo tamanho variava entre 2-100µm<sup>1</sup>.

Os estudos sobre pólvora “sem fumo” tanto analisam a forma não queimada como os resíduos depois do disparo. A análise da pólvora não queimada têm-se debruçado na diferença dos perfis dos compostos orgânicos<sup>37</sup>. Neste sentido, estudos mostram que a composição dos RDA é diferente consoante o tipo de munição. Entre os produtos explosivos, estes são compostos, parcialmente, por substâncias orgânicas voláteis, como o benzonitrilo, naftaleno e pireno<sup>38</sup>.

A pólvora contemporânea é projectada a partir de quatro categorias de compostos: explosivos, plastificadores, estabilizadores e supressores de flash<sup>39</sup>.

A munição é uma combinação entre um projétil ou bala, um propulsor e um iniciador juntos num cartucho, para caber na câmara da arma. O iniciador contém estifanato de chumbo (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Pb), nitrato de bário, trióxido de antimónio, tetróxido de antimónio e alumínio (Al)<sup>8,40</sup>.

Cada disparo de arma pode produzir até 10<sup>8</sup> partículas de RDA, que são caracterizados em dois grupos de acordo com a sua dimensão e composição química: os RDAO, composto maioritariamente por explosivos plastificantes, estabilizadores e outros químicos; e os RDAI, composto maioritariamente por metais pesados, sais inorgânicos e grafite. E ambos os tipos podem ser gerados na mesma descarga da arma<sup>30</sup>.

As munições disponibilizadas pelos diferentes participantes variam quanto à composição da pólvora e do fulminante. Assim, supõe-se que cada tipo de munição tenha uma fórmula específica para cada calibre<sup>27,39,41,42</sup>.

Os compostos orgânicos encontrados nos componentes da pólvora encontram-se em 5 categorias principais: propulsores, plastificantes, opacificadores, estabilizadores e supressores flash<sup>26</sup>. O pó do propulsor é dividido em 2 tipos de acordo as suas propriedades físico-químicas: pó preto (PP) que produz fumo significativo e pó “sem fumo” (PSF). O PP consiste em misturas mecânicas de nitrato de potássio (75%), carbono (15%) e enxofre (10%), o PSF origina os componentes orgânicos no RDA e é

baseado em nitratos de celulose, os quais dependendo da extensão da nitração são divididos em piroxilinas (+12% azoto) e coloxilinas (-12% azoto). NG, NC e nitroguanidina (NQ) são os componentes mais comuns nos propulsores<sup>33,42,43</sup>. O material do combustível difere e é característica da combustão do propulsor que é fabricado com diferentes composições dependendo da marca comercial e do tipo de munição. As suas características de queima tem 3 efeitos significativos no ciclo balístico interior<sup>33,44</sup>.

Compostos auxiliares são adicionados atualmente aos propulsores para atuarem como estabilizadores (evitam a combustão espontânea da pólvora, ao retardar a decomposição da NC ou NG, cujos produtos compõem quase a totalidade da massa da pólvora), plastificantes (garantem a característica plástica à pólvora), supressores de flash (diminuem a taxa de combustão) e dissuasores (caracterizam e identificam a fonte ou a origem dos pós “sem fumo”), que incluem compostos como EC, MC, Dimetil ftalato (DMP), DPA, 2,4-DNT. Os produtos de nitração do DPA incluem N-nitrosodifenilamida (N-NDPA), 2-nitrodifenilamida (2-NDPA), 4-nitrodifenilamida (4-NDPA)<sup>45,46</sup>.

Os compostos RDAO mais estudados são EC, MC, DMP, DPA, e os seus produtos contendo nitratos como N-NDPA, 2-NDPA e 4-NDPA<sup>47</sup>. Os metais tipicamente presente nos RDA são: chumbo (Pb), bário (Ba), antimônio (Sb), zinco (Zn), titânio (Ti), estrôncio (Sr), sendo os metais pesados presentes o Ba, Pb, Sb e Sr.

O iniciador pode dividir-se em corrosivo e não corrosivo de acordo a sua composição química e a natureza do seu efeito no canal do cano das arma. O iniciador tem um papel importante desde que contenha nitrato de bário, sulfito de antimônio e estifnato de chumbo, compostos que são considerados as impressões digitais na identificação destas partículas<sup>43,48</sup>. A composição do iniciador influencia fortemente a classificação dos resíduos<sup>8</sup>. O estabilizador do propulsor é composto principalmente por DPA, resorcinol, Dibutil ftalato (DBP), Akardite II e EC, que também é usado como plastificante<sup>35,37,42</sup>. Os derivados do DPA (2-nDPA e 4-nDPA) são por vezes adicionados à pólvora como estabilizadores, mas também são produtos de degradação do DPA, devido a reação do mesmo com os ácidos nitroso e nítrico, resultantes da decomposição da NC e NG. Estes produtos estão geralmente presentes em quantidades muito pequenas nas pólvoras que contém DPA, sendo o 2-nDPA mais comum que o 4-nDPA, que é um componente orgânico característico da pólvora e é um indicador forte dos RDAO<sup>26,34</sup>. O DNT e a centralite são adicionados como inibidores flash e

lubrificante<sup>42</sup>, respectivamente, e o 2,4-DNT e 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT) são usados como inibidor de flash, dissuasor, plastificante e são sub-produtos da nitração incompleta de trinitrotolueno (TNT)<sup>35</sup>.

A NC é um polímero composto por ésteres de celulose nitrosilados. Na celulose cada unidade monomérica de glucose encontra-se ligado por ligações  $\beta$ -1,4, formando celulose, sendo esta um dos componentes principais da pólvora sem fumo e podendo ser facilmente detectada por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)<sup>49,50</sup>. A NG reduz o flash do propulsor e a temperatura da chama enquanto mantém a pressão na câmara. A NQ promove a diminuição da temperatura da chama, a ausência de flash, baixa a erosão e aumenta a validade da pólvora<sup>51</sup>. A NC e NG são os componentes principais mais energéticos dos propulsores das armas de pequeno calibre, enquanto a NQ é usada em munições de grande calibre. Estes compostos decompõem-se quando se dispara a arma, mas a decomposição também ocorre durante o armazenamento<sup>46</sup>. A detecção da NG por si só não é considerada confirmatória para a presença do propulsor devido ao seu uso como vasodilatador na medicação para o coração<sup>52</sup>.

A detecção de RDA numa amostra retirada das mãos, cara ou roupa de um individuo pode indicar que esteve na proximidade da descarga de uma arma de fogo, ou esteve em contacto com uma superfície na qual os RDA foram previamente depositados<sup>53</sup>.

Estas informações podem servir como liderança na investigação ou como prova da ocorrência de um crime envolvendo uma arma de fogo<sup>8</sup>.

Explosões sequenciais de várias espécies orgânicas que compõem a pólvora e a mistura do iniciador, produzem vapores muito quentes que consistem em água (H<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrogénio (H<sub>2</sub>) e azoto (N<sub>2</sub>). Mas também são encontrados níveis baixos de outros compostos mais pesados nos vapores<sup>54</sup>.

No que respeita a interpretação, a importância primária é a classificação dos resíduos como inorgânico ou orgânico, tal classificação diz respeito a incerteza associada a origem dos resíduos<sup>55</sup>. Entre estas partículas e combinações, pode-se diferenciar em resíduos orgânicos e inorgânicos.

Tabela 1: Compostos inorgânicos que podem contribuir para os resíduos de disparo de arma<sup>1,10</sup>.

<b>Inorgânicos</b>			
<b>Parte I</b>		<b>Continuação</b>	
<b>Composto</b>	<b>Fonte</b>	<b>Composto</b>	<b>Fonte</b>
Alumínio	Iniciador/involucro	Nitrato de Chumbo	Mistura do iniciador
Sulfureto de Alumínio	Mistura do iniciador	Peroxido de Chumbo	Mistura do iniciador
Antimónio	Involucro/bala	Estifanato de Chumbo	Mistura do iniciador
Sulfureto de Antimónio	Mistura do iniciador	Tiocianato de Chumbo	Mistura do iniciador
Sulfito de Antimónio	Mistura do iniciador	Magnésio	Mistura do iniciador
Trissulfeto de Antimónio	Mistura do iniciador	Mercúrio	Mistura do iniciador
Arsénio	Cartucho	Níquel	Cartucho
Nitrato de Bário	Mistura do iniciador/ Propulsor	Nitrato	Pó preto
Peróxido de Bário	Mistura do iniciador	Fósforo	Cartucho
Bismuto	Cartucho	Cloreto de Potássio	Mistura do iniciador
Boro	Mistura do iniciador	Nitrato de Potássio	Pó do propulsor
Latão	Cartucho	Azul prussiano	Mistura do iniciador
Bronze	Bala	Latão vermelho	Revestimento da bala
Carbonato de cálcio	Propulsor	Silicone	Mistura do iniciador
Siliceto de cálcio	Mistura do iniciador	Nitrato de sódio	Mistura do iniciador
Crómio	Bala	Sulfato de Sódio	Pó do propulsor
Cobre	Cartucho	Aço	Cartucho/núcleo da bala
Tiocianato de Cobre	Mistura do iniciador	Nitrato de estrôncio	Mistura do iniciador
Cupro-níquel	Revestimento da bala	Enxofre	Mistura do iniciador/pó preto
Ouro	Mistura do iniciador	Titânio	Mistura do iniciador
Vidro fosco	Mistura do iniciador	Tungsténio	Bala
Ferro	Ferrugem, bala	Latão amarelo	Cartucho/Revestimento da bala
Chumbo	Bala	Zinco	Copo do iniciador
Azida de chumbo	Mistura do iniciador	Peroxido de zinco	Mistura do iniciador
Dioxido de Chumbo	Mistura do iniciador	Zircónio	Mistura do iniciador

Tabela 2: Compostos orgânicos que podem contribuir para os resíduos de disparo de arma<sup>1,10</sup>.

Orgânicos			
Parte I		Continuação	
Composto	Fonte	Composto	Fonte
2,4,6-Trinitrotolueno	Mistura do iniciador/Pó do propulsor	Etil centralite	Pó do propulsor
2,4-Dinitrodifenilamina	Pó do propulsor	Etil Ftalato	Pó do propulsor
2,3-Dinitrotolueno	Pó do propulsor	Dinitrato de etilenoglicol	Pó do propulsor
2,4-Dinitrotolueno	Pó do propulsor	Goma arabica	Mistura do iniciador
2,6-Dinitrotolueno	Pó do propulsor	Goma de tragacanto	Mistura do iniciador
2-Nitrodifenilamina	Pó do propulsor	Goma Karaya	Mistura do iniciador
4-Nitrodifenilamina	Pó do propulsor	Metil Celulose	Pó do propulsor
Akardite II	Pó do propulsor	Metil Centralite	Pó do propulsor
Butil Ftalato	Pó do propulsor	Metil Ftalato	Pó do propulsor
Butilcentralite	Pó do propulsor	Nitrocelulose	Pó do propulsor /Mistura do iniciador
Cânfora	Pó do propulsor	Nitroglicerina	Pó do propulsor /Mistura do iniciador
Carbanilide	Pó do propulsor	Nitroguanidina	Pó do propulsor
carbazol	Pó do propulsor	Nitrotolueno	Pó do propulsor
Carvão	Pó preto	N-Nitrosodifenilamina	Pó do propulsor
Cresol	Pó do propulsor	Tetranitrato de pentaeritritol	Pó do propulsor /Mistura do iniciador
Dextrina	Mistura do iniciador	Ácido pícrico	Pó do propulsor
Diazodinitrofenol	Mistura do iniciador	Ciclonito	Pó do propulsor
Diazonitrofenol	Mistura do iniciador	Resorcinol	Pó do propulsor
Dibutil Ftalato	Pó do propulsor	Cimento de borracha	Mistura do iniciador
Dietil Ftalato	Pó do propulsor	Alginato de sódio	Mistura do iniciador
Dimetil Ftalato	Pó do propulsor	Amido	Pó do propulsor
Dimetilsebacato	Pó do propulsor	Tetraceno	Pó do propulsor /Mistura do iniciador
Dinitrocresol	Pó do propulsor	Tetrilo	Pó do propulsor / Mistura do iniciador
Difenilamina	Pó do propulsor	Triacetina	Pó do propulsor

As análises forenses convencionais de RDA baseiam-se na detecção de partículas contendo Pb, Ba e Sb, que são os três metais pesados considerados específicos para RDAI, ou “característicos dos RDA”<sup>27,30,36,56</sup>. O aumento do Pb por si só não pode explicar as diferenças obtidas no iniciador e nos RDA. Ba e Sb também têm alterações substanciais durante a combustão<sup>48</sup>. Até à atualidade foram encontrados 136 componentes que tem uma possível associação com os RDA<sup>25</sup>.

As partículas RDA podem ser classificadas de acordo com sua composição. Assim, existem 4 composições que são consideradas características: Pb-Sb-Ba, Ba-Ca-Si com traços de enxofre (S); Ba-Ca-Si com traços de Pb; Sb-Ba. Outras composições são consideradas consistentes com RDA, mas não são únicas: Pb-Sb; Pb-Ba; Sb-Ba; Ba-Al; Ba-Ca-Si; Pb; Ba; Sb (raro)<sup>20,21</sup>.

Alguns destes elementos são encontrados no iniciador, e além disso também podem ser encontrados na natureza, pelo que pode ocorrer contaminação, com origem em materiais oxidantes (Al, Si, potássio (K), cloro (Cl) e cálcio (Ca)), do revestimento do Pb que é amplamente usado (cobre (Cu), Zn), do ar, da fita adesiva usada para recolha dos vestígios, das mãos do atirador (proveniente do manuseamento com lona dos travões, fogo de artifício, pinturas e trabalhos relacionados com o manuseamento de cartuchos). Esta contaminação acontece pelo facto de as partículas serem semelhantes aos RDAI, e podendo resultar em falsos positivos<sup>57,58</sup>.

Em 2010, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), definiu que para se considerar partículas de RDA, estas devem conter Pb (em maior concentração), Ba, Sb (concentrações menores que o Pb, mas maiores que os outros elementos) e possivelmente um ou mais dos seguintes elementos: Al, Si, P, S(vestigios), Cl, K, Ca, Fe (vestigios), Ni, Cu, Zn, Zr e Sn<sup>20,28,48</sup>.

O laboratório do Departamento Federal de Investigação (FBI) dos Estados Unidos da América, requer um mínimo de três tipos de partículas contendo em simultâneo Pb, Ba e Sb para confirmar a presença de RDA e que as outras partículas presentes sejam consistentes com RDA. Por sua vez o Laboratório Criminal do Exército Norte Americano (US Army) requer a presença de um mínimo de quatro tipos diferentes de partículas, contendo Pb, Ba e Sb para confirmar a presença de RDA, ou seja, ter um resultado positivo<sup>20</sup>. Até muito recentemente, a maioria dos peritos, considerava a presença de um tipo de partícula esférica, contendo Pb, Ba e Sb, como suficiente para confirmar a presença de um RDA. Contudo, a multiplicidade de fontes ambientais contendo Pb, Sb e Ba, pode contaminar a amostra e gerar um resultado falso positivo. O Sb é encontrado em várias ligas, polímeros e é usado como retardador de fogo na fibra de algodão e mistura de poliéster. O Fe, Cr, Ni, Cu e Zn e outros elementos também podem ser originadas de objetos de uso diário<sup>18,20,28</sup>. O DPA e o EC já foram descritos como podendo causar falsos negativos uma vez que poder ser utilizados como estabilizadores na produção de produtos com borracha e podendo estar presente em algumas frutas comestíveis<sup>49</sup>.

Devido aos danos ambientais e aos problemas de saúde, causado pelos metais das munições utilizados pelos atiradores desportivos e instrutores de tiro, alguns fabricantes optaram por produzirem munições sem chumbo, também designadas de munições “não tóxicas”, “verde” ou “limpa”<sup>56</sup>. Adicionalmente, existem outros fabricantes que produzem cartuchos com iniciador sem chumbo apesar da bala continuar a conter chumbo<sup>1</sup>. O Pb normalmente é substituído por Cu, Al e Zn pelos produtores das munições. Uma vez que para uma análise positiva é necessária a presença de Pb, Ba e Sb, estas substituições podem não ser conclusivas. Existem ainda munições que não contêm Sb nem Ba no iniciador<sup>46,49</sup>, contribuindo quer para a dificuldade na análise dos resíduos, como também em prevenir falsos negativos, através dos métodos tradicionais, como a Microscopia Electrónica de Varrimento com análise de Energia Dispersiva de raio-x (SEM\EDX). Assim, é necessário o desenvolvimento de outros protocolos e novas técnicas em alternativa ao Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), que não se baseiem na análise de chumbo e dos outros metais<sup>27,39,56,57</sup>.

### 1.1.2. Formação de resíduos de pólvora

Disparar uma arma é um processo complexo. Desde o carregar a munição até à separação do projétil, ocorrem uma série de ações mecânicas e químicas, onde vapores e partículas são expelidos, pelo cano, numa explosão radial conhecida como pluma (figura 1), que é uma mistura heterogénea complexa designada como RDA e é composta de partículas orgânicas e inorgânicas. A descarga é iniciada quando o pin de disparo atinge e ativa o iniciador sensível, e que vai acender o propulsor dentro do cartucho.

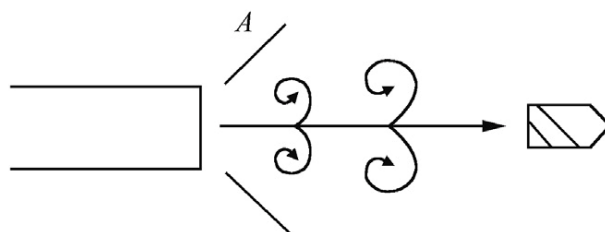


Figura 1: Ilustração da expansão da pluma quando o projétil sai da arma<sup>59</sup>.

Após a explosão, os componentes dos vapores expelidos, rapidamente solidificam e as partículas resultantes designam-se por RDA, tendo diâmetros entre 0,5 a 100  $\mu\text{m}$ <sup>8,16,59,60</sup>. Estas partículas quando arrefecem podem ser depositadas em superfícies próximas, tais como, o atirador (incluindo mãos, peito e face) arma, vítima ou no ambiente envolvente<sup>7,8,22,46,47,61</sup>. Após sair do cano, as partículas RDA resultantes da “pluma cónica”, criam um padrão no alvo que depende de vários factores tais como: tipo de arma, tipo de munição, tamanho do cano, ângulo de disparo, condições atmosféricas, material do alvo e distância do disparo<sup>62</sup>.

Os RDA são formados como resultado de um processo altamente exotérmico, quando uma reacção ocorre a elevadas pressões e temperaturas<sup>17</sup>. O arrefecimento rápido da descarga de gases e matéria sólida, que consiste em produtos queimados, parcialmente queimados e não queimados, provenientes do iniciador e do propulsor, assim como os componentes metálicos da munição e da arma<sup>8,24</sup>. Estas partículas variam em tamanho, forma e cor<sup>8</sup>. Ocorrem em estágios subsequentes da reacção explosiva do iniciador e do propulsor que propaga dentro do cartucho e no cano da arma em uma só direcção: em direcção a boca da arma, sem retomar nem se misturar<sup>63</sup>.

A distribuição dos elementos químicos no RDA é determinado por dois factores principais: (i) a direcção do movimento dos produtos em expansão no propulsor e (ii) as interações subsequentes com o material que foi usado na construção da arma e da munição<sup>61</sup>. Os RDA são dispersados para qualquer parte do corpo (mão, cabelo, cara) e na roupa de quem disparou<sup>8,22,29</sup>. Uma vez que alguns estudos reportam que os resultados obtidos separadamente de amostras da mão esquerda e direita do atirador, ao serem comparadas, verifica-se que as concentrações das partículas e a composição diferem entre as mãos<sup>5</sup>.

### 1.1.3. Morfologia

A forma (figura 2) e a cor da pólvora (grãos) constituem dois parâmetros importantes dos quais se pode obter informação relevante, ainda que a dimensão não constitua um parâmetro de discriminação<sup>19</sup>.

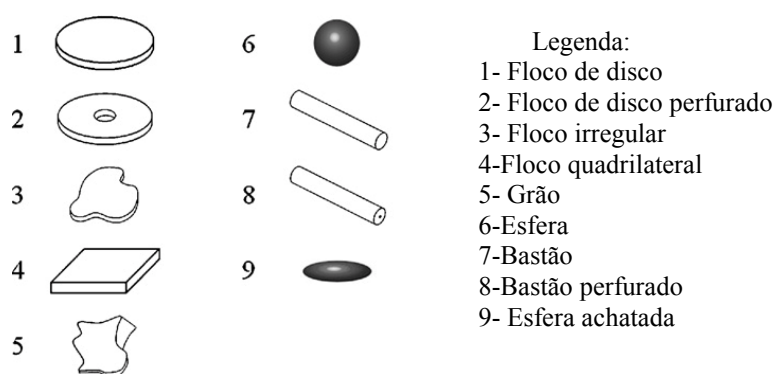


Figura 2: Alguns exemplos das formas da pólvora<sup>19</sup>.

Já os RDA, geralmente têm uma morfologia e composição distinta da pólvora não queimada (figura 3), consistindo em partículas esferoidais queimadas (figura 4) e não queimadas, de 1.1 a 50µm (as vezes maiores) de diâmetro<sup>17</sup>.

