

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS



**Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$
como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro**

Dissertação de Mestrado em Ciência de Materiais

Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

Recife, Agosto de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$
como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aluna: Marcella Auxiliadora de Melo Lucena
Orientadora: Profa. Dra. Ingrid Távora Weber
Co-Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior
Agência Financiadora: CNPq

Recife, Agosto de 2012.

Catálogo na fonte
Bibliotecário Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Lucena, Marcella Auxiliadora de Melo.

Síntese, caracterização e avaliação do sistema $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ como marcador luminescente para resíduo de tiro / Marcella Auxiliadora de Melo Lucena. – Recife: O Autor, 2012.

xiv, 102 f.: fig., tab.

Orientador: Ingrid Távora Weber.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2012.

Inclui referências.

1. Química forense. 2. Terras raras. 3. Luminescência. I. Weber, Ingrid Távora. (orientadora). II. Título.

614.12

(22. ed.)

FQ 2013-53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCELLA AUXILIADORA DE MELO LUCENA

*“Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema $ZnAl_2O_4:TR^{3+}$
como Marcador Luminescente para Resíduo de Tiro”*

A Banca composta pelos Professores INGRID TÁVORA WEBER (orientadora e presidente da banca examinadora), do Departamento de Química Fundamental da UFPE; RICARDO LUIZ LONGO, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; e pelo Doutor ADRIANO OTÁVIO MALDANER, do Serviço de Perícias de Laboratório e de Balística, do Departamento de Polícia Federal; considera a Dissertação da candidata:

(X) APROVADA

() REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 09 dias do mês de agosto de 2012.

PROFA. INGRID TÁVORA WEBER
PRESIDENTE E 1ª EXAMINADORA

PROF. RICARDO LUIZ LONGO
2º EXAMINADOR

DR. ADRIANO OTÁVIO MALDANER
3º EXAMINADOR

“Não importa o quão estreito seja o portão e quão repleta de castigos seja a sentença,
Eu sou o mestre do meu destino, Eu sou o capitão da minha alma.”

William E. Henley

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a minha orientadora, Prof. Dra. Ingrid Távora Weber, por ter me incentivado e orientado desde a época da graduação, sendo parte fundamental do meu desenvolvimento acadêmico. Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Severino Alves Júnior, pelo apoio e indispensável orientação. Ao Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues pela assistência e orientação. Ao perito criminal do Estado de Pernambuco, Adenaule James Geber de Melo, pela amizade, apoio e orientação desde longa data. Ao Prof. Dr. Fernando Hallwass, por sua gentileza em ceder as instalações laboratoriais. Agradeço também aos peritos criminais do INC-PF, Dr. Márcio Talhavini, Dr. Adriano Maldaner e Dr. Eduardo Sato, pelo acolhimento e valiosa contribuição para conclusão deste trabalho. Assim como ao CNPq, INCT-INAMI, PROPESQ, CAPES E FACEPE pelo apoio financeiro.

Por fim, deixo meu enorme agradecimento a minha família, em especial aos meus pais Valdijane Bezerra de Melo e Dilson Vieira de Lucena, pelo amor incondicional, por terem sempre me apoiado, e por terem me guiado até aqui. A meus irmãos, Dilson Neto, Maryllia e Daniele, por simplesmente existirem em minha vida. A Diego Marques, pelo companheirismo, amor e paciência. Agradeço também aos meus amigos pelo carinho e atenção em todos os momentos.

Resumo

Anualmente o número de mortes com o uso de armas de fogo tem crescido e tornando a violência armada uma das maiores preocupações da sociedade atual. No que diz respeito ao uso delituoso de armas de fogo, uma importante ferramenta para a produção de prova material é a caracterização de resíduos de tiro (GSR, *Gunshot Residue*). Entretanto, nos dias atuais, os peritos criminais encontram grandes dificuldades para a sua caracterização de forma rápida e precisa, em especial quando o GSR é gerado por munição livre de chumbo (NTA). Neste trabalho o espinélio $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR = Eu, Tb, Dy, Eu-Dy ou Tb-Dy) foi utilizado como marcador luminescente para identificação de GSR. A luminescência do material, conferida pelos íons TR^{3+} , associada a sua estabilidade térmica e química, foi utilizada para que o GSR pudesse ser identificado visualmente, coletado e submetido a análises complementares. Amostras de $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (TR = Tb^{3+} , Dy^{3+} , $\text{Eu}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ ou $\text{Tb}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$) foram sintetizadas pelo método de combustão, caracterizadas óptica e estruturalmente e submetidas a testes de incorporação na munição (carga de projeção ou massa iniciadora/*primer*). Os resultados mostraram que foi possível visualizar facilmente as partículas luminescentes de GSR sobre as mãos do atirador, sobre a arma e no local do disparo, bem como nos suportes utilizados para os testes com *primer* sob radiação UV (254 nm). Estas partículas foram coletadas e analisadas por FTIR, Raman, Espectroscopia de Emissão e MEV/EDS. Observou-se que, por meio da adição do marcador, é possível caracterizar de forma inequívoca o GSR, mesmo quando produzido por NTA. A presença do marcador $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ efetivamente confere uma assinatura química e óptica ao GSR que permite tal caracterização. Observou-se também que o uso de diferentes centros emissores permite a marcação seletiva da munição, abrindo perspectivas para uma futura codificação. Os melhores resultados foram obtidos com marcadores contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+} e com alta cristalinidade. No tocante à estrutura todas as amostras apresentaram como fase majoritária o espinélio ZnAl_2O_4 , e contaminação de ZnO.

Palavras-chaves: resíduo de tiro, GSR, marcador luminescente, aluminato de zinco.

Abstract

Annually, the number of deaths caused by firearms is increasing and making the control of violence a main concern in the current society. In forensic sciences, an important tool for production of material proof is the characterization of Gunshot Residue (GSR). However, nowadays, forensic experts have trouble for its fast, accurately and reliable characterization, especially when GSR is produced by non-toxic ammunition (NTA, also called lead-free ammunition). In this work the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR = Eu, Tb, Dy, Eu-Dy or Tb-Dy) spinel was used as luminescent marker for GSR identification. The luminescence conferred by TR^{3+} ions associated to the thermal and chemical stability of this material was used in order to permit the visual identification of GSR. Once identified, GSR were collected and submitted to complementary analyzes in laboratory. Samples of $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (TR = Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} - Dy^{3+} or Tb^{3+} - Dy^{3+}) were synthesized by combustion reaction, characterized optically and structurally and subjected to incorporation tests in ammunition (gunpowder or primer). The results showed to be possible easily visualize luminescent GSR particles on the shooters hands, firearms and firing range, as well as on the support used for the tests with the primer. In all cases, UV irradiation (254 nm) was used. GSR were collected and analyzed by FTIR, Raman, Emission Spectroscopy and SEM/EDS. It was observed that, through the addition of the marker, it was possible to characterize unequivocally the GSR, even when they were produced by NTA ammunition. The presence of the $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ markers provide an optical and chemical signature for the GSR that allows this characterization. It was also observed that the use of different emitting centers allows selective tagging of ammunition, opening new perspectives for codification. The best results were obtained with markers containing Eu^{3+} or Tb^{3+} and high crystallinity - obtained using hydrazine as fuel and annealing treatment at 800 °C for 2 hours. Regarding the structure, all samples showed as majority phase the ZnAl_2O_4 spinel, with some ZnO contamination.

Keywords: gunshot residue, GSR, luminescent marker, zinc aluminate.

Índice de Tabelas

TABELA I – PROPORÇÃO DOS HOMICÍDIOS COMETIDOS NO BRASIL COM O USO DE ARMAS DE FOGO ENTRE OS ANOS DE 1996 E 2007.[3]	4
TABELA II – CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS SEGUNDO WOLTEN <i>ET AL.</i> [36] COMO CARACTERÍSTICAS OU CONSISTENTES COM GSR. [15], [24].....	21
TABELA III – CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS SEGUNDO A NORMA ASTM 1588-08[39] COMO CARACTERÍSTICAS DE GSR E COMO CONSISTENTE COM GSR.....	23
TABELA IV – COMPOSIÇÃO DO <i>PRIMER</i> DE DIFERENTES TIPOS DE MUNIÇÕES AMBIENTAIS, ANALISADAS POR XRF.[24].....	27
TABELA V – VALÊNCIA TOTAL DOS PRECURSORES E DOS COMBUSTÍVEIS	40
TABELA VI – ESQUEMA DAS AMOSTRAS PREPARADAS, ESPECIFICANDO O TIPO E QUANTIDADE DE COMBUSTÍVEL UTILIZADA E TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-SÍNTESES.....	41
TABELA VII – LOCAIS ONDE FORAM FEITAS AS ANÁLISES DO GSR E O RESPECTIVO TIPO DE ANÁLISE REALIZADA.	47
TABELA VIII – TAMANHO DE CRISTALITO DAS AMOSTRAS CALCULADAS DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE SCHERRER[81], COM BASE NO VALOR DA FWHM DO PICO DE DIFRAÇÃO (311).....	58
TABELA IX – ÁREA SOB A CURVA E A RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS TRANSIÇÕES ${}^5D_0 - {}^7F_2$ E ${}^5D_0 - {}^7F_1$	64
TABELA X – TAMANHO DE CRISTALITO DAS AMOSTRAS ATB800, ADY800, AEUDY800 E ATBDY800, CALCULADAS DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE SCHERRER[81], COM BASE NO VALOR DA FWHM DO PICO DE DIFRAÇÃO (3 1 1).	67
TABELA XI – ÁREA SOB A CURVA DAS TRANSIÇÕES ${}^5D_0 - {}^7F_2$ E ${}^5D_0 - {}^7F_1$ USADAS PARA O CÁLCULO DA RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES DAS TRANSIÇÕES ${}^5D_0 - {}^7F_2$ E ${}^5D_0 - {}^7F_1$ DA AMOSTRA PURA E DO GSR MARCADO.....	73
TABELA XII – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA OBTIDA POR EDS PARA OS ELEMENTOS ZN, AL E EU CONTIDOS NO GSR MARCADO COM O SISTEMA ZNAL _{1,95} EU _{0,05} O ₄	84
TABELA XIII – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA OBTIDA POR EDS PARA OS ELEMENTOS ZN, AL E TB CONTIDOS NO GSR MARCADO COM O SISTEMA ZNAL _{1,95} TB _{0,05} O ₄	84
TABELA XIV – MEDIDAS DE VELOCIDADES DO PROJÉTIL EM MUNIÇÕES ORIGINAIS E EM MUNIÇÕES CRIMPADAS (VALORES DE REFERÊNCIA).	86
TABELA XV – VELOCIDADE MÉDIA E ENERGIA CINÉTICA MÉDIA DO PROJÉTIL QUANDO UTILIZADAS MUNIÇÕES ORIGINAIS E MUNIÇÕES COM OS MARCADORES ZNAL _{1,95} TR _{0,05} O ₄ (TR = EU ³⁺ OU TB ³⁺). 88	

Índice de Figuras

FIGURA 1 - A) FIGURA MOSTRANDO AS PRINCIPAIS PARTES DE UM CARTUCHO[7] E B) IMAGEM MOSTRANDO DIFERENTES TIPOS DE PROJÉTEIS[9].....	9
FIGURA 2 – IMAGEM MOSTRANDO A NUVEM GASOSA E OS CONES DE DISPERSÃO DOS GASES (SITUADOS À FRENTE E NAS LATERAIS DA ARMA) QUANDO UM TIRO É DEFLAGRADO.[7]	12
FIGURA 3 - AS REGIÕES DA MÃO DO ATIRADOR COM MAIOR PROBABILIDADE DE SE ENCONTRAR RESÍDUOS DE TIRO: A) PALMA, B) DORSO, C) REGIÃO PALMAR OU PINÇA-PALMAR E D) REGIÃO DORSAL OU PINÇA-DORSAL[17].....	13
FIGURA 4 – DIFERENTES TÉCNICAS USADAS PARA A COLETA DE GSR.	14
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DA CAPTURA DE NÊUTRON POR UM NÚCLEO, SEGUIDO DA EMISSÃO DE RAIOS GAMA [28].....	16
FIGURA 6 – A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DO MEV E B) TIPOS DE SINAIS EMITIDOS PELOS ÁTOMOS DA AMOSTRA, APÓS SOFREREM INTERAÇÕES COM OS ELÉTRONS DO FEIXE, OS ELÉTRONS QUE FORAM EXCITADOS RETORNAM AO ESTADO FUNDAMENTAL[41].	25
FIGURA 7 – A) REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DO ESPINÉLIO AB_2O_4 E B) DUAS SUB-CÉLULAS ILUSTRANDO A COORDENAÇÃO TETRAÉDRICA DOS ÍONS A E OCTAÉDRICA DOS ÍONS B.[59].....	30
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE FRANCK-CONDON PARA TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS.[51]	35
FIGURA 9 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS Eu^{3+} , Tb^{3+} E Dy^{3+}	36
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DA A) EXCITAÇÃO DIRETA DO LANTANÍDEO[75]; B) EXCITAÇÃO INDIRETA DO LANTANÍDEO (EFEITO ANTENA)[75] E MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DA MATRIZ PARA O LANTANÍDEO (EFEITO ANTENA)[52].	37
FIGURA 11 – ESQUEMA MOSTRANDO A IMPREGNAÇÃO DO <i>PRIMER</i> COM O MARCADOR, A DETONAÇÃO DA ESPOLETA, E OS RESÍDUOS FUNDIDOS OBTIDOS.	43
FIGURA 12 – ESQUEMA MOSTRANDO A SEQUÊNCIA PARA OBTENÇÃO DE MUNIÇÕES MARCADAS. COM O USO DO MARTELO DE INÉRCIA (A) SEPAROU-SE OS COMPONENTES DA MUNIÇÃO (B). EM SEGUIDA, FORAM ADICIONADOS 10% DE MARCADOR À PÓLVORA, QUE FOI RECOLOCADA DENTRO DO ESTOJO, E OS COMPONENTES DA MUNIÇÃO FORAM SUBMETIDOS AO PROCESSO DE CRIMPAGEM COM O USO DE UMA PRENSA DE RECARGA DE CARTUCHOS(C). FINALMENTE, A MUNIÇÃO RECARREGADA MARCADA FOI OBTIDA (D).....	44
FIGURA 13 – STAND DE TIRO DO INSTITUTO NACIONAL DE CRIMINALÍSTICA DA POLÍCIA FEDERAL	45
FIGURA 14 – VIDEO SPECTRAL COMPARATOR, MODELO 6000/HS, DA FOSTER & FREEMAN.[77]	48
FIGURA 15 – ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO THERMO SCIENTIFIC NICOLET 6700 [78].	50
FIGURA 16 – ESQUEMA REPRESENTANDO A) O ESPALHAMENTO STOKES (QUANDO O FÓTON EMITIDO TEM ENERGIA MENOR DO QUE O FÓTON INCIDENTE), B) O ESPALHAMENTO ANTI-STOKES (QUANDO O FÓTON EMITIDO TEM ENERGIA MAIOR DO QUE O FÓTON INCIDENTE) E C) O ESPECTRO RAMAN SIMPLIFICADO CORRESPONDENTE A ESTAS TRANSIÇÕES.	51
FIGURA 17 - ESPECTRÔMETRO RAMAN HORIBA JOBIN YVON LABRAM HR800.[79].....	52
FIGURA 18 – MEV/EDS MODELO FEI QUANTA 200[80]	53
FIGURA 19 - DRX DAS AMOSTRAS $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ OBTIDAS USANDO UREIA OU HIDRAZINA COMO COMBUSTÍVEL, COM DIFERENTES CARGAS DE COMBUSTÍVEL, E SUBMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	56
FIGURA 20 – EVOLUÇÃO DO VALOR DA FWHM CALCULADA PARA O PICO DE DIFRAÇÃO (3 1 1) EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE UTILIZADOS.	57
FIGURA 21 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM UREIA (A, B E C) E DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM HIDRAZINA (D – H).....	61

FIGURA 22 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DA AMOSTRA B COM UM AUMENTO DE 50 KX, MOSTRANDO AS PARTÍCULAS DE TAMANHOS NANOMÉTRICOS QUE COMPÕEM OS AGLOMERADOS.	61
FIGURA 23 – ESPECTROS DE A) EXCITAÇÃO E B) EMISSÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM UREIA OU HIDRAZINA E SUBMETIDAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, OBTIDAS POR UM ESPECTROFOTÔMETRO HORIBA JOBIN YVON FL3-22.	62
FIGURA 24 – IMAGEM MOSTRANDO A ÁREA SOB A CURVA DAS TRANSIÇÕES $^5D_0 - ^7F_1 / ^5D_0 - ^7F_2$, UTILIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DAS INTENSIDADES DESTAS TRANSIÇÕES.	63
FIGURA 25 – IMAGEM DA AMOSTRA E, OBTIDA POR VSC COM RADIAÇÃO UV EM 254NM, MOSTRANDO A FORTE LUMINESCÊNCIA VERMELHA DESTA AMOSTRA E O DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO Eu^{3+} COM SEU MECANISMO DE EMISSÃO.....	65
FIGURA 26 - DRX DAS AMOSTRAS ATB800, ADY800, AEUDY800 E ATBDY800, MOSTRANDO A OBTENÇÃO DA FASE $ZnAl_2O_4$. OS PICOS ASSINALADOS COM * REFEREM-SE A FASE ZNO.	66
FIGURA 27 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX DAS AMOSTRAS ATB800, ADY800, AEUDY800 E ATBDY800.	68
FIGURA 28 – ESPECTRO DE EXCITAÇÃO COM O MONITORAMENTO DA EMISSÃO EM 545 NM (LINHA PRETA) E ESPECTRO DE EMISSÃO COM EXCITAÇÃO EM 265 NM (LINHA VERMELHA), OBTIDOS NA TEMPERATURA AMBIENTE, DO SISTEMA $ZnAl_{1,95}TB_{0,05}O_4$	69
FIGURA 29 - IMAGEM DA AMOSTRA $ZnAl_{1,95}TB_{0,05}O_4$, OBTIDA POR VSC COM RADIAÇÃO UV EM 254 NM, MOSTRANDO A FORTE LUMINESCÊNCIA VERDE DESTA AMOSTRA.	70
FIGURA 30 – ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS ADY800, AEUDY800 E ATBDY800, OBTIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE UTILIZANDO UM ESPECTROFLUORÍMETRO ISS K2, QUANDO EXCITADAS A 265 NM, 294 NM E 241 NM (A) E AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO NA REGIÃO ENTRE 510 NM E 675 NM, APÓS CORREÇÃO DA LINHA DE BASE (B).....	71
FIGURA 31 - CÁPSULA DE ESPOLETAMENTO CONTENDO A CARGA INICIADORA E O MARCADOR A) SEM E B) COM RADIAÇÃO UV ($\lambda = 254$ NM) E OS RESÍDUOS GERADOS PELA DETONAÇÃO DA ESPOLETA C) SEM E D) COM RADIAÇÃO UV; E) ESPECTROS DE EMISSÃO DO SISTEMA $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ PURO E DO GSR MARCADO.	73
FIGURA 32 – EDS DOS RESÍDUOS GERADOS PELA DETONAÇÃO DA CÁPSULA DE ESPOLETAMENTO UTILIZANDO O SISTEMA COMO $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ MARCADOR.	74
FIGURA 33 – IMAGENS OBTIDAS POR VSC, UTILIZANDO RADIAÇÃO UV EM 254 NM COMO FONTE DE ILUMINAÇÃO, MOSTRANDO PARTÍCULAS DE GSR LUMINESCENTE NA COR VERMELHA A) NAS MÃOS DO ATIRADOR, B) NA ARMA, C) NOS ESTOJOS E D) NO PISO, QUANDO EFETUADOS DISPAROS DE ARMA DE FOGO UTILIZANDO MUNIÇÕES 9MM, NTA, DA CBC, MARCADAS COM $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$	76
FIGURA 34 - IMAGENS OBTIDAS POR VSC, UTILIZANDO RADIAÇÃO UV EM 254 NM COMO FONTE DE ILUMINAÇÃO, MOSTRANDO PARTÍCULAS DE GSR LUMINESCENTE NA COR VERDE A) NAS MÃOS DO ATIRADOR, B) NA ARMA, C) NOS ESTOJOS E D) NO PISO, QUANDO EFETUADOS DISPAROS DE ARMA DE FOGO UTILIZANDO MUNIÇÕES 9MM, NTA, DA CBC, MARCADAS COM $ZnAl_{1,95}TB_{0,05}O_4$	77
FIGURA 35 – IMAGEM DOS STUBS COM GSR LUMINESCENTE NAS CORES VERMELHA E VERDE, QUANDO UTILIZADA MUNIÇÕES MARCADAS COM A) $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ E B) $ZnAl_{1,95}TB_{0,05}O_4$	78
FIGURA 36 – ESPECTROS DE EMISSÃO DO MARCADOR A) $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ E B) $ZnAl_{1,95}TB_{0,05}O_4$ PURO E DO GSR COLETADO EM DIFERENTES PONTOS, OBTIDOS POR VSC COM EXCITAÇÃO EM 254 NM. ...	80
FIGURA 37 – ESPECTROS A) RAMAN E B) FTIR DO GSR COLETADO NA ARMA E DO MARCADOR $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$ PURO.	80
FIGURA 38 – MICROGRAFIAS E ESPECTROS DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RESÍDUOS COLETADOS DAS MÃOS DO ATIRADOR E DAS ARMAS QUANDO UTILIZADO MUNIÇÕES MARCADAS COM O SISTEMA $ZnAl_{1,95}TR_{0,05}O_4$ (TR = EU OU TB) MOSTRANDO A PRESENÇA DE ESTRUTURAS COM MORFOLOGIA	

ESFEROIDE (A-B), IRREGULAR COM BORDAS NÃO ARREDONDADAS (C-D) E IRREGULAR COM BORDAS ARREDONDADAS (E-F).	83
FIGURA 39 – MAPA DE COMPOSIÇÃO OBTIDO POR MEV/EDS DE RESÍDUOS COLETADOS NAS MÃOS DO ATIRADOR E NA ARMA ONDE OS PONTOS AZUIS, VERDES E VERMELHOS CORRESPONDEM AOS ELEMENTOS AL, ZN E EU, RESPECTIVAMENTE.	85

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

ZnAl_2O_4 – Aluminato de zinco

TR – Terra rara

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ – Aluminato de zinco dopado com TR^{3+}

$\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ – Aluminato de zinco dopado com 0,05 mol de TR

GSR – Gunshot residue (Resíduo de disparo de arma de fogo)

NTA – Non-toxic ammunition

Eu – Európio

Tb – Térbio

Dy – Disprósio

UV – Ultravioleta

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SEM – Scanning Electron Microscopy

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

ZnO – Óxido de zinco

CNM – Conselho Nacional de Municípios

SIM – Sistema de Informações sobre Mortalidade

MS – Ministério da Saúde

RMR – Região Metropolitana do Recife

NC – Nitrocelulose

NG – Nitroglicerina

NGU – Nitroguanidina

TNT – Trinitrotolueno

Swabs – Cotonetes

Stub – Suporte metálico onde a amostra é fixada para a análise por MEV/EDS

Sb – Antimônio

Ba – Bário

Pb – Chumbo

AAN – Análise por Ativação com Nêutrons

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

SE – Secondary Electrons (Elétrons Secundários)

BSE – Backscattered Electrons (Elétrons Retroespalhados)

WDS – Wavelength dispersive spectrometry (Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda)

ASTM – American Society for Testing and Materials

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos

φ – Coeficiente estequiométrico dos elementos

DMCL – Dispositivos Moleculares Conversores de Luz

DRX – Difração de Raios-X

VSC – Video Scanning Comparator

IR – Infrared (Infravermelho)

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

FWHM – *Full Width at Half Maximum* (Largura a meia altura)

AEu800 – Aluminato de zinco dopado com európio, sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2 horas

ATb800 – Aluminato de zinco dopado com térbio, sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2 horas

ADy800 – Aluminato de zinco dopado com disprósio, sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2 horas

AEuDy800 – Aluminato de zinco co-dopado com európio e disprósio, sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2 horas

ATbDy800 – Aluminato de zinco co-dopado com térbio e disprósio, sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2 horas

XRF – X-ray fluorescence (Fluorescência de raios – X)

Sumário

Capítulo I	1
1. Introdução	2
1.1. A Criminalidade no Mundo	2
1.2. A Criminalidade no Brasil	2
1.3. A Criminalidade no Estado de Pernambuco	5
Capítulo II	7
2. Fundamentação Teórica	8
2.1. Considerações Gerais sobre as Ciências Forenses	8
2.1.1. Armas de Fogo e Componentes das Munições	8
2.1.2. Mecanismo de dispersão dos gases e deposição dos resíduos	11
2.1.3. Métodos de Coleta de GSR	13
2.2. Técnicas Utilizadas para a Identificação de GSR	14
2.2.1. Métodos Colorimétricos	14
2.2.2. Métodos de Análise Elementar em Massa	16
2.2.2.1. Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)	16
2.2.2.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	17
2.2.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	18
2.2.2.4. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	19
2.2.3. Análise de Partícula	19
2.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Microanálise (MEV/EDS)	19
2.2.3.2. Princípios de Funcionamento do MEV/EDS	24
2.3. Munições Isentas de Chumbo	25
2.4. Marcadores de GSR	27
2.5. Aluminato de Zinco dopado com Terras Raras como Marcador de GSR	29
2.5.1. Fósforos	29
2.5.2. Aluminato de Zinco	30
2.5.3. Reação de Combustão	31
2.5.4. Os Terras Raras	33
2.5.5. Mecanismo de Excitação e Emissão	34
2.5.6. Efeito Antena	36
Capítulo III	38

3. Procedimentos Experimentais	39
3.1. Síntese do Aluminato de Zinco Dopado com Eu^{3+}	40
3.2. Síntese do espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{TR} = \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$)	42
3.3. Testes Como Marcador de GSR - Teste no <i>Primer</i>	43
3.4. Testes Como Marcador de GSR – Teste na Pólvora	44
3.4.1. Influência do marcador na energia cinética do projétil	46
3.4.2. Locais de coleta de GSR	46
3.4.3. Equipamentos utilizados na caracterização do GSR	47
3.4.3.1. Video Spectral Comparator (VSC)	48
3.4.3.2. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.4.3.3. Espectroscopia Raman	50
3.4.3.4. MEV/EDS	52
Capítulo IV	54
4. Resultados e Discussão	55
4.1. Influência do combustível e do tratamento térmico na síntese do espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$	55
4.1.1. Análise Estrutural	55
4.1.2. Análise Morfológica	58
4.1.3. Análise da Fotoluminescência	62
4.2. Síntese do espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (onde $\text{TR} = \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$)	65
4.2.1. Análise Estrutural	66
4.2.2. Análise Morfológica	67
4.2.3. Análise da Fotoluminescência	68
4.3. Teste como marcador de GSR (teste no <i>primer</i>)	72
4.4. Teste como marcador de GSR - teste na pólvora	74
4.4.1. Energia cinética do projétil	86
Capítulo V	89
5. Conclusões	90
Capítulo VI	92
6. Perspectivas	93
Capítulo VII	94
7. Referências Bibliográficas	95

Capítulo I

1. Introdução

1.1. A Criminalidade no Mundo

De acordo com o relatório “Fardo Global da Violência Armada 2011” elaborado pelo Secretariado da Declaração de Genebra[1], entre os anos de 2004 e 2009, no mundo, 526 mil pessoas morreram a cada ano por consequência de conflitos civis, combate, terrorismo, homicídio doloso e culposos, e intervenções legais em locais sem conflito. Apesar das baixas em guerras ocuparem lugar de destaque nos noticiários, o maior responsável por esses números são os homicídios dolosos, representando quase 75% dessas mortes, ou seja, 396 mil mortes por ano, enquanto que as mortes ligadas diretamente a conflitos totalizam apenas 10% desse número, contabilizando um total de 55 mil mortes por conflito direto por ano.[1]

O estudo aponta ainda que as sociedades que apresentam altas taxas de homicídios cometidos com o uso de armas de fogo são aquelas que também apresentam as maiores taxas globais de homicídio.[1] As armas de fogo vem gradativamente substituindo os demais instrumentos de crime. Isto acontece principalmente pelo fato de ser um instrumento que pode ser usado a distância (não necessita de um contato direto entre a vítima e o atirador) e pela facilidade de civis obterem armas, seja de forma legal ou via tráfico de armas. Além disso, deve-se considerar que altas taxas de homicídios também estão ligadas ao fraco cumprimento da lei e a instituições policiais que não possuem recursos adequados para investigar plenamente um grande número de homicídios. Estes fatores criam na sociedade uma cultura de impunidade e um consequente aumento no número da violência armada.[1]

1.2. A Criminalidade no Brasil

No Brasil o panorama é ainda mais preocupante. De acordo com a mais recente pesquisa divulgada pelo Instituto Sangari, “O Mapa da Violência 2012”[2], mais de um milhão de pessoas foram vítimas de homicídio no Brasil nos últimos 30 anos (1980 a 2010), e estes números tomam proporções ainda mais alarmantes na última década,

com mais de meio milhão de homicídios registrados. O Conselho Nacional de Municípios (CNM) fez um levantamento sobre os homicídios cometidos no Brasil com o uso de arma de fogo entre os anos de 1999 e 2008[3]. O estudo mostrou que neste período aproximadamente 70% dos homicídios (aproximadamente 330 mil mortes) foram praticados com o uso de arma de fogo. Ambas as pesquisas foram realizadas com dados fornecidos pelo Sistema de Informações sobre Mortalidade (SIM) do Ministério da Saúde (MS).

Atualmente o Brasil apresenta uma das mais altas taxas de homicídio do mundo, sendo considerado o 18º país mais violento[1] e superando até mesmo o número de vítimas em muitos países em conflitos armados. De acordo com o relatório “Fardo Global da Violência Armada 2008”[4], o número de mortes violentas no Brasil entre os anos de 2004 e 2007 supera em aproximadamente 13% a soma das mortes ocorridas no mesmo período nas 12 maiores regiões de conflito do mundo.[2] Estas regiões correspondem a países envolvidos em disputas territoriais, movimentos emancipatórios, guerras civis, enfrentamentos religiosos, raciais ou étnicos, que não ocorrem no Brasil.[2]

Nas últimas décadas o Brasil teve a taxa de homicídios por grupo de 100 mil habitantes mais do que dobrada, passando de 11,7 no ano de 1980 para 26,2 no ano de 2010.[2] Pode-se considerar que este número tão elevado possa ser atribuído às dimensões continentais do país (dificuldade de atuação das forças de repressão) e ao fato do Brasil ainda ser um país em desenvolvimento. Entretanto, países com características semelhantes como a Índia e o Paquistão possuem taxas menores do que a Brasileira.[3] Dentre os países desenvolvidos os Estados Unidos são aqueles que apresentam os maiores índices de homicídios. Entretanto, no ano de 2007 a taxa de mortalidade americana foi de 4,9 por grupo de 100 mil habitantes, enquanto que no mesmo período o Brasil teve uma taxa de 26,3, o que mostra o grau de intensidade do problema do Brasil.[3]

Outro fator alarmante no Brasil é o crescente uso de armas de fogo em homicídios. O Brasil é o segundo maior produtor de armas leves do ocidente, entretanto, no que diz respeito à comercialização de armas ilegais, é um dos líderes no ranking

mundial, ocupando o primeiro lugar da América Latina. O estudo do CNM mostrou que num período de 12 anos (1996 a 2007), mesmo após a promulgação do Estatuto do Desarmamento[5], as armas de fogo tem sido o principal instrumento de execução de homicídios, como mostra a tabela I.[3]

Tabela I - Proporção dos homicídios cometidos no Brasil com o uso de armas de fogo entre os anos de 1996 e 2007.[3]

Ano	Totais	Armas de Fogo	Armas de Fogo (%)
1996 - 1999	164.265	99.997	60,8%
2000 - 2003	194.041	134.541	69,3%
2004 - 2007	192.804	136.674	70,9%
Total	551.110	371.212	67,0%

Dentro do Brasil observa-se que as regiões Nordeste, Sudeste e Sul são as que mais utilizam armas de fogo na prática de crimes, totalizando quase 73% dos homicídios do ano de 2007. Neste mesmo ano, os cinco estados que apresentaram maior quantidade de homicídios com o uso de arma de fogo foram Alagoas (84,6%), Pernambuco (81,3%), Rio de Janeiro (80,9%), Paraíba (76,2%) e Rio Grande do Sul (76,2%). [3]

Também é importante destacar que nos últimos anos tem ocorrido um fenômeno que tem sido caracterizado como a interiorização da violência. Sua origem tem sido atribuída principalmente ao percurso do tráfico de drogas em municípios do interior de vários Estados, seja como produtores ou como corredores de transporte para o tráfico. [3] Em 1999, 69% dos homicídios no Brasil eram cometidos nas capitais. Ao longo dos anos este número regrediu gradativamente até atingir um patamar de 57%. Apesar disso, o uso de armas nos grandes centros urbanos sempre foi mais intenso do que nos interiores. [3]

1.3. A Criminalidade no Estado de Pernambuco

Entre os anos de 1998 e 2001 Pernambuco ocupou o primeiro lugar no ranking dos Estados mais violentos, com taxa oscilando entre 54 e 58 homicídios para cada 100 mil habitantes. Em 2010, entretanto, esta taxa caiu para 38,8, e o Estado passou a ocupar o 4º lugar no ranking. Entre 2001 e 2007 as taxas Pernambucanas caíram lentamente, uma mudança acentuada só veio a acontecer a partir de 2007, com as quedas se concentrando principalmente na Região Metropolitana do Recife (RMR).[2] Outro levantamento importante, feito pelo CNM[3], foi que entre os 48 municípios Brasileiros com as maiores taxas médias de homicídios provocadas por arma de fogo (entre 2005 e 2007), 13 são do Estado de Pernambuco, estando 7 localizadas na RMR e 6 no interior do Estado.

O Recife, que no ano de 2000 ocupava o primeiro lugar no ranking das cidades mais violentas do Estado de Pernambuco, com taxa de 97,5 homicídios para cada 100 mil habitantes, passa para a 12ª posição em 2010, com taxa de 57,9.[2] Ainda assim não só o Recife, como também o Estado apresentam taxas de homicídio seriamente elevada, muito acima da taxa do Brasil – e as taxas brasileiras também são consideradas altas em relação a taxas mundiais.

Dito isto, percebe-se que os altos índices de violência ao redor do mundo faz com que a segurança pública se torne uma preocupação mundial, tendo também um forte apelo local. A redução desses índices não é responsabilidade apenas dos governos, mas trata-se de um desafio de todos. Neste sentido cientistas podem contribuir oferecendo à polícia, ou mais especificamente aos peritos criminais, condições e ferramentas para que estes possam trabalhar de forma mais eficiente e precisa, podendo solucionar crimes e consequentemente permitindo à justiça a imputação das penalidades previstas.

Uma destas ferramentas é relativa à identificação de resíduos de tiro, a partir daqui chamados de GSR (*Gunshot Residue*). A identificação de GSR é de grande valia nas investigações criminais, mas hoje observam-se muitas dificuldades por parte dos peritos criminais para a sua identificação de forma rápida e precisa. Neste contexto, nosso grupo vem trabalhando no desenvolvimento de metodologias que aprimorem este

procedimento e permitam a identificação de GSR de forma inequívoca, rápida e compatível com a rotina pericial por meio da adição de marcadores luminescentes à munição e este trabalho trata do estudo do sistema $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ou Dy) como marcador para a identificação de resíduos de tiro.

Assim, para facilitar o desenvolvimento do trabalho, a seguir serão feitas algumas considerações sobre temas relativos à análise de GSR, como por exemplo, uma breve explanação sobre o funcionamento das armas de fogo, os tipos de munições atualmente disponíveis e os respectivos resíduos que são gerados, o mecanismo de formação de GSR, e a coleta e análise GSR, bem como as limitações associadas a estes métodos.

Capítulo II

2. Fundamentação Teórica

2.1. Considerações Gerais sobre as Ciências Forenses

2.1.1. Armas de Fogo e Componentes das Munições

As armas de fogo são máquinas térmicas que utilizam a força da expansão dos gases, gerados a partir da combustão de uma carga explosiva confinada, a fim de expelir o projétil através do seu cano.[6], [7] As armas de fogo podem ser utilizadas em diferentes atividades, como em guerra, caça, policiamento, defesa pessoal, esportes, e quando utilizadas na realização de atividades criminosas ou ilegais, esta passa a ser objeto de estudo das ciências forenses, ou mais especificamente da balística forense.[6] Existe uma grande variedade de armas de fogo, as quais os modelos são projetados para atender a fins específicos, como por exemplo, executar tiros sequenciais com um único pressionar do gatilho ou fazer com que o projétil alcance, com estabilidade, longas distâncias.

O calibre de uma arma é baseado no diâmetro interno do cano e normalmente é dado em polegadas ou em milímetros, dependendo da sua origem.[6] Exemplos desta nomenclatura são as munições calibre .38" e 9mm. O cartucho é a munição utilizada em armas de fogo e normalmente é composto por quatro partes: estojo, projétil, carga de projeção e cápsula de espoletamento [6–8] (figura 1.a).

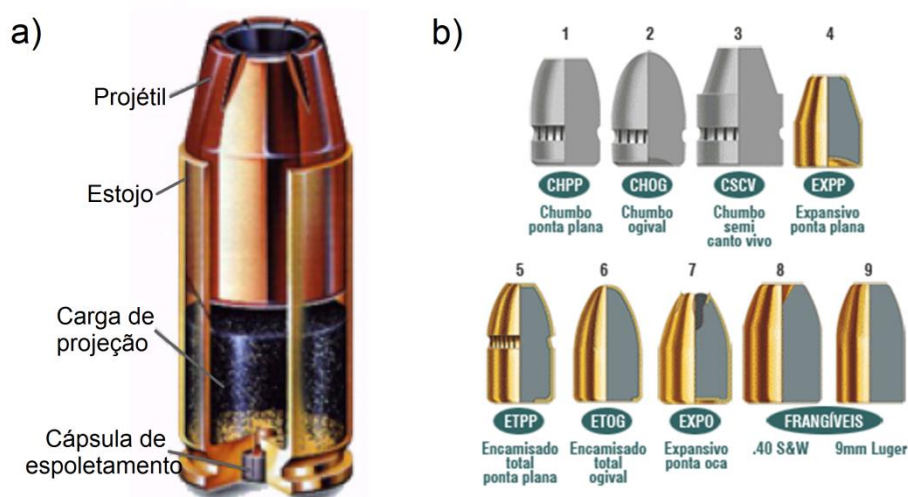


Figura 1 - a) Figura mostrando as principais partes de um cartucho[7] e b) imagem mostrando diferentes tipos de projéteis[9].

O estojo é o corpo do cartucho, é ele quem acondiciona a carga de projeção, a cápsula de espoletamento e projétil, e normalmente é composto por uma liga especial de latão. Outra característica do estojo é que o mesmo deve ser elástico o suficiente para ter a capacidade de se expandir no momento do tiro, impedindo a perda de pressão e consequente a perda de energia cinética do projétil, e logo em seguida se contrair, possibilitando a sua saída da arma[6].

O projétil é a parte do cartucho que é expelido através do cano da arma devido à ação da pressão dos gases. Inicialmente os projéteis usados eram compostos apenas de chumbo, entretanto, a elevada temperatura gerada pelo atrito entre o projétil e o cano da arma levava a fusão de chumbo no cano da arma. Para evitar esta deposição, foi desenvolvido o encamisamento dos projéteis. O encamisamento consiste em cobrir o núcleo de chumbo com um material mais duro, como ligas de cobre e níquel e ligas de cobre e zinco. Desta forma, são fabricados atualmente projéteis não encamisados, semi-encamisados ou totalmente encamisados. Assim como as armas de fogo, os projéteis também podem ser projetados para atender um fim específico, como por exemplo, aumentar o poder de penetração ou o diâmetro da perfuração (figura 1.b).

A carga de projeção, ou pólvora como também é chamada, é o material explosivo que, quando entra em combustão, gera uma grande quantidade de gases a elevada temperatura, com pressões adequadas para expelir o projétil através do cano da arma a velocidades definidas. A taxa com que a pólvora é queimada é de grande importância

para o mecanismo de disparo, uma vez que, caso a pólvora gere gases a taxas reduzidas, o projétil terá energia cinética baixa, podendo até mesmo não ser expelido da arma, ao passo que no outro extremo, caso a pólvora gere gases a taxas muito elevadas, a pressão excessiva poderá até mesmo explodir a câmara ou o cano da arma.[6] As pólvoras podem ser classificadas como de base simples, dupla ou tripla, de acordo com a quantidade e tipo de agente propelente utilizado. As pólvoras de base simples são formadas apenas por nitrocelulose (NC), as de base dupla além da NC contém também a nitroglicerina (NG), já as de base tripla contém NC, NG e nitroguanidina (NGU).[6], [10], [11] Além dos agentes propelentes, as cargas de projeção ainda são compostas por uma série de aditivos, como os estabilizantes (que aumentam a vida útil do projétil), supressores de chamas, gelatinizantes, plastificantes, agentes de cobertura (substâncias que revestem os grãos de pólvora para que esta queime controladamente), entre outros. Entre os principais gases gerados pela combustão da pólvora estão nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e vapor de água.[6]

A cápsula de espoletamento, geralmente feita de latão, é a parte do cartucho responsável por acondicionar a massa iniciadora (ou carga iniciadora). Esta, por sua vez, é a mistura responsável por fornecer à pólvora energia necessária para que esta entre em combustão. A massa iniciadora é composta basicamente de três elementos, o agente iniciador, o agente oxidante e o combustível. O agente iniciador é composto por cristais que, quando submetidos ao impacto do percussor, se quebram e liberam grande quantidade de energia. Já o agente oxidante é o componente responsável por fornecer o oxigênio necessário para que ocorra a queima do combustível dentro da cápsula de espoletamento. O combustível, como o nome já sugere, participa da reação de oxidação liberando energia, a qual será utilizada para iniciar a queima da pólvora. Além desses três elementos citados, também fazem parte da massa iniciadora um atritante (como vidro ou alumínio pulverizado) que tem a função de intensificar a chama produzida, um catalisador (como o trinitrotolueno – TNT) e um aglomerante (como a goma arábica, cimento ou borracha). O agente iniciador, oxidante e o combustível utilizado nas munições convencionais geralmente são o estifinato de chumbo, nitrato de bário e o trissulfeto de antimônio, respectivamente[6], [7], [10–14].

2.1.2. Mecanismo de dispersão dos gases e deposição dos resíduos

Quando um tiro é deflagrado, partículas são expelidas da arma formando uma nuvem gasosa composta de elementos metálicos (provenientes da massa iniciadora, do cartucho e da arma), por pólvora combusta e por pólvora incombusta. Esses resíduos metálicos classicamente são chamados de GSR (do inglês Gunshot Residues) enquanto que os resíduos orgânicos produzidos são chamados de OGSR (do inglês Organic Gunshot Residues).[11] Assim, a composição do GSR irá depender principalmente da composição da massa iniciadora utilizada, e a composição do OGSR irá depender do tipo de carga propulsora utilizada (base simples, dupla, tripla e aditivos).

As nuvens gasosas contendo os elementos metálicos, pólvora combusta e incombusta abandonam a arma formando cones de dispersão (figura 2), seguindo três possíveis mecanismos[15]:

1. Escape de gases através das folgas na arma, como folgas no tambor de revólveres;
2. Escape pela janela de ejeção do estojo em pistolas;
3. Escape pelo cano (incluindo eventos de exaustão e compensadores de recuo).

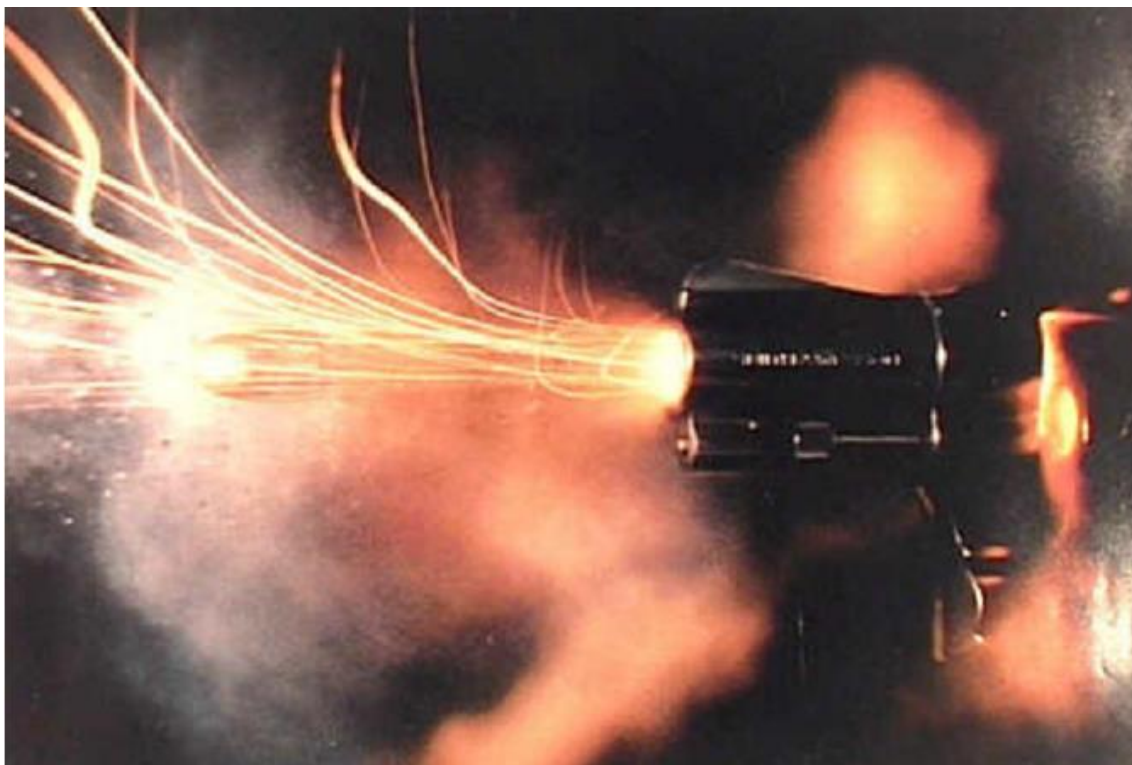


Figura 2 – Imagem mostrando a nuvem gasosa e os cones de dispersão dos gases (situados à frente e nas laterais da arma) quando um tiro é deflagrado.[7]

Desta forma, os resíduos de tiro podem se depositar em qualquer superfície dentro do cone de dispersão, como na pele, vestimentas e pertences do atirador, vítima, ou terceiros que estejam presentes no local do disparo, no piso ou objetos próximos, na arma, munições, etc. Entretanto, tradicionalmente as coletas ficam restritas ao atirador, ou mais especificamente, as mãos do atirador, que é a região de maior probabilidade de se encontrar GSR. A mão do atirador é dividida em 4 partes para a coleta (figura 3): a palma (figura 3.a), o dorso (figura 3.b), a região palmar ou pinça-palmar (figura 3.c) e região dorsal ou pinça-dorsal (figura 3.d) [13], [16]. A respeito da deposição do GSR, pode-se dizer ainda que, para armas pequenas, a deposição ocorre sobretudo no dorso (figura 3.b) e na região dorsal (figura 3.d) da mão do atirador, enquanto que a deposição na palma normalmente é proveniente do manuseio da coronha.[15] Já para uso de armas longas, a maior parte dos resíduos se depositam principalmente no tórax e rosto do atirador, e em menor quantidade nas mãos.[15] O GSR depositado em roupas, superfícies ou até mesmo em cadáveres, quando não expostos ao meio ambiente, podem persistir até mesmo por meses.[15]

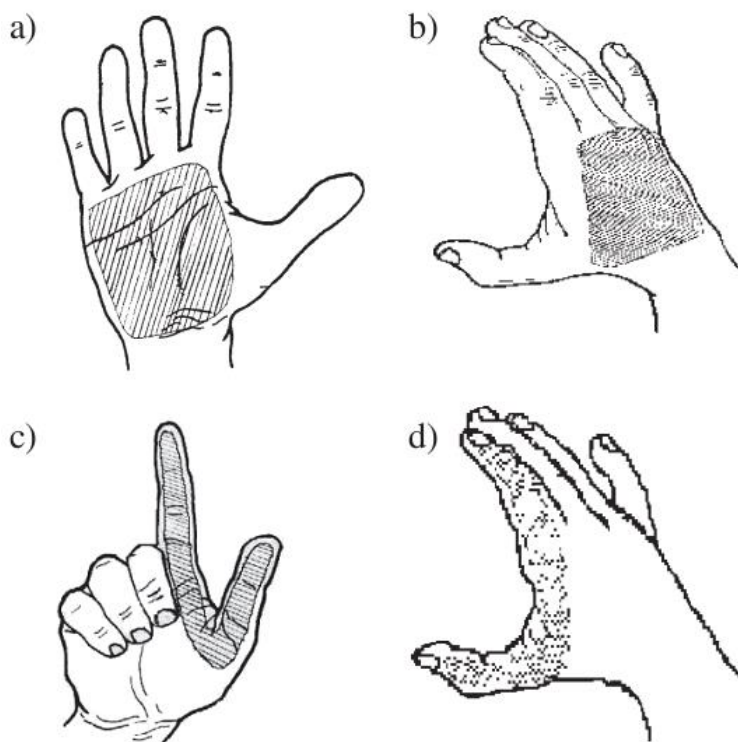


Figura 3 - As regiões da mão do atirador com maior probabilidade de se encontrar resíduos de tiro: a) palma, b) dorso, c) região palmar ou pinça-palmar e d) região dorsal ou pinça-dorsal[17].