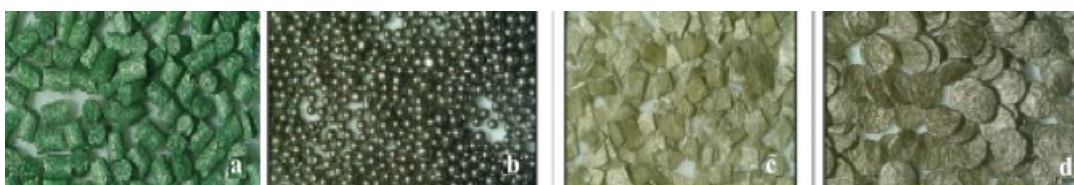


Figura 3: Exemplos da pólvora não queimadas, em forma de bastão (a), esfera (b), floco quadrilateral (c) e floco de disco (d)<sup>19</sup>.



Figura 4: Exemplos de uma partícula queimada<sup>39</sup>.

Como referido anteriormente, os RDA são partículas esféricas e podem ser divididas em 3 grupos de acordo com a morfologia da superfície: esfera regular, esferoides e esferas irregulares. As partículas esféricas são caracterizadas por um diâmetro de poucos  $\mu\text{m}$  e podem ser compostas por uma mistura de elementos com morfologias distintas.

As partículas constituintes dos RDA estão presentes em diversas partes da munição, nomeadamente no iniciador (i), projectil (ii), pólvora (iii) e cápsula (iv)<sup>48,58</sup>, como é possível ver na figura 5.

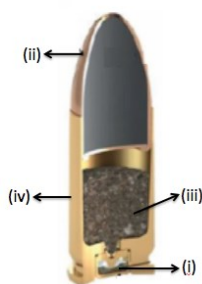


Figura 5: Imagem ilustrativa das partes constituintes da munição<sup>64</sup>.

(i) A composição química do iniciador é específica sendo a sua morfologia caracterizada por esferas regulares e distorcidas de dimensões lineares de  $\mu\text{m}$  a  $\text{nm}^{18}$ , os esferóides são formados pela combinação de pequenas esferas com superfície regulares e as esferas irregulares são formadas quando existem esferoides agregados.

(ii) O projétil ou bala, o seu núcleo é, geralmente, composto por Pb ou Cu e é destinado a produzir os efeitos desejados no alvo. O seu formato é bi-ogival e é composto por núcleo e camisa.

(iii) A pólvora é constituída pelo propulsor (NC, NG e NQ) e por estabilizadores (EC, MC, acardite II, N-nDPA, 2-nDPA e 4-nDPA).

(iv) A cápsula é a parte posterior da munição, onde no seu interior encontra-se a pólvora, e num dos extremos a bala e no outro o iniciador. O material da cápsula tem de ser maleável, elástico, resistente e inoxidável<sup>17,58</sup>.

No geral, 70-100% das partículas das amostras de RDA são esferoides não cristalinas entre  $0.5\mu\text{m}$  e  $5\mu\text{m}$  de diâmetro com uma superfície suave ou distorcida<sup>20,21,65</sup>.

Os resíduos são analisados para conteúdo total de Sb, Ba e Pb. Quantidades grandes destes elementos são consideradas como características dos RDA. Segundo o estudo de Cardineti et al (2004), as concentrações de Pb-Sb-Ba agregadas nos RDA são esperadas

serem maiores (pelo menos três vezes) do que os presentes no ambiente, que podem ser encontradas nas lonas dos travões e nos seus produtos derivados (sulfato de chumbo, sulfeto de Sb, e sulfato de Ba) em diferentes combinações. Estas partículas podem espalhar-se pelo trânsito devido ao desgaste das lonas, onde apresentam perfis elementares do tipo dos RDA. Nas indústrias que operam com cartuchos e fogo de artifício, também são produzidas partículas com composição semelhantes aos dos RDA<sup>66</sup>.

#### 1.1.4. Pó preto e pó “sem fumo”

O pó preto e o pó “sem fumo” são os propulsores da munição. O pó “sem fumo” é baseado em NC, usada como explosivo, enquanto o pó preto é composto por 75% nitrato de potássio (salitre), 15% de sulfato e 10% de carvão vegetal, sendo que o potássio e o azoto são os elementos com maior capacidade de discriminação a nível forense, que nos permite distinguir entre a combustão do pó preto e do pó “sem fumo”<sup>1,43,67</sup>. Os pós “sem fumo” foram criados para produzir resíduos sólidos mínimos quando disparada<sup>34,68</sup>. Atualmente, o pó “sem fumo” é mais comum do que o pó preto.

Os pós “sem fumo” podem ser categorizados em três grupos: (i) base simples, (ii) base dupla e (iii) base tripla. Esta categorização deve-se ao facto da sua constituição química, sendo o pó de base simples quando é apenas NC, pó de base dupla quando é usado em conjunto com a NG (geralmente usados nas armas pequenas) e pó de base tripla, quando composto por NC, NG e sais de NQ. Na constituição dos pós “sem fumo” o ingrediente energético sensível ao tratamento físico, como o choque e a fâisca, é a NC. Adicionalmente, a NG é usada para aumentar a velocidade de detonação e a NQ para baixar a temperatura e reduzir a erosão do cano<sup>8,52,66,68,69</sup>. Devido à sua composição, os pós de base tripla são facilmente identificados por técnicas espectroscópicas vibracionais devido a alta concentração de NQ (aproximadamente () 55% m.m<sup>-1</sup>), a qual providencia um perfil espectral característico<sup>70</sup>.

Além do material energético, os fabricantes também podem adicionar estabilizadores, plastificantes, supressores flash e dissuasores para aumentar a estabilidade, eficiência, as propriedades de queima do pó e para preservar e prolongar a sua vida útil<sup>52</sup>. Cada fabricante produz formulações diferentes, baseado na performance

desejada e uso específico da pólvora. Como resultado, existem diferenças na composição do perfil aditivo entre marcas de “pó sem fumo”<sup>33,71</sup>.

### 1.1.5. Persistência

O estudo da persistência dos RDA é importante pois a sua deposição pode variar de acordo com o material ou com o tempo de deposição. Assim, existem outras variáveis que podem modificar a transferência e a persistência dos RDA, como o género, tipo de pele (pH, humidade, oleosidade), pilosidade, idade, tipo de cabelo pode afectar a detecção dos RDA<sup>72</sup>. Por exemplo, a persistência nas mãos é um factor importante nos casos onde o suspeito não é detido imediatamente após o disparo<sup>73</sup>. No entanto, a abundância de determinado RDA varia consoante a sua localização<sup>22</sup>. Por exemplo, relativamente à parte superior do corpo do atirador, examinando o tronco (mais especificamente a roupa), a cara e as mãos, a persistência na roupa é maior que nas mãos ou na cara<sup>1,72,74</sup>. De acordo com alguns autores as causas podem ser o facto de se lavar as mãos com água a pouca pressão e secar com uma toalha, ou lavar as mãos com água e sabão, podendo remover completamente os RDA<sup>75</sup>. O uso de gel nas mãos, reduz ou pode mesmo eliminar os componentes orgânicos da pele. Assim como, esfregá-las contra um material (toalhas, roupa...), coloca-las no bolso e algemando-as nas costas<sup>73,76,77</sup>. Outro mecanismo de perda é a absorção da pele, para a corrente sanguínea<sup>22</sup>. Por outro lado, outros autores reportam que mesmo com a lavagem diária, os RDA podem permanecer no corpo do atirador até 5 dias após o disparo<sup>30</sup>. Outras variáveis são a distância da arma, uma vez a concentração de RDAO pode variar nas diferentes partes da mão e o número de disparos<sup>29</sup>.

A questão da persistência e o tempo de recolha das partículas tem vindo a variar muito nos últimos tempo. Vários autores tem realizado vários estudos, alguns com resultados distintos. Assim, podemos separar cronologicamente os tipos de estudos que têm vindo a ser realizados:

- (i) Os RDA podem ser detectados entre as primeiras 5 horas, 12h, 17h, 24h e 48h.<sup>73</sup>
- (ii) Na primeira hora foi verificado que é onde se encontra a maior perda, onde existe uma baixa dos RDA, principalmente nas mãos<sup>21,73,78</sup>.

- (iii) Nas primeiras 2h, os melhores compostos para a detecção são DPA, DMP, n-nDPA e o naftaleno<sup>6</sup>. No entanto, o naftaleno diminui muito rapidamente nas primeiras 2h após o disparo, enquanto o DPA diminui mais lentamente durante as 32h<sup>6</sup>.
- (iv) Nas primeiras 4h foi verificado que, como evidência particular, os RDA têm uma persistência finita nas mãos do atirador de 4h<sup>7,73,79</sup>. A maior diminuição das partículas ocorre entre as 2 e as 4h após disparo<sup>24,73,78</sup>. Relativamente aos RDAO, estes são bastante similares aos RDA, sendo detectados nas mãos do atirador de 3 a 4h após o disparo<sup>77</sup>. No entanto existe uma exceção, a NG que pode ser detectada nas mãos do atirador entre os 30 minutos (min) até as 7h após o disparo<sup>1</sup>.
- (v) A partir das 4 horas, há autores que descrevem que a detecção varia entre os 30 min e as 17h<sup>79,80</sup>, sendo a melhor detecção até 12h após o disparo<sup>81</sup>. Algumas variáveis que podem influenciar a persistência dos RDA são o número de disparos e o tempo que se demora nas recolhas das amostras, sendo que a partir das 24h pode ser indetectável<sup>24</sup>.
- (vi) No caso de mãos não lavadas, como por exemplo suicídios, os RDA podem persistir até 48h<sup>1,78,82</sup>.

Os examinadores dos RDA argumentam ainda que após o disparo, durante algumas horas podem ocorrer transferências secundárias<sup>7</sup>. A transferência secundária (figura 6) é designada pelo movimento que o vestígio sofre desde o local onde se encontrava, originalmente, para uma segunda superfície, que pode não estar no contexto inicial. Em contexto dos RDA este tipo de transferência secundária resulta na passagem de resíduos para um indivíduo que não esteve presente no momento do disparo, através, por exemplo, de um cumprimento de mãos<sup>53</sup>. No atirador os RDA podem também ser transferidos para a parte superior do corpo<sup>29</sup>, ou serem transferidos de uma mão para a outra e da mão para a roupa, principalmente nos bolsos das calças<sup>83</sup>. No atirador ou num segundo sujeito, a cara e o cabelo são os locais mais comuns de transferência secundária<sup>72</sup>. Relativamente aos RDAO, estes são menos propensos a transferência secundária pois as suas propriedades lipofílicas facilitam a adesão à pele<sup>22</sup>. No entanto, a informação sobre este assunto é escassa e mais estudos precisam de ser realizados.

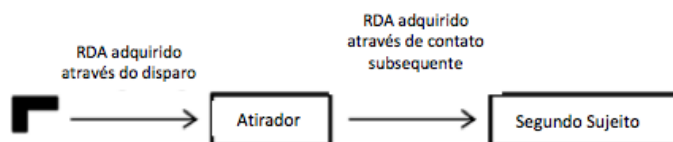


Figura 6: Transferência secundária<sup>53</sup>.

### 1.1.6. Semelhança dos RDA com partículas provenientes de viaturas automóveis e de pólvora utilizada em fogo de artifício

Durante atividades relacionadas com a reparação e manutenção automóvel, fogo de artifício e ferramentas industriais, na manipulação de cartuchos, são produzidos resíduos contendo características semelhantes às munições sem chumbo<sup>56,84</sup>. Deste modo, estas partículas de fogo de artifício são indistinguíveis dos RDA, pelo que pode ser difícil interpretar os resultados, uma vez que os RDA, por exemplo, podem ser confundidos com resíduos pirotécnicos<sup>85</sup>. Exemplos destes compostos são salitre, S, carvão (componentes da pólvora negra), Sb, Ba, Pb, Sr, Ti e Zn, que no fogo de artifício são usados como agentes oxidantes e redutores, para que as reações ocorram<sup>2</sup>. Outros compostos onde podem ser encontradas semelhanças são:

- (1) DPA é encontrado na superfície das maçãs, combustíveis de foguetes, pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos.
- (2) EC usando é consistente com o exame de diferentes frutos, tais como toranja, laranjas e peras<sup>1,10,49</sup>.
- (3) A NC em propulsores e explosivos também está presente em lacas, vernizes, filmes de celuloide, industria de impressão e farmacêuticas.
- (4) A NG ocorre em preparações farmacêuticas e explosivos<sup>10</sup>.

Outros estudos demonstraram outros exemplos de falsos positivos. Torres *et al.* identificou a presença de uma única partícula contendo Pb, Sb e Ba com uma forma oval que se assemelha a morfologia dos RDA, no entanto pertencia aos travões de um carro<sup>63</sup>. Outro exemplo de um possível falso positivo, é a presença de resíduos de fogo de artifício em suspeitos, semelhantes aos RDA (Sb, Ba, Pb, Sr, Ti e Zn), por permanecerem nas mãos mesmo após uma noite de sono, em que as mãos estão em contacto com os lençóis<sup>2,85</sup>.

Assim, a presença de RDA pode ser questionado em tribunal. No entanto já existem estudos que identificam as semelhanças e diferenças entre RDA e fogo de artifício<sup>2,86-88</sup>.

## 1.2. Técnicas de recolha e análise

### 1.2.1. Técnicas de recolha

A recuperação de RDA de uma cena de crime, das mãos, da roupa, do cabelo ou da cavidade nasal do suspeito, pode ser realizada através de vários métodos de recolha, incluindo fita adesiva, colas, *stubs*, zaragatoa. No entanto, os mais comuns são (i) a fita adesiva, (ii) a zaragatoa e (iii) os *stubs*<sup>46</sup>. Um estudo realizado por Maccrehan *et al.* (2003)<sup>84</sup> demonstrou que no cabelo também é possível recolher-se resíduos orgânicos, usando um protocolo novo e simples para a recolha e armazenamento que consiste no uso de pente com dentes finos, onde os pentes são primeiramente limpos em metanol, por imersão, durante 2h. São utilizados pentes diferentes para diferentes partes da cabeça, onde o pente é passado no mínimo 4 vezes e num máximo de 10 vezes. O pente é guardado num saco com zipper limpo. Esta técnica com pente permite a recolha, o transporte e a extração dos resíduos facilmente, com uma perda mínima<sup>84</sup>. Existem ainda outras técnicas:

(i) A fita adesiva é a técnica mais aceite e eficiente para a recolha de RDA em diferentes superfícies (figura 7). Esta técnica tem diversas vantagens como o baixo custo, a boa eficiência na recolha e a compatibilidade com o SEM<sup>1,89</sup>. Estudos preliminares indicam que ambas as partículas dos RDA podem ser detectadas na fita com uma resolução espacial de 4.7 $\mu$ m<sup>89</sup>. Pode ainda conciliar-se técnicas como por exemplo o uso da fita na roupa, para recolha dos resíduos inorgânicos, e de seguida a utilização do vácuo para recolha de resíduos orgânicos<sup>1</sup>.

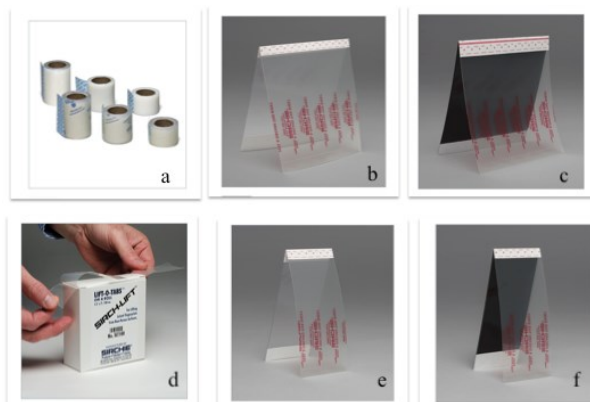


Figura 7: Exemplos de fitas adesivas: (a) fita cola; (b) fita adesiva de fundo branco; (c) fita adesiva de fundo preto; (d) fita adesiva em rolo; (e) fita adesiva de fundo branco; (f) fita adesiva de fundo preto (adaptado de [www.sirchie.com](http://www.sirchie.com)).

(ii) A zaragatoa, é a segunda técnica mais usada, tanto para os resíduos orgânicos como inorgânicos, sendo, geralmente, mergulhada num solvente para facilitar a transferência dos resíduos<sup>46</sup> (figura 8 e 9). A percentagem de cada componente varia consoante a localização, pelo que é necessário passar a zaragatoa por toda a superfície da mão, e não só em determinada área<sup>22</sup>.

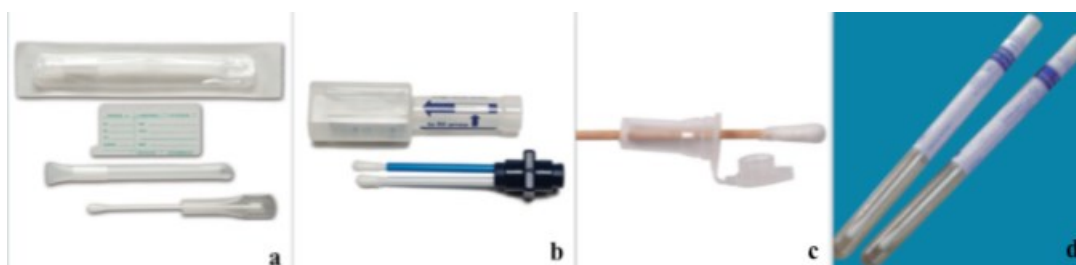


Figura 8: Exemplos de zaragatoas: (a) zaragatoa com aplicador para recolha de DNA; (b) zaragatoa dupla; (c) zaragatoa com proteção na ponta; (d) zaragatoa em tubo de ensaio estéril (adaptado de [www.sirchie.com](http://www.sirchie.com)).



Figura 9: Exemplificação do uso da zaragatoa (adaptado <http://www.bd.com/resource.aspx?idx=35680>).

(iii) Os *stubs* são equipadas com uma fita adesiva de carbono de lado duplo, e que geralmente é usado para o SEM para analisar e detectar os RDAO. Os *stubs* são de alumínio e usam fita adesiva dupla de carbono (figura 10). Os *stubs* são batidos

levemente na pele (figura 11), na zona de interesse, até este deixar de estar pegajoso (entre 30 a 50 batidas nas mãos e cerca de 200 batidas no cabelo e roupa), depois podem ser colocados num vial com solvente ou usados diretamente para análise, dependendo do tipo de análise que se pretende<sup>72,90,91</sup>. Os *stubs* são mais estáveis que a zaragatoa em termos de condições de armazenamento<sup>72</sup>.



Figura 10: Exemplos de *stubs*: a) *stubs* de alumínio, b) *stubs* em suporte e com fita adesiva de carbono (adaptado de <https://emresolutions.com> e <http://www.agarscientific.com>).



Figura 11: Exemplos do uso dos *stubs* (adaptado de <https://www.sciencephoto.com> e <https://www.sirchie.com>).

### 1.2.2. Técnicas de análise: FTIR

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é uma ferramenta versátil e poderosa que identifica a presença de biomoléculas em matrizes complexas, ajudando a elucidar o tipo de componentes orgânicos, constituindo uma plataforma ideal para investigações químicas e bioquímicas<sup>66,92,93</sup>. As suas aplicações incluem a identificação de tinta, explosivos, propulsor de pólvora sem fumo e drogas ilícitas<sup>70,94-97</sup>. As principais vantagens da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) são o facto de apenas ser necessária uma pequena quantidade de amostra sem preparação prévia, as medições no FTIR serem rápidas, o método ser essencialmente não destrutivo, pouco dispendioso e pouco afectado com contaminação ambiental<sup>66,92</sup>.

O FTIR é uma técnica útil e complementar para a análise rápida de diferentes tipos de pólvoras sem fumo, mesmo quando dissolvido em metil-etil-cetona (MEC) (que remove a superfície grafitizada da amostra). Esta técnica como método de análise de

RDA é descrita como uma alternativa às técnicas convencionais como a cromatografia associada a diferentes detectores<sup>66</sup>. Esta técnica apenas tem obtido resultados qualitativos e não é possível a identificação dos vários compostos de RDA<sup>98</sup>.

O FTIR-ATR (figura 12) é preferencial em relação a espectroscopia FTIR de transmissão, em diversos campos de aplicação<sup>99</sup>. A capacidade não destrutiva do FTIR-ATR fornece a ciência forense a capacidade de preservar a integridade da amostra. Uma das limitações do FTIR-ATR, é o facto de não permitir separar a informação das regiões com interesse das sem interesse<sup>99</sup>. Alguns autores têm usado o FTIR-ATR como um método de análise para estimar a distância do tiro ou a distância de disparo do cano para o alvo<sup>94</sup>.

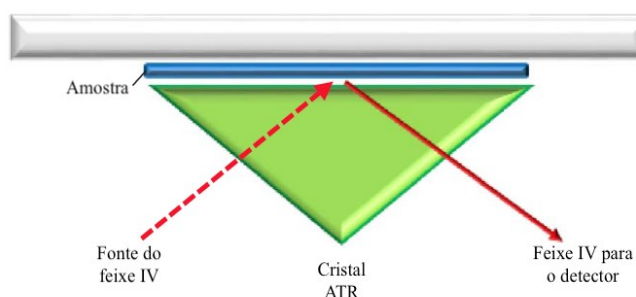


Figura 12: Esquema da reflexão do sistema ATR<sup>99</sup>.

O espectro de FTIR-ATR é resultado da interação entre a luz IV que penetra na camada fina da superfície da amostra e a sua composição química e pode ser recolhida de todas as partículas independentemente da sua cor, fluorescência da sua cor, fluorescência, contribuição e morfologia, sabe-se que o valor da absorvância da partícula é diretamente proporcional a quantidade do contributo químico do componente<sup>27,99</sup>. A absorção da radiação está relacionada com as mudanças no momento dipolar da molécula<sup>70</sup>. O espectro também contém variações sistemáticas resultantes da inconsistência da linha de base e “ruído”, que depende do estado das amostras (sólido ou líquido), tamanho das partículas, interferências químicas e forma de aquisição (macro ou micro), pelo que a intensidade dos sinais desejados e indesejados pode variar<sup>99</sup>.