2.1.3. Métodos de Coleta de GSR

Inicialmente, a coleta dos resíduos era realizada com o uso de ceras parafínicas aquecidas, as quais eram depositadas nos locais suspeitos de conter GSR e retiradas somente após a cura da cera. As análises para identificação dos resíduos podiam ser realizadas diretamente na cera, ou procedimentos de remoção físico-química podiam ser adotados para isolamento do material coletado. Com o passar do tempo, a cera foi substituída por fitas adesivas e *swabs* (figura 4) secos ou embebidos em soluções com diversas composições [18–21]. Atualmente o método mais aplicado é o uso de *stubs* de aço (figura 4) recobertos com fitas adesivas dupla face de carbono. O procedimento consiste em pressionar repetidas vezes o *stub* com a fita sobre a pele, ou outro local suspeito.



Figura 4 – Diferentes técnicas usadas para a coleta de GSR.

2.2. Técnicas Utilizadas para a Identificação de GSR

2.2.1. Métodos Colorimétricos

O primeiro método utilizado para determinar a presença de GSR foi o chamado teste do nitrato dérmico, teste de Gonzalez ou ainda teste da parafina. Ele foi introduzido por Teodoro Gonzalez, da polícia da Cidade do México, em 1933.[22–25] Neste teste, o material era coletado das mãos do suspeito utilizando a cera parafínica. Na sequência, era borrifado uma solução 0,25% de N,N'-Difenilbenzidina em ácido sulfúrico concentrado que, na presença de nitratos e nitritos, reagia e produzia pontos de coloração azul. Entretanto, com este método não é possível distinguir entre nitratos presentes em GSR de nitratos presentes em outras fontes, como em produtos farmacêuticos, fertilizantes, leguminosas, urina, esmalte para unhas, cinzas de tabaco ou até mesmo em fósforos riscados.[24], [25] Além da N,N'-Difenilbenzidina, outros reagentes como o difenilamina também foram utilizados, com a mesma inconveniência

de não conseguir distinguir a origem dos nitratos. Apesar disto, o teste da parafina foi usado por muitos anos.[25]

Somente em 1959, Harrison e Gilroy desenvolveram um teste colorimétrico mais específico que possibilitava identificar a presença de antimônio, bário e chumbo, chamado também de teste Harrison-Gilroy[26]. Após coletar o GSR presente nas mãos usando um swab umedecido com ácido clorídrico diluído, o swab era tratado com iodeto de trifenilmetilarsônio e o surgimento de pontos laranja confirmavam a presença de antimônio. O swab também era tratado com rodizonato de sódio e o surgimento de pontos vermelhos indicavam a presença de bário e/ou chumbo. Por fim após terceira secagem, o swab era tratado, na ausência de luz, com ácido clorídrico e o surgimento de pontos azuis confirmavam a presença de chumbo.

A grande vantagem deste método é a facilidade de preparação e o baixo custo, além de que, quando comparado ao teste de Gonzalez, forneceu baixa incidência de falso-positivo. Entretanto, sua baixa sensibilidade fez com que este não se adaptasse as baixas concentrações de GSR gerado pelas armas modernas, provocando altos percentuais de falso-negativo.

Outro teste que merece destaque é o do Rodizonato de Sódio, uma vez que este ainda é utilizado na maioria dos institutos de criminalística do Brasil.[12], [15] O teste do Rodizonato de Sódio[6], [7], [13] é uma variação do teste de Harrison e Gilroy, que é usados para detectar a presença de chumbo e, de forma menos usual, bário. Neste teste o material coletado é borrifado com uma solução tampão de ácido tartárico e em seguida com rodizonato de sódio. Pontos de coloração rosa irão confirmar a presença de chumbo, enquanto pontos de coloração laranja irão confirmar a presença de bário. Assim como os testes citados acima, este também está sujeito ao problema da baixa sensibilidade e não discernimento da origem das partículas.

Outros testes colorimétricos que também fizeram parte da evolução forense foram os testes de Walker, de Greiss (ácido parasulfanílico), de Marshall e de Tewari.[13] Devido a baixa sensibilidade dos testes colorimétricos, nos anos seguintes, cientistas forenses abandonaram-nos e buscaram técnicas mais sensíveis para a detecção do Sb, Ba e Pb.

2.2.2. Métodos de Análise Elementar em Massa

2.2.2.1. Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

Os primeiros a apresentarem o uso da Análise por Ativação com Nêutrons (AAN) para a identificação de GSR foram Ruch e colaboradores, em 1962; [24] [27]. A AAN é análise multielementar que permite determinar a concentração de 20 a 40 elementos em uma única amostra. Atualmente é uma das técnicas analíticas mais sensíveis para a detecção de vários elementos, sendo reconhecida como um método árbitro quando novos procedimentos estão sendo desenvolvidos. No caso dos elementos do GSR, dependendo das condições operacionais, pode detectar Sb na ordem de 0,1 ng, Ba entre 1 ng e 10 ng, entretanto apresenta baixa sensibilidade para detecção de Pb (limite de detecção na ordem de 10 mg) [28], o que impossibilita seu uso para detecção de Pb em GSR, uma vez que as concentrações nestes casos são bem pequenas. A técnica envolve a irradiação da amostra por uma fonte de nêutrons, formando isótopos radioativos que emitem raios-X característicos de cada elemento (figura 5). Com um contador de radiação é possível quantificar a radiação, frequência e meia-vida e, a partir de padrões, determinar qualitativa e quantitativamente os elementos da amostra. [6], [27–29]

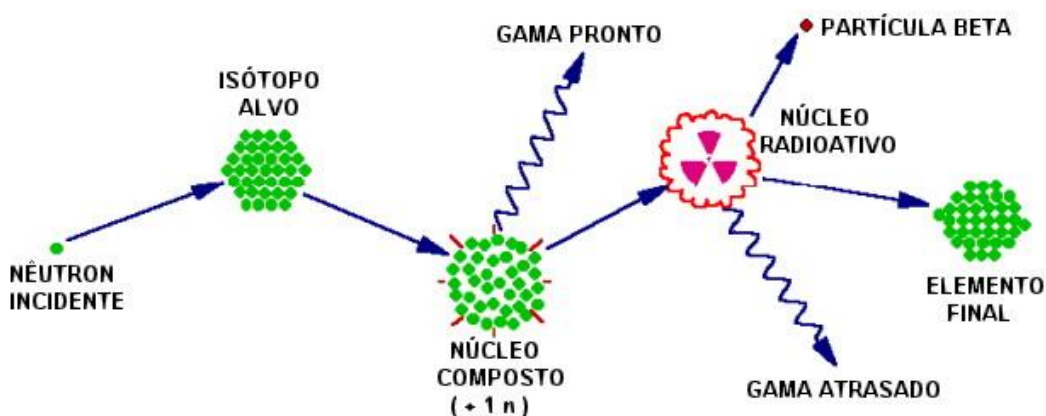


Figura 5 – Ilustração do processo da captura de nêutron por um núcleo, seguido da emissão de raios gama [28].

Romolo e Margot[24] afirmam que, no trabalho publicado por Ruch e colaboradores em 1964 foram detectados níveis de Sb e Ba menores do que 0,03 µg e 0,1 µg, respectivamente, para resíduos coletados nas mãos antes dos disparos, enquanto que após os disparos foram encontrados níveis de até 1 µg e 4 µg, respectivamente. É necessário destacar que a detecção do Sb desempenha um papel importante, uma vez que este é o indicador elementar mais relevante para a determinação do GSR, já que fontes de Sb são bem menos comuns do que fontes de Pb e Ba[6].

Esta técnica, apesar de precisa, não é mais utilizada devido ao elevado custo, a indisponibilidade de reatores nucleares, necessidade de profissional capacitado a operar um reator nuclear e os riscos relacionados a exposição à radiação, tempo de análise e, além disso, a incapacidade de determinar Pb em GSR.[6], [13], [24] Todas estas limitações fizeram com que os pesquisadores buscassem novas alternativas para a detecção de GSR.

2.2.2.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

As primeiras tentativas de utilizar a Espectrometria de Absorção Atômica para analisar GSR ocorreu em 1971 e envolveu atomização com chama, entretanto a baixa sensibilidade da técnica não permitia detectar Sb e Ba do GSR [24], [29], [30]. Com desenvolvimento de atomizadores sem chamas, ou atomizadores eletrotérmicos, como atomizadores de varas de grafite, tiras de tântalo ou forno de grafite (GFAAS) foi possível obter limites de detecção para Sb e Ba equivalentes a AAN, além de permitir determinar com sensibilidade adequada o Pb do GSR.[30]

Na AAS, a amostra é submetida a uma etapa de secagem, uma fase de calcinação e uma fase de atomização, onde átomos individuais em seu estado elementar são gerados. Esses átomos são capazes de absorver radiação ultravioleta ou visível em comprimentos de onda bem específicos, formando assim raias de absorção específicas

para cada elemento da amostra. O sinal de absorção medido durante a fase de atomização é proporcional à quantidade de elemento de analito na amostra[13].

2.2.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Quando a amostra é introduzida em um ICP-OES, ela é submetida a temperaturas no plasma que podem chegar à 8.000 K, o que provoca uma atomização mais completa quando comparado a atomizadores de chama. Durante o processo de atomização, além da conversão dos componentes da amostra em átomos ou íons elementares, ocorre também um processo de excitação de uma fração dessas espécies para níveis eletrônicos mais altos. Quando tais espécies relaxam, liberando energia e voltando para estados de energia mais baixos, surgem as linhas de emissão nas regiões do ultravioleta e visível características de cada elemento, possibilitando uma análise multielementar qualitativa e quantitativa.[31]

Em 1988 Koons e colaboradores [32] realizaram um estudo com a finalidade de avaliar possíveis erros de quantificação de Ba em GSR quando utilizada a técnica de AAS. Os resultados obtidos mostraram que o fato de o GSR formar soluções não analíticas, devido a presença de sujeiras, gordura e até mesmo sangue, provocava um aumento na absorção de Ba, gerando erros positivos nas concentrações encontradas para este elemento. Koons *et al.* utilizaram a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES ou ICP-OES) para quantificar a concentração de Ba e comparar com resultados obtidos por AAS.

Os resultados do trabalho desenvolvido por Koons *et al.* [32] mostraram que a ICP-OES oferece exatidão e precisão superiores à AAS para a determinação de Ba em GSR. Os efeitos de constituintes não analíticos presentes no GSR foram insignificantes para as medidas com a ICP-OES, enquanto que com a AAS foram relatados erros positivos na ordem de 150%. Koons *et al.* finalizaram o trabalho sugerindo que, para uma determinação mais precisa do GSR, as medidas de Sb e Pb deveriam ser realizadas usando AAS, enquanto que as medidas de Ba utilizando a ICP-OES[32].

2.2.2.4. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) só foi utilizada na caracterização de GSR em 1998.[33] Desde então, esta técnica tem se destacado como uma ferramenta que possibilita a identificação de GSR com a exatidão e a rapidez que este tipo de procedimento exige, uma vez que, além de possibilitar análises qualitativas e quantitativas multielementares, fornece espectros relativamente mais simples (comparado aos obtidos por ICP-OES), fornece informações isotópicas e possui maior sensibilidade aos três elementos característicos do GSR.[16], [17], [31], [34] Entretanto, o alto custo das análises provavelmente é um fator limitante para o seu uso como análise de rotina.[17], [31] Além disso, assim como a ICP-OES, trata-se de uma técnica destrutiva, onde é necessário o preparo de um extrato[16], [17], [32], [34] com o GSR coletado para que o mesmo seja introduzido dentro do equipamento e não fornece informações relativas à origem dos componentes.

A análise por ICP-MS envolve as seguintes etapas: atomização, conversão de uma fração dos átomos em uma corrente de íons, separações dos íons com base na razão massa/carga e por fim a contagem do número de íons de cada tipo feita a partir da medida da corrente iônica produzida quando os íons incidem em um transdutor.[31]

2.2.3. Análise de Partícula

2.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Microanálise (MEV/EDS)

Apesar das técnicas de análise elementar em massa apresentadas anteriormente terem se mostrado capazes de detectar a presença de Pb, Ba e Sb em escalas de nanogramas, tais técnicas não permitem descartar a possibilidade de que cada um dos elementos tenham sido gerados por fontes distintas. Esta limitação torna os resultados inespecíficos, e tais técnicas, portanto, não permitem confirmar, mas apenas sugerir que os elementos são oriundos de GSR.

Partículas contendo Pb podem ter como fonte, por exemplo, tintas, placas de bateria, derivados de petróleo com aditivos e soldas. Como fontes de Ba tem-se papéis,

tintas e graxas automotivas, e como fontes de Sb, as ligas metálicas. Por isso, deve ser sempre considerada a possível contaminação ambiental ou ocupacional. Wolten *et al.*[35] estabeleceram uma lista de ocupações (como eletricitas, mineradores, operadores de refinaria de chumbo, de alto-forno ou de caldeira, entre outros) que poderiam apresentar resíduos nas mãos com composição semelhante ao GSR. Portanto, para que os resíduos analisados pudessem ser classificados como GSR, tais elementos deveriam estar presentes numa mesma partícula.

Quando uma arma de fogo é disparada e o percutor atinge a espoleta, a carga iniciadora é deflagrada e atinge temperaturas próximas a 2500 °C. A esta temperatura os componentes metálicos são volatilizados formando uma nuvem gasosa que, em contato com a diferença de temperatura externa, se condensa rapidamente formando predominantemente partículas com morfologia esferóide, e que podem conter um ou mais elementos característicos do GSR (Pb, Ba e Sb). Então para caracterizar as partículas de GSR adotou-se a análise concomitante de forma e composição. A Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Microanálise (MEV/EDS) permite tanto a análise morfológica como a análise composicional das partículas, e tem seu primeiro relato na caracterização de GSR em 1968, no laboratório forense da Polícia Metropolitana Inglesa[24]. Em 1976 foi publicado o primeiro trabalho sobre detecção de GSR usando MEV/EDS, por Nesbitt *et al.*[20], [24]

Uma pesquisa desenvolvida no laboratório do FBI, em 1976, mostrou que, no lugar da imagem gerada por elétrons secundários (Secondary Electrons, SE), a imagem formada por elétrons retroespalhados (Backscattered Electrons, BSE) facilitava a visualização de partículas de GSR. O trabalho também mostrou que o emprego da Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS) apresentava maior resolução do que a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Entretanto, a demanda de tempo para a análise por WDS limitou seu uso apenas para eliminar ambiguidades de uma partícula[21].

Um dos estudos mais importantes sobre a formação e detecção de GSR por MEV/EDS foi publicado por Wolten *et al.*, em 1979[36]. Neste estudo foram caracterizadas diversas amostras coletadas das mãos de atiradores, utilizando diversos

tipos de munições. Os resultados obtidos possibilitaram a classificação das partículas como características de GSR (ou únicas) ou como consistentes com GSR (ou indicativas), como mostra a tabela II. Apesar de terem sido introduzidas algumas modificações à classificação, ela foi adotada durante muitos anos e ainda é utilizada em alguns institutos de criminalística[24].

Tabela II – classificação das partículas segundo Wolten *et al.* [36] como características ou consistentes com GSR. [15], [24]

Características (únicas) de GSR	Consistentes (indicativas) de GSR
Pb-Ba-Sb	Pb-Sb
Ba-Ca-Si com traços de S	Pb-Ba
Ba-Ca-Si com traços de Pb se Cu e Zn estiverem ausentes	Pb
Sb-Ba	Ba com a presença ou ausência de traços de S.
	Sb (raro)

De acordo com um estudo feito por Basu[37] as partículas metálicas podem assumir as seguintes morfologias:

1. Esferóide: variando de 1-10 μm , constituem quase 70% do total de partículas e são resultado da rápida condensação dos vapores;
2. Irregulares: tamanho superior a 10 μm , constituem quase 30% do total de partículas e são formadas pela fusão de duas ou mais partículas maiores;
3. Aglomerados: são pouco frequentes, são formados pela junção de várias partículas adquirindo morfologia semelhante a um cacho de uva.

Existem ainda as partículas de pólvora combusta, incombusta ou parcialmente combusta, com tamanho variando de 10 μ a 1 mm podendo ser visíveis ao olho nú e, devido ao seu peso, se desprendem rapidamente das mãos e roupas do atirador para atingir superfícies planas como o chão.

Em estudo feito por Garofano[38] *et al.* utilizando MEV/EDS, em 1999, em 175 amostras coletadas das mãos de pessoas com ocupações relevantes, confirmaram que, embora na maioria dos casos os resíduos de origem ocupacional não possam ser confundidas com GSR, pessoas com ocupações relacionados a automóveis, como mecânicos, eletricitas automotivos e borracheiros, podem se expor a partículas contendo Sb e Ba que podem ser difíceis de distinguir de algumas partículas de morfologia irregular que também estão presentes no GSR. [38]

Atualmente não existe um procedimento padrão para coleta e análise de GSR que seja aplicado por todas as forças de segurança pública. No âmbito internacional, a norma ASTM E1588-10e1 [39], adotada por diversos grupos de perícia nos Estados Unidos, Canadá, África do Sul, Austrália e na maior parte da Europa[15], inclusive pela Polícia Federal Brasileira, preconiza o uso do MEV/EDS para a análise de GSR e define que, para ser caracterizado como GSR, tal partícula deve possuir morfologia esferóide e ser composta Sb, Ba e Pb. A ASTM ainda define como característico de GSR e consistente com GSR as composições mostradas na tabela III.

Tabela III – Classificação das partículas segundo a norma ASTM 1588-08[39] como características de GSR e como consistente com GSR.

Característica de GSR	Consistente com GSR
Pb, Sb e Ba	Ba, Ca, Si (com um traço de S)
	Sb, Ba (Com não mais do que um traço de Fe ou de S)
	Pb, Sb
	Ba, Al (na ausência de S)
	Pb, Ba
Partículas contendo Pb, Sb e Ba e um ou mais dos elementos a seguir, e apenas eles: Si, Ca, Al, Cu, Fe (traço), S (traço), P, Zn, Ni (em conjunto com Cu e Zn), K, Cl, Sn, Zr.	Pb
	Sb
	Ba (na ausência de S)
	Contendo um dos perfis CONSISTENTE COM GSR e contendo um ou mais dos elementos descritos nos perfis de CARACTERÍSTICA DE GSR.

Estima-se em 140 o número de MEVs disponíveis nos laboratórios de criminalística em todo o mundo, normalmente possuindo programas de busca automatizadas de GSR.[40] Uma busca automatizada pode demorar entre 2 e 6 horas, dependendo das condições do *stub* (se há muitas partículas como sujeira e gordura, por exemplo), do instrumento e dos parâmetros adotados pelo operador. Na busca automatizada o programa localiza as partículas suspeitas de GSR e armazena as coordenadas para que posteriormente o operador faça a confirmação manual.[40]

De acordo com Michael Trempi[40], cientista forense do Hamilton County Coroner's Office em Cincinnati, Ohio, além dos critérios morfológicos e composicionais, um terceiro critério deve ser levado em conta no momento da caracterização do GSR, que é como a partícula se apresenta em relação a população de partículas na amostra. Esta análise deve ser realizada para evitar que uma partícula de origem ambiental ou ocupacional venha a ser erroneamente classificada como GSR. Isto fundamenta-se no

fato de que resíduos gerados por fontes ambientais ou ocupacionais, como fogos de artifício detonados ou pastilhas de freio usadas, apesar de serem capazes de gerar resíduos com morfologia e composição semelhante ao GSR, estas fontes também geram elementos adicionais inconsistentes com o GSR, determinantes para que não ocorra um falso-positivo na classificação desse resíduo.

2.2.3.2. Princípios de Funcionamento do MEV/EDS

Pode-se dividir os componentes do MEV em quatro partes, coluna (onde fica o canhão de elétrons e o sistema de lentes), unidade de varredura, câmara de amostra e sistema de detectores (figura 6.a).

O canhão de elétrons é usado para gerar e acelerar um feixe de elétrons com energia suficiente para que este atinja a amostra e gere um bom sinal. Esse feixe, ao sair do canhão de elétrons, atravessa um sistema de lentes eletromagnéticas que reduz o diâmetro do feixe e o focaliza em uma região específica da amostra. Ao atingir a amostra, interações entre os elétrons do feixe (elétrons primários) e os átomos da amostra fazem com que os elétrons de várias camadas dos átomos sejam excitados. Para retornar ao estado fundamental, os átomos excitados liberam energia de diferentes formas, dependendo do tipo de interação que ocorreu entre os elétrons primários e o átomos, podendo ser liberada na forma de elétrons secundários, retroespalhados, elétrons Auger, raios-X, etc. (figura 6.b). Cada um dos sinais gerados requer um detector específico para sua aquisição e transformação em sinal elétrico.[41]

Os três principais sinais utilizados são os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios-X. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra (superfícies mais elevadas aparecem mais claras na imagem), os elétrons retroespalhados formam a imagem de acordo com variações na composição (o contraste é relacionado ao número atômico (Z), elementos com Z mais elevados aparecem mais claros nas imagens). Já os raios-X característicos emitidos permitem a obtenção de informações qualitativas e semi-quantitativas da composição da amostra na região onde o feixe está incidindo. A detecção dos raios-X pode ser realizada tanto

pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Sendo o primeiro capaz de fornecer resultados com bastante rapidez, e por isso é mais utilizado para análise de GSR, e o segundo capaz de fornecer maior resolução, sendo utilizado para resolver situações de ambiguidade não resolvidas pelo EDS. Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região observada.[41], [42]

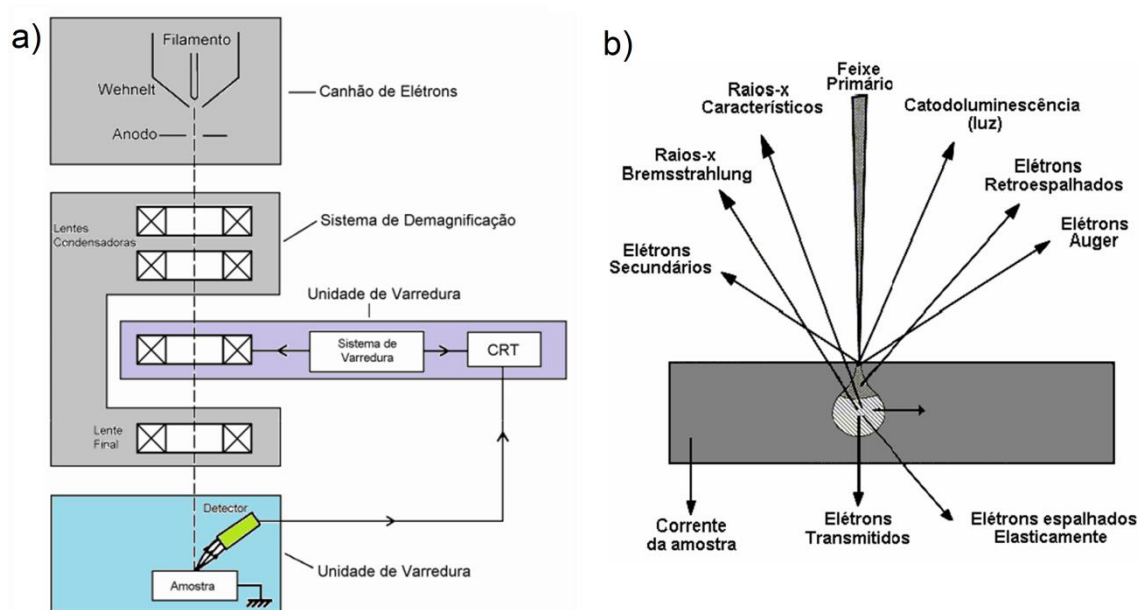


Figura 6 – a) Representação esquemática dos componentes do MEV e b) tipos de sinais emitidos pelos átomos da amostra, após sofrerem interações com os elétrons do feixe, os elétrons que foram excitados retornam ao estado fundamental[41].

2.3. Munições Isentas de Chumbo

Quando munições convencionais são utilizadas, o GSR formado normalmente é composto por antimônio (Sb), bário (Ba) e chumbo (Pb). Entretanto, sabe-se que o organismo humano não é capaz de eliminar os metais pesados absorvidos pelo corpo. Assim, a exposição ao chumbo pode provocar uma doença conhecida como saturnismo, que é a intoxicação por esse elemento. Quando a exposição é crônica, os principais sintomas apresentados são anorexia, desconforto muscular, cefaleia, constipação intestinal, diarreia, gosto metálico, fadiga, fraqueza muscular, insônia, pesadelos,

irritabilidade e dor abdominal[43]. O aumento da preocupação com a saúde ocupacional motivou estudos a respeito da emissão de poluentes e contaminações de pessoas por metais derivados do uso de armas de fogo.