Pode ser utilizado para determinar a presença de nitrocelulose nas zaragatoas utilizadas para retirar RDA<sup>8</sup>. O FTIR também mostrou ser eficiente na determinação de NG nas amostras de roupa contaminada com RDA, segundo um estudo de Sharma e Lihiri (2008)<sup>66</sup>. Também tem sido usado no estudo da DPA, DNT e NC. O FTIR

apresenta uma boa capacidade discriminatória na diferenciação de base simples sem DNT, base simples com DNT (>1%) e pólvora de base dupla<sup>70</sup>. O espectro do FTIR para pós com base única contendo DNT como um dos maiores componentes (~10% m m<sup>-1</sup>) apresenta uma banda característica a cerca de 1530 cm<sup>-1</sup>, que não aparece no espectro de base única, base dupla e base tripla<sup>70</sup>.

### 1.2.3. Técnicas de análise: GC/MS

A Cromatografia Gasosa (GC) é uma técnica de separação que tem combinado detectores diferentes para a análise de RDAO e caracterização da pólvora. A maior vantagem da análise de GC é a possibilidade de acoplar equipamentos que permitam a dessorção termal, mas requer um alto controlo da temperatura do injetor, uma vez que os compostos orgânicos nitrados (como a nitroglicerina, e amina nitrosodifenil) podem entrar em decomposição termal nas zonas aquecidas do GC<sup>31,69</sup>.

A Espectrometria de Massa (MS) é uma técnica analítica altamente sensível e seletiva usada para detectar e quantificar elementos e/ou compostos e ajuda a elucidar algumas estruturas orgânicas, tem a vantagem de fornecer resultados rapidamente, mas tem o senão de que se não houver separação prévia, os efeitos da matriz será um problema na sensibilidade da técnica<sup>98</sup>. Esta técnica pode ser dividida em 3 partes: a fonte iónica, onde as espécies gasosas de fase condensada são ionizadas; o analisador, onde os iões gerados são separados de acordo a sua razão massa/carga (m/z); e o detector, onde o sinal é amplificado e transformado na forma espectral<sup>57</sup>.

GC/MS é uma técnica que assimila a cromatografia gasosa a um espectrómetro de massas, e a sua aplicação na análise forense tem sido muito usada. Relativamente às desvantagens, é necessário recorrer-se a técnicas de extração eficientes, que tendem a direccionar para concentrações abaixo do limite de detecção para que a caracterização dos RDAO seja bem sucedida<sup>46</sup>, pelo que foi reportado que a técnica não é sensível o suficiente para a maioria dos casos na vida real<sup>1</sup>. No entanto, no estudo de Stevens et al. (2016), verificaram que fora as suas limitações, o GC/MS é capaz de detectar RDAO em concentrações relevantes a nível forense<sup>46</sup>.

A análise dos cromatogramas provenientes da pólvora através de GC/MS têm demonstrado a habilidade de discriminação baseando-se nos fabricantes. Os picos não

identificados, que dominam os espectros de massa em todas as amostras de resíduos, contribuem também para a discriminação de cada resíduo<sup>26</sup>.

Esta técnica é usada na identificação de componentes do propulsor, assim como na análise de NG, 2,4-DNT, DPA, EC e MC<sup>42,100</sup>. Não é possível a análise de NC, uma vez que este não é muito volátil, logo é incompatível com as condições padrão aplicadas ao sistema GC. Assim como também é inadequado para a análise de estabilizadores, uma vez que a denitrosação de alguns componentes pode ocorrer nas altas temperaturas envolvidas<sup>31,36</sup>.

#### 1.2.4. Quimiometria

A Quimiometria é o ramo da química que se ocupa com a análise dos dados químicos (extraíndo a informação dos dados), utilizando ferramentas ou algoritmos estatísticos e matemáticos, aplicados ao processamento de dados multivariados adquiridos em propriedades químicas das amostras através de vários instrumentos analíticos e assegurando que os dados experimentais contém a informação máxima<sup>99,101</sup>. A questão principal da quimiometria é estruturar o problema químico de forma que possa ser expresso como uma relação matemática<sup>101</sup>. De modo a obter-se o melhor modelo, a análise quimiométrica requer mais de um passo<sup>99</sup>.

Para se obter as “assinaturas químicas” das amostras, pode-se utilizar vários métodos matemáticos, tais como a análise de componente principal (PCA) e análise de cluster hierárquica (HCA). O PCA é um algoritmo que reduz os dados originais, estabelecendo um número de variáveis ortogonais diferentes uns dos outros, mantendo a maior quantidade de informação possível. A HCA fornece dendrogramas que assistem os resultados obtidos com PCA, promovendo mais informação quantitativa quanto ao grau de separação entre as amostras<sup>23</sup>.

Relacionando a quimiometria com a balística, o PCA e o modelo dos Quadrados mínimos parciais (PLS), como método de análise estatística multivariante, é usado para reduzir a dimensionalidade de dados complexos, e tem sido usada como uma ferramenta para a diferenciação entre vários espectros de massa de RDA. Estes modelos, mostram, por vezes, padrões inesperados porque o efeito conjunto de todas as variáveis é levado em conta, em contraste com as relações químicas e físicas tradicionais, que usualmente

consideram apenas uma ou poucas variáveis ao mesmo tempo<sup>26,101</sup>. A análise discriminante parcial por mínimos quadrados (PLSDA) visa a discriminação dos RDA baseada na combinação arma-munição, ou mais especificamente no calibre da arma<sup>102</sup>.

O tratamento estatístico dos dados analíticos recolhidas dos RDA tem recebido uma atenção crescente na sua análise nos últimos anos e representam um rápido campo em desenvolvimento<sup>13,30</sup>. A análise quimiométrica é aplicada na interpretação compreensiva dos perfis RDA numa perspectiva de datas e na avaliação do potencial actual da informação que é fornecida no tempo desde o disparo nos casos reais<sup>38</sup>. Os estudos discriminatórios investigam uma linha entre o calibre da arma e as características espectroscópicas dos RDA (que são um parâmetro investigativo crucial)<sup>102</sup>.

A espectroscopia e a quimiometria são duas técnicas analíticas comuns usadas para caracterizar materiais. O espectro FTIR-ATR não é perfeito, e por isso, os dados devem sofrer um pré-processamento antes do modelo<sup>99</sup>.

Como perspectivas futuras, é necessário um aumento na sensibilidade/especificidade para a análise discriminatória (quimiometria), devido as novas dimensões adicionadas ao conjunto de dados, devido a combinação de dados de duas técnicas diferentes<sup>102</sup>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Amostragem

#### 2.1.1. Recolha das amostras de pólvora

As amostras de pólvora foram recolhidas das munições em segurança: a munição foi colocada num torno, e com a ajuda de um alicate apertou-se a ponta da bala com movimentos suaves. De seguida, a bala foi balançada até se soltar do cartucho. A pólvora foi transferida para tubos de vidro com tampa, rotulado e fechado. A cada munição foi associada uma letra de A a L (tabela 3).

Tabela 3: Tabela com a denominação dada a cada amostra.

<b>Fabricante</b>	<b>Marca</b>	<b>Letra associada</b>
GECO	Semi-auto	A
Federal Ammunition	Game-Shok	B
CCI	Standard Velocity	C
Eley	Tenex Pistol	D
RWS	Pistol Match	E
Eley	Club	F
SK	Standard Plus	G
RWS	Semi-auto	H
Lapua	Center-X	I
Fiocchi	TT Soft	J
Lapua	Pistol King	K
Eley	Match Pistol	L

#### 2.1.2. Preparação dos padrões

Os padrões utilizados foram 4-nitrodifenilamina (4-nDPA), 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT), naftaleno, Difenilamina (DPA) adquiridos na Enzymatic, N-N-Difenilformamida (N,N-DPF), N-Nitrosodifenilamina (N-nDPA), 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT) e 1,3-Dietil-1,3-Difenilurea (EC) adquiridos na Futurlab. Foram preparados numa concentração de  $1\text{mg mL}^{-1}$  em diclorometano (DCM) e a 1,3-Difenilurea (carbanilida), adquirida na Futurlab, em metanol (MeOH), na mesma concentração.

### 2.1.3. Preparação das amostras:

Foram pesados 5 mg da amostra de pólvora, numa Balança M-Power da Sartorius. De seguida foi adicionado 500 $\mu$ L de DCM para um vial. As amostras foram submetidas a um banho de ultra-sons, da Branson 2200 da Sotel, durante 2 ciclos de 15 min com intervalo de 5 min no vórtex. Foram centrifugadas, numa centrífuga 5810R da eppendorf, a 3500g durante 5 min, onde o sobrenadante foi transferido para um vial. Todas as amostras foram preparadas em triplicados.

## 2.2. FTIR

Para a análise dos espectros foram colocados 2 $\mu$ L da amostra, com o auxílio de uma seringa de Hamilton, num espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier Spectrum 65 FT-IR Spectrometer da PerkinElmer, entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 525  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1 $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras. A seringa Hamilton e o cristal ATR foram limpos, sempre, entre cada amostra com etanol e DCM. O background foi obtido com o solvente usado, antes da análise das amostras.

## 2.3. GC/MS

Para a análise cromatográfica das amostras, foi utilizado um cromatógrafo 6890N Network GC System da Agilent Technologies, acoplado a um detector de massa 5973 Network da Agilent Technologies e um injetor série 7683 da Agilent. Foi usada uma coluna capilar mega-5 MS (30m x 0,25mm, 0,25 $\mu$ m) em todas as análises. Foi usado Hélio como gás de arraste, o modo split, e a temperatura inicial de 140°C. A separação cromatográfica foi realizada com uma temperatura inicial de 40°C durante 2 min, com um aumento de 5°C/min até atingir uma temperatura final de 300°C, mantida por 5 min.

As amostras de pólvora foram preparadas numa concentração de 10mg  $\text{mL}^{-1}$  em DCM, e analisadas nas condições acima, injetando-se 2 $\mu$ L com uma razão de 2:1. Os compostos presentes nas amostras foram identificados de acordo com a SOFT / AAFS Forensic Laboratory Guidelines. Aos compostos desconhecidos foi atribuído a letra X<sub>n</sub>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Características macroscópicas das munições

Os grãos de pólvora foram analisados quanto às suas características morfológicas macroscópicas. Da análise macroscópica dos grãos da pólvora, assim como as características das munições (peso da munição, peso da pólvora, cor da pólvora e cor do fulminante), foi possível construir o seguinte quadro, que permite a discriminação preliminar da pólvora. Todas as munições apresentam o mesmo calibre .22 L.r.

Tabela 4: Características macroscópicas das munições.

Marca	Modelo	Origem	Gama	Peso	Cor da Pólvora	Peso da Pólvora (aprox)	Cor do fulminante	Forma dos grãos
<b>Eley</b>	Tenex Pistol	Inglesa	Alta	2.59 gr / 40 grãos		69 mg		Bastão
	Match Pistol		Alta	2.59gr/40 grãos		66,2 mg		Bastão
	Club		Media	2.59 gr / 40 grãos		71,9 mg		Bastão
<b>Federal Ammunition</b>	Game-shok	Americana	Baixa	- /38 grãos		92,4 mg		Floco irregular
<b>RWS</b>	Pistol Match SR	Alemã	Média	2.6 gr / -		70,5 mg		Floco irregular
	Semi Auto		Baixa	2.6 gr / -		81,6 mg		Floco irregular
<b>Fiocchi</b>	TT Soft	Italiana	Baixa	2.59 gr / 40 grãos		82,1 mg		Bastão perfurado
<b>SK (*)</b>	Standard Plus	Finlandesa	Media	2.59 gr / 40 grãos		67 mg		Bastão
<b>Geco</b>	Semi-Auto	Italiana	Baixa	2.60 gr / -		82,8 mg		Floco irregular
<b>Lapua</b>	Center-X	Finlandesa	Média	2.59 gr / -		66 mg		Bastão
	Pistol King		Média	2.59 gr / -		66,5 mg		Bastão
<b>CCI</b>	Standard Velocity	Americana	Baixa	- / 40 grãos		69 mg		Floco de disco

A tabela 4, permite verificar a existência de diferenças nas munições. Todas as marcas, exceptuando a Eley, apresentam forma e cor diferente (Federal Ammunition, RWS, Fiocchi, SK, Geco e CCI). Em relação ao estilo da bala, somente a Federal Ammunition apresenta um material diferente, é de cobre, em relação a todas as outras marcas, que são de chumbo. As imagens referentes a forma e a cor da pólvora das amostras encontra-se no anexo II.

## 3.2. Análise por Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

### 3.2.1. Padrões dos componentes da pólvora

Os espectros de FTIR dos componentes orgânicos principais das pólvoras foram obtidos, e os espectros encontram-se em baixo, onde se pode observar que os padrões são bastante semelhantes.

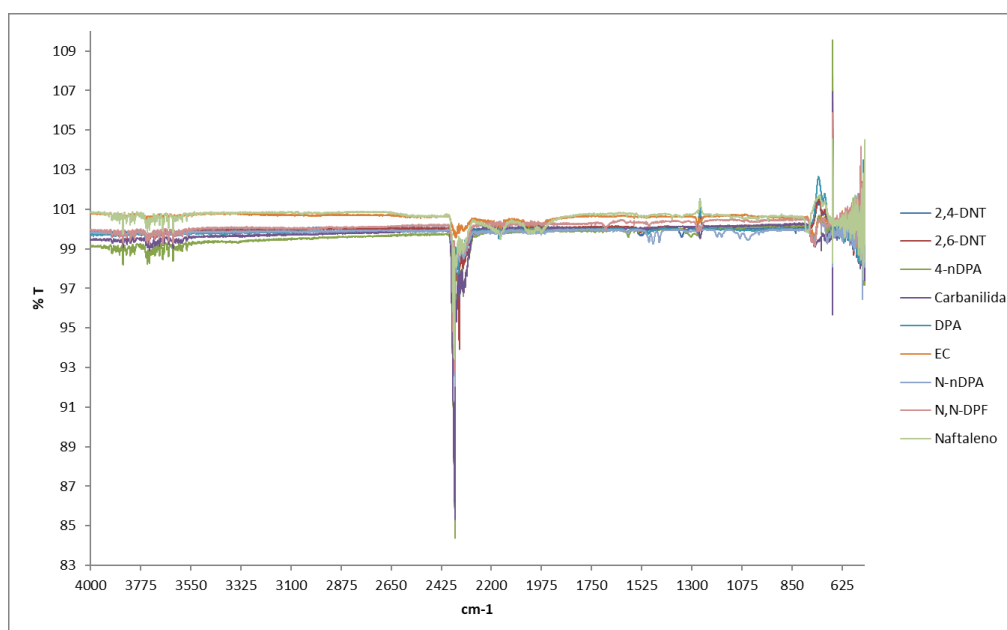


Gráfico 1: Gráfico de FTIR com todos os padrões.

Os padrões apresentam espectros bastante semelhantes, uma vez que eles apresentam grupos funcionais semelhantes, ou seja, todos os padrões apresentam anéis

aromáticos, grupos amina (secundária e terciária), grupo carbonilo, metilo e aldeído, com exceção da DPA (que só tem o azoto) e o naftaleno (que só contem anéis aromáticos). O facto das moléculas apresentarem grupos funcionais idênticos acaba por se refletir na semelhança entre os gráficos.

### 3.2.2. Pólvoras

Com a finalidade de obter os espectros de FTIR das pólvoras, para identificar os seus componentes e/ou a sua impressão molecular espectral, foram analisada cada amostra em triplicado, o que permitiu traçar os gráficos em baixo. No gráfico 2, verifica-se que os replicados da amostra B apresentam algumas diferenças entre si. O mesmo acontece com a amostra D (gráfico 3), embora nesta, o primeiro e o terceiro replicado apresentem mais semelhanças em relação ao segundo.

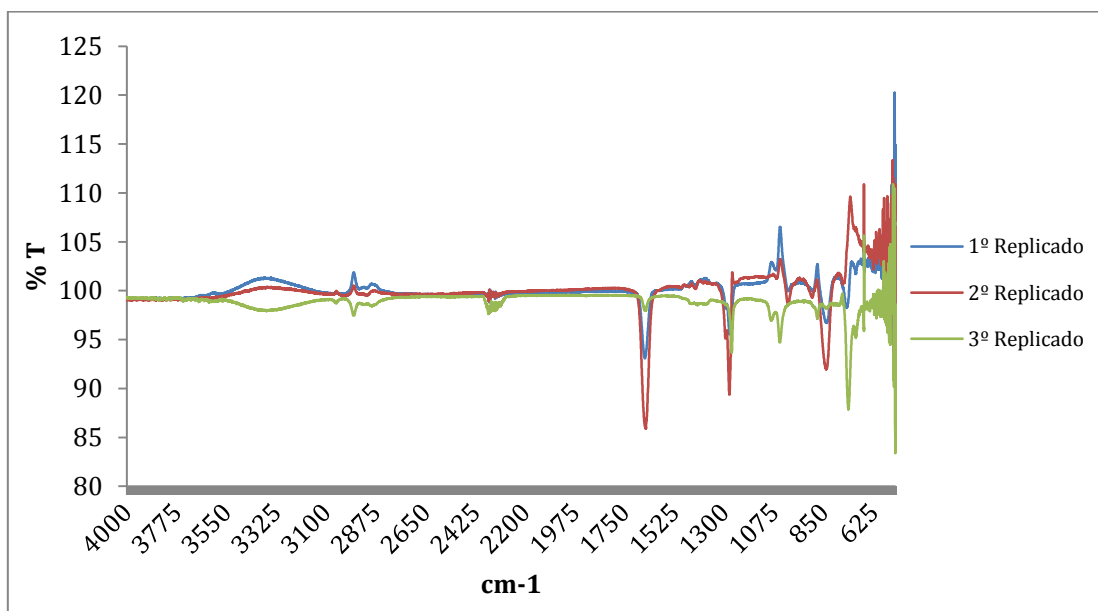


Gráfico 2: Gráfico do FTIR referente aos triplicados da amostra B.

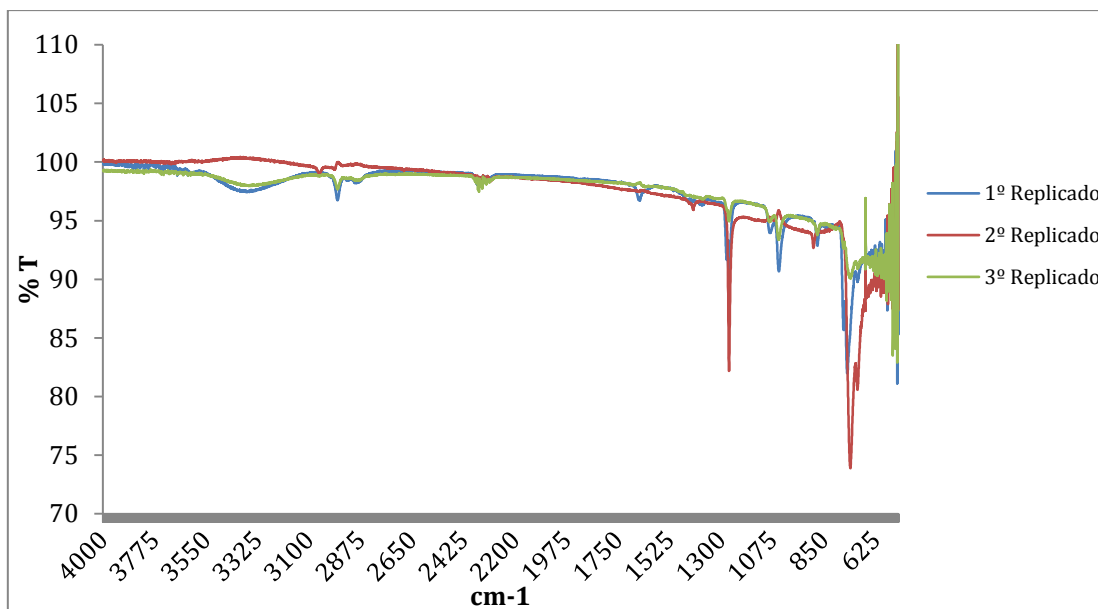


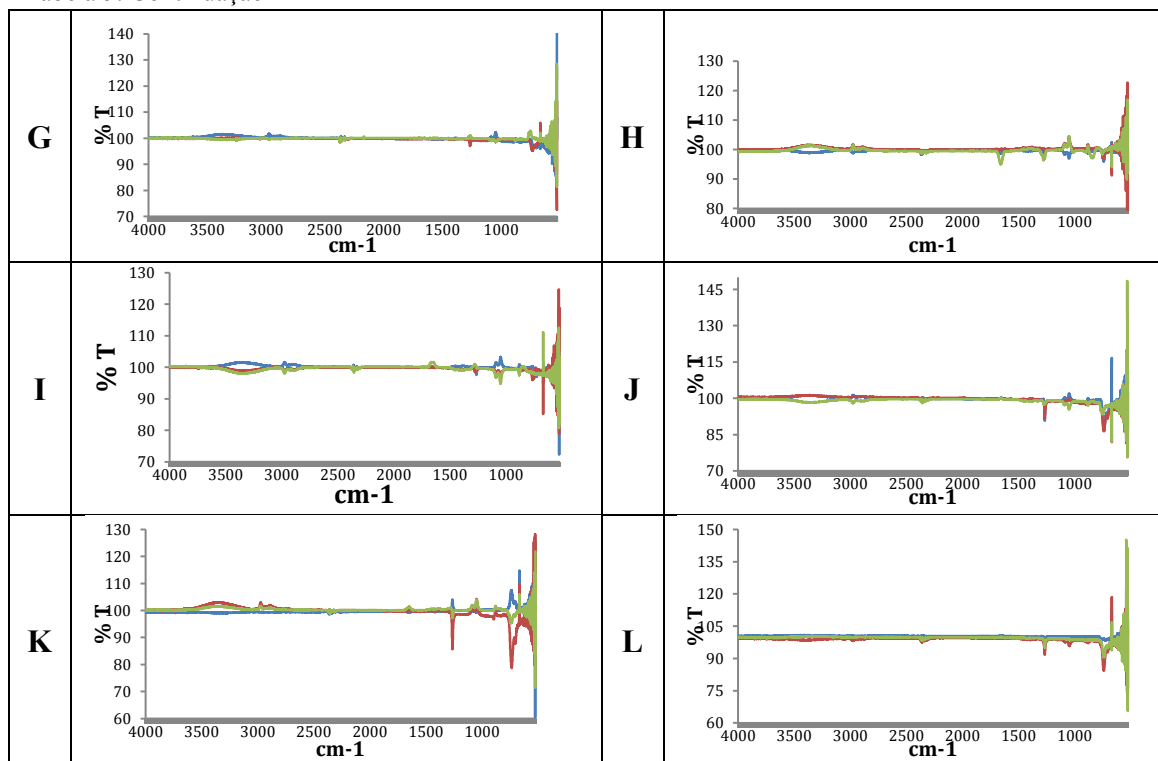
Gráfico 3: Gráfico do FTIR referente aos triplicados da amostra D.

Procedeu-se de forma idêntica para as outras amostras. Na tabela 5 encontram-se os gráficos correspondentes às restantes amostras, onde se observa que os replicados são bastante semelhantes entre si, como seria expectável, para cada amostra. A maior parte das amostras não apresentam muitas bandas, quando comparadas com a amostra B (gráfico 2).

Tabela 5: Tabela resumo com os gráficos de FTIR referentes as amostras. (Legenda: azul – 1º replicado, vermelho – 2º replicado, verde 3º replicado).

Amostra	Gráfico	Amostra	Gráfico
A		C	
E		F	

Tabela 5: Continuação

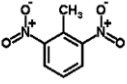
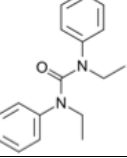
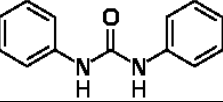
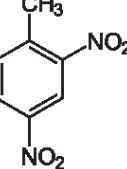
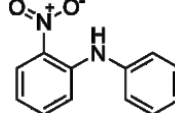
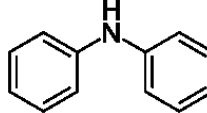
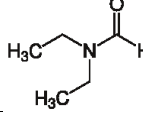
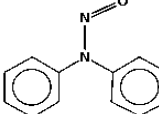
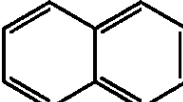


### 3.3. Análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massa.

#### 3.3.1. Análise cromatográfica dos Padrões

Com o objectivo de obter os cromatogramas dos componentes orgânicos principais das pólvoras foram analisados os compostos padrão, que permitiu obter o  $t_R$  e o espectro de massa correspondente a cada padrão. Na tabela 6 encontra-se o resumo dos resultados dos padrões bem como algumas informações importantes sobre os padrões. A análise cromatográfica dos padrões, permitiu obter os  $t_R$  para cada padrão, assim como os principais picos do espectro de massa, que permitiram confirmar o componente em análise. Os espectros de massa encontram-se no anexo I.

Tabela 6: Tempos de retenção e os principais iões dos padrões.

Estrutura	Nome	Abreviatura	t <sub>R</sub>	m/z (3 principais)	Pureza	CAS
	2,6-Dinitrotolueno	2,6-DNT	27.7	89 121 165	97%	606-20-2
	1,3-Dietil-1,3-Difenilurea	EC	37.1	77 120 148	99%	85-98-3
	1,3-Difenilurea	Carbanilida	43.9	93 119 212	98%	102-07-8
	2,4-Dinitrotolueno	2,4-DNT	29.5	89 119 165	97%	121-14-2
	4-Nitrodifenilamina	4-nDPA	44.2	77 167 214	98%	836-30-6
	Difenilamina	DPA	31.6	51 84 169	>99%	122-39-4
	N-N-Difenilformamida	N-NDPF	35.1	66 168 197	99%	122-39-4
	N-Nitrosodifenilamina	N-nDPA	31.5	51 83 169	>97%	86-30-6
	Naftaleno		19.9	51 102 128	99%	91-20-3

Não foi possível obter o espectro de massa do N-nDPA, pois esta molécula decompõe-se a altas temperaturas. Desta forma, o espectro de massa do N-nDPA é o do DPA, Este facto acontece devido ao facto de o N-nDPA ser termicamente decomposto, total ou parcialmente, em DPA devido a alta temperatura a que o composto é submetido no início do processo no GC/MS<sup>103</sup>.

Relativamente à carbanilida, como esta não é solúvel em DCM, utilizou-se MeOH para se conseguir analisar o composto. O método de análise no GC/MS, foi modificado, relativamente ao utilizado para a análise dos restantes padrões (a temperatura do

injector foi alterado de 250°C para 140°C). Quando analisada a carbanilida com o primeiro método, o espectro de massa obtido era diferente do espectro de massa da carbanilida. Tanto alterando o solvente como o método de análise, o cromatograma deste composto apresenta interferências (ruído e outros picos desconhecidos).

### 3.3.2. Análise cromatográfica das pólvoras

Com o objectivo de determinar os componentes das pólvoras, realizaram-se corridas cromatográficas tendo-se obtido os cromatogramas e espectros de massa de todas as pólvoras em estudo. Obtiveram-se os  $t_R$  e dos vários componentes existentes nas pólvoras, assim como os espectros de massa de cada um dos componentes. Todas as experiências cromatográficas foram realizadas em triplicado.

Nas figuras 13 e 14, observam-se dois cromatogramas diferentes, correspondentes ao terceiro replicado das amostras A e J. Na amostra A é possível observar-se a presença de quatro picos cromatográficos com os  $t_R$  25,237, 31,409, 36,937 e 41,688. O cromatograma da amostra J não apresenta qualquer tipo de pico. Estes dois cromatogramas exemplificam duas situações antagónicas no que respeita ao número de picos encontrados nas amostras de pólvora analisadas.

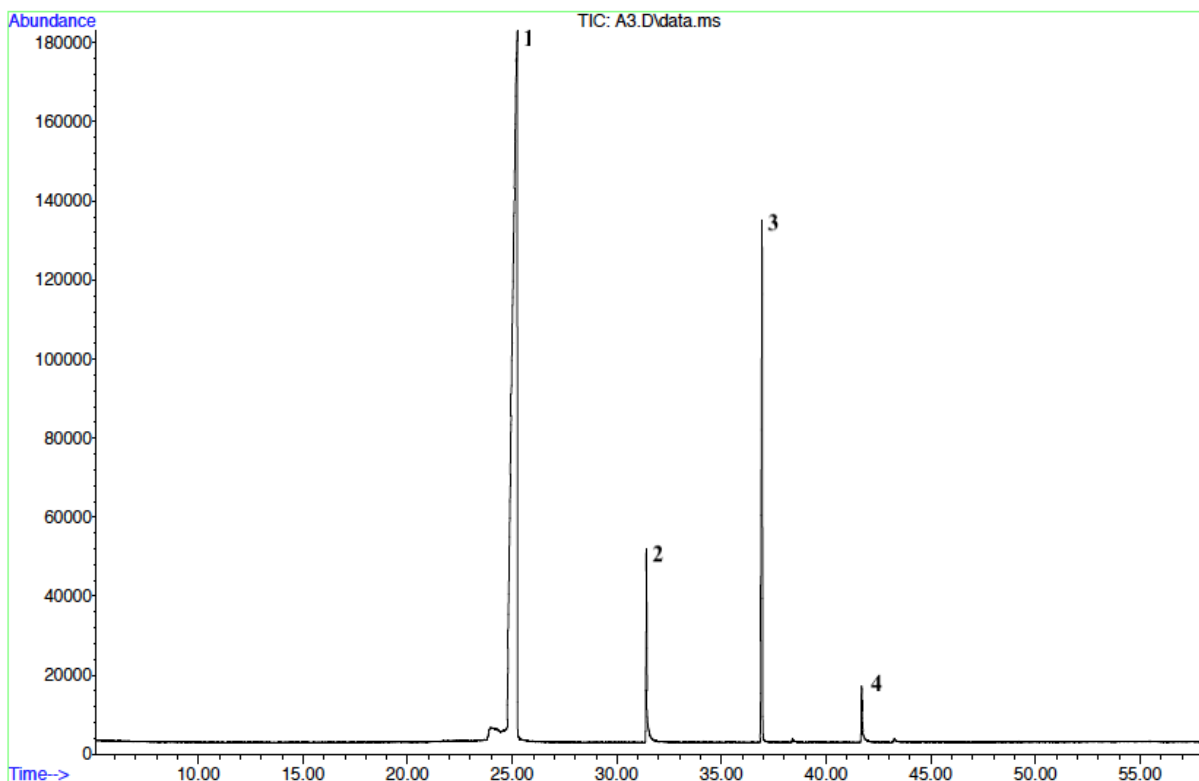


Figura 13: Tempos de retenção correspondentes ao cromatograma do 3ºreplicado da amostra A (1= 25.237, 2=31.409, 3=36.937 e 4=41.688).

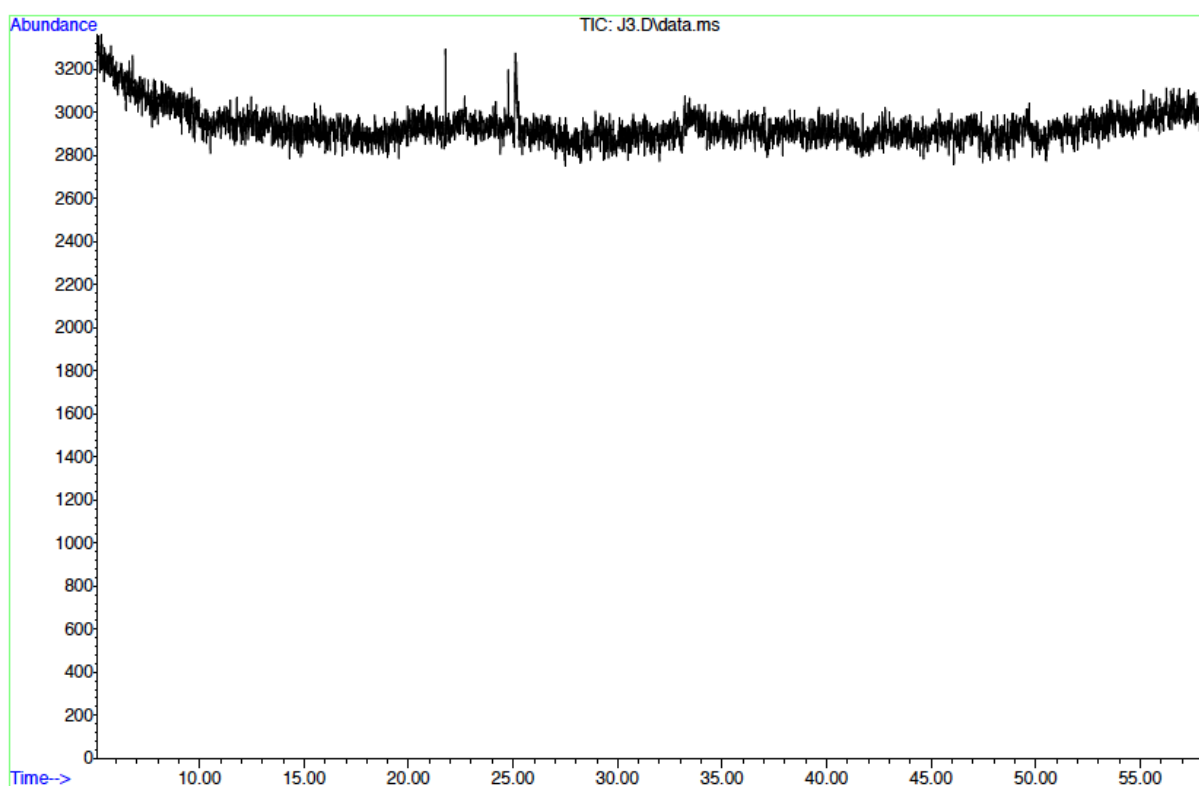


Figura 14: Cromatograma do 3ºreplicado da amostra J.

Na tabela 7 encontram-se todos os cromatogramas obtidos para todas as amostras. É possível verificar que um elevado número dos replicados de cada pólvora são semelhantes. Contudo, os replicados dos cromatogramas A, B, H, J e L são diferentes, o que não seria de esperar, uma vez que é suposto os replicados serem iguais.

No terceiro replicado da amostra L não foi possível a obtenção do cromatograma desse replicado.

Tabela 7: Tabela com os gráficos de GC/MS referentes as amostras.

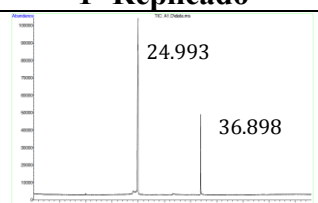
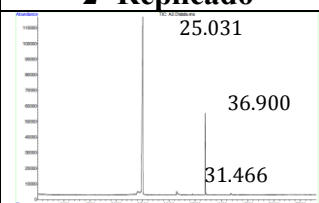
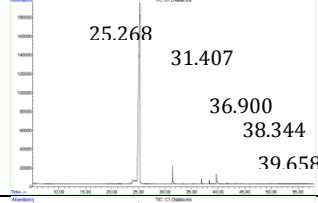
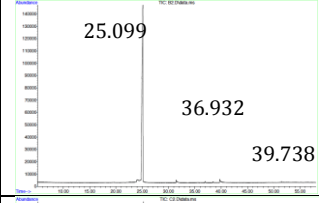
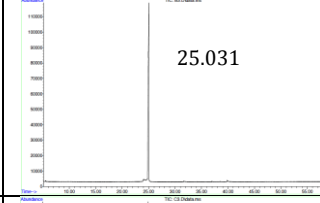
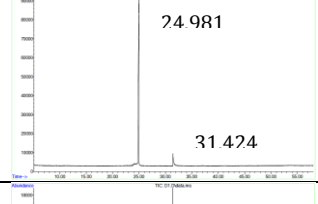
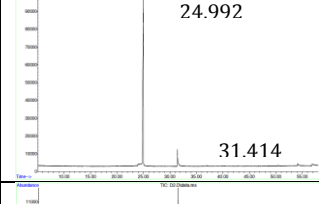
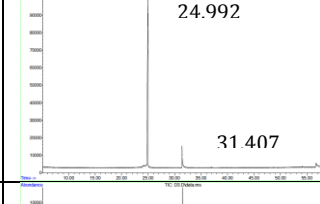
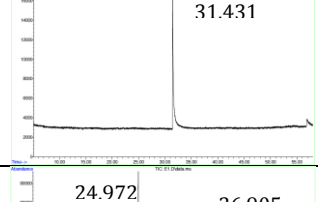
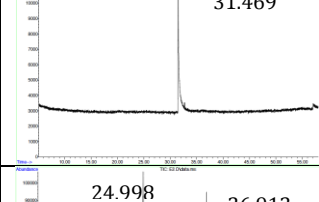
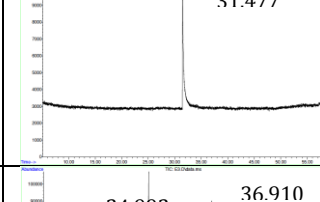
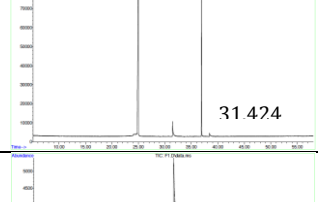
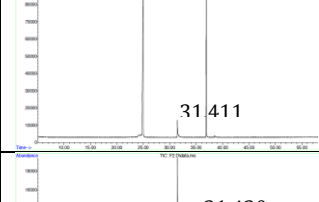
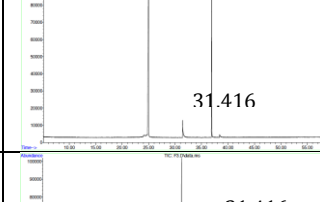
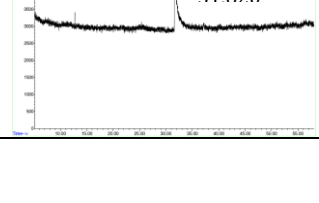
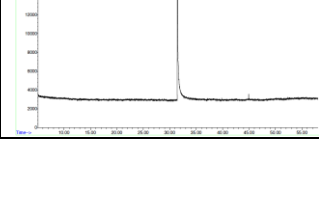
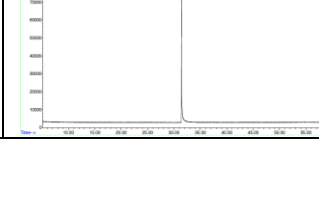
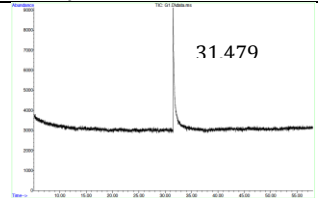
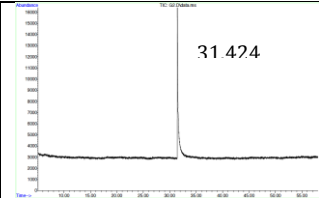
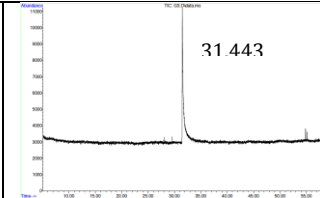
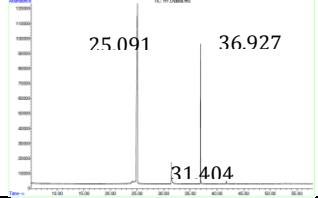
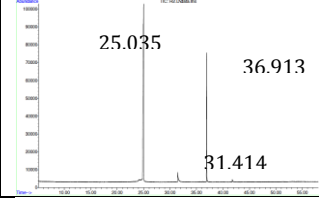
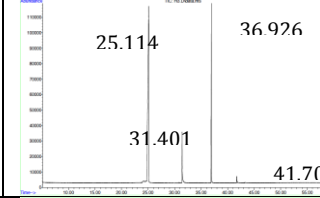
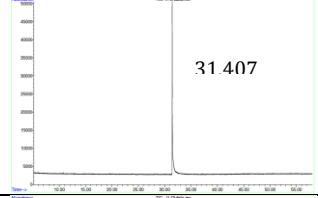
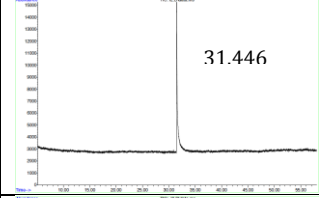
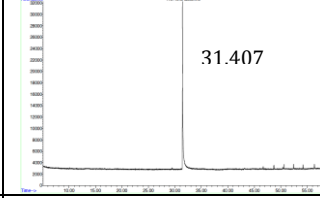
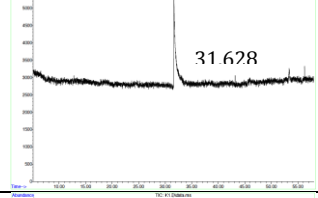
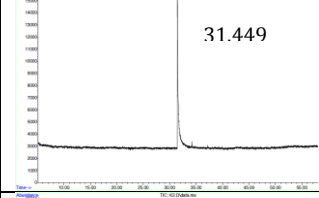
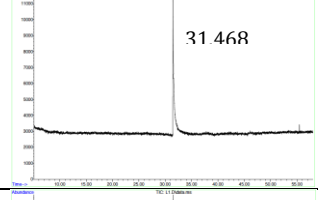
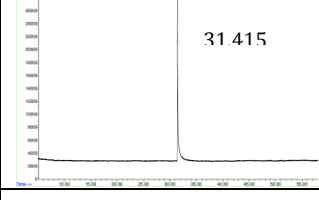
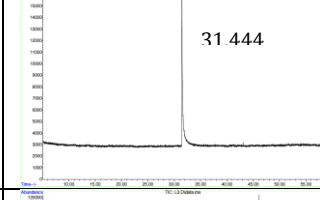
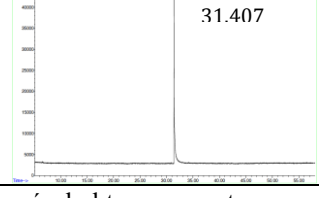
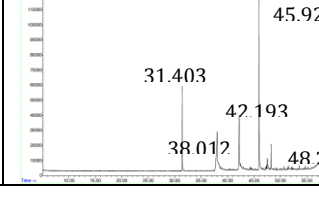
Amostra	1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado
<b>A</b>			Na figura 13
<b>B</b>			
<b>C</b>			
<b>D</b>			
<b>E</b>			
<b>F</b>			

Tabela 7: Continuação

<b>G</b>			
<b>H</b>			
<b>I</b>			
<b>J</b>			Na figura 14
<b>K</b>			
<b>L</b>		(a)	

(a) Não foi possível obter o cromatograma para este replicado.