A *Occupational Safety and Health Administration*[44] observou que um grande número de cadetes de polícia apresenta altos índices de chumbo no sangue, as vezes acima da concentração máxima considerada aceitável. Em razão do exposto, diversos fabricantes de munição vêm desenvolvendo e comercializando munições cujos projéteis são totalmente encamisados e massa iniciadora é isenta de metais pesados.[45] Estas munições são chamadas de NTA (*Non Toxic Ammunition*), *Lead-Free Ammunition*, munições limpas ou ainda munições ambientais. No Brasil, a Polícia Federal tem utilizado tais munições ([®]CleanRange, CBC) para treinamento desde 2010. Como as munições ambientais têm se mostrado tão eficientes quanto as convencionais, é bastante provável que munições isentas de chumbo venham a substituir por completo o uso de munições convencionais em um curto período de tempo. A composição exata das massas iniciadoras das munições ambientais ainda não é bem conhecida, mas normalmente são compostas por diazól, tetrazeno e um número variado de outros compostos como nitrato de estrôncio, nitrato de potássio, nitrato de bário ou peróxido de zinco.[7], [11]

Com o advento das munições ambientais, não somente as técnicas de análise elementar em massa, como também a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Microanálise se tornaram ineficazes para a análise de GSR gerado por este tipo de munição[11], [12], [15]. Isto porque nas munições NTA, os elementos característicos do GSR, como o Pb, e até mesmo o Ba e Sb dependendo do fabricante, desaparecem.

Martiny *et al.*, analisaram por MEV/EDS resíduos gerados por duas gerações de munições CleanRange[®], uma comercializada até 2002 na Europa e outra comercializada na América do Norte. As análises mostraram que a primeira gerou partículas com morfologia relativamente esferoide contendo basicamente Sr, já o segundo tipo de munição gerou partículas com morfologia e dimensões irregulares, contendo Al, Si, K e traços de Ca, Na e Mg. Desta forma, não apenas a composição mas também a morfologia esferoide deixa de ser critério de caracterização de GSR, uma vez que nenhum dos

elementos encontrados nestas munições podem ser considerados característicos, e no segundo tipo de munição a morfologia predominante foi irregular. Martiny *et al.* concluíram dizendo que a ausência de um elemento metálico que possa ser utilizado como marcador dessas munições praticamente inviabiliza a sua identificação por qualquer metodologia conhecida e sugere a introdução de marcadores metálicos específicos.[15]

Herdener *et al.*, citado por Romolo *et al.*[24], usando a Fluorescência de Raios-X, determinaram a composição do *primer* em diferentes tipos de munições ambientais, como mostra a tabela IV. Também neste caso observa-se que não há elementos característicos que possam ser utilizados como indicadores de GSR.

Tabela IV – Composição do *Primer* de diferentes tipos de munições ambientais, analisadas por XRF.[24]

Modelo	Elementos
CCI Blazer Lead Free	Sr
Fabrique Federale de Munitions	Zn Ti
Fiocchi	Sb Cu Zn Sr
Geco Sintox	Zn Ti
Hirtenberger-Patronen	Sr
Speer Lawman Clean Fire	Sr
Winchester Super Unlead	K Sr

2.4. Marcadores de GSR

Assim como Martiny *et al.*[12], [15], outros pesquisadores também sugeriram a inclusão de marcadores externo em munições. Welle [46] propôs a adição de marcadores isotópicos a carga iniciadora. Os resíduos com estes marcadores poderiam ser identificados por AAN a partir da determinação da razão isotópica dos componentes. Ele mostra, por exemplo, que com a adição de três pares de isótopos ($^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$, $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ e $^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$) e variando as proporções de abundância de cada isótopo, é possível criar 1000 diferentes códigos de marcação, possibilitando a codificação de diferentes tipos de munições, lotes, origem, etc. Livesay [47] sugeriu o uso de uma combinação de elementos químicos em proporções determinadas de modo a criar um

perfil composicional único para cada tipo de munição, possibilitando também a criação de diversos códigos de marcação. A identificação destes seria feita a partir da análise química dos resíduos formados. Entretanto, assim como a proposta de Welle [46], esta também exigiria procedimentos de preparação de amostras muitas vezes de alto custo e lentos, além de uma grande infraestrutura laboratorial, nem sempre disponível em situações de perícia rotineira.

Recentemente nosso grupo de pesquisa propôs o uso de marcadores luminescentes para a identificação de GSR[7], [48–50]. A grande vantagem deste método é a possibilidade de, com o auxílio apenas de uma lâmpada UV, visualizar o GSR, seja no local do disparo, no atirador ou na vítima, facilitando a investigação da cena do crime e a coleta dos resíduos. Esta técnica promove uma metodologia simples, rápida e confiável que se adequa aos requisitos da análise pericial rotineira, dispensando a necessidade de infraestrutura laboratorial e de etapas como preparo de amostra e tratamento dos dados. Além disso, permite a identificação de resíduos gerados tanto por munições convencionais como por munições ambientais. Adicionalmente, análises instrumentais como MEV/EDS, FTIR, Raman ou Fluorescência de Raios-X podem ser utilizadas para confirmar a análise visual do GSR.

Independentemente do tipo de marcador utilizado e do método de análise empregado, para que novos marcadores possam ser utilizados eles devem atender aos seguintes critérios:

- Ser quimicamente inerte, de forma a não reagir com os componentes da munição e não alterar as características desta;
- Possuir alta estabilidade térmica para suportar as elevadas condições de temperatura do momento do disparo;
- Ter a capacidade de ser incorporado em quantidade suficiente para ser detectado sem alterar o desempenho da munição (se grandes quantidades de marcador são requeridas, seu uso torna-se inviável);
- Não apresentar toxicidade significativa, para que se justifique o uso em munições tipo NTA;

- Apresentar composições únicas, para que os resíduos não possam ser confundidos com outros de origem ambiental ou ocupacional, permitindo a caracterização inequívoca do GSR.

E, no caso dos marcadores luminescentes, estes devem apresentar luminescência suficiente para uma identificação visual precisa. Tais requisitos nos levaram a pensar no aluminato de zinco dopado com terras raras como candidato a marcador luminescentes de resíduos de tiro. Por isso, nos itens a seguir será feita uma abordagem sobre os materiais fósforos como o aluminato de zinco, sobre os terras raras e o seu uso em fósforos de alta eficiência, sobre alguns métodos de síntese do aluminato de zinco e, de forma resumida, sobre os princípios da luminescência dos elementos f.

2.5. Aluminato de Zinco dopado com Terras Raras como Marcador de GSR

2.5.1. Fósforos

Fósforos são materiais capazes de converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética, geralmente na região visível do espectro eletromagnético. [51–53] Este tipo de material é composto por um centro luminescente, que pode ser um íon Terra Rara (TR), e por uma matriz inerte, que absorve e transfere energia para o centro ativador (efeito antena). As fontes de excitação mais comuns são a luz ultravioleta, feixe de elétrons e raios-X.[54] Devido às propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, tais como tempo de vida longo e bandas de emissão finas e bem definidas[51], [55], materiais luminescentes que os empregam como centros metálicos têm encontrado promissoras aplicações no diversificado campo dos marcadores luminescentes, aonde suas aplicações vão desde a simples utilização em ponteiros de relógio até aos mais avançados tipos de diagnósticos clínicos.

É importante salientar que a natureza da matriz utilizada nos fósforos à base de TR influencia diretamente na eficiência da transferência de energia para o íon TR[52], [54] e que a estabilidade térmica e química desta matriz, que pode restringir a aplicação de alguns marcadores, pode ser alcançada quando se usa uma matriz cerâmica inerte

adequada. Com base nestes argumentos foi estudado o uso de uma matriz de aluminato de zinco dopada com íons terras raras ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$) como marcador luminescente para GSR.

2.5.2. Aluminato de Zinco

O aluminato de zinco é um óxido semicondutor com estrutura tipo espinélio (AB_2O_4), com arranjo cúbico de face centrada de átomos de oxigênio, com cátion Zn^{2+} rodeado por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica e o cátion Al^{3+} rodeado por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro (figura 7) . [54], [56–58]

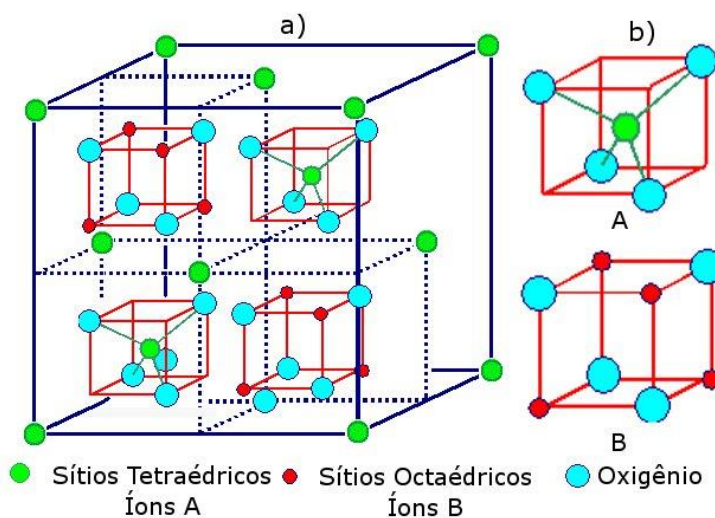


Figura 7 – a) Representação da célula unitária do espinélio AB_2O_4 e b) duas sub-células ilustrando a coordenação tetraédrica dos íons A e octaédrica dos íons B.[59]

O *band gap*, ou seja, a diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução (também conhecida como banda proibida), do ZnAl_2O_4 é de aproximadamente 3,8 eV. Como consequência do alto valor do *band gap*, a matriz de aluminato de zinco não absorve radiação com comprimento de onda superior a 320nm.[54] Estas propriedades tornam o aluminato de zinco um bom candidato para rede hospedeira em sistemas opticamente ativos dopados com íons terras raras, visando o desenvolvimento de fósforos de alta eficiência.

O método tradicionalmente utilizado para obtenção de fósforos comerciais é a reação do estado sólido¹, o qual necessita de temperaturas de aproximadamente 1300 °C por vários dias para que a reação se complete[54]. A obtenção do produto final ainda envolve várias etapas como lavagem, moagem, filtração, secagem e peneiramento, e como produto final são obtidas partículas com tamanho variando entre 5 µm e 20 µm[54].

Sabe-se que os fósforos dopados com lantanídeos podem apresentar maior eficiência de emissão à medida que o tamanho de partícula é reduzido[54]. Desta forma, diversos métodos de síntese foram estudados em escala laboratorial com a finalidade de substituir a reação do estado sólido por métodos capazes de produzir partículas nanocristalinas, que possuíssem maior eficiência de emissão. Dentre estes métodos, podemos destacar a síntese hidrotermal [60–62], método sol-gel, Pechini [63] e a síntese por reação de combustão[7], [54], [64–69].

2.5.3. Reação de Combustão

Comparado a outros métodos, a reação por combustão é considerado um método de baixo custo, simples, e capaz de fornecer pós nanocristalinos, com elevada pureza e homogeneidade química[54]. O processo é iniciado preparando-se uma solução dos nitratos precursores e de um combustível. Em seguida, a solução é aquecida até entrar em ignição. A partir deste ponto, a reação torna-se autossustentável, o que resulta em um gasto de energia menor do que em outros métodos. Outra vantagem é curto intervalo de tempo em que o produto é obtido.

A reação de combustão é um método baseado no conceito da química dos propelentes, onde uma reação altamente exotérmica ocorre entre o precursor metálico (agente oxidante) e um combustível (agente redutor). Em geral, como precursores são

¹ K. Sampath e F. Cordaro, "Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel" *Journal of the American Ceramic Society*, vol 81, no. 3, pp. 649-654, Mar. 1998 apud M. Zawadzki "Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄)", *Solid State Sciences*, vol. 08, no. 01, pp. 14-18, Jan. 2006."

utilizados os nitratos metálicos uma vez que estes são solúveis em água, garantindo uma boa homogeneização. No momento da reação uma grande quantidade de gases é liberada rapidamente, com composição que depende do combustível utilizado. Entre os principais combustíveis utilizados na síntese por combustão estão a ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, hidrazina hidratada ($\text{C}_4\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), hidrazina maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$), carbohidrazina, triazina tetraformol ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$) e glicina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. [54], [70], [71] Todos eles diferem na capacidade de redução de pó e na quantidade e composição de gases gerados, fatores que influenciam na temperatura da chama produzida durante a reação. Esta, por sua vez, desempenhará papel determinante nas características do pó produzido[54]. A chama produzida pode atingir temperaturas acima de 1000 °C.[54]

Com a finalidade de se estimar a quantidade de combustível necessária para a reação foram desenvolvidas expressões baseadas na química dos propelentes e explosivos. Jain e Adiga², citado por Barros[54], propôs uma forma simplificada de utilizar tais equações (Eq. 01) que é baseada no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. Nesta equação, φ_e é o coeficiente estequiométrico dos elementos. Assim, para valores de $\varphi_e > 1$, o sistema está deficiente em combustível, para valores de $\varphi_e < 1$, o sistema está rico em combustível e para $\varphi_e = 1$, o sistema está balanceado. Para o cálculo de φ_e são consideradas as valências que os elementos apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão (CO_2 , H_2O e N_2) além dos cátions metálicos. Assim, são considerados nestes cálculos as valências do carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3), zinco (+2) e európio (+3) como elementos redutores, oxigênio (-2) como elemento oxidante e a valência do nitrogênio é considerada zero[54], [65].

$$\varphi_e = 1 = \frac{\sum(\text{Coeficiente estequiométrico dos elementos oxidantes} \times \text{Valência})}{(-1) \sum(\text{Coeficiente estequiométrico dos elementos redutores} \times \text{Valência})}$$

(Eq. 01)

² **S.R. Jain e K.C. Adiga** “A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures”, *Combustion and Flame*, vol. 40, pp. 71-79, 1981 apud **B. S. Barros**, “Síntese por reação de combustão, caracterização e propriedades luminescentes do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopado com os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} ,” Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

2.5.4. Os Terras Raras

Os primeiros terras raras foram encontrados no século XVIII e receberam esta denominação por terem sido descobertos na forma de seus óxidos, ou “terras” na nomenclatura arcaica, e por se pensar, na época, que se tratava de elementos raros. Entretanto, ao contrário do que se pensava, estes são encontrados com relativa abundância na crosta terrestre. [7], [54] Além dos elementos do grupo dos lantanídeos, que são os elementos que vão do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), o grupo dos terras raras ainda inclui outros dois elementos que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes, são estes o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21). [7], [51], [52], [54], [72]

O grupo dos terras raras podem ser classificados de acordo com suas faixas de emissão como[7]:

Emissores fortes: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} - apresentam emissão na região visível do espectro eletromagnético. Em geral são usados em fósforos ou marcadores ópticos;

Emissores fracos: Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} - apresentam luminescência na região do infravermelho próximo (NIR). São usados em dispositivos que utilizam o mecanismo de *up-conversion*;

Não luminescentes: La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} - devido ao fato dos orbitais f estarem vazios ou totalmente preenchidos, ou ainda do primeiro nível excitado estar muito acima dos níveis tripletos das matrizes ou ligantes normalmente utilizados;

A série dos lantanídeos possui configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ($0 < n < 14$) e é caracterizada pelo preenchimento ao longo da série do orbital interno $4f^n$. Nos íons trivalentes com configurações eletrônicas $4f^n 5s^2 5p^6$, os elétrons nos orbitais mais externos ($5s^2 5p^6$) provocam uma blindagem nos elétrons do orbital 4f que faz com que as transições 4f-4f sejam pouco afetadas pelo ambiente químico.[51], [52], [71] Como consequência, a posição das linhas nos espectros de luminescência destes elementos são praticamente as mesmas em qualquer matriz.

2.5.5. Mecanismo de Excitação e Emissão

O diagrama de Franck-Condon (figura 8) esquematiza o mecanismo de excitação e emissão que ocorre quando um material é exposto a uma fonte de excitação, ocorrendo a absorção de energia e sua posterior emissão. No diagrama, as parábolas representam os estados eletrônicos enquanto que as linhas horizontais em cada parábola representam os níveis vibracionais de cada estado eletrônico. Como o eixo vertical representa a energia potencial, a parábola inferior é o estado eletrônico de mais baixa energia (estado fundamental) e a parábola superior representa um estado eletrônico excitado. O mesmo se aplica aos níveis vibracionais.[51] Quando um material absorve energia, elétrons saem do estado fundamental e passam a ocupar níveis vibracionais mais altos de um estado eletrônico excitado, este processo é chamado de excitação.

Na sequência, com a finalidade de regressar a um estado de menor energia, o sistema libera energia até atingir o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado. Este segundo processo é chamado de decaimento não radiativo ou relaxação, na qual a energia pode ser cedida, por exemplo, na forma de calor para a matriz. Uma vez neste estado, os elétrons podem decair radiativamente, liberando energia na forma de fótons e passando a ocupar níveis vibracionais mais altos do estado fundamental. Neste caso, quando ocorre o decaimento radiativo, o processo é denominado de emissão.[51] Para os fósforos a emissão geralmente ocorre na região visível do espectro eletromagnético, podendo ocorrer também em outras regiões. Para finalizar, os elétrons decaem até o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental, que é o estado de menor energia, novamente através de decaimentos não-radiativos.

A relação entre o decaimento radiativo e os decaimentos não-radiativos entre estados eletrônicos irão definir a eficiência de emissão do material.[51] Se a taxa de decaimento radiativo for alta, a eficiência de emissão será alta. Da mesma maneira, caso muita energia seja liberada de forma não-radiativa, o material terá baixa eficiência de emissão.

Ainda de acordo com o diagrama, os decaimentos não-radiativos serão mais significativos a medida que as parábolas se afastarem uma da outra horizontalmente.

Essa distância ΔR é definida como a variação entre a distância metal-ligante no estado excitado e no estado fundamental. [51] Quanto menor o valor de ΔR , menos modos vibracionais irão existir e menor será a energia perdida por processos de relaxamento. Desta forma, a escolha de uma matriz adequada, que possua um arranjo estrutural rígido, é fundamental para a obtenção de um material luminescente de alta eficiência.

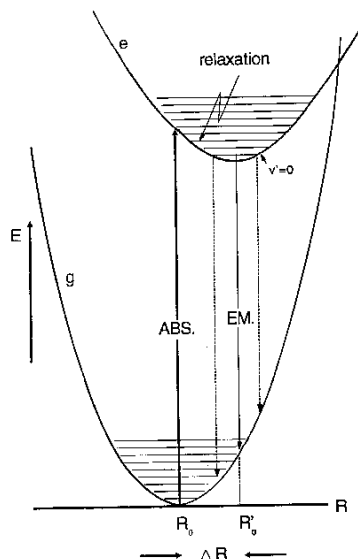


Figura 8 - Representação do diagrama de Franck-Condon para transições eletrônicas.[51]

No decaimento radiativo, a emissão pode ocorrer seguindo dois tipos de transições, as permitidas e as proibidas. No caso dos lantanídeos, as transições permitidas são aquelas em que ocorre transferência de carga entre o lantanídeo e o ligante ($4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}L^{(+1)}$, em que L = ligante), e/ou por transições do nível $4f$ para o nível $5d$ [$4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)}5d$][51]. Geralmente estas transições apresentam bandas de emissão largas. Já as transições proibidas apresentam bandas finas e bem definidas[51]. Exemplos de transições proibidas são as transições $f-f$ dos lantanídeos, e são essas transições que tornam os lantanídeos tão interessantes.

De acordo com a regra de Laporte, as transições $f-f$ são proibidas por não serem acompanhadas por mudança de paridade. Porém, o efeito do campo ligante, ainda que

fraco - uma vez que os lantanídeos são pouco afetados pelo ambiente químico devido a blindagem exercida pelos elétrons em orbitais mais externos aos elétrons no orbital interno 4f - provoca um pequeno deslocamento nos níveis energéticos, o que origina uma mudança de paridade e, por consequência, uma relaxação na regra de Laporte.[51], [73] Ou seja, a influência que o campo ligante exerce sobre os íons lantanídeos faz com que as transições proibidas ocorram e que sejam obtidos espectros com linhas de emissão estreitas e bem definidas. Estas características fazem com que os fósforos que empregam os lantanídeos encontrem promissoras aplicações ópticas no campo dos Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). Os diagramas de níveis de energia dos TRs utilizados neste trabalho (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) são apresentadas na figura 9:

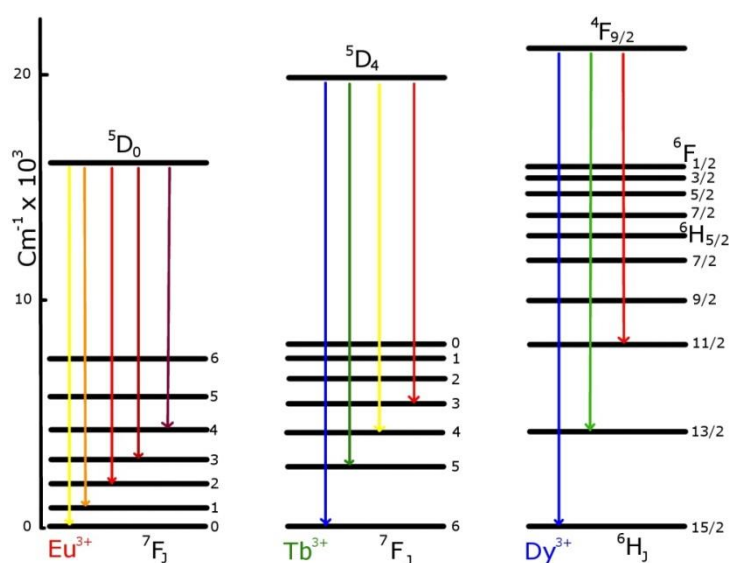


Figura 9 – Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

2.5.6. Efeito Antena

Nos fósforos, a excitação do centro luminescente pode acontecer de forma direta (figura 10.a) ou indireta (figura 10.b). Como os lantanídeos são ineficientes em absorver energia na região das transições f-f, uma vez que possuem baixa absortividade molar, busca-se a utilização de matrizes que favoreçam a transferência de energia intermolecular, que é a excitação indireta. Esta excitação indireta também é chamada de efeito antena.[51], [52], [73] Neste caso, a matriz serve como uma espécie de antena,

captando (absorvendo) a radiação UV e a transferindo para o lantanídeo, para que este, por fim, possa emitir. Este mecanismo é mostrado na figura 10.c.

Quando a matriz absorve a energia, elétrons da matriz que se encontravam no estado fundamental (S - Singleto) passam a ocupar o estado excitado (S* - Singleto Excitado). Em seguida ocorre uma transferência de energia (TE) do estado excitado da matriz para os níveis 4f do lantanídeo (A_i^*), e este libera a energia através de decaimentos não-radiativos e radiativos, como visto anteriormente, até atingir o estado fundamental do lantanídeo (A).

Trabalhos anteriores mostram que o $ZnAl_2O_4$ é uma boa matriz para hospedar íons lantanídeos opticamente ativos.[54], [56], [67], [74]

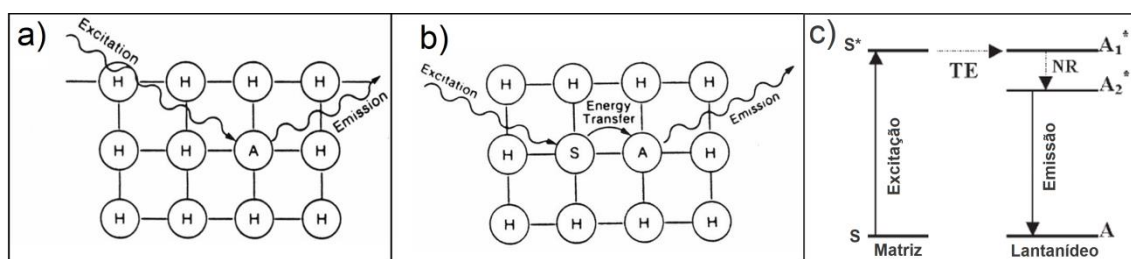


Figura 10 – Representação da a) excitação direta do lantanídeo[75]; b) excitação indireta do lantanídeo (efeito antena)[75] e mecanismo de transferência de energia da matriz para o lantanídeo (efeito antena)[52].

Capítulo III

3. Procedimentos Experimentais

Este capítulo faz uma descrição dos procedimentos experimentais usados para a obtenção, através do método de combustão, da matriz aluminato de zinco dopada com terras raras e dos equipamentos utilizados para sua caracterização. Descreve também os testes realizados com estes fósforos como marcadores luminescentes para GSR, e as técnicas que podem ser aplicadas na caracterização de tais resíduos.

Desta forma, este capítulo foi dividido em quatro partes, as quais correspondem às quatro etapas do trabalho. Na primeira, foi estudada a influência que os parâmetros de síntese (tipo e quantidade de combustível e tratamento térmico pós-síntese) exercem nas propriedades de uma matriz de $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, tais como formação de fase cristalina, cristalinidade, morfologia e propriedades luminescentes. Para avaliar tal efeito foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), MEV e Espectroscopia de Fotoluminescência.

Na segunda parte do trabalho foram sintetizadas matrizes $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{TR} = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} , Eu^{3+} - Dy^{3+} ou Tb^{3+} - Dy^{3+}) e foi estudado o efeito do centro emissor nas propriedades destes fósforos.

A terceira etapa do trabalho consistiu em testar o fósforo $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ (sintetizado com hidrazina e tratado a 800 °C) como marcador de GSR. Os testes foram realizados a partir da inclusão do marcador à espoleta, junto a carga iniciadora (testes no *primer*). Após detonação da espoleta, a caracterização dos resíduos foi realizada por MEV/EDS e por espectroscopia de luminescência.

A quarta e última parte do trabalho consistiu em testar os fósforos $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ (ambos sintetizados com hidrazina e tratados a 800 °C) como marcadores de GSR a partir da incorporação do marcador diretamente à pólvora (chamado de teste na pólvora). Esta parte do trabalho foi desenvolvida com o apoio do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal. Após a realização dos disparos com arma de fogo em stand de tiro, o GSR coletado foi caracterizado por espectroscopia de Infravermelho, espectroscopia Raman, MEV/EDS e *Video Scanning Comparator* (VSC).

Visando facilitar a compreensão do trabalho desenvolvido, uma breve descrição sobre as técnicas usadas será feita ao fim do capítulo.

3.1. Síntese do Aluminato de Zinco Dopado com Eu^{3+}

A primeira etapa do trabalho consistiu em investigar a influência que os parâmetros de síntese, tais como tipo e quantidade de combustível e tratamento térmico pós-síntese, exercem sobre as propriedades da matriz $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, sintetizada via reação de combustão.

A síntese do marcador foi realizada seguindo procedimento descrito por Barros[54] que, estudando o sistema $\text{ZnAl}_{2-x}\text{TR}_x\text{O}_4$ ($\text{TR} = \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} e x variando entre 0,01 e 0,1), definiu como $x = 0,05$ mols o limite de solubilidade para íons TR^{3+} nesta rede. Segundo Barros, esta também é a composição em que a intensidade de luminescência é máxima.

Os reagentes utilizados foram:

- ❖ Nitrato de Zinco: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de procedência da VETEC;
- ❖ Nitrato de Alumínio: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de procedência da VETEC;
- ❖ Óxido de Európio: Eu_2O_3 de procedência da Sigma-Aldrich®;
- ❖ Ureia: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ de procedência da Alfa Aesar®;
- ❖ Hidrazina Hidratada: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50-60%) de procedência da Sigma-Aldrich®.

As cargas de combustível necessárias para completar a reação, estimadas pela equação 01, foram $\phi = 4,17$ para a ureia e $\phi = 6,25$ para a hidrazina, ou seja, para produzir 1 mol do marcador, são necessários 4,17 mols de ureia ou 6,25 mols de hidrazina. A tabela V mostra as valências totais dos reagentes, necessárias para estimar os valores de ϕ .

Tabela V - Valência total dos precursores e dos combustíveis

Reagente	Valência Total
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-10
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-15

Eu_2O_3	0
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+4
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	+6

Os precursores (nitrato de alumínio, nitrato de zinco e o óxido de európio) foram homogeneizados em 5 mL de água deionizada e, em seguida, foi adicionado o combustível. Uma das amostras foi sintetizada utilizando um excesso de 100% de combustível, enquanto que as demais utilizaram quantidades de combustível dadas por ϕ . As amostras também foram submetidas a tratamento térmico pós-síntese para aumentar a cristalinidade e retirar os resíduos não eliminados durante a reação de combustão. A tabela VI mostra as amostras preparadas, com seus respectivos parâmetros.

Tabela VI – Esquema das amostras preparadas, especificando o tipo e quantidade de combustível utilizada e tratamentos térmicos pós-sínteses.

Código da amostra	Combustível	Carga de Combustível	Tratamento térmico
A	Ureia	ϕ	-
B	Ureia	ϕ	700 °C / 1 h
C	Ureia	2 ϕ	-
D	Hidrazina	ϕ	700 °C / 2 h
E	Hidrazina	ϕ	800 °C / 2 h
F	Hidrazina	ϕ	900 °C / 2 h
G	Hidrazina	ϕ	1000 °C / 2 h
H	Hidrazina	ϕ	1100 °C / 2 h

Foi avaliada a influência de tais parâmetros sobre as propriedades do material, como cristalinidade, morfologia e luminescência. Os equipamentos utilizados para a caracterização das amostras foram:

- Difratorômetro de Raios-X (DRX, Siemens D5000) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF/UFPE);
- Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV, FEI Quanta 200 FEG) do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE);
- Espectrômetro de Fotoluminescência (ESPECTROFOTÔMETRO, Horiba Jobin Yvon FL3-22) do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (DQF/UFPE).

3.2. Síntese do espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{TR} = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} , $\text{Eu}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$)

A segunda parte deste trabalho consistiu em sintetizar e estudar a matriz $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$, dopada com diferentes terras raras, utilizando os parâmetros empregados na síntese da amostra E (combustível = hidrazina, carga de combustível = Φ e tratamento térmico pós síntese = 800 °C por 2 horas). Foram sintetizadas amostras dopadas com Tb^{3+} , Dy^{3+} e amostras co-dopadas com $\text{Eu}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ em proporções de 1:1. Os reagentes utilizados, além dos mencionados acima, foram:

- ❖ Cloreto de Térbio: $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de procedência da Alfa Aesar®;
- ❖ Óxido de Disprósio: Dy_2O_3 de procedência da Alfa Aesar®;

As amostras foram nomeadas respectivamente como ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800. Os equipamentos utilizados para a caracterização foram:

- Difratorômetro de Raios-X (DRX, Siemens D5000) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF/UFPE);
- Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV, FEI Quanta 200 FEG) do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE);
- Espectrofluorímetro (ISS K2, *Multifrequency Cross-Correlation Phase and Modulation Fluorometer*), do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (DQF/UFPE).

3.3. Testes Como Marcador de GSR - Teste no *Primer*

Nesta parte do trabalho foram realizados testes com a amostra $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, sintetizada com hidrazina e tratada a 800 °C (condições E), nos quais o marcador foi introduzido à cápsula de espoletamento de munições convencionais (que contêm Sb, Ba e Pb), para detonação posterior. Para tal, espoletas do tipo Boxer modelo Small Pistol 1½ da CBC foram desmontadas para que fosse retirado de seu interior a carga iniciadora. Em seguida foi adicionada à carga iniciadora uma quantidade de marcador equivalente a 10% da sua massa (aproximadamente 2,3 mg de marcador). Por questões de segurança, não foi realizado nenhum procedimento de homogeneização e o material foi recolocado na cápsula de espoletamento para que esta fosse parcialmente fechada. Uma placa preta de alumínio anodizado foi utilizada como suporte para a detonação.

Uma vez posicionada no suporte metálico, foi utilizado um martelo para fornecer impacto a espoleta semelhante ao que o percutor da arma produz, para que esta fosse detonada, como mostra a figura 11. Devido à alta temperatura gerada durante a detonação da espoleta (próximo de 2000 °C) ocorreu a fusão dos resíduos no suporte metálico. Desta forma, a caracterização dos resíduos ocorreu no próprio suporte. Foram realizadas caracterizações por MEV/EDS e espectroscopia de fotoluminescência e os equipamentos utilizados foram os mesmos apresentados na seção 3.1. Também foram obtidas fotografias das placas com o resíduo impregnado, sob irradiação com lâmpada UV em 254nm.

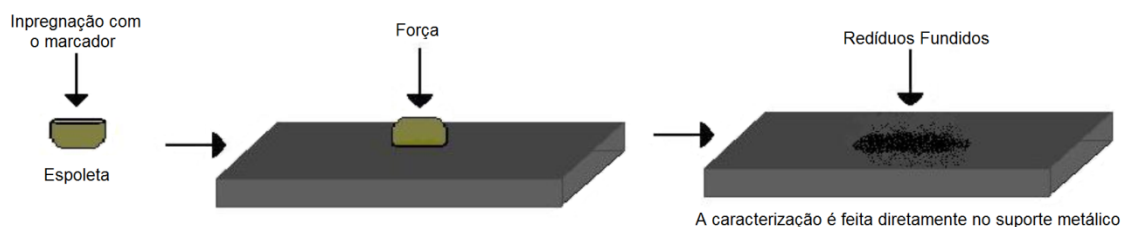


Figura 11 – Esquema mostrando a impregnação do *primer* com o marcador, a detonação da espoleta, e os resíduos fundidos obtidos.

3.4. Testes Como Marcador de GSR – Teste na Pólvora

A segunda parte do teste como marcador consistiu em introduzir o marcador junto a pólvora. Para tal as munições foram desmontadas, o marcador foi adicionado, as munições foram remontadas e por fim os tiros foram disparados. A figura 12 mostra a sequência de etapas para a obtenção de munições marcadas com o $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e com o $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$. A primeira etapa consistiu em fixar a base da munição em um martelo de inércia e golpeá-lo contra uma superfície de madeira, forçando a saída do projétil do estojo (figura 12.a). Uma vez desmontada a munição e separados seus componentes, foi adicionado o marcador a pólvora (foi adicionado uma quantidade de marcador correspondente a 10% da massa de pólvora, ou seja, 32 mg de marcador). Feito isso, a mistura (pólvora e marcador) foi inserida no estojo e, através de um processo de crimpagem³ realizado em uma prensa de recarga de cartuchos (figura 12.c), a munição foi fechada (figura 12.d).



Figura 12 – Esquema mostrando a sequência para obtenção de munições marcadas. Com o uso do martelo de inércia (a) separou-se os componentes da munição (b). Em

³ O termo crimpagem se refere ao fechamento das munições. Vem do inglês crimping que pode ser traduzido como cravação. Neste trabalho optou-se por manter o termo crimpagem como jargão usado na área de balística.

seguida, foram adicionados 10% de marcador à pólvora, que foi recolocada dentro do estojo, e os componentes da munição foram submetidos ao processo de crimpagem com o uso de uma prensa de recarga de cartuchos(c). Finalmente, a munição recarregada marcada foi obtida (d).

As munições utilizadas foram do tipo ambiental, isentas de metais pesados, calibre 9mm NTA da CBC. O valor médio de pólvora dentro das munições foi calculado a partir da pesagem da pólvora de 10 munições. Ao todo foram efetuados 4 disparos com cada marcador, utilizando duas pistolas GLOCK 17 (uma pistola para cada marcador). Os tiros foram realizados no stand de tiro do Instituto Nacional de Criminalística, no Departamento de Polícia Federal. O piso do stand de tiro foi forrado com folhas de papel madeira, como mostrado na figura 13, para que o GSR depositado nesta superfície fosse coletado e analisado.

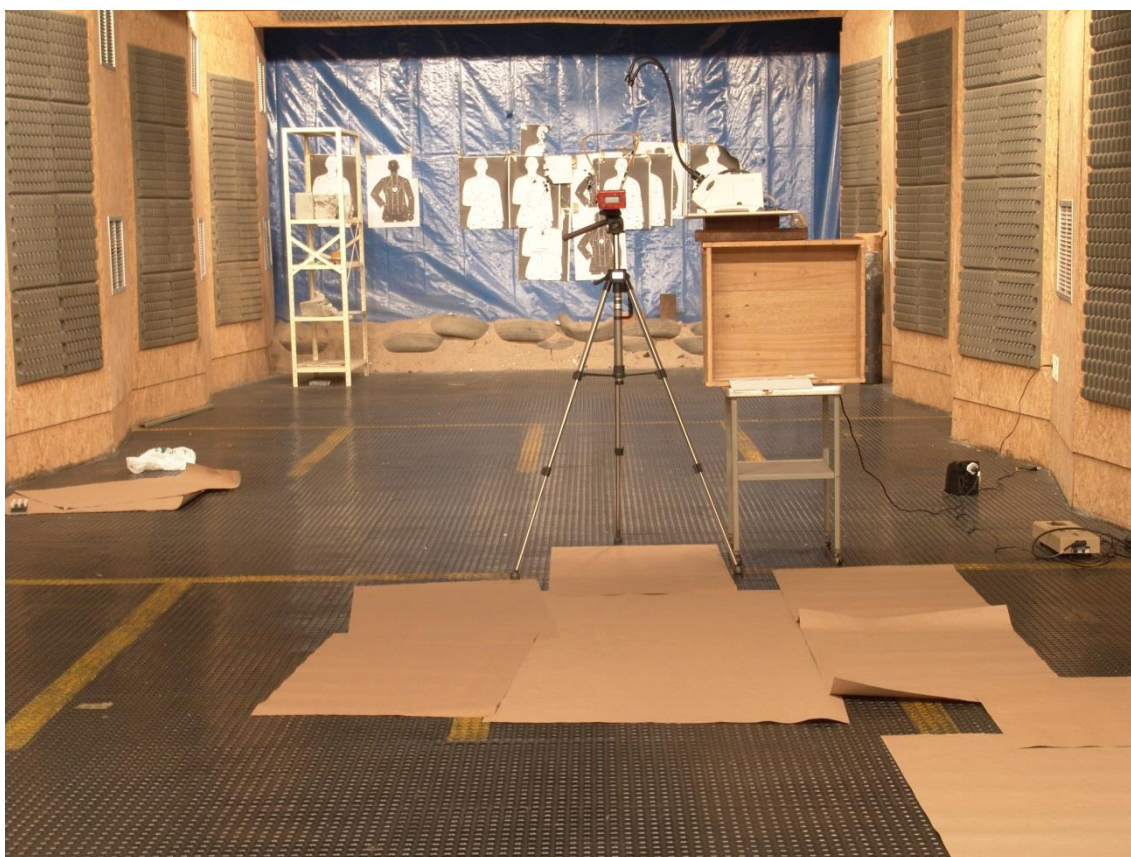


Figura 13 – Stand de Tiro do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal

3.4.1. Influência do marcador na energia cinética do projétil

Para avaliar perdas de energia durante a deflagração do tiro devido a adição de um material não-combustível, como é o caso do marcador, foram realizadas medidas de velocidade do projétil utilizando um cronógrafo balístico modelo Alpha Chrony, com disparos sendo realizados a uma distância de 1,5 m do cronógrafo. Também foram avaliadas as perdas de energia devido ao processo de crimpagem. Para tal, 10 (dez) munições foram abertas com o martelo de inércia e em sequência fechadas (crimpagem), sem que o marcador fosse adicionado. Estas munições foram chamadas de “munições crimpadas”. Também foram realizadas medidas de velocidade dos projéteis de munições inalterados (munições originais), os quais foram usados como referência. Ou seja, para avaliar a influência na energia cinética devido a incorporação de 10% de marcador, foram realizadas medidas de velocidades em munições originais, munições crimpadas e munições marcadas.

Para reduzir possíveis diferenças entre a velocidade dos projéteis dos primeiros e dos últimos disparos, devido ao efeito do aquecimento do cano da arma à medida que disparos são realizados, todas as munições e a arma foram mantidas a aproximadamente 40 °C, em chapa metálica, momentos antes da realização dos disparos.

3.4.2. Locais de coleta de GSR

Após a realização dos disparos, o atirador foi imediatamente levado a um laboratório equipado com um VSC onde foram obtidas imagens das mãos do atirador irradiados com luz UV (254 nm), a fim de verificar a presença de GSR luminescente nas mãos. Em seguida, usando *stub* de aço recoberto com fita adesiva dupla face de carbono, e seguindo o protocolo de coleta de GSR adotado pela Polícia Federal[76], foram coletados resíduos das mãos do atiradores. Estes *stubs* foram analisados por VSC, com a obtenção de imagens e espectros de emissão, MEV/EDS, espectros vibracionais na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Raman. Para possibilitar a análise do GSR depositado na arma por VSC, MEV/EDS, FTIR e Raman, também foram utilizados *stubs* com fita adesiva dupla face de carbono para coletar os resíduos depositados nas armas. Como forma de facilitar a leitura, o *stub* contendo os

resíduos coletados nas mãos do atirador a partir daqui será chamado como “*stub* mão” enquanto que o *stub* contendo os resíduos coletados na arma será chamado como “*stub* arma”.

Além disso, os resíduos depositados no piso, ou mais especificamente, os resíduos que se depositaram no papel madeira, também foram coletados. As folhas de papel madeira foram recortadas em pedaços de aproximadamente 20x30cm, e analisadas no VSC. Ainda foram analisados por VSC os estojos recolhidos após os disparos. A tabela VII mostra os locais de coleta e os respectivos tipos de análises que foram realizadas.

Tabela VII – Locais onde foram feitas as análises do GSR e o respectivo tipo de análise realizada.

Local de análise	Tipo de Análise
Mãos	VSC (imagens)
Arma	VSC (imagens)
Estojos	VSC (imagens e espectros de emissão)
Piso (papel madeira)	VSC (imagens e espectros de emissão)
<i>Stub</i> Mão	VSC (imagens e espectros de emissão), FTIR, Raman, MEV/EDS
<i>Stub</i> Arma	VSC (imagens e espectros de emissão), FTIR, Raman, MEV/EDS

3.4.3. Equipamentos utilizados na caracterização do GSR

Este item será reservado a apresentar uma breve abordagem sobre as técnicas utilizadas no Instituto Nacional de Criminalística para a caracterização do GSR obtidos com o uso de munições ambientais, marcadas com os fósforos $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e com o $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$.

3.4.3.1. Video Spectral Comparator (VSC)

O VSC é um moderno sistema de imagem digital que é bastante utilizado na área de documentoscopia. O equipamento possui uma série de ferramentas destinadas a facilitar a detecção de irregularidades em documentos alterados ou falsificados. No presente trabalho, tais ferramentas foram utilizadas para a caracterização do GSR luminescente marcado. AS ferramentas disponíveis são: câmera de alta resolução de cor com faixa de zoom até 170x, uma série de filtros de visualização, várias fontes de iluminação, que vão desde o UV até o IR (totalizando 14 diferentes fontes de iluminação) e micro-espectrômetro que permite medidas em tempo real de absorção, refletância, transmissão e fluorescência[77].

O modelo utilizado foi um VSC 6000/HS, da Foster & Freeman (figura 14). No caso dos marcadores, foi possível obter imagens mostrando o GSR luminescente nas cores características dos seus lantanídeos e obter seus espectros de emissão usando como fonte de irradiação a luz UV em 254 nm.



Figura 14 – Video Spectral Comparator, modelo 6000/HS, da Foster & Freeman.[77]

3.4.3.2. Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na espectroscopia de excitação e emissão, a absorção e emissão de energia envolve transições eletrônicas. Entretanto, na espectroscopia de infravermelho, a radiação IR não é suficiente para produzir uma transição eletrônica, mas sim para promover transições entre estados vibracionais ou rotacionais. Assim sendo, a espectroscopia de infravermelho limita-se a moléculas que possuam pequenas diferenças de energia entre diversos estados vibracionais e rotacionais. [31]

Para que uma molécula possa absorver radiação IR, ela deve sofrer uma variação em seu momento de dipolo durante seu movimento vibracional ou rotacional, gerando um campo que pode interagir com o campo elétrico associado a radiação. Quando a frequência da radiação for igual a frequência natural da vibração da molécula, a absorção irá ocorrer provocando uma variação na amplitude da vibração. Estas vibrações ainda podem ser classificadas como de estiramento ou de deformação angular. A primeira envolve variação nas distâncias entre os átomos, já a segunda envolve variação nos ângulos entre átomos, podendo se dividir ainda como simétrica no plano, assimétrica no plano, simétrica fora do plano e assimétrica fora do plano. [31]

Atualmente os espectrômetros mais utilizados para medidas no IR-médio e IR-distante são os com transformada de Fourier (FTIR) devido à velocidade e confiabilidade nas medidas. [31] O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 com microscópio Thermo Nicolet Continuum acoplado (figura 15), com lente de refletância especular, resolução de 8 cm e foram obtidas 256 aquisições.



Figura 15 – Espectrômetro de Infravermelho Thermo Scientific Nicolet 6700 [78].

3.4.3.3. Espectroscopia Raman

Quando uma radiação atravessa um meio transparente, o seu feixe é espalhado em todas as direções. Como resultado, o comprimento de onda do feixe espalhado passa a ser diferente do comprimento de onda do feixe incidente. Estes deslocamentos nos comprimentos de onda irão depender das estruturas das moléculas responsáveis pelo espalhamento.[31] Assim como no infravermelho, o espalhamento Raman envolve alterações vibracionais, entretanto as duas técnicas são complementares, uma vez que existem grupos ativos no Raman que não são ativos no infravermelho, ou vice-versa.

Quando uma molécula se encontra no nível vibracional fundamental ela pode absorver um fóton de energia $h\nu_{ex}$, passar para um nível virtual j e em seguida reemitir um fóton de energia menor do que o fóton incidente $[E_{em} = h(\nu_{ex} - \nu_v)]$. Quando isto ocorre é chamado de espalhamento Stokes (figura 16.a). Moléculas que se encontram em um nível vibracional excitado ($\nu=1$), também podem absorver um fóton de energia $h\nu_{ex}$, passar para o nível virtual j , e em seguida reemitir um fóton de energia maior do que o fóton incidente $[E_{em} = h(\nu_{ex} + \nu_v)]$, este é chamado de espalhamento Anti-Stokes (figura 16.b). Ainda quando a radiação espalhada e a radiação incidente possuem a

mesma energia, chama-se espalhamento Rayleigh. O espectro Raman simplificado correspondente é mostrado na figura 16.c. Como o nível vibracional fundamental normalmente é mais povoado do que níveis vibracionais excitados, as linhas de Stokes costumam ser mais intensas do que as linhas anti-Stokes, por isso é comum usar a parte do espectro com deslocamento Stokes, entretanto, para amostras fluorescentes os deslocamentos anti-Stokes podem ser mais úteis, uma vez que estes não são influenciados pela fluorescência[31].

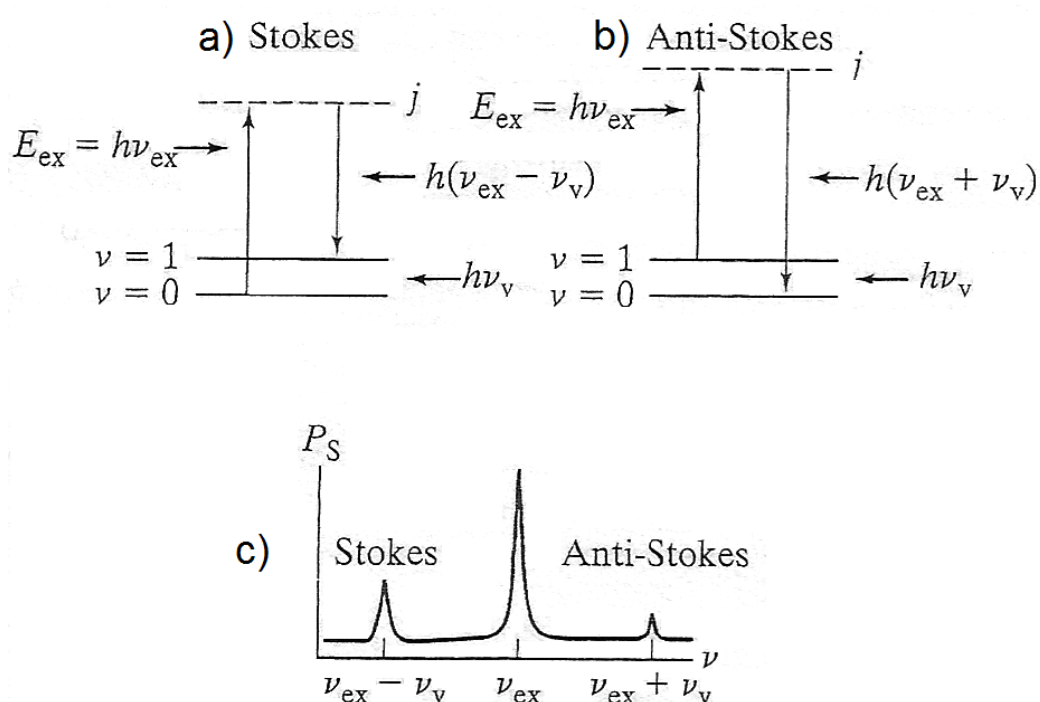


Figura 16 – Esquema representando a) o Espalhamento Stokes (quando o fóton emitido tem energia menor do que o fóton incidente), b) o Espalhamento Anti-Stokes (quando o fóton emitido tem energia maior do que o fóton incidente) e c) o Espectro Raman simplificado correspondente a estas transições.

O equipamento utilizado (figura 17) foi um espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 acoplado a um microscópio Olympus e com laser de He-Ne operando em 633,8 nm. Foram usadas objetivas de 10X e 50X, realizadas 64 aquisições,

cada uma de 1 segundo, e foi utilizada uma grade de difração de 600 linhas por milímetro.



Figura 17 - Espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR800.[79]

3.4.3.4. MEV/EDS

Para análise morfológica do GSR foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Quanta 200 (figura 18), com fonte de emissão eletrostática (FEG, Field Emission Gun), operando em baixo vácuo (o qual dispensa a metalização da amostra), voltagem de 20 KeV, distância de trabalho de aproximadamente 15 mm e com detecção de elétrons retroespalhados, que facilita a visualização de elementos pesados.

A microanálise foi realizada com o uso de detectores de raios-X, a partir da medida de dispersão de energia (EDS). Além disso, foram obtidos mapas de composições dos resíduos para analisar a distribuição dos elementos nas partículas.