### 3.3.3. Análise dos tempos de retenção dos cromatogramas

Analisando os cromatogramas de cada um dos replicados, de cada amostra, foi possível calcular a média e o desvio-padrão e a identificação de cada pico. Os espectros de massa dos compostos desconhecidos encontram-se no anexo I. Na tabela seguinte encontram-se os resultados desta análise, a qual foi utilizada para o desenvolvimento do algoritmo discriminativo (ver ponto 3.5.2)

Tabela 8: Tabela com a média e desvio padrão dos componentes para cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b>TR médio</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Composto</b>
<b>A</b>	25,031	0,131	X1
	31,438	0,040	DPA
	36,919	0,022	EC
	41,688	(a)	X2
<b>B</b>	25,099	0,122	X1
	31,407	(a)	DPA
	36,916	0,023	EC
	38,344	(a)	X3
	39,698	0,057	X4
<b>C</b>	24,992	0,006	X1
	31,414	0,009	DPA
<b>D</b>	31,469	0,025	DPA
<b>E</b>	24,992	0,014	X1
	31,416	0,007	DPA
	36,91	0,004	EC
<b>F</b>	31,43	0,114	DPA
<b>G</b>	31,443	0,028	DPA
<b>H</b>	25,091	0,041	X1
	31,404	0,007	DPA
	36,926	0,008	EC
	41,703	(a)	X9
<b>I</b>	31,407	0,023	DPA
<b>J</b>	31,5385	0,127	DPA
<b>K</b>	31,444	0,027	DPA
<b>L</b>	31,405	0,003	DPA
	38,012	(a)	X5
	42,193	(a)	X6
	45,922	(a)	X7
	48,211	(a)	X8

(a) – Amostras com apenas um replicado, não foi possível calcular o desvio-padrão.

### 3.4. Análise comparativa dos resultados de FTIR e GC/MS

De forma a verificar se as duas técnicas se podem complementar, após a análise individual dos resultados referentes a cada técnica, organizaram-se os dados de modo a interligar os resultados, para cada amostra.

Analisando a tabela 9 referente a amostra A, pode-se verificar que os 3 replicados apresentam resultados diferentes, sendo que cada um apresenta um composto a mais que o anterior. Relativamente aos valores de FTIR, pode-se verificar que ambos os replicados apresentam bandas por volta dos 750-740  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao anel aromático que se encontra presente na DPA e na EC. A banda na região dos 1340-1250  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação C-N que se encontra presente na DPA e na EC. A banda que se encontra aproximadamente perto dos 3030  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao C-H dos aromáticos que se encontram presente também na DPA e na EC.

Tabela 9: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra A.

	$\text{cm}^{-1}$	GC									
		EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
FTIR	743,25	-	P	+	+	P	-	-	P	P	
	746	+		-	-		-	-			
	749,5	-		-	-		+	+			
	879,5	-		+	+		-	-			
	1266	+		-	-		-	-			
	1267,75	-		+	+		-	-			
	1276,5	-		-	-		+	+			
	2976,25	-		+	+		-	-			
		1º Replicado		2º Replicado			3º Replicado				

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; P – composto sem resultado no FTIR.

Em relação a amostra B, tabela 10, pode-se observar que todos os replicados são diferentes, tendo apenas o X<sub>1</sub> em semelhança entre os 3 replicados, mas que não apresentam resultados no FTIR. A banda por volta dos 750-740  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao anel aromático que se encontra presente na DPA e na EC. A banda que se encontra entre 1675-1645  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação C=C que se encontra na DPA e na EC. A banda na região 840-790  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupo funcional R<sub>2</sub>C=CHR, que pode

corresponder aos compostos X<sub>1</sub>, X<sub>3</sub> e X<sub>4</sub>, os quais não se tem conhecimento da estrutura química.

Tabela 10: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra B.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC								
		DPA	EC	X <sub>1</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	EC	X <sub>1</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>
	749,75	+	+	P	P	P	-	P	P	P
	840,25	-	-				-			
	840,75	-	-				-			
	1275,75	-	-				+			
	1277,25	+	+				-			
	1657,75	-	-				+			
	1659,5	+	+				-			
		1º Replicado			2º Replicado			3º Replicado		

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR.

Em relação a amostra C, tabela 11, verifica-se que os 3 replicados apresentam os mesmo compostos, DPA e X<sub>1</sub>. A banda na região 750-740 cm<sup>-1</sup> correspondente ao anel aromático, a banda na região dos 1340-1250 cm<sup>-1</sup> corresponde a ligação C-N, e a banda que se encontra aproximadamente perto dos 3030 cm<sup>-1</sup> corresponde ao C-H dos aromáticos, todas elas presentes na DPA.

Tabela 11: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra C.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC					
		DPA	X <sub>1</sub>	DPA	X <sub>1</sub>	DPA	X <sub>1</sub>
	749,5	-	P	-	P	+	P
	751	+		-			
	764	-		+		-	
	1265,75	+		-		-	
	1275,5	-		-		+	
	2976,75	-		-		+	
		1º Replicado		2º Replicado		3º Replicado	

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR.2

Já a amostra D, tabela 12, os 3 replicados apresentam o mesmo composto, a DPA. Que pode ser confirmado pelos resultados de FTIR, que apresenta bandas nas regiões de 750-740  $\text{cm}^{-1}$ , 1675-1645  $\text{cm}^{-1}$ , e aproximadamente perto dos 3030  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao anel aromático, a ligação C=O e ao C-H, respectivamente, que são todos grupos funcionais pertencentes a DPA.

Tabela 12: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra D.

FTIR	$\text{cm}^{-1}$	GC		
		DPA	DPA	DPA
	735,25	-	+	-
	739	-	-	+
	748,75	+	-	-
	1659,5	+	-	-
	2976,5	+	-	+
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR.

Os replicados da amostra E, na tabela 13, apresentam todos os mesmos componentes, a DPA, a EC e X<sub>1</sub>. No FTIR, no primeiro e segundo replicado, encontra-se presente as bandas correspondentes ao anel aromático, a ligação C=C e C-H. Já no terceiro replicado, somente encontra-se presente a banda referente ao anel aromático.

Tabela 13: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra E.

FTIR	$\text{cm}^{-1}$	GC								
		DPA	EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>
	737,25	+	+	<b>P</b>	-	-	<b>P</b>	-	-	<b>P</b>
	742,25	-	-		+	+		-	-	
	750	-	-		-	-		+	+	
	879,5	+	+		-	-		-	-	
	880,25	-	-		+	+		-	-	
	2975,5	-	-		+	+		-	-	
	2976,5	+	+		-	-		-	-	
		1º Replicado			2º Replicado			3º Replicado		

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR.

Em relação a amostra F, tabela 14, verifica-se que os 3 replicados são iguais, apresentando todos o mesmo composto (DPA), apresentando apenas algumas diferenças nas regiões do FTIR. No primeiro replicado encontramos bandas nas regiões correspondentes ao anel aromático, a ligação C-N e C=C. No segundo replicado encontramos as bandas correspondentes ao anel aromático e ao C-H do anel, assim como no terceiro, tendo a mais uma banda relativa a ligação C=C.

Tabela 14: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra F.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC		
		DPA	DPA	DPA
	736,25	-	+	-
	737,25	-	-	+
	753	+	-	-
	879	-	-	+
	1276,5	+	-	-
	1659,5	+	-	-
	2976	-	+	-
	2976,25	-	-	+
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR).

A amostra G, tabela 15, em semelhança a amostra anterior, somente apresenta um composto (DPA). Mas nesta amostra apenas foi possível observar resultados no FTIR em relação ao segundo replicado, que apresentou uma banda relativa ao anel aromático.

Tabela 15: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra G.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC		
		DPA	DPA	DPA
	736,75	P	+	P
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR.

Em relação a amostra H (tabela 16), os 3 replicados são diferentes, em que o terceiro replicado apresenta um composto a mais que os dois primeiros, o X<sub>9</sub>. O primeiro replicado apresenta bandas correspondentes ao anel aromático, a ligação C=C e a ligação C-H do anel. O segundo replicado apresenta uma banda apenas, correspondente ao anel aromático. O terceiro replicado apresenta bandas correspondentes a ligação C=C. Os compostos X<sub>1</sub> e X<sub>9</sub> são desconhecidos, pelo que não se tem resultados no FTIR por não se saber a sua estrutura química.

Tabela 16: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra H.

	cm <sup>-1</sup>	GC									
		DPA	EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>	DPA	EC	X <sub>1</sub>	X <sub>9</sub>
FTIR	739,25	+	+	P	-	-	P	-	-	P	P
	743	-	-		+	+		-	-		
	839,75	-	-		-	-		+	+		
	1656,5	+	+		-	-		-	-		
	1658,75	-	-		-	-		+	+		
	2972,75	+	+		-	-		-	-		
		1º Replicado			2º Replicado			3º Replicado			

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; **P** – composto sem resultado no FTIR).

A amostra I, tabela 17, apresenta os 3 replicados iguais, com apenas um composto (DPA). O primeiro e segundo replicado apresentam bandas correspondentes ao anel aromático, e o terceiro replicado com bandas correspondentes a ligação C=C e C-H do anel.

Tabela 17: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra I.

	cm <sup>-1</sup>	GC		
		DPA	DPA	DPA
FTIR	733,5	+	-	-
	763,75	-	+	-
	881	-	-	+
	2975,25	-	-	+
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; P - composto sem resultado no FTIR.

Em relação a amostra J, tabela 18, podemos verificar que os dois primeiros replicados apresentam resultado para a DPA no GC/MS, e no FTIR apresentam uma banda referente ao anel aromático. O terceiro replicado não apresentou nenhum resultado pela análise no CG-MS, e na análise no FTIR foi possível identificar duas bandas referentes ao anel e a ligação C-H do anel.

Tabela 18: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra J.

	cm <sup>-1</sup>	GC		
		DPA	DPA	
FTIR	737,5	+	-	-
	738,5	-	+	-
	748,25	-	-	+
	2980,25	-	-	+
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; P - composto sem resultado no FTIR.

A amostra K (tabela 19), apresenta, para os 3 replicados, resultados para a DPA no GC/MS. Em relação ao FTIR, apenas os dois últimos replicados apresentam resultados referentes ao anel aromático que se encontra presente na DPA.

Tabela 19: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra K.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC		
		DPA	DPA	DPA
	738,5	P	+	-
	741,25		-	+
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; P - composto sem resultado no FTIR.

A amostra L (tabela 20) tem os 3 replicados com resultados diferentes entre si. O primeiro replicado identificou a DPA no GC/MS, mas sem resultados no FTIR. O segundo replicado não conseguiu identificar nenhum composto no GC/MS, mas no FTIR apresentou uma banda correspondentes a um anel aromático. O terceiro replicado identificou o DPA, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> e X<sub>8</sub>, mas somente conseguiu apresentar uma banda referente ao anel aromático da DPA.

Tabela 20: Tabela com os resultados de FTIR e de GC/MS da amostra L.

FTIR	cm <sup>-1</sup>	GC						
		DPA		DPA	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>
	740,25	P	+	-	P	P	P	P
	741,5		-	+				
		1º Replicado	2º Replicado	3º Replicado				

Legenda: + - correspondência positiva entre o GC/MS e o FTIR; - - correspondência negativa entre o GC/MS e o FTIR; P - composto sem resultado no FTIR.

### 3.5. Análise Discriminatória

#### 3.5.1. FTIR

Com o objectivo de criar um instrumento para discriminar as pólvoras a partir dos espectros de FTIR, fez-se uma análise PCA a partir de todos os espectros das pólvoras. Nas figuras 15 e 16 encontram-se os resultados das componentes principais apresentados na forma de heatmap e scatterplot. A análise do heatmap (figura 15) fornece uma escala de valores segundo cores.

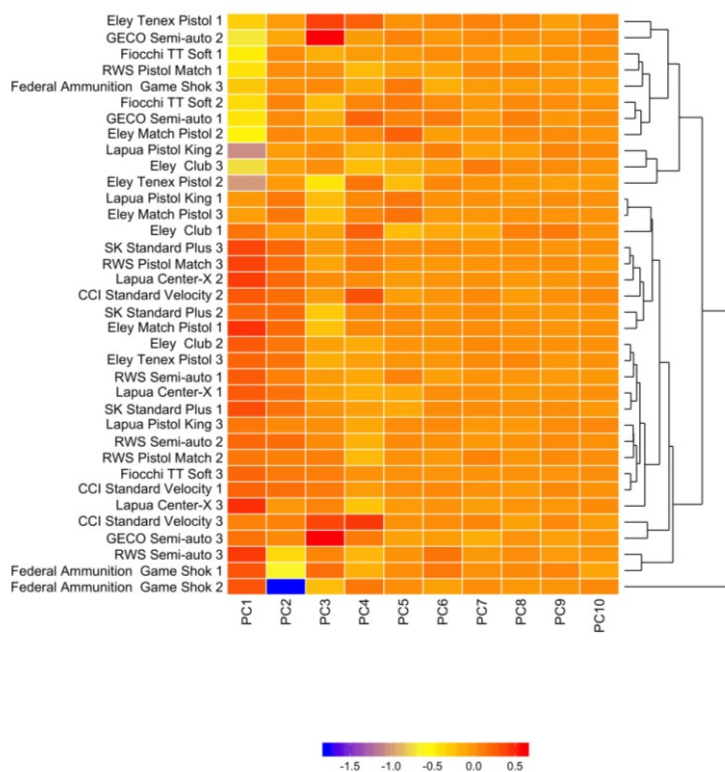


Figura 15: PCA Heatmap dos resultados de FTIR das amostras

Na análise de dados de PCA realizada através do scatterplot (figura 16), encontram-se duas dimensões, verificando-se que a maioria das amostras estão próximas umas das outras, com excepção da amostra B (Federal Ammunition) e amostra J (Fiocchi) que se encontra mais distanciadas das restantes. Contudo, mais trabalho tem de ser feito para ter um resultado com maior grau de confiança. De fato, como as amostras não

apresentam muitas diferenças, não é possível obter-se uma boa discriminação por esta técnica.

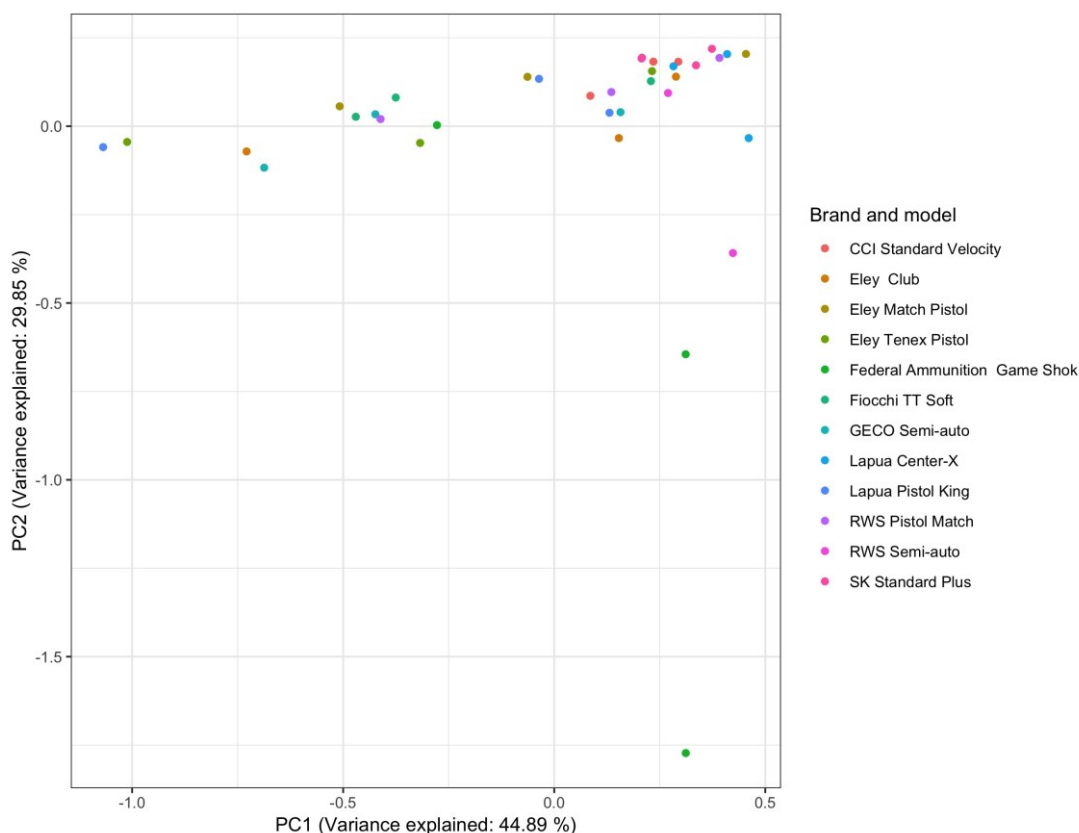


Figura 16: PCA scatterplot dos resultados de FTIR das amostras.

### 3.5.2. GC/MS

Também com o objectivo de criar um instrumento para discriminar as pólvoras dos resultados de GC/MS, fez-se uma análise PCA a partir de todos os cromatogramas das pólvoras. Na figura 17 encontra-se o resultado das componentes principais apresentados na forma de uma matriz de características. Na análise da matriz de características, foi possível observar-se duas situações, uma em que os replicados da mesma amostra são idênticos, e outra em que são diferentes. Mais uma vez se verifica que os replicados apresentam diferenças.

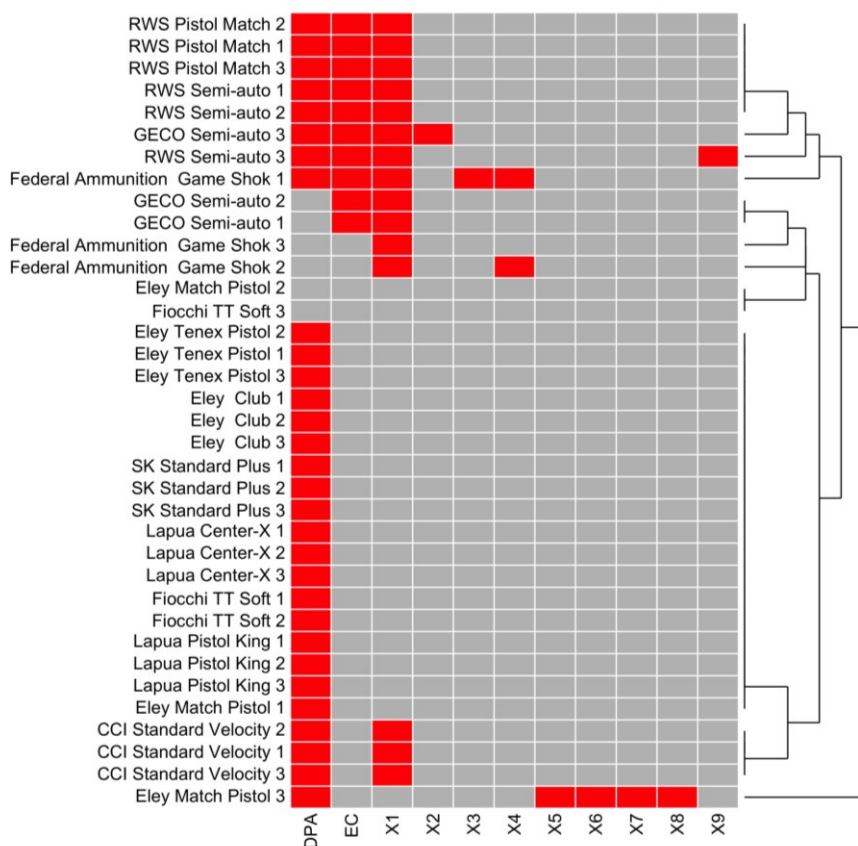


Figura 17: Matriz de características para as amostras pelo GC/MS.

Analisando os resultados da análise discriminatória do GC/MS, através da matriz de características (figura 17), verifica-se que nesta matriz é possível observar-se um potencial de discriminação das pólvoras através deste método. Analisando a matriz de características é possível verificar quais são os compostos se encontram presentes em cada amostra de pólvora, e assim ser possível ver quais se distanciam de quais. Assim verificamos que o terceiro replicado da Match Pistol (Eley) é o que mais se distancia de todas as outras amostras, ou seja, é a mais fácil de discriminar. Além desta, existe também a Game-Shok (Federal Ammunition) que também é possível de ser discriminada das outras todas.

Falando agora das que não são possíveis de se diferenciarem entre si, temos a Tenex Pistol (Eley), Club (Eley), Standard Plus (SK), Pistol King (Lapua), Standard Velocity (CCI), Pistol Match (RWS), Center-X (Lapua) e TT Soft (Fiocchi). Estas amostras são todas iguais, apresentando apenas um composto, a DPA, logo estas amostras não são possíveis de discriminar. A Pistol Match (RWS) e o primeiro e

segundo replicado da Semi-auto (RWS) também não são discrimináveis e têm 3 compostos em comum.

Em relação a Federal Ammunition, apesar de ser umas das amostras que apresenta uma boa discriminação, os seus replicados não foram consistentes, sendo que cada replicado apresenta um composto que os outros não apresentam. Entre as amostras que os replicados não são consistentes temos, a Federal Ammunition, Semi-auto (GECO), Match Pistol (Eley) e TT Soft (Fiocchi).