Figura 18 – MEV/EDS modelo FEI Quanta 200[80]

Capítulo IV

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Assim como a apresentação dos procedimentos experimentais, a apresentação dos resultados também será dividida em quatro etapas. Na primeira será discutida a síntese da matriz $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ considerando a influência dos parâmetros de síntese sobre as propriedades deste material. Na segunda parte, serão apresentados os resultados referentes à utilização de diferentes centros emissores (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} - Dy^{3+} ou Tb^{3+} - Dy^{3+}). Na terceira, serão tratados os resultados dos testes do sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ como marcador luminescente de GSR, quando adicionado ao *primer*. E na quarta e última parte serão apresentados os resultados dos testes como marcadores luminescentes de GSR dos sistemas $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ quando misturados à pólvora.

4.1. Influência do combustível e do tratamento térmico na síntese do espinélio

$\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$

4.1.1. Análise Estrutural

A figura 19 mostra os difratogramas de raios-X de pó das amostras de $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ obtidas sob diferentes condições de síntese. Em todos os casos foram observados picos intensos e bem definidos, correspondentes a fase majoritária do ZnAl_2O_4 (JCPDS 82-1043) e picos de baixa intensidade relacionados a fase secundária do ZnO (JCPDS 36-1451).

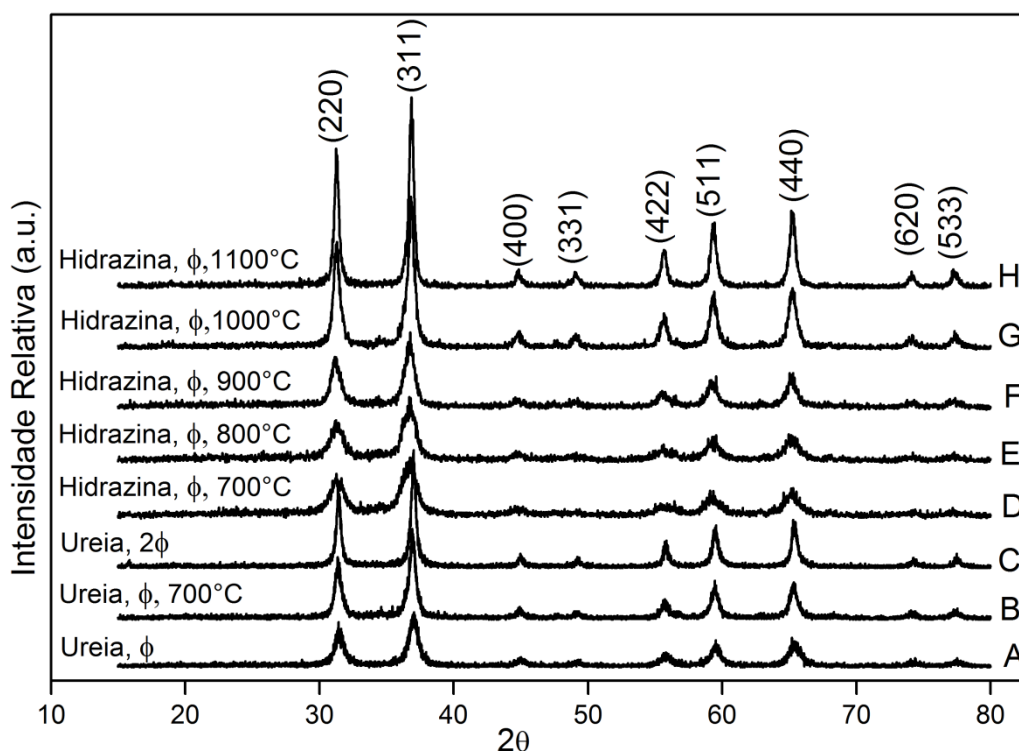


Figura 19 - DRX das amostras $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ obtidas usando ureia ou hidrazina como combustível, com diferentes cargas de combustível, e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Como esperado, há um aumento progressivo da cristalinidade como função do tratamento térmico e como função da carga de combustível. Esta evolução é ilustrada por meio dos valores da largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) calculada a partir do pico de difração de maior intensidade (figura 20). Os cálculos da FWHM foram realizados com o uso do programa OriginPro 8®, a partir de gaussianas, considerando os planos (311).

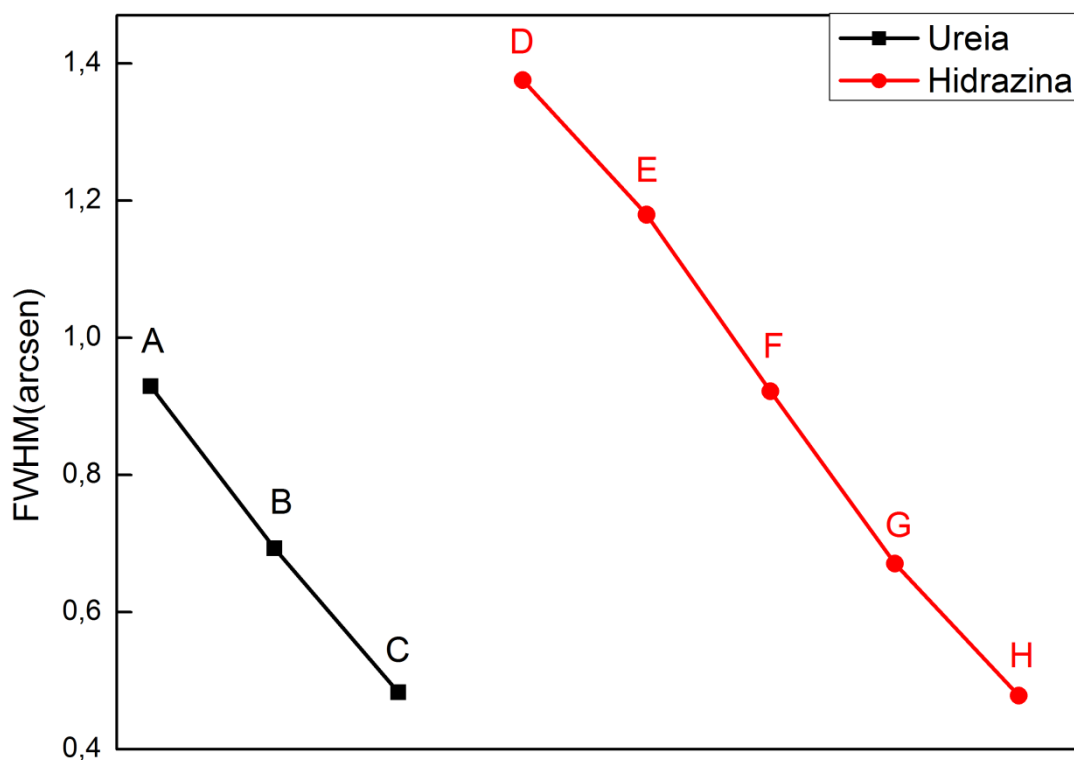


Figura 20 – Evolução do valor da FWHM calculada para o pico de difração (3 1 1) em função dos parâmetros de síntese utilizados.

O tamanho de cristalito foi calculado de acordo com a equação 02, conhecida como a equação de Scherrer [81]. Nesta equação, D é o tamanho de cristalito, k é uma constante que depende da forma da partícula, sendo geralmente adotado 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para outras formas (neste caso foi adotado $k = 1,0$), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, no caso $\lambda_{Cu} = 1,542 \text{ \AA}$, θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade e β é o valor da largura à meia altura corrigida pela equação 03. Na equação 03, B é a FWHM da amostra e b é a largura à meia altura de um padrão de SiO_2 , usado para compensar os efeitos instrumentais de alargamento do pico. A tabela VIII apresenta o tamanho de cristalito calculado para as amostras. Todas as amostras apresentaram características nanométricas, com tamanho de cristalito menor do que 37 nm. Foi possível observar que a cristalinidade e o tamanho de cristalito aumentaram com o aumento da temperatura do tratamento térmico e com a carga de combustível, além disso, o uso de ureia no lugar da hidrazina produziu amostras mais cristalinas.

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{Eq. 02})$$

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (\text{Eq. 03})$$

Tabela VIII – Tamanho de cristalito das amostras calculadas de acordo com a equação de Scherrer[81], com base no valor da FWHM do pico de difração (311).

Código da amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
A	19
B	25
C	38
D	12
E	14
F	18
G	25
H	37

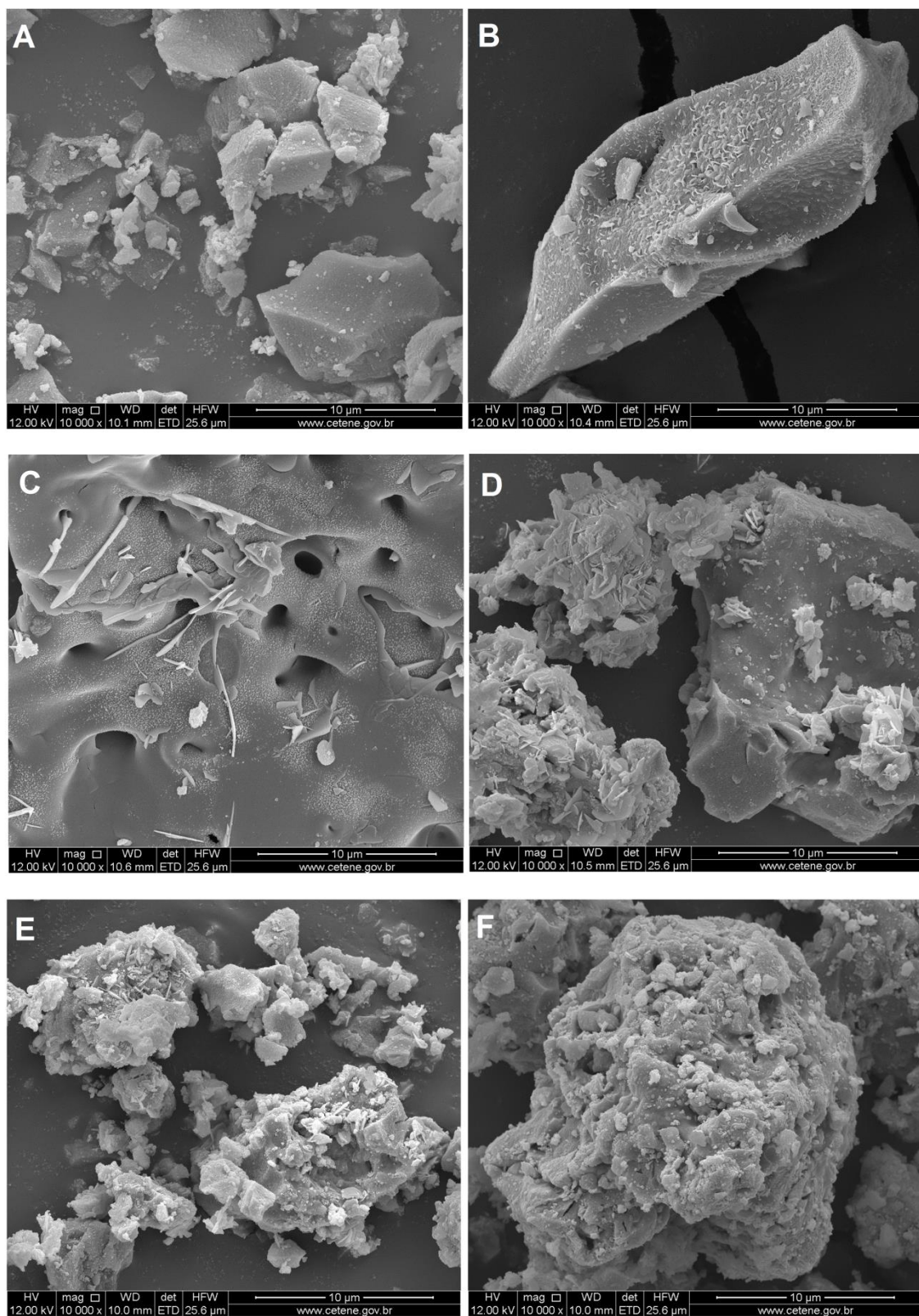
4.1.2. Análise Morfológica

A figura 21 mostra micrografias das amostras preparadas com ureia ou hidrazina e posteriormente submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. As micrografias apresentadas foram obtidas com mesmo aumento (10 kx) para facilitar a comparação. É possível observar que todas as amostras apresentaram morfologia bastante irregular, composta basicamente de agregados grandes e relativamente porosos, correspondente à fase majoritária do aluminato de zinco. Na superfície dos agregados maiores foi possível observar a presença de pequenas partículas ou pequenos aglomerados, que podem estar relacionados à presença da fase secundária de óxido de zinco.

Devido à similaridade morfológica das amostras, não foi possível estabelecer correlações entre os parâmetros de síntese e suas características morfológicas, exceto

que, quando usado o dobro de combustível, os agregados apresentaram uma grande quantidade de macroporos com bordas arredondadas e com diâmetro variando entre 1 μm e 2 μm . Este aspecto dos poros deve ter sido originado pelo uso de um excesso de combustível, que, além de gerar uma quantidade maior de gases, pode ter produzido chamas com temperaturas mais elevadas. Estes gases, ao serem liberados, promoveram estas características à amostra.

A figura 22 mostra micrografias das amostras B com aumentos de 50 kx. Nela é possível observar que os grandes agregados são formados pela sinterização de pequenas partículas, em escala nanométrica (de tamanho variando entre aproximadamente 30 nm e 50 nm). Outro ponto importante a ser ressaltado é que as amostras apresentaram agregados com dimensões suficientemente pequenas para possibilitar a sua introdução tanto na pólvora como no *primer*, atendendo a um dos pré-requisitos para a marcação de munições.



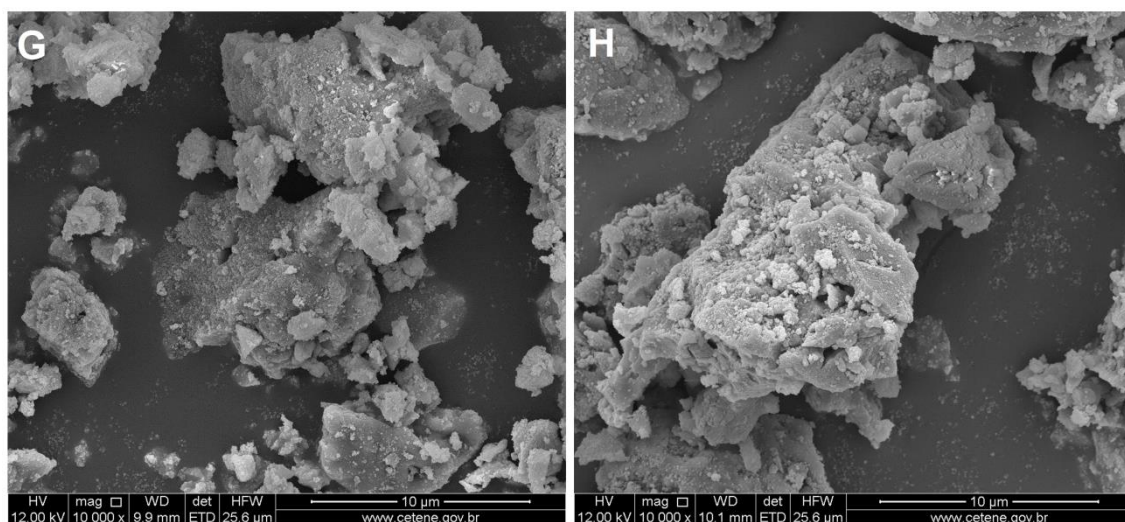


Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sintetizadas com ureia (A, B e C) e das amostras sintetizadas com hidrazina (D – H).

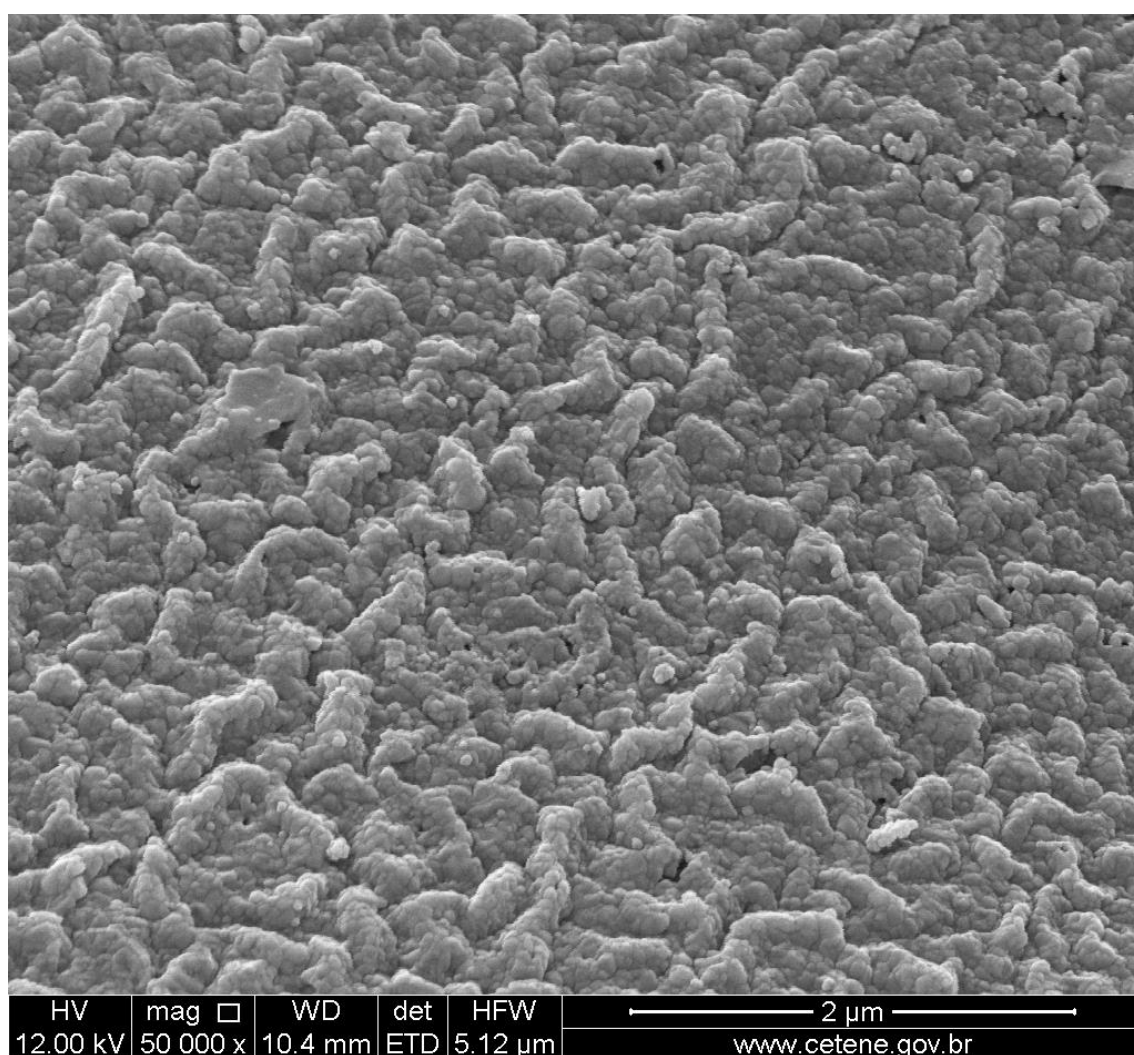


Figura 22 – Micrografia obtida por MEV da amostra B com um aumento de 50 kx, mostrando as partículas de tamanhos nanométricos que compõem os aglomerados.

4.1.3. Análise da Fotoluminescência

A figura 23 mostra os espectros de excitação e de emissão, obtidos a temperatura ambiente, das amostras sintetizadas com ureia ou hidrazina e tratadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os espectros de excitação (figura 23.a) foram obtidos varrendo o comprimento de onda de excitação entre 200 nm e 550 nm e monitorando a emissão em 613 nm, que é o comprimento de onda correspondente a emissão mais intensa do Eu^{3+} . Nos espectros foi possível observar uma larga banda de transferência de carga em 272 nm[54], [58], típica da absorção da matriz, e picos estreitos característicos das transições do Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{G}_6$, ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_2$)[58], [82].

Os espectros de emissão (figura 23.b), também adquiridos a temperatura ambiente, foram obtidos varrendo o comprimento de onda de emissão entre 550 nm e 720 nm e excitando as amostras em 393 nm. Todas as amostras apresentaram as transições ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) características do íon Eu^{3+} . [51], [54], [58], [83] Dentre elas, a transição que se apresentou mais intensa foi a ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$, em 613 nm, que é a transição responsável pela emissão no vermelho destas amostras.

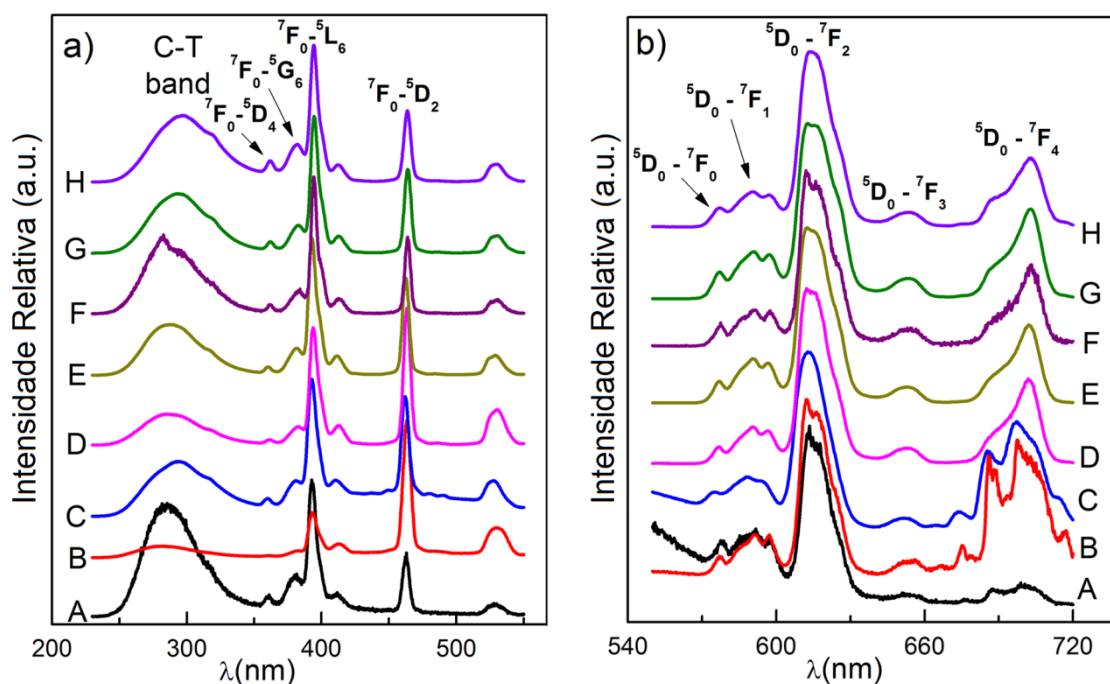


Figura 23 – Espectros de a) Excitação e b) Emissão das amostras sintetizadas com ureia ou hidrazina e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, obtidas por um espectrofotômetro Horiba Jobin Yvon FL3-22.

Sabe-se que a transição $^5D_0 - ^7F_2$ é controlada por dipolo elétrico e é conhecida como a transição hipersensitiva, uma vez que ela é extremamente sensível à simetria da esfera de coordenação do Eu^{3+} . E que a razão entre as intensidades das transições de dipolo elétrico ($^5D_0 - ^7F_2$) e de dipolo magnético ($^5D_0 - ^7F_1$), também chamada de razão de assimetria, está associada à simetria de coordenação e ao grau de covalência (polarizabilidade) da ligação metal-ligante. Quando o Eu^{3+} se encontra em um ambiente de baixa simetria, a transição hipersensitiva $^5D_0 - ^7F_2$ é favorecida e a relação entre as intensidades das transições $^5D_0 - ^7F_2 / ^5D_0 - ^7F_1$ é aumentada, enquanto que para sistemas de alta simetria, a transição favorecida é a controlada por dipolo magnético ($^5D_0 - ^7F_1$), resultando em uma razão entre as intensidades das transições baixa.[82–88] Desta forma, a razão de assimetria foi utilizada como parâmetro para estudar o ambiente químico em que o Eu^{3+} está inserido.

A intensidade de uma transição é obtida a partir do cálculo da área sob a curva desta transição (região sombreada em amarela 1 e 2 na figura 24), que é integral do pico. Assim, a razão entre as intensidades das transições $^5D_0 - ^7F_2$ e $^5D_0 - ^7F_1$ pode ser calculada a partir da equação 04.[83]

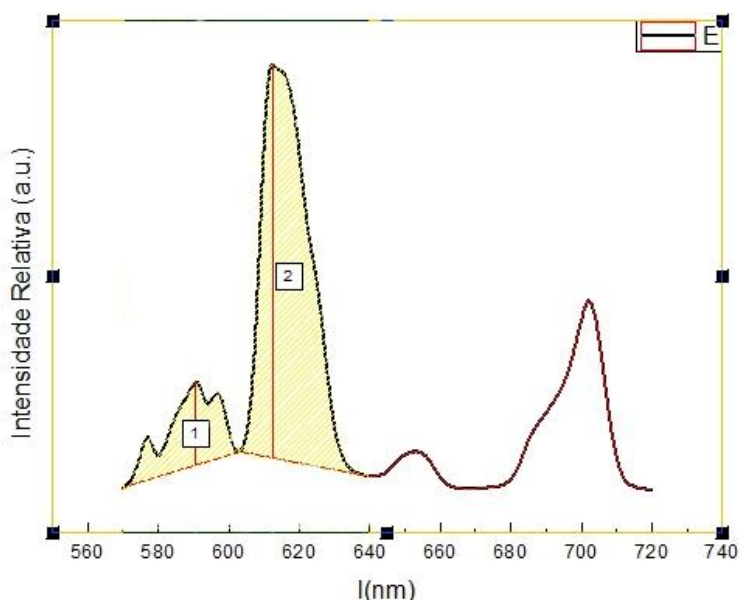


Figura 24 – Imagem mostrando a área sob a curva das transições $^5D_0 - ^7F_1 / ^5D_0 - ^7F_2$, utilizadas para a determinação das intensidades destas transições.

$$R_{02} = \frac{S_{0-2}}{S_{0-1}} \quad (\text{Eq. 04})$$

Em que:

R_{02} – Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 - ^7F_2$ e $^5D_0 - ^7F_1$;

S_{0-2} – Área sob a curva da transição $^5D_0 - ^7F_2$;

S_{0-1} – Área sob a curva da transição $^5D_0 - ^7F_1$;

Os valores S_{0-1} , S_{0-2} e R_{02} obtidos para o sistema $ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O_4$, sintetizado sob diferentes condições, são apresentados na tabela IX. Kumar *et al.* [88], estudando o sistema $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$, obteve um baixo grau de simetria com $R_{02}=3,75$. Os valores aqui obtidos oscilaram entre 3,3 e 5,9. Pode-se dizer, portanto, que nas amostras preparadas, o Eu^{3+} encontra-se em um ambiente de baixa simetria, que favorece as transições $^5D_0 - ^7F_2$. É importante mencionar que não foi observado correlação entre os parâmetros de síntese e os valores de R_{02} .

Tabela IX – Área sob a curva e a razão entre as intensidades das transições $^5D_0 - ^7F_2$ e $^5D_0 - ^7F_1$;

	S_{0-1}	S_{0-2}	R_{02}
A	3,4	11,2	3,3
B	3,2	13,7	4,3
C	2,5	13,7	5,5
D	2,6	13,9	5,3
E	3,2	14,6	4,5
F	2,5	13,7	5,5
G	3,4	15,5	4,6
H	2,5	14,5	5,9

Dada as condições de realização das medidas espectroscópicas não é possível fazer análises comparativas da eficiência de emissão das amostras. Também não foi possível realizar medidas de rendimento quântico. Entretanto, como um dos critérios que um material deve atender para ser aplicado como marcador luminescente de GSR é apresentar luminescência suficiente para ser identificado visualmente, foi realizada uma triagem das amostras baseada em análise visual (análise qualitativa). Observou-se que as amostras submetidas a temperaturas de tratamento térmico mais elevadas

mostraram maior intensidade de luminescência, o que era esperada dada a correlação existente entre a cristalinidade da matriz e a luminescência. Entretanto, por questões práticas de disponibilidade de reagentes, optou-se por trabalhar com hidrazina para a síntese dos demais sistemas e testes como marcador de GSR. Além disso, devido a uma melhor relação custo x benefício, foram adotadas as condições de síntese da amostra E, uma vez que esta apresentou luminescência semelhante às amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas. A figura 25 mostra a forte luminescência na coloração vermelha da amostra E. A imagem foi obtida por VSC usando como fonte de iluminação luz UV em 254 nm.

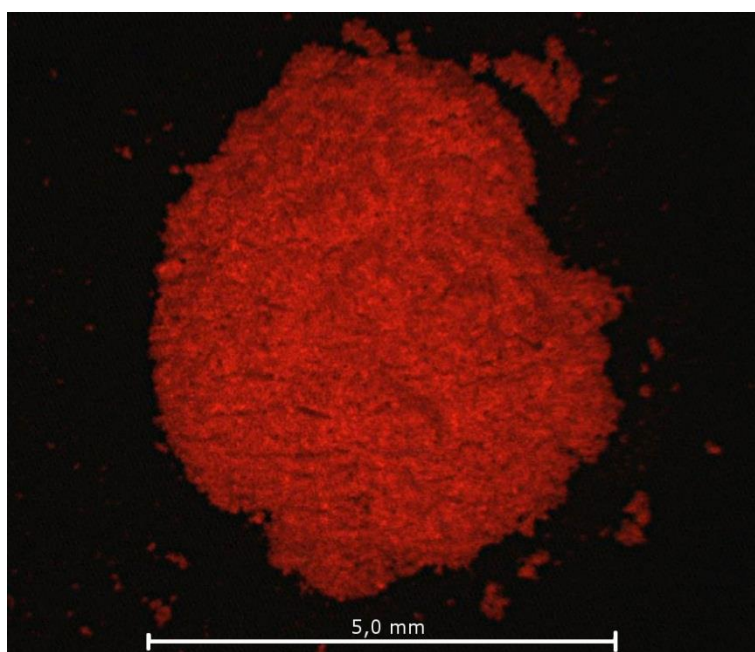


Figura 25 – Imagem da amostra E, obtida por VSC com radiação UV em 254nm, mostrando a forte luminescência vermelha desta amostra e o diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} com seu mecanismo de emissão.

4.2. Síntese do espinélio $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (onde TR = Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} - Dy^{3+} e Tb^{3+} - Dy^{3+})

A segunda parte do trabalho se focou na síntese de matrizes de aluminato de zinco dopadas com Tb^{3+} , Dy^{3+} e co-dopadas com Eu^{3+} - Dy^{3+} e Tb^{3+} - Dy^{3+} , em iguais proporções, utilizando as mesmas condições de síntese da amostra E (utilização de hidrazina como combustível e de tratamento térmico pós-síntese de 800 °C por 2h). Tais

amostras foram nomeadas como ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, respectivamente.

4.2.1. Análise Estrutural

A figura 26 mostra os DRX das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800. Todas as amostras apresentaram picos bem definidos, referentes a fase majoritária do ZnAl_2O_4 (JCPDS 82-1043), assim como também apresentaram picos de baixa intensidade referentes a fase do ZnO (JCPDS 36-1451), mostrando que a adição dos dopantes descritos neste trabalho não alterou a formação da fase espinélio.

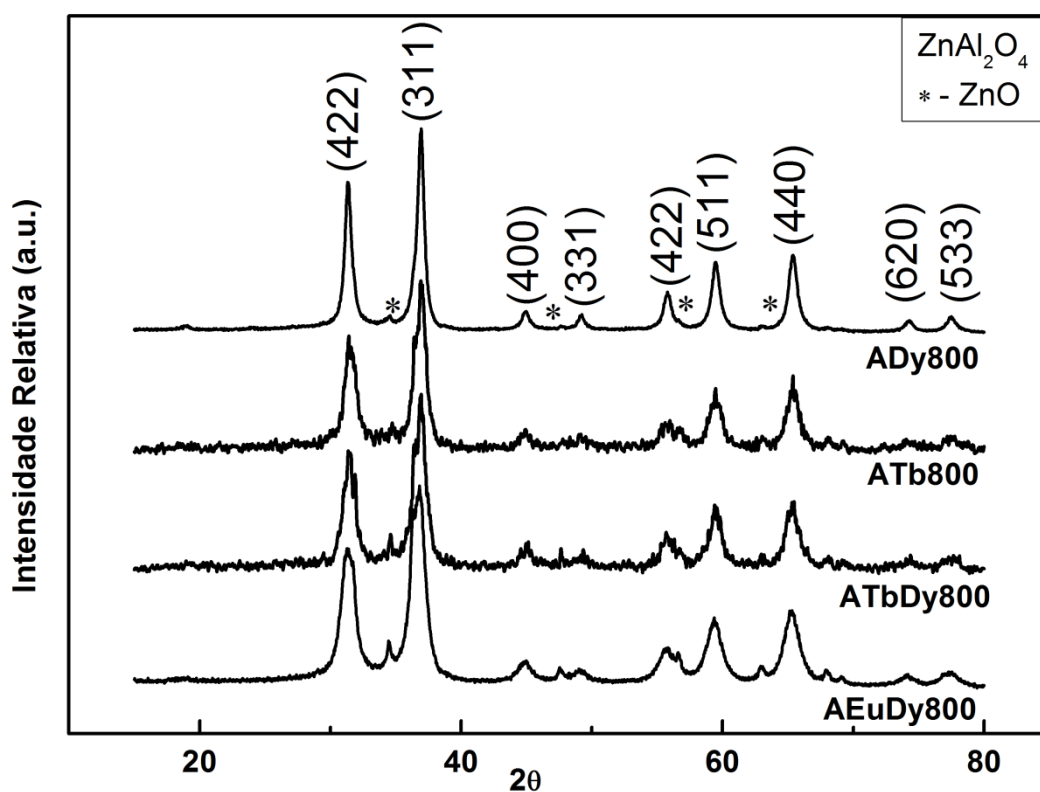


Figura 26 - DRX das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, mostrando a obtenção da fase ZnAl_2O_4 . Os picos assinalados com * referem-se a fase ZnO.

Os tamanhos dos cristalitos das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, calculados de maneira análoga à mostrada na seção 4.1.1, são apresentados na tabela X. Novamente, todas as amostras apresentaram características nanométrica, com valores próximos aos encontrados nas amostras dopadas com Eu^{3+} .

Tabela X – Tamanho de cristalito das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, calculadas de acordo com a equação de Scherrer[81], com base no valor da FWHM do pico de difração (3 1 1).

Código da Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
E (AEu800)	14
ATb800	16
ADy800	23
AEuDy800	12
ATbDy800	15

4.2.2. Análise Morfológica

Nas micrografias das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800 (figura 27) foram observados grandes agregados relativamente porosos semelhantes aos observados nas amostras dopadas com Eu^{3+} . Como esperado, nenhuma mudança no aspecto das partículas e dos aglomerados foi observado em função da modificação do centro emissor.

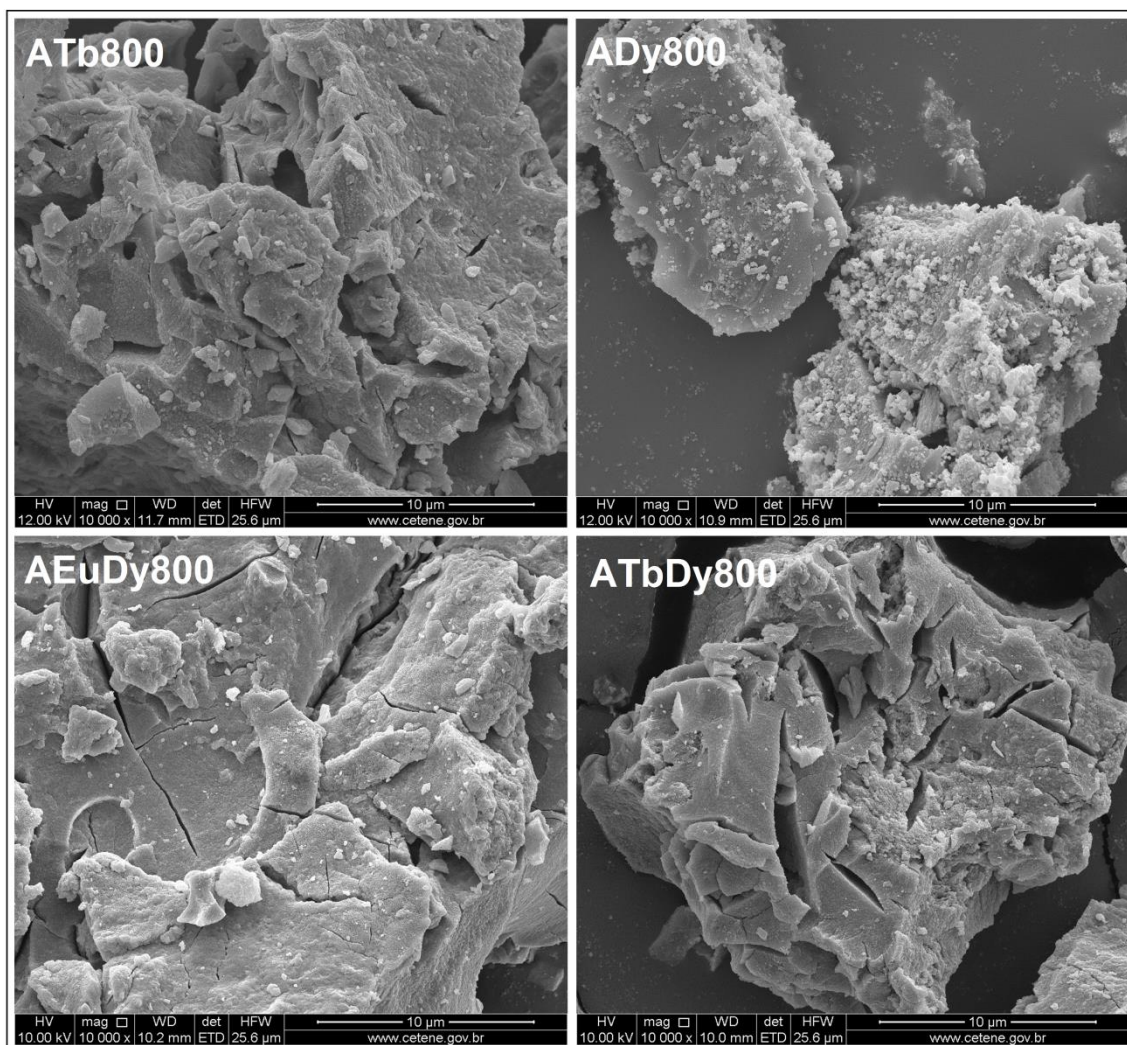


Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 10 kx das amostras ATb800, ADy800, AEuDy800 e ATbDy800.

4.2.3. Análise da Fotoluminescência

A figura 28 mostra os espectros de excitação e de emissão do sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$, adquiridos na temperatura ambiente. O espectro de excitação foi obtido varrendo o comprimento de onda de excitação entre 200 nm e 400 nm e monitorando a emissão em 545 nm, que é o comprimento de onda correspondente a emissão mais intensa do Tb^{3+} . O espectro de excitação mostra a presença de duas bandas largas, a de maior intensidade, centrada em 265 nm, corresponde à transição de dipolo elétrico $4f^8 - 4f^75d^1$ [54], [63], permitida pela regra de seleção. A segunda banda,

centrada em 385 nm, ocorre devido as transições 4f-4f do Tb^{3+} e corresponde as transições $^7F_6 - ^5G_6$ e $^7F_6 - ^5L_6$ [63].

O espectro de emissão foi obtido varrendo o comprimento de onda de emissão entre 470 nm e 650 nm e excitando a amostra em 265 nm. Como resultado, podem ser observadas as transições $^5D_4 - ^7F_J$ ($J = 6 - 3$) do Tb^{3+} [54], [58], [83], com intensidade máxima para a transição $^5D_4 - ^7F_5$, que corresponde à emissão no verde deste íon. A figura 29, obtida por VSC com luz UV em 254 nm, mostra a forte luminescência na coloração verde desta amostra.

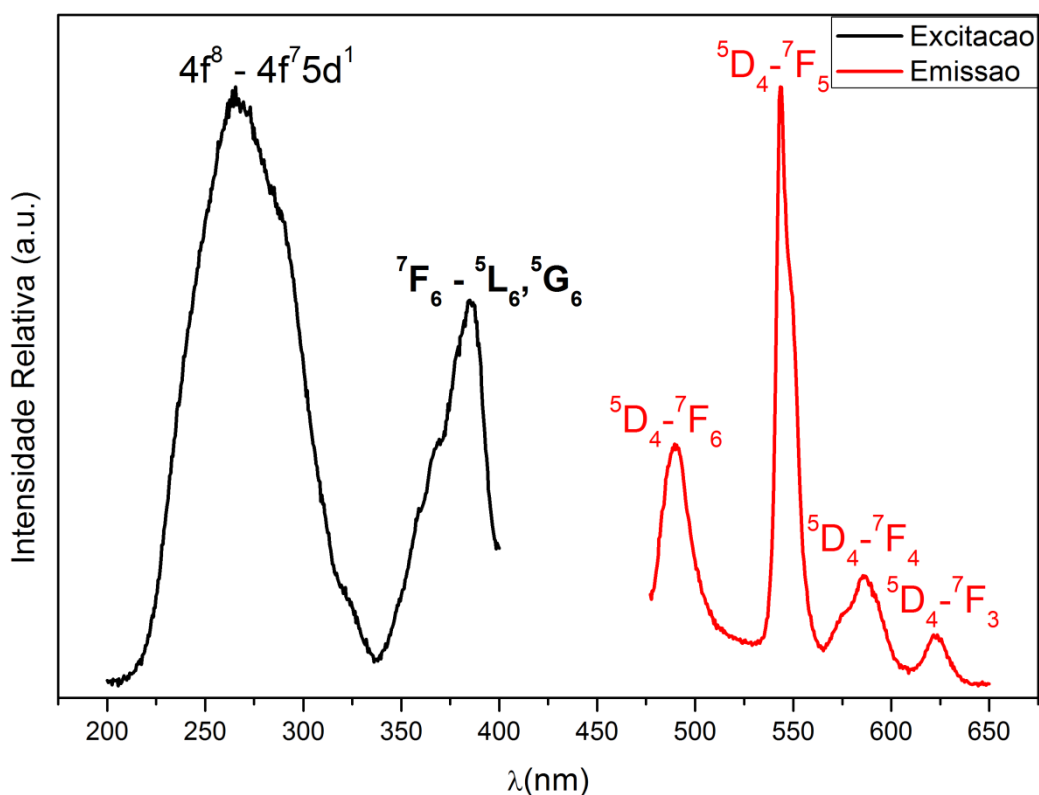


Figura 28 – Espectro de excitação com o monitoramento da emissão em 545 nm (linha preta) e espectro de emissão com excitação em 265 nm (linha vermelha), obtidos na temperatura ambiente, do sistema $ZnAl_{1.95}Tb_{0.05}O_4$.

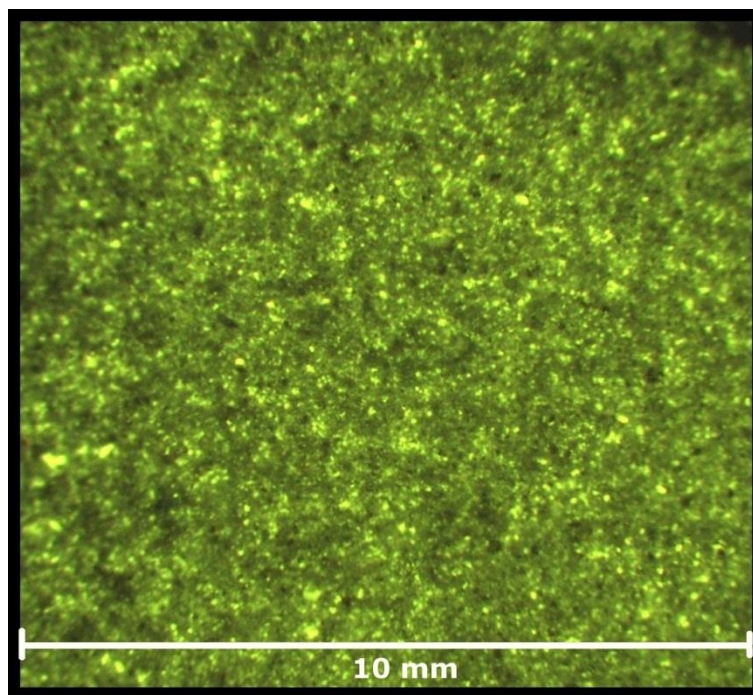
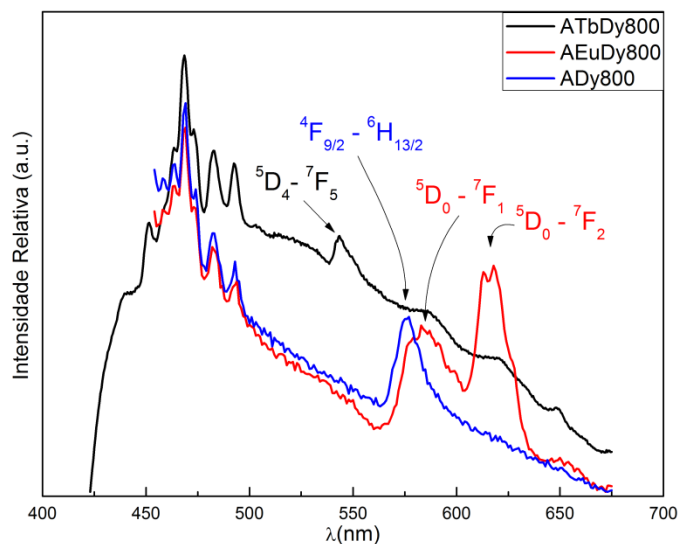


Figura 29 - Imagem da amostra $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_4$, obtida por VSC com radiação UV em 254 nm, mostrando a forte luminescência verde desta amostra.

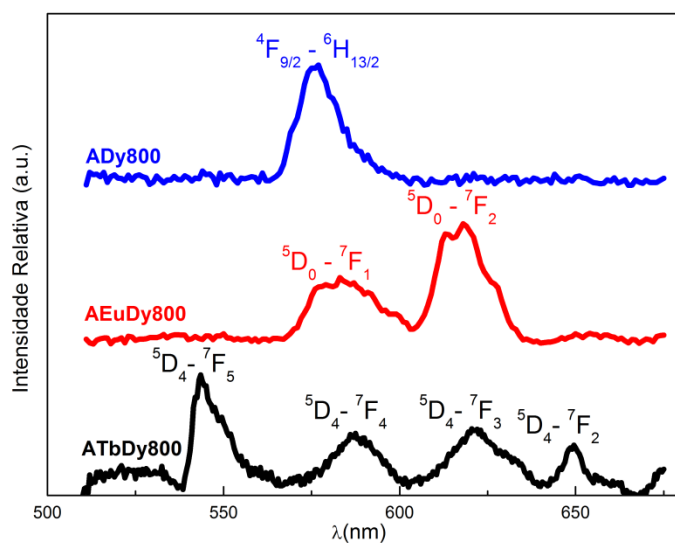
Os espectros de emissão das amostras ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, também adquiridos na temperatura ambiente quando excitadas a 272 nm, são mostrados na figura 30.a. Os espectros de emissão destas amostras apresentaram uma larga banda de emissão ocupando a maior parte do espectro visível, a qual pode ser atribuída a emissão intrínseca do ligante. O surgimento da banda de emissão do ligante se deve a fraca emissão dos centros ativos, o que condiz com o aspecto visual das amostras, visto que estas apresentaram fraca intensidade de luminescência quando irradiadas com luz UV. Também podem ser observadas no espectro de emissão destas amostras algumas transições dos lantanídeos.

No espectro de emissão da amostra ADy800 pode ser visualizada a transição $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$ do Dy^{3+} . Já para as amostras co-dopadas, apenas transições do Eu^{3+} e Tb^{3+} são visualizadas. A figura 30.b mostra uma ampliação do espectro de emissão anterior. Além da ampliação da região compreendida entre 510 nm e 675 nm, também foi criada e subtraída uma linha de base, usando o programa OriginPro 8®, para facilitar a visualização destas transições.

Comparando os espectros de emissão dos sistemas $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ com os das amostras co-dopadas com o disprósio, pode-se dizer que a utilização de 0,025 mol de Dy^{3+} reduziu a luminescência dos sistemas. Devido a fraca emissão destas amostras, apenas os sistemas $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ foram testados como marcadores luminescentes de GSR.



(a)



(b)

Figura 30 – Espectros de emissão das amostras ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro ISS K2, quando excitadas a 265 nm, 294 nm e 241 nm (a) e ampliação do espectro de emissão na região entre 510 nm e 675 nm, após correção da linha de base (b).

4.3. Teste como marcador de GSR (teste no *primer*)

A primeira avaliação sistemática do uso do sistema ZnAl_2O_4 como marcador para GSR foi feito por meio da incorporação do marcador no *primer*. Testes preliminares foram feitos por Melo[7] e mostraram que o sistema apresentava grande potencial para esta utilização.

Os testes realizados a partir da incorporação do marcador ao *primer* foram efetuados com a amostra $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ sintetizada com hidrazina e submetida a tratamento térmico pós-síntese de 800 °C (amostra E), uma vez que esta amostra apresentou luminescência semelhante às amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas.