## 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho experimental sugere que a discriminação entre pólvoras é possível, tanto ao nível das características macroscópicas, como ao nível das técnicas de análise (analítica e discriminatória). Adicionalmente, a matriz de características (do GC/MS) foi a melhor para discriminar pólvoras. Assim, verificamos que o GC/MS é uma técnica mais robusta para a obtenção dos resultados discriminatórios. Em relação aos resultados de FTIR, verificou-se que apresentam falta de consistência, o que resulta do fraco poder discriminatório, através desta técnica, de substâncias com grupos funcionais idênticos. Contudo, estudos mais aprofundados serão necessários neste campo, utilizando outras técnicas de análise discriminatória, aumentando o número de amostras, testando outros solventes e outras variáveis, ou simplesmente melhorando este procedimento, para melhor se verificar os resultados da discriminação.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Dalby, O., Butler, D. & Birkett, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials — A Review. *J. Forensic Sci.* **55**, 924–943 (2010).
2. Grima, M., Butler, M., Hanson, R. & Mohameden, A. Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue. *Sci. Justice* **52**, 49–57 (2012).
3. Bueno, J., Sikirzhytski, V. & Lednev, I. K. Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation. *Anal. Chem.* **84**, 4334–4339 (2012).
4. French, J. & Morgan, R. An experimental investigation of the indirect transfer and deposition of gunshot residue: Further studies carried out with SEM-EDX analysis. *Forensic Sci. Int.* **247**, 14–17 (2015).
5. Brozek-mucha, Z. & Jankowicz, A. Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM-EDX method. *Forensic Sci. Int.* **123**, 39–47 (2001).
6. Weyermann, C., Belaud, V., Riva, F. & Romolo, F. S. Analysis of organic volatile residues in 9 mm spent cartridges. *Forensic Sci. Int.* **186**, 29–35 (2009).
7. Zuzanna Brozek-Mucha. Chemical and Morphological Study of Gunshot Residue Persisting on the Shooter by Means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. *Microsc. Microanal.* **17**, 972–982 (2011).
8. Chang, K. H., Jayaprakash, P. T., Yew, C. H. & Abdullah, A. F. L. Gunshot residue analysis and its evidential values : a review. *Aust. J. Forensic Sci.* **45**, 3–23 (2012).
9. Gibelli, D. *et al.* Macroscopic , Microscopic , and Chemical Assessment of Gunshot Lesions on Decomposed Pig Skin. *J. Forensic Sci.* **55**, 1092–1097 (2010).
10. Mahony, A. M. O. & Wang, J. Electrochemical Detection of Gunshot Residue for Forensic Analysis : A Review. *Electroanalysis* **25**, 1–18 (2013).
11. Universita, S. & Elena, V. R. Development of a Novel Headspace Sorptive Extraction Method To Study the Aging of Volatile Compounds in Spent Handgun Cartridges. *Anal. Chem.* **86**, 4471–4478 (2014).
12. Gallidabino, M., Weyermann, C., Romolo, F. S. & Taroni, F. Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the

- evidence. *Sci. Justice* **53**, 41–48 (2013).
13. Ceto, X. *et al.* Rapid Field Identification of Subjects Involved in Firearm-Related Crimes Based on Electroanalysis Coupled with Advanced Chemometric Data Treatment. *Anal. Chem.* **84**, 10306–10314 (2012).
  14. Fojtášek, L. & Kmječ, T. Time periods of GSR particles deposition after discharge-final results. *Forensic Sci. Int.* **153**, 132–135 (2005).
  15. Moran, J. W., Bell, S., Bennett, C. E. & Room, O. H. Skin Permeation of Organic Gunshot Residue: Implications for Sampling and Analysis. *Anal. Chem.* **86**, 6071–6079 (2014).
  16. Lucas, N., Cook, M., Wallace, J., Kirkbride, K. P. & Kobus, H. Quantifying gunshot residues in cases of suicide: Implications for evaluation of suicides and criminal shootings. *Forensic Sci. Int.* **266**, 289–298 (2016).
  17. Kara, I., Lisesivdin, S. B., Kasap, M., Er, E. & Uzek, U. The Relationship Between the Surface Morphology and Chemical Composition of Gunshot Residue Particles. *J. Forensic Sci.* **60**, 1030–1033 (2015).
  18. Brozek-Mucha, Z. Comparison of cartridge case and airborne GSR — a study of the elemental composition and morphology by means of SEM-EDX. *x-Ray Spectrom.* **36**, 398–407 (2007).
  19. Pun, K. M. & Gallusser, A. Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder. *Forensic Sci. Int.* **175**, 179–185 (2008).
  20. Hannigan, T. J., McDermott, S. D., Greaney, C. M., O’Shaughnessy, J. & O’Brien, C. M. Evaluation of gunshot residue (GSR) evidence: Surveys of prevalence of GSR on clothing and frequency of residue types. *Forensic Sci. Int.* **257**, 177–181 (2015).
  21. Saverio, F. & Margot, P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci. Int.* **119**, 195–211 (2001).
  22. Moran, J. & Bell, S. Analysis of organic gunshot residue permeation through a model skin membrane using ion mobility spectrometry. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **16**, 247–258 (2013).
  23. Salles, M. O., Bertotti, M. & Paixão, T. R. L. C. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues. *Sensors Actuators B Chem.* **166–167**, 848–852 (2012).
  24. Merli, D., Brandone, A., Amadasi, A., Cattaneo, C. & Profumo, A. The detection

- of gunshot residues in the nasal mucus of suspected shooters. *Int. J. Leg. Med.* **130**, 1045–1052 (2016).
25. Goudsmits, E., Sharples, G. P. & Birkett, J. W. Preliminary classification of characteristic organic gunshot residue compounds. *Sci. Justice* **56**, 421–425 (2016).
  26. Perez, J. J., Watson, D. A. & Levis, R. J. Classification of gunshot residue using laser electrospray mass spectrometry and offline multivariate statistical analysis. *Anal. Chem.* **88**, 11390–11398 (2016).
  27. Bueno, J., Sikirzhyski, V. & Lednev, I. K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Spectroscopy for Gunshot Residue Analysis: Potential for Ammunition Determination. *Anal. Chem.* **85**, 7287–7294 (2013).
  28. Aksoy, C., Bora, T., Senocak, N. & Aydın, F. A new method to reduce false positives due to antimony in detection of gunshot residues. *Forensic Sci. Int.* **250**, 87–90 (2015).
  29. Hofstetter, C. *et al.* A study of transfer and prevalence of organic gunshot residues. *Forensic Sci. Int.* **277**, 241–251 (2017).
  30. Bueno, J. & Lednev, I. K. Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape. *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 4595–4599 (2014).
  31. Goudsmits, E., Sharples, G. P. & Birkett, J. W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. *Trends Anal. Chem.* **74**, 46–57 (2015).
  32. Vuki, M., Shiu, K.-K., Galik, M., O'Mahony, A. M. & Wang, J. Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues. *Analyst* **137**, 3265 (2012).
  33. Tarifa, A. & Almirall, J. R. Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS. *Sci. Justice* 1–8 (2015). doi:10.1016/j.scijus.2015.02.003
  34. Joshi, M., Rigsby, K. & Almirall, J. R. Analysis of the headspace composition of smokeless powders using GC-MS, GC- $\mu$ ECD and ion mobility spectrometry. *Forensic Sci. Int.* **208**, 29–36 (2011).
  35. Gandy, L., Najjar, K., Terry, M. & Bridge, C. A novel protocol for the combined detection of organic, inorganic gunshot residue. *Forensic Chem.* **8**, 1–10 (2018).
  36. Benito, S. *et al.* Characterisation of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography–

- quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Sci. Int.* **246**, 79–85 (2014).
37. Reese, K. L., Jones, A. D. & Smith, R. W. Characterization of Smokeless Powders using Multiplexed Collision-Induced Dissociation Mass Spectrometry and Chemometric Procedures. *Forensic Sci. Int.* **272**, 16–27 (2016).
38. Gallidabino, M., Romolo, F. S. & Weyermann, C. Time since discharge of 9 mm cartridges by headspace analysis, part 2: ageing study and estimation of the time since discharge using multivariate regression. *Forensic Sci. Int.* **272**, 171–183 (2016).
39. Burleson, G. L., Gonzalez, B., Simons, K. & Yu, J. C. C. Forensic analysis of a single particle of partially burnt gunpowder by solid phase micro-extraction – gas chromatography-nitrogen phosphorus detector. *J. Chromatogr. A* **1216**, 4679–4683 (2009).
40. Vanini, G. *et al.* Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy : Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. *Microchem. J.* **118**, 19–25 (2015).
41. Rijnders, M. R., Stamouli, A. & Bolck, A. Comparison of GSR Composition Occurring at Different Locations Around the Firing Position. *J. Forensic Sci.* **55**, 616–623 (2010).
42. Alvarez, A. *et al.* Propellant's differentiation using FTIR-photoacoustic detection for forensic studies of improvised explosive devices. *Forensic Sci. Int.* **280**, 169–175 (2017).
43. Kazimirov, V. I., Zorin, A. D. & Zanozina, V. F. Application of X-Ray fluorescence analysis to investigation of the composition of gunshot residues. *J. Appl. Spectrosc.* **73**, 320–325 (2006).
44. Yang, W. tao, Yang, J. xing, Zhang, Y. cheng & Ying, S. jiu. A comparative study of combustible cartridge case materials. *Def. Technol.* **13**, 127–130 (2017).
45. Speers, S. J., Doolan, K., Mcquillan, J. & Wallace, J. S. Evaluation of improved methods for the recovery and detection of organic and inorganic cartridge discharge residues. *J. Chromatogr. A* **674**, 319–327 (1994).
46. Stevens, B., Bell, S. & Adams, K. Initial evaluation of inlet thermal desorption GC – MS analysis for organic gunshot residue collected from the hands of known shooters. *Forensic Chem.* **2**, 55–62 (2016).
47. Bell, S. & Seitzinger, L. From binary presumptive assays to probabilistic

- assessments : Differentiation of shooters from non-shooters using IMS , OGSR , neural networks , and likelihood ratios. *Forensic Sci. Int.* **263**, 176–185 (2016).
48. Duarte, A. *et al.* Elemental quantification of large gunshot residues. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **348**, 170–173 (2015).
  49. Leggett, L. S. & Lott, P. F. Gunshot Residue Analysis via Organic Stabilizers and Nitrocellulose. *Microchem. J.* **39**, 76–85 (1989).
  50. López-López, M. *et al.* New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification. *Talanta* **81**, 1742–1749 (2010).
  51. Chang, K. H., Yew, C. H. & Abdullah, A. F. L. Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction Technique for Extraction of Volatile Smokeless Powder Compounds in Forensic Applications. *J. Forensic Sci.* **59**, 1100–1108 (2014).
  52. Joshi, M., Delgado, Y., Guerra, P., Lai, H. & Almirall, J. R. Detection of odor signatures of smokeless powders using solid phase microextraction coupled to an ion mobility spectrometer. *Forensic Sci. Int.* **188**, 112–118 (2009).
  53. French, J., Davy, J. & Morgan, R. The secondary transfer of gunshot residue : an experimental investigation carried out with SEM-EDX analysis. *X-Ray Spectrom.* **43**, 56–61 (2013).
  54. Gallidabino, M., Romolo, F. S. & Weyermann, C. Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 7123–7134 (2015).
  55. Maitre, M., Kirkbride, K. P., Horder, M., Roux, C. & Beavis, A. Current perspectives in the interpretation of gunshot residues in forensic science : A review. *Forensic Sci. Int.* **270**, 1–11 (2017).
  56. 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 micro- spectroscopy. *R. Soc. Chem.* **139**, 6232–6241 (2014).
  57. Taudte, R. V. *et al.* Detection of Gunshot Residues Using Mass Spectrometry. *Biomed Res. Int.* **2014**, 1–16 (2014).
  58. Sarikavak, Y., Lisesivdin, S. B. & Kasap, M. Evaluation of morphological and chemical differences of gunshot residues in different ammunitions using SEM / EDS technique. *Environ. Forensics* **17**, 68–79 (2016).
  59. Spathis, V. Impact-disrupted gunshot residue: A sub-micron analysis using a

- novel collection protocol. *Def. Technol.* **13**, 143–149 (2017).
60. López-López, M., Delgado, J. J. & García-Ruiz, C. Ammunition identification by means of the organic analysis of gunshot residues using Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **84**, 3581–3585 (2012).
  61. Brozek-Mucha, Z. Variation of the chemical contents and morphology of gunshot residue in the surroundings of the shooting pistol as a potential contribution to a shooting incidence reconstruction. *Forensic Sci. Int.* **210**, 31–41 (2011).
  62. López-López, M., Alvarez-Llamas, C., Pisonero, J., García-Ruiz, C. & Bordel, N. An exploratory study of the potential of LIBS for visualizing gunshot residue patterns. *Forensic Sci. Int.* **273**, 124–131 (2017).
  63. Bro, Z. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis for Chemical and Morphological Characterisation of the Inorganic Component of Gunshot Residue : Selected Problems. *Biomed Res. Int.* **2014**, 1–11 (2014).
  64. Costa, R. A. *et al.* Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM / EDX , colorimetric test and ICP-MS : A comparative approach between the analytical techniques. *Microchem. J.* **129**, 339–347 (2016).
  65. Hogg, S. R., Hunter, B. C. & Waddell Smith, R. Elemental Characterization and Discrimination of Nontoxic Ammunition Using Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis and Principal Components Analysis. *J. Forensic Sci.* **61**, 35–42 (2016).
  66. Sharma, S. P. & Lahiri, S. C. A preliminary investigation into the use of FTIR microscopy as a probe for the identification of bullet entrance holes and the distance of firing. *Sci. Justice* **49**, 197–204 (2009).
  67. Crawford, C. L. *et al.* Analysis of black powder by ion mobility-time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.* **82**, 387–393 (2010).
  68. Sauzier, G., Bors, D., Ash, J., Goodpaster, J. V. & Lewis, S. W. Optimisation of recovery protocols for double-base smokeless powder residues analysed by total vaporisation (TV) SPME/GC-MS. *Talanta* **158**, 368–374 (2016).
  69. de Perre, C., Corbin, I., Blas, M. & McCord, B. R. Separation and identification of smokeless gunpowder additives by capillary electrochromatography. *J. Chromatogr. A* **1267**, 259–265 (2012).
  70. López-lópez, M., Luis, J. & García-ruiz, C. Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **717**, 92–99 (2012).

71. Thomas, J. L., Lincoln, D. & McCord, B. R. Separation and Detection of Smokeless Powder Additives by Ultra Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (UPLC/MS/MS), *J. Forensic Sci.* **58**, 609–615 (2013).
72. Gassner, A.-L., Ribeiro, C., Kobylinska, J., Zeichner, A. & Weyermann, C. Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms. *Forensic Sci. Int.* **266**, 369–378 (2016).
73. Jalanti, T., Henchoz, P., Gallusser, A. & Bonfanti, M. The persistence of gunshot residue on shooters' hands. *Sci. justice* **39**, 48–52 (1999).
74. Charles, S., Lannoy, M. & Geusens, N. Influence of the type of fabric on the collection efficiency of gunshot residues. *Forensic Sci. Int.* **228**, 42–46 (2013).
75. Andrasko, J. & C. Maehly, A. Detection of Gunshot Residues on Hands by Scanning Electron Microscopy. *J. Forensic Sci.* **22**, 279–287 (1977).
76. Cook, M. Gunshot residue contamination of the hands of Police officers following start-of-shift handling of their firearm. *Forensic Sci. Int.* **269**, 56–62 (2016).
77. Arndt, J. *et al.* Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue. *Forensic Sci. Int.* **222**, 137–145 (2012).
78. Zeichner, A. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. *Anal Bioanal Chem* **376**, 1178–1191 (2003).
79. Kilty, J. W. Activity After Shooting and Its Effect on the Retention of Primer Residue. *J. Forensic Sci.* **20**, 219–230 (1975).
80. Krishnan, S. S. Detection of Gunshot Residue on the Hands by Neutron Activation and Atomic Absorption Analysis. *J. Forensic Sci.* **19**, 789–797 (1974).
81. Wolten, G. M., Nesbitt, R. S., Calloway, A. R., Loper, G. & Jones, P. Particle Analysis for the Detection of Gunshot Residue. I: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Characterization of Hand Deposits from Firing. *J. Forensic Sci.* **24**, 409–422 (1979).
82. Meng, H.-H. & Caddy, B. Gunshot Residue Analysis – A Review. *J. Forensic Sci.* **42**, 553–570 (1997).
83. Jones, P. & Nesbitt, R. A Photoluminescence Technique for Detection of Gunshot Residue. *J. Forensic Sci.* **20**, 231–242 (1975).

84. Maccreehan, W. A., Layman, M. J. & Secl, J. D. Hair combing to collect organic gunshot residues ( OGSR ). *Forensic Sci. Int.* **135**, 167–173 (2003).
85. Grima, M., Hanson, R. & Tidy, H. An assessment of firework particle persistence on the hands and related police force practices in relation to GSR evidence. *Forensic Sci. Int.* **239**, 19–26 (2014).
86. Cardinetti, B. *et al.* X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Sci. Int.* **143**, 1–19 (2004).
87. Garofano, L. *et al.* Gunshot residue Further studies on particles of environmental and occupational origin. *Forensic Sci. Int.* **103**, 1–21 (1999).
88. Mosher, P. V., Mcvicar, M. J., Randall, E. D. & Sild, E. H. Gunshot Residue - Similar Particles Produced by Fireworks. *Can. Soc. Forensic Sci. J.* **31**, 157–168 (1998).
89. Bueno, J. & Lednev, I. K. Attenuated Total Reflectance-FT-IR Imaging for Rapid and Automated Detection of Gunshot Residue. *Anal. Chem.* **86**, 3389–3396 (2014).
90. Taudte, R. V. *et al.* The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. *Anal Bioanal Chem* **408**, 2567–2576 (2016).
91. Tucker, W., Lucas, N., Seyfang, K. E., Kirkbride, K. P. & Popelka-Filcoff, R. S. Gunshot residue and brakepads: Compositional and morphological considerations for forensic casework. *Forensic Sci. Int.* **270**, 76–82 (2017).
92. Zhang, J. *et al.* Application of Fourier transform infrared spectroscopy with chemometrics on postmortem interval estimation based on pericardial fluids. *Sci. Rep.* **7**, 1–8 (2017).
93. Zhang, J. *et al.* Characterization of postmortem biochemical changes in rabbit plasma using ATR-FTIR combined with chemometrics: A preliminary study. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **173**, 733–739 (2017).
94. Mou, Y., Lakadwar, J. & Rabalais, J. W. Evaluation of shooting distance by AFM and FTIR/ATR analysis of GSR. *J. Forensic Sci.* **53**, 1381–1386 (2008).
95. Hei, P., Ng, R., Walker, S. & Tahtouh, M. Detection of illicit substances in fingerprints by infrared spectral imaging. *Anal Bioanal Chem* **394**, 2039–2048 (2009).
96. Banas, K. *et al.* Multivariate Analysis Techniques in the Forensics Investigation

- of the Postblast Residues by Means of Fourier Transform-Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.* **82**, 3038–3044 (2010).
97. Bottegal, M., Lang, L., Miller, M. & Mccord, B. Analysis of ascorbic acid based black powder substitutes by high-performance liquid chromatography / electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **24**, 1377–1386 (2010).
  98. Gassner, A. LC – MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues. *Forensic Sci. Int.* **264**, 47–55 (2016).
  99. Lee, L. C., Liong, C. Y. & Jemain, A. A. A contemporary review on Data Preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **163**, 64–75 (2017).
  100. Laza, D. *et al.* Development of a Quantitative LC-MS / MS Method for the Analysis of Common Propellant Powder Stabilizers in Gunshot Residue \*. *J. Forensic Sci.* **52**, 842–850 (2007).
  101. Wold, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **30**, 109–115 (1995).
  102. Bueno, J. & Lednev, I. K. Advanced statistical analysis and discrimination of gunshot residue implementing combined Raman and FT-IR data. *Anal. Methods* **5**, 6292–6296 (2013).
  103. Jelisavac, L. & Filipovic, M. Determination of Diphenylamine and its Mono-Derivatives in Single-Base Gun Propellants During Aging by High Performance Liquid Chromatography. *Chromatographia* **55**, 239–241 (2002).

## ANEXOS

## Anexo I – Espectros de Massa

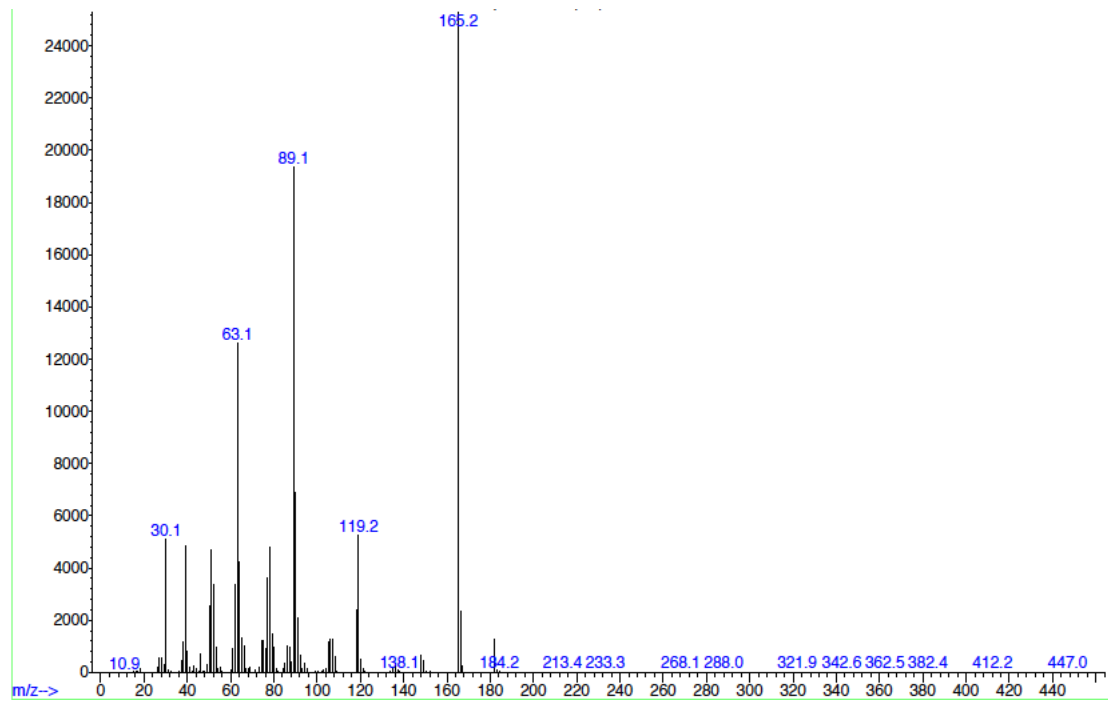


Figura 18: Espectro de massa da 2,4-DPA.

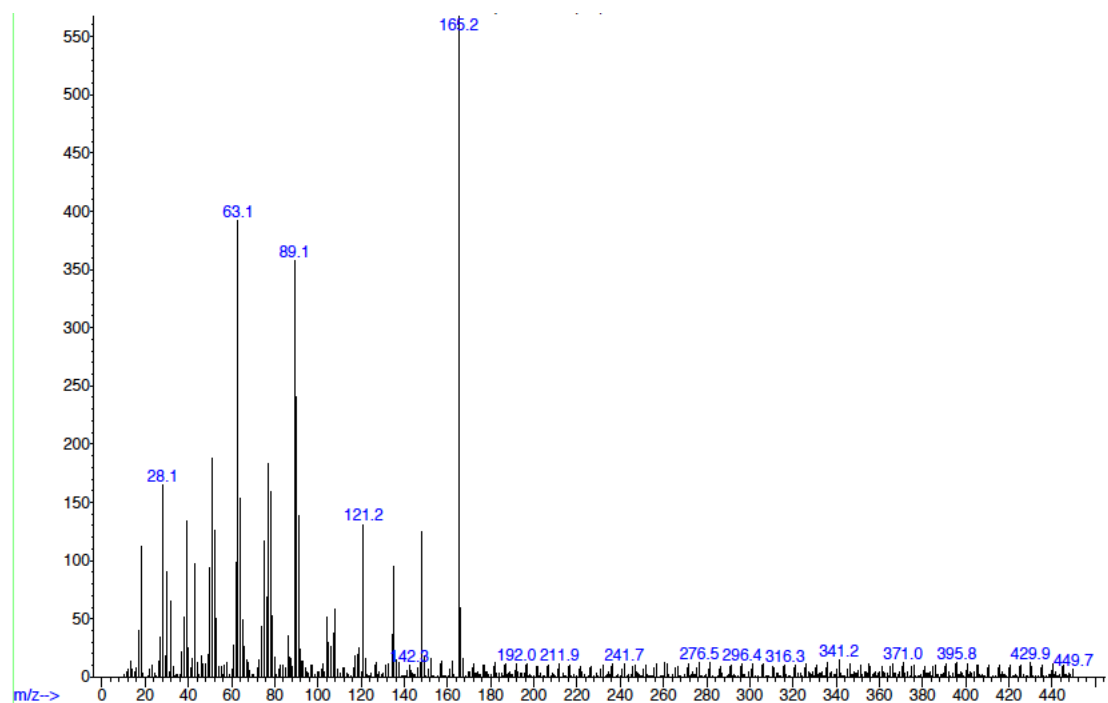


Figura 19: Espectro de massa da 2,6-DPA.

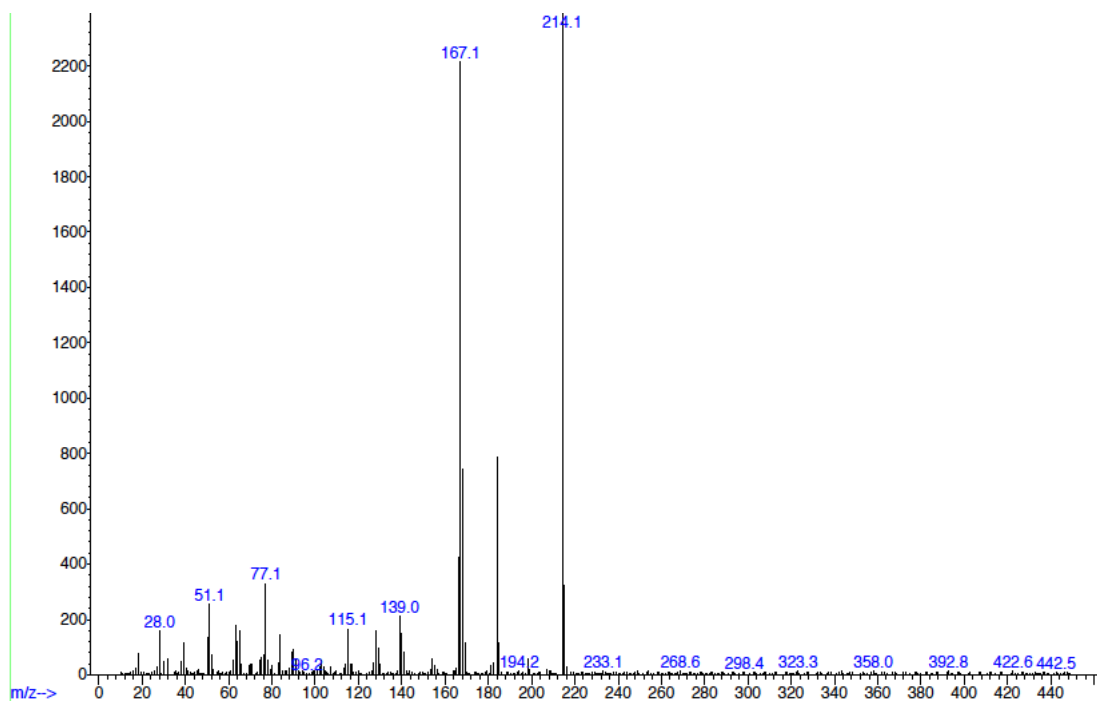


Figura 20: Espectro de massa da 4-nDPA.

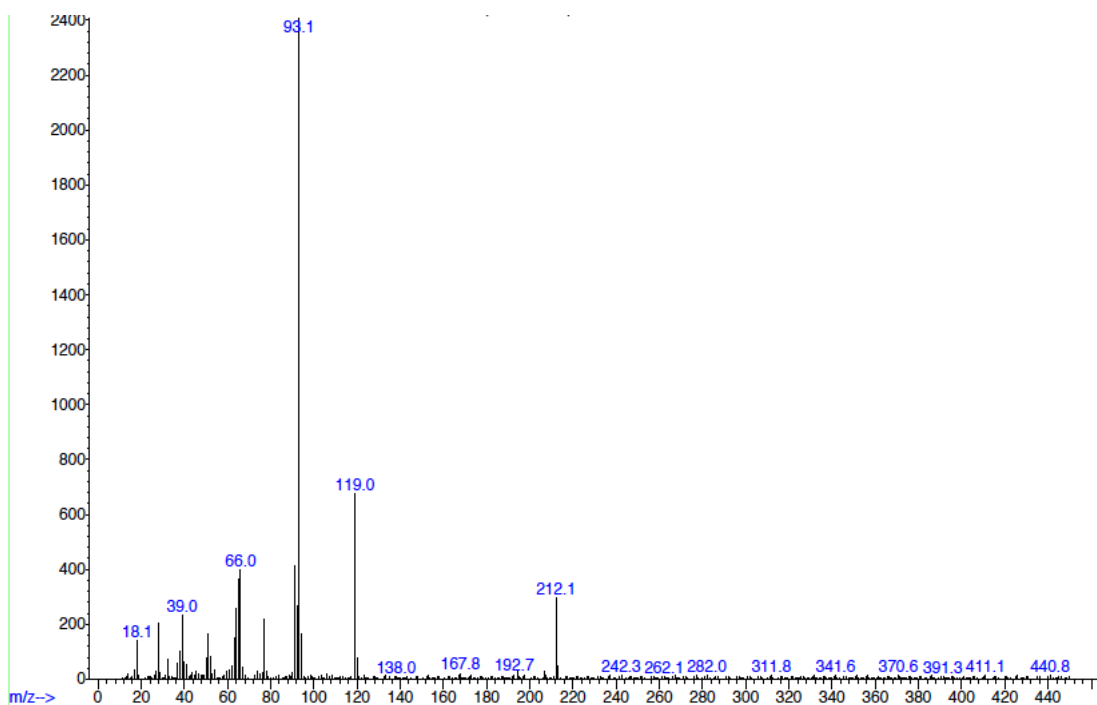


Figura 21: Espectro de massa da Carbanilida.

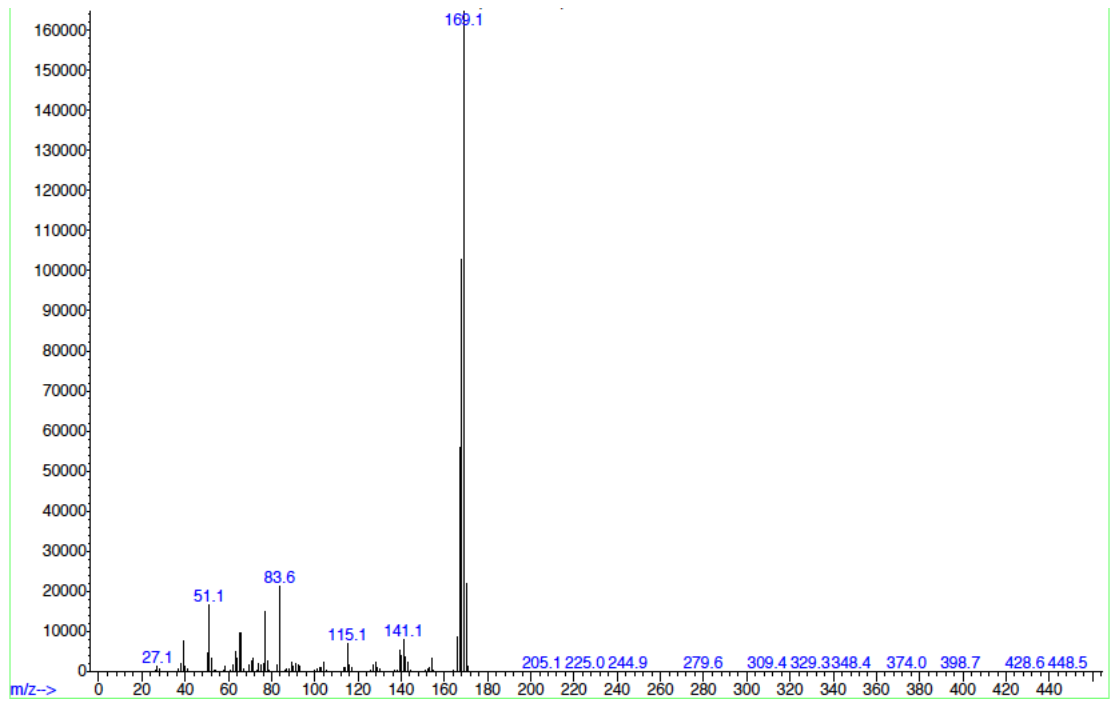


Figura 22: Espectro de massa da DPA.

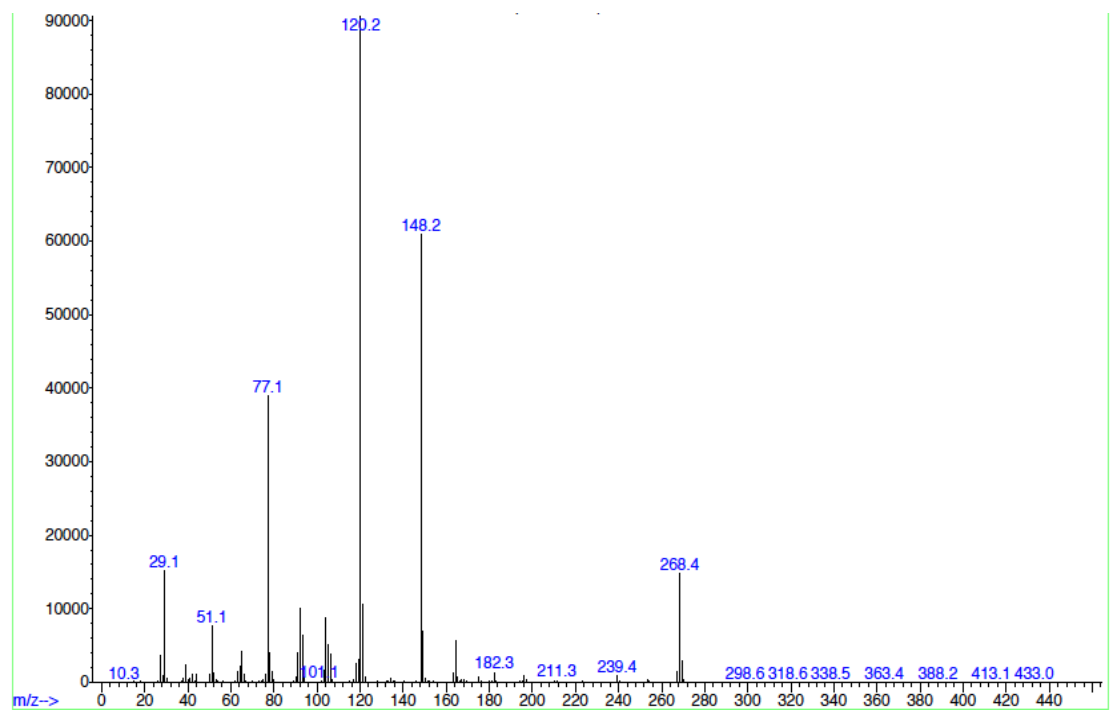


Figura 23: Espectro de massa da EC.

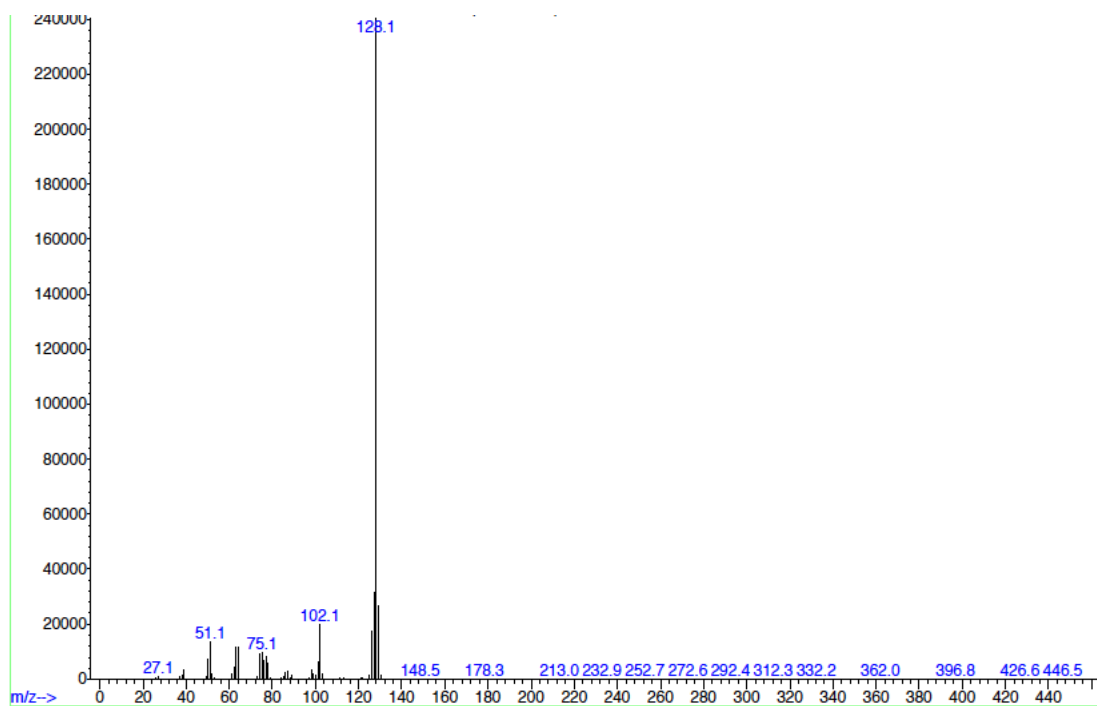


Figura 24: Espectro de massa da Naftaleno.

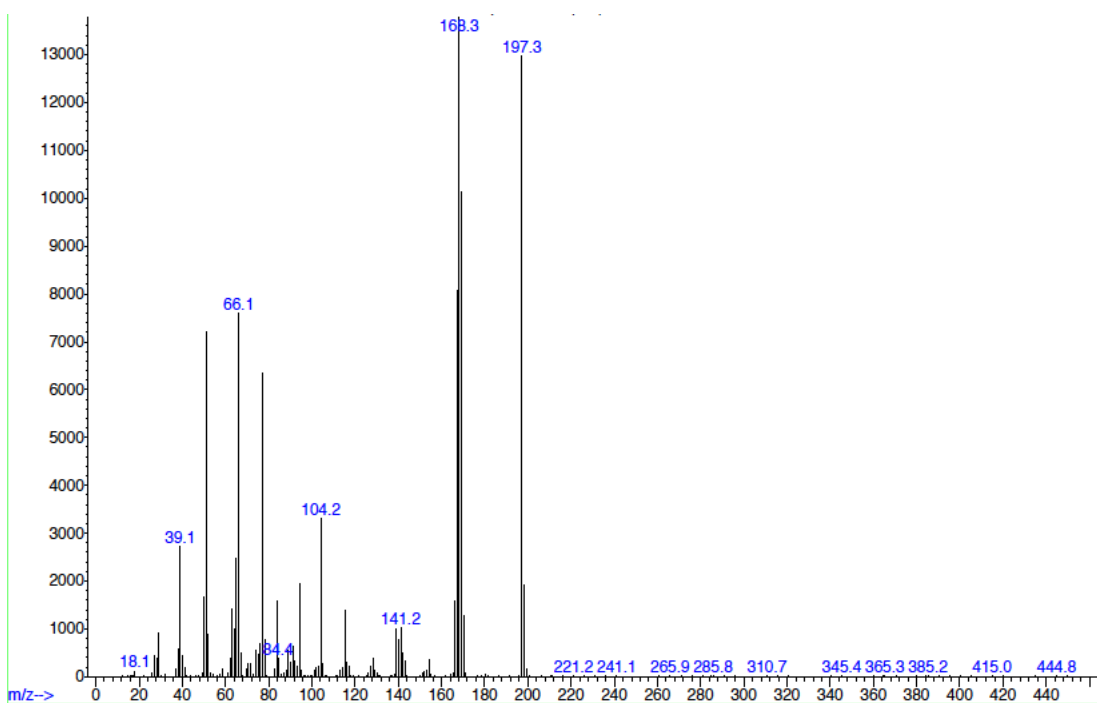
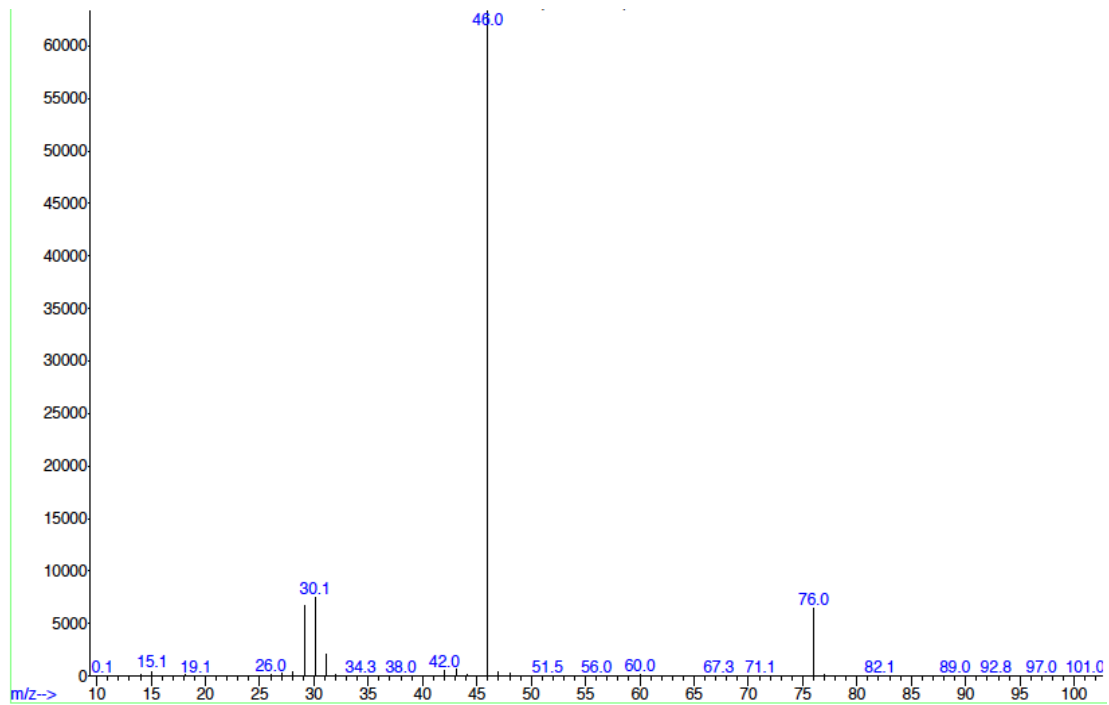
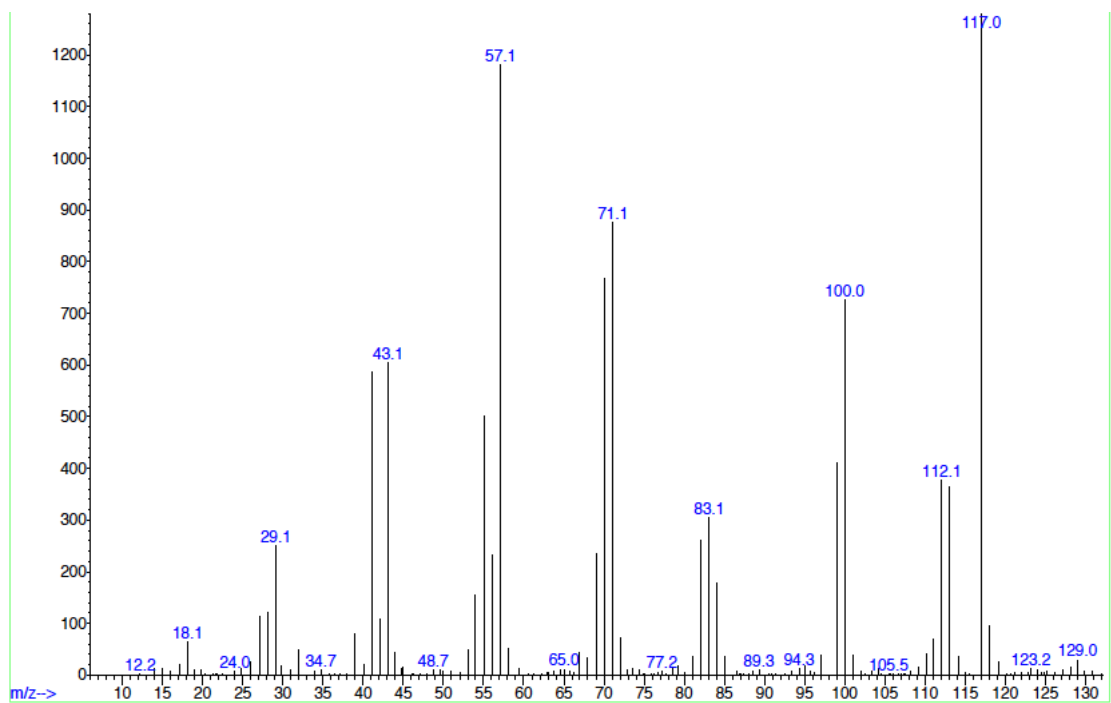


Figura 25: Espectro de massa da N,N-DPF.

Figura 26: Espectro de massa do composto X<sub>1</sub>.Figura 27: Espectro de massa do composto X<sub>2</sub>.

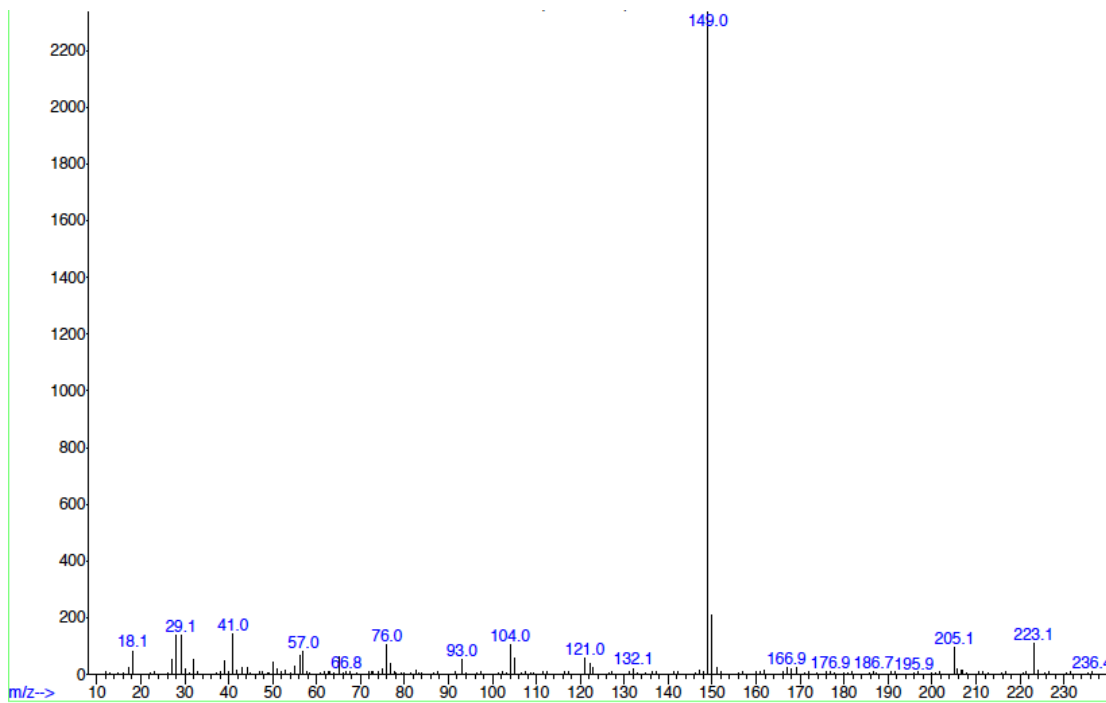


Figura 28: Espectro de massa do composto X<sub>3</sub>

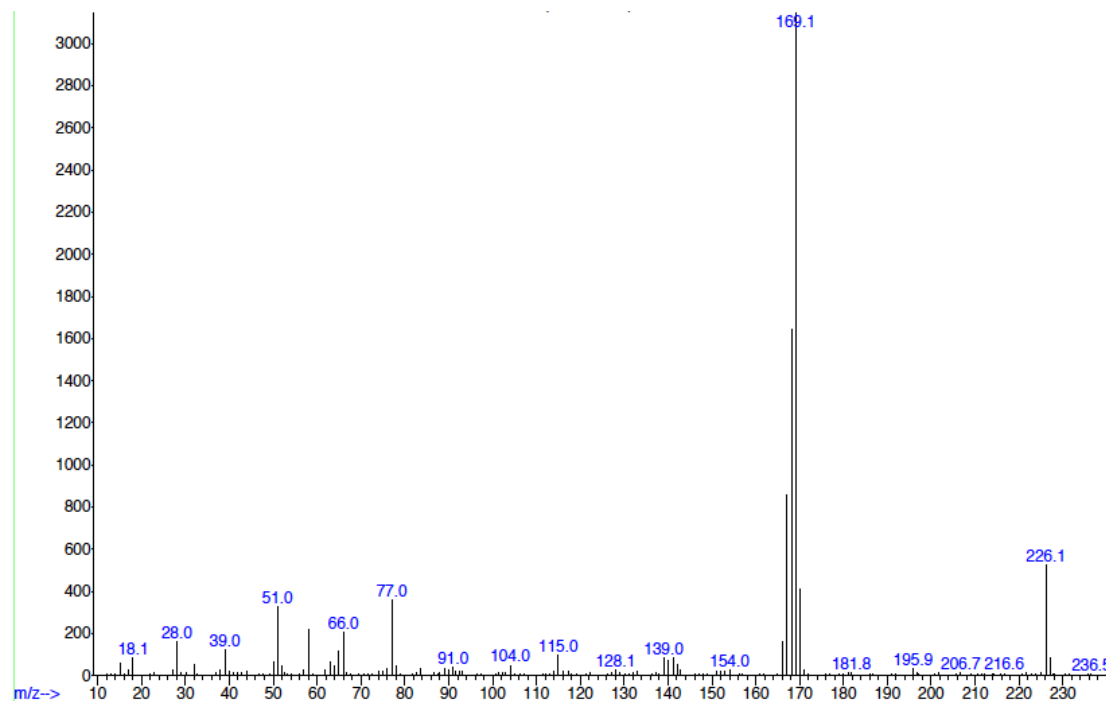
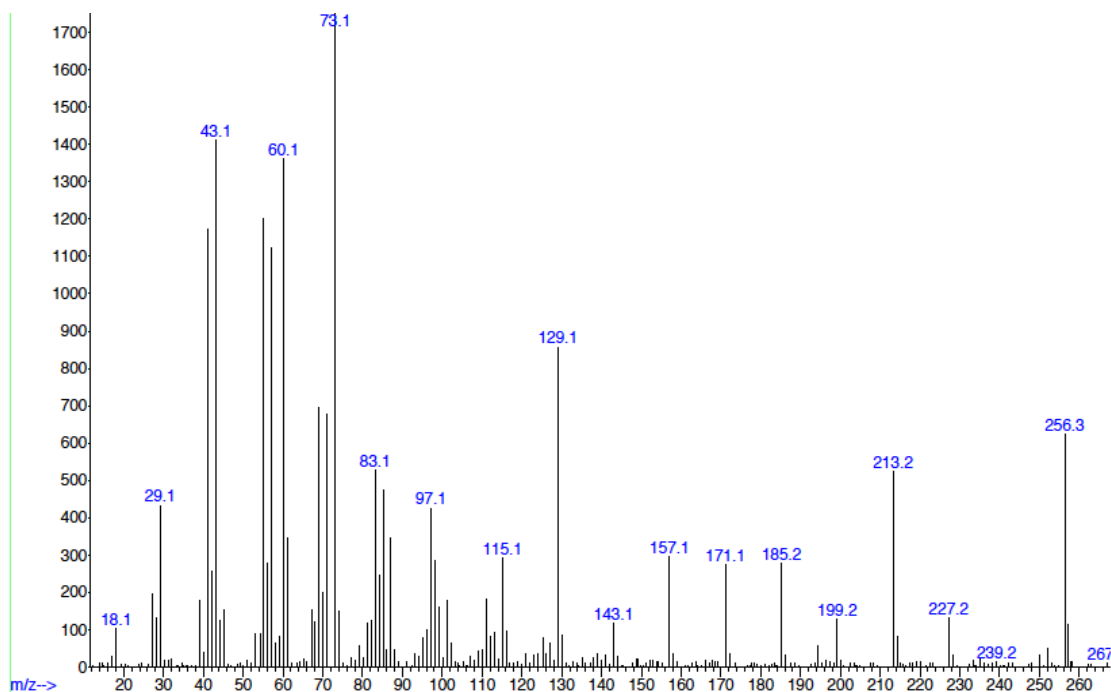
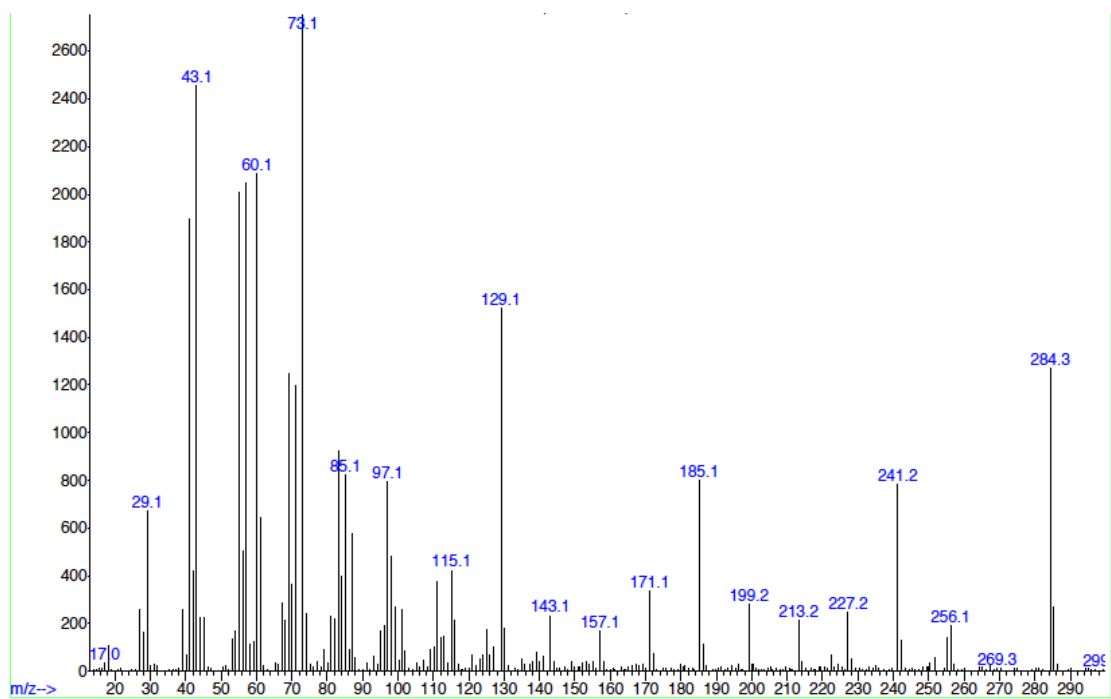


Figura 29: Espectro de massa do composto X<sub>4</sub>

Figura 30: Espectro de massa do composto X<sub>5</sub>Figura 31: Espectro de massa do composto X<sub>6</sub>

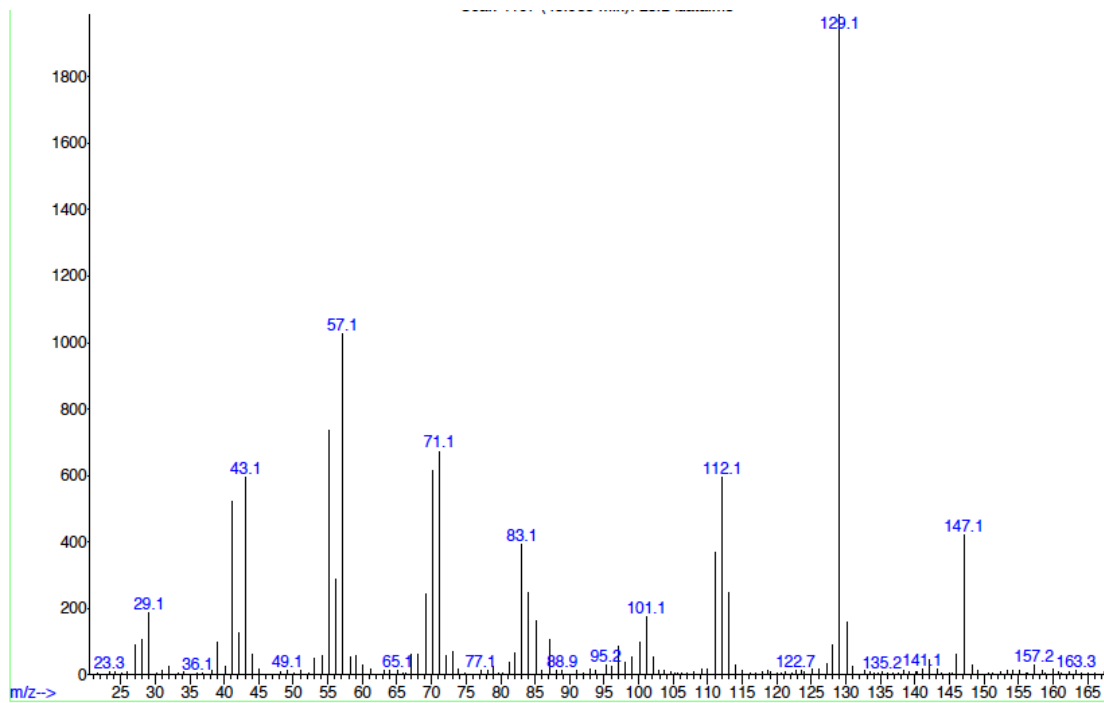


Figura 32: Espectro de massa do composto X<sub>7</sub>

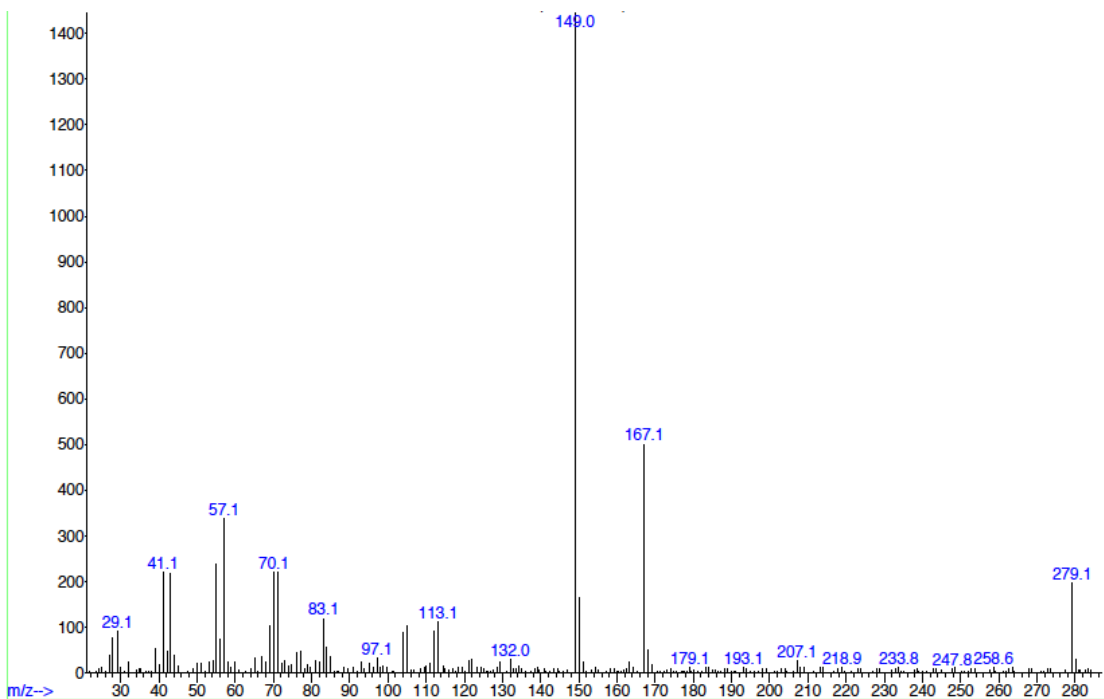


Figura 33: Espectro de massa do composto X<sub>8</sub>

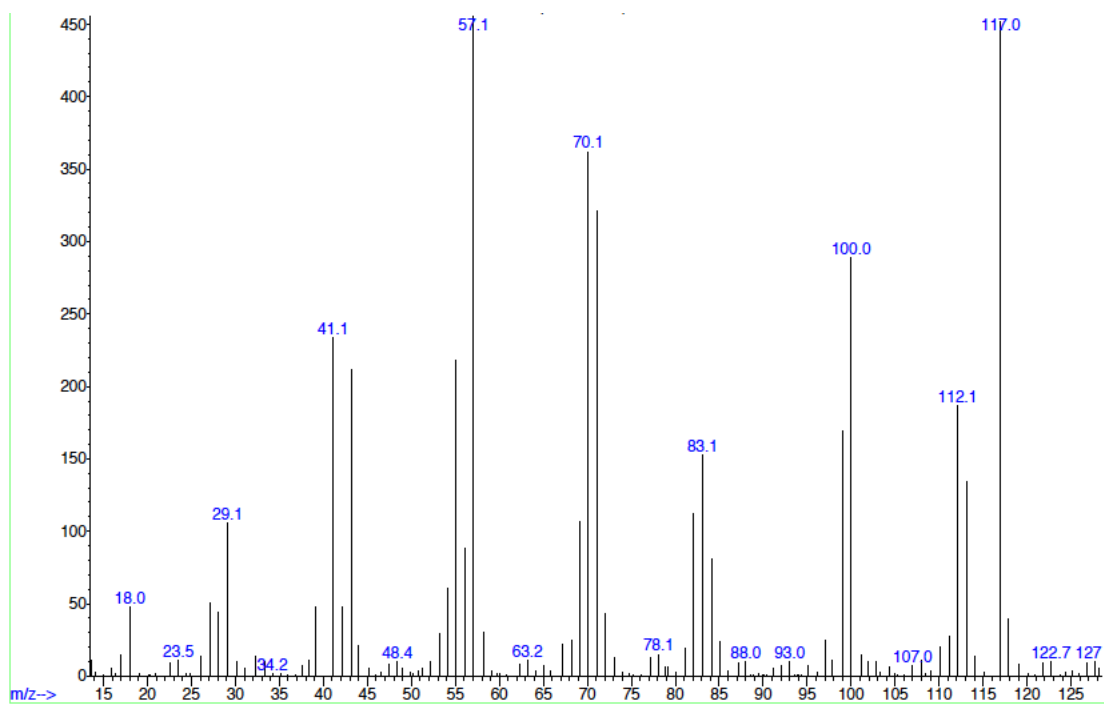





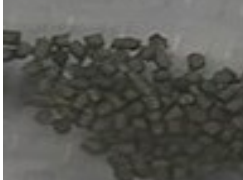
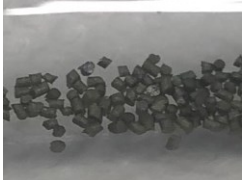

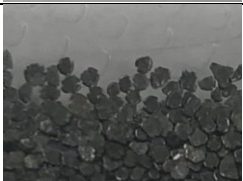
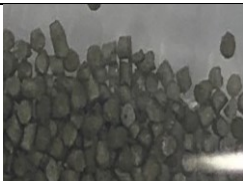



Figura 34: Espectro de massa do composto X<sub>9</sub>

Anexo II – Imagem da forma das pólvoras

Tabela 21: Imagem representativa dos grãos de pólvora das amostras.

AMOSTRA	IMAGEM	AMOSTRA	IMAGEM
A		G	
B		H	
C		I	
D		J	
E		K	
F		L	