As figuras 31.a e 31.b mostram a cápsula de espoletamento, contendo a carga iniciadora e o marcador, ao lado do suporte utilizado para detonação, sem e com radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), respectivamente. É possível notar a forte luminescência na coloração vermelha do sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Já as figuras 31.c e 31.d mostram a espoleta detonada e os resíduos gerados no suporte de detonação, sem e com radiação UV, respectivamente. A imagem 31.d mostra que, com a utilização de marcadores luminescentes, o GSR pode ser facilmente identificado *in loco*, apenas com a utilização de uma lâmpada ultravioleta. Também é possível afirmar que o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ apresentou alta estabilidade térmica, permanecendo luminescente mesmo após sua exposição à elevada temperatura da detonação da espoleta.

Os espectros de emissão (figura 31.e), obtidos como descrito na seção 4.1.3, mostram as linhas de emissão características do Eu^{3+} referentes as transições $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_j$. Assim como nas amostras puras, a razão entre as intensidades das transições de dipolo elétrico e de dipolo magnético sugerem que o Eu^{3+} está localizado em um ambiente químico de baixa simetria. Entretanto, foi observado um aumento no valor de R_{02} para o GSR marcado (tabela XI), mostrando que o processo de detonação reduziu a simetria do ambiente em que o Eu^{3+} está localizado, favorecendo ainda mais as transições $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ deste íon. A redução da simetria do sistema também pode ser responsável pelo deslocamento dos picos para a esquerda (blue shift) no espectro de emissão do GSR marcado.

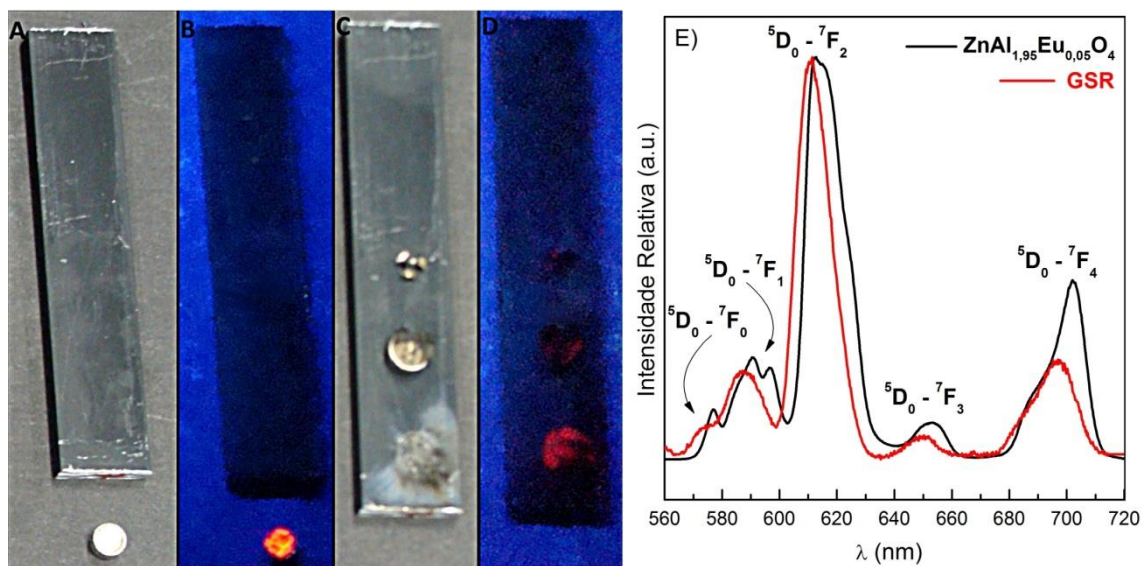


Figura 31 - cápsula de espoletamento contendo a carga iniciadora e o marcador a) sem e b) com radiação UV ($\lambda = 254$ nm) e os resíduos gerados pela detonação da espoleta c) sem e d) com radiação UV; e) espectros de emissão do sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ puro e do GSR marcado.

Tabela XI – Área sob a curva das transições $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ usadas para o cálculo da razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ da amostra pura e do GSR marcado.

	S ₀₋₁	S ₀₋₂	R ₀₂
ZnAl_{1,95}Eu_{0,05}O₄ (Amostra E)	3,2	14,6	4,5
GSR marcado	2	11	5,5

No EDS dos resíduos (figura 32), além dos elementos característicos de GSR de munições convencionais (Sb, Ba e Pb) observa-se também a presença de európio. Desta forma, além de atuar como marcador luminescente, o európio atua como marcador químico, uma vez que este não pode ser confundido com outros elementos de origem ambiental ou ocupacional. É importante ressaltar que a adição do marcador não alterou a composição do GSR proveniente de munições convencionais, visto que os elementos Sb, Ba e Pb continuam sendo detectados. Assim, além da análise visual, a espectroscopia de emissão e a análise química podem ser utilizadas como forma de confirmar a presença do GSR luminescente e conferir maior precisão aos resultados.

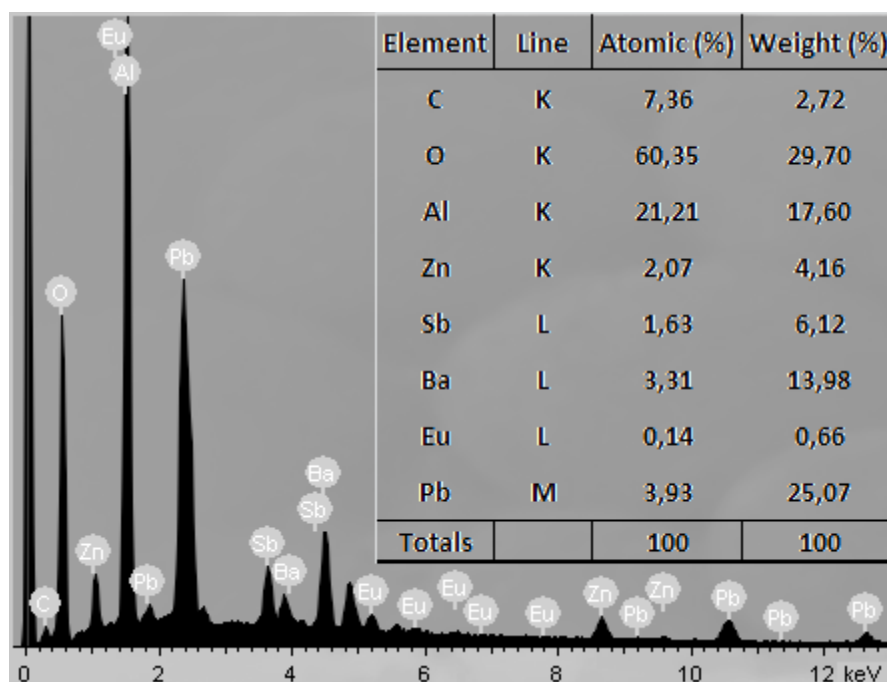


Figura 32 – EDS dos resíduos gerados pela detonação da cápsula de espoletamento utilizando o sistema como $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ marcador.

4.4. Teste como marcador de GSR - teste na pólvora

Uma vez obtido resultado positivo nos teste realizado no *primer* com o sistema dopado com európio (seção 4.3), a segunda parte dos testes como marcador consistiu em adicionar as amostras $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ à pólvora de munições 9mm para a realização dos disparos com arma de fogo. Foram utilizadas amostras sintetizadas com hidrazina (devido a disponibilidade de reagente) e submetidas a tratamento térmico pós-síntese a 800 °C por 2 horas (amostras E e ATb800, respectivamente), pois como mencionado anteriormente, tais condições de síntese apresentaram uma melhor relação custo-benefício e alta intensidade de emissão (análise visual). Já a amostra dopada com Dy e as amostras co-dopadas, amostras ADy800, AEuDy800 e ATbDy800, apresentaram fraca intensidade de luminescência quando irradiadas com luz UV (análise visual) e, por isso, não foram usadas nesta fase do trabalho.

Foram utilizadas munições ambientais, isentas de metais pesados, 9mm da CBC. Para cada marcador foram efetuados quatro disparos utilizando uma pistola GLOCK 17. Os resíduos foram coletados nas mãos do atirador, arma, estojos e no piso.

As figuras 33 e 34, obtidas por VSC, mostram partículas de GSR luminescente nas cores vermelha e verde nas mãos do atirador (figuras 33.a e 34.a), armas (figuras 33.b e 34.b), estojos (figuras 33.c e 34.c) e no piso (figuras 33.d e 34.d), quando utilizados os marcadores $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$, respectivamente. Os resíduos coletados no piso são, em sua maioria, grãos de pólvora incombusta ou parcialmente combusta, com formato esferoide e diâmetro de aproximadamente 1 mm. Para os dois marcadores utilizados, além da possibilidade de visualizar, foi possível distinguir a cor do GSR luminescente diretamente na superfície onde este se depositou. Do ponto de vista forense este resultado é muito interessante, uma vez que, ao chegar a uma cena de crime, os peritos criminais podem verificar se e onde foi disparada uma arma de fogo e qual tipo de marcador foi utilizado (ex. marcador verde para munições calibre .38 e marcador vermelho para munições calibre 9mm).

Os resíduos coletados com os *stubs* nas mãos do atirador e nas armas são mostrados na figura 35, onde é possível visualizar o GSR luminescente nas cores vermelha e verde, mostrando que houve uma transferência eficiente do GSR depositado na superfície para o *stub*. Sem o uso de marcador luminescente a coleta pode se tornar difícil, uma vez que os resíduos de tiro podem estar localizados fora da região selecionada para coleta (o que poderia implicar em um falso-negativo). Já com o uso de marcador luminescente, a possibilidade de se visualizar o GSR facilita a coleta do material, uma vez que o *stub* é pressionado diretamente no local onde se visualiza o GSR marcado. Além disso, este procedimento faz com que o *stub* apresente uma menor quantidade de partículas não oriundas de GSR, como sujeira, tornando a coleta mais eficiente. A metodologia apresentada pode, portanto, reduzir bastante o tempo necessário para a investigação da cena de um crime, assim como o tempo para a obtenção dos resultados laboratoriais. Também é importante ressaltar que, nos resultados obtidos, não ocorreram falsos-negativos.

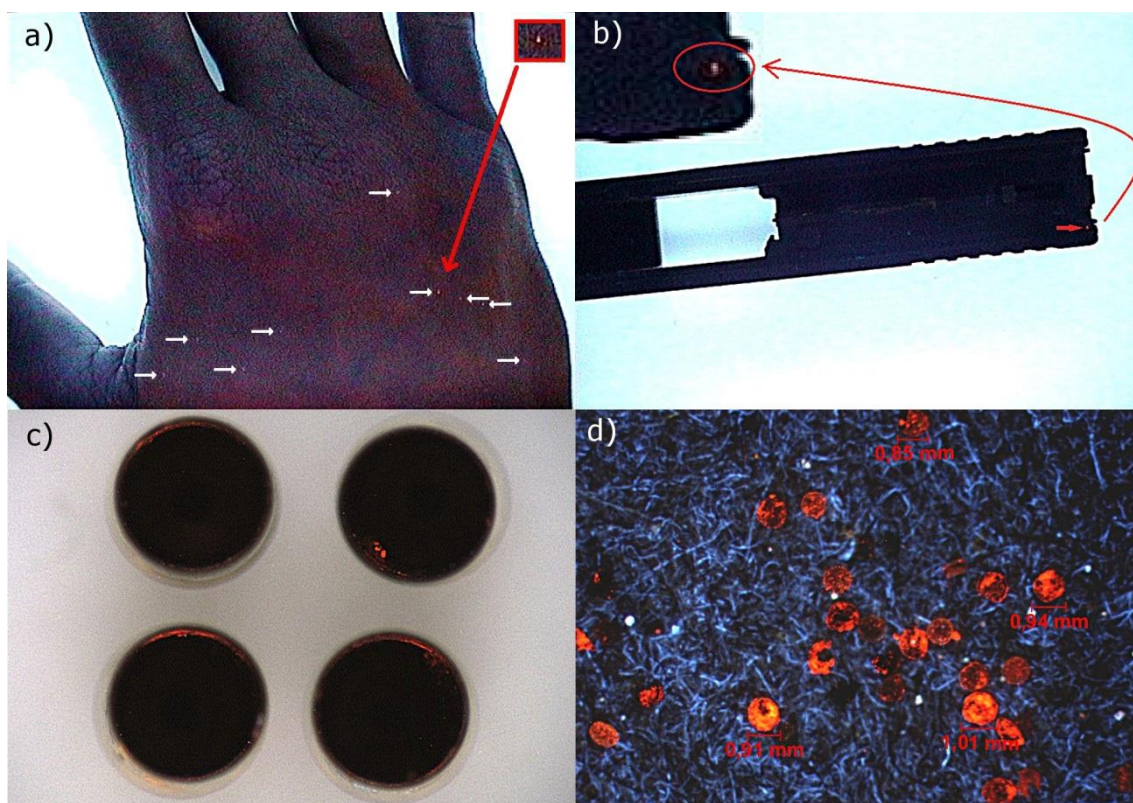


Figura 33 – Imagens obtidas por VSC, utilizando radiação UV em 254 nm como fonte de iluminação, mostrando partículas de GSR luminescente na cor vermelha a) nas mãos do atirador, b) na arma, c) nos estojos e d) no piso, quando efetuados disparos de arma de fogo utilizando munições 9mm, NTA, da CBC, marcadas com $\text{ZnAl}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$.

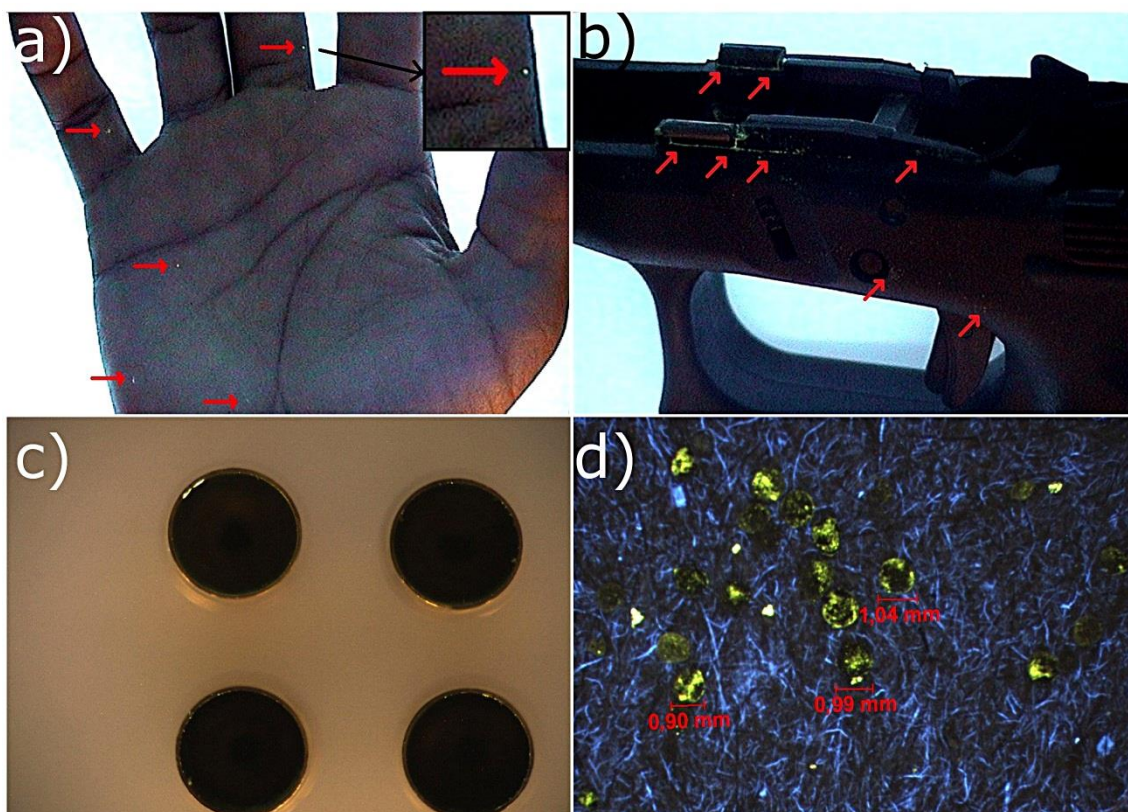


Figura 34 - Imagens obtidas por VSC, utilizando radiação UV em 254 nm como fonte de iluminação, mostrando partículas de GSR luminescente na cor verde a) nas mãos do atirador, b) na arma, c) nos estojos e d) no piso, quando efetuados disparos de arma de fogo utilizando munições 9mm, NTA, da CBC, marcadas com $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$.

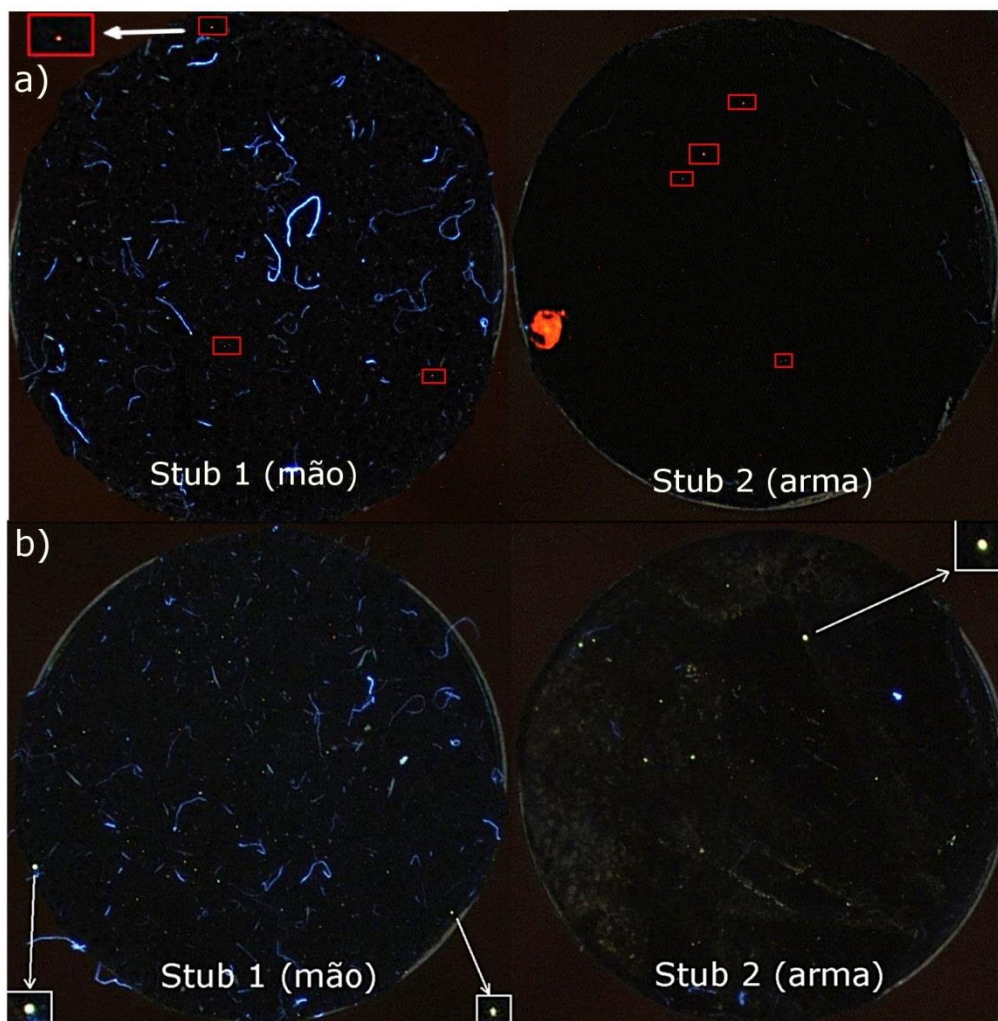


Figura 35 – Imagem dos *stubs* com GSR luminescente nas cores vermelha e verde, quando utilizada munições marcadas com a) $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e b) $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$.

Além das imagens obtidas por VSC, foi possível obter espectros de emissão, FTIR, Raman e MEV/EDS a partir do GSR coletado nos *stubs*. Não foram realizadas medidas de FTIR e Raman com o GSR marcado com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$, mas como a matriz é a mesma não são esperadas variações significativas nestes espectros.

Os espectros de emissão obtidos por VSC (figura 36) apresentam baixa resolução, em virtude tanto da pequena quantidade de amostra quanto da configuração do equipamento utilizado. Apesar de tais espectros não se mostrarem adequados para a análise de propriedades espectroscópicas do composto, seu uso como análise complementar na identificação de GSR é de grande utilidade, uma vez que o VSC é um equipamento disponível em institutos de criminalística. Em todos os resíduos marcados

com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, foi possível observar as transições $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (figura 36.a) assim como foram observadas as transições $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$ do Tb^{3+} quando utilizado como marcador o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ (figura 36.b), apesar do perfil alargado e da baixa razão sinal/ruído. Esta observação permite reduzir incertezas com relação à origem da luminescência, pois a utilização apenas da análise visual poderia suscitar questionamentos neste sentido (ex. pode-se questionar se a luminescência não é originada por compostos orgânicos ou por efeito de ordem-desordem de estruturas inorgânicas).

As medidas de FTIR e Raman foram realizadas de forma preliminar apenas no GSR marcado com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. O espectro Raman do marcador puro (figura 37.a) exibiu uma larga banda de fluorescência que impossibilitou a sua investigação, entretanto, é possível observar que o mesmo padrão se repetiu para o GSR analisado. Os espectros FTIR do GSR e do marcador puro (figura 37.b), obtidos em modo de refletância, apresentaram uma larga banda de absorção centrada em 3450 cm^{-1} , relativa ao estiramento do grupo OH, e uma banda fina centrada em 1640 cm^{-1} , devido a deformação do grupo HOH, que podem estar associadas a presença de água provavelmente adsorvida na superfície do material. O espectro também apresenta uma banda em 1400 cm^{-1} , relacionada às vibrações do grupo Al-OH. Apesar de não terem sido observadas mudanças entre os espectros FTIR do marcador puro e do GSR na região analisada, somente uma varredura da região entre 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (não realizada) poderia fornecer informações mais significativas a respeito do material, uma vez que vibrações do grupo ZnO e AlO ocorrem nesta região. Entretanto, esta faixa espectral não foi analisada porque em modo de refletância não é possível obter medidas abaixo de 600 cm^{-1} .

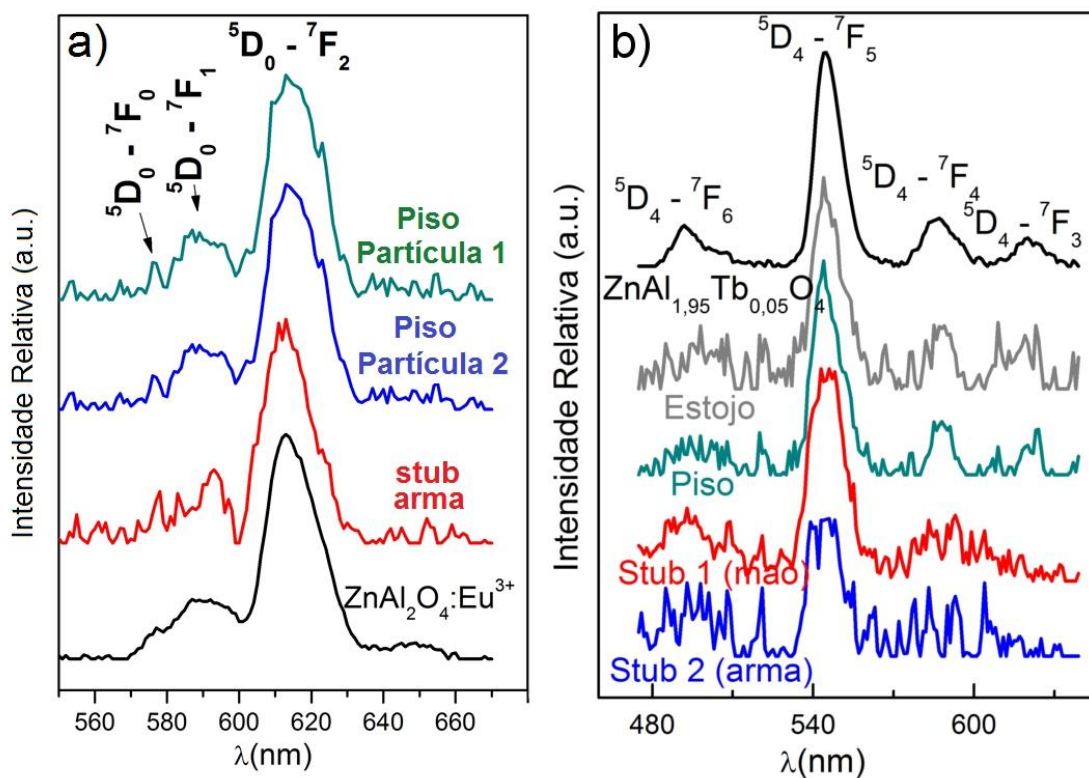


Figura 36 – Espectros de emissão do marcador a) $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e b) $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ puro e do GSR coletado em diferentes pontos, obtidos por VSC com excitação em 254 nm.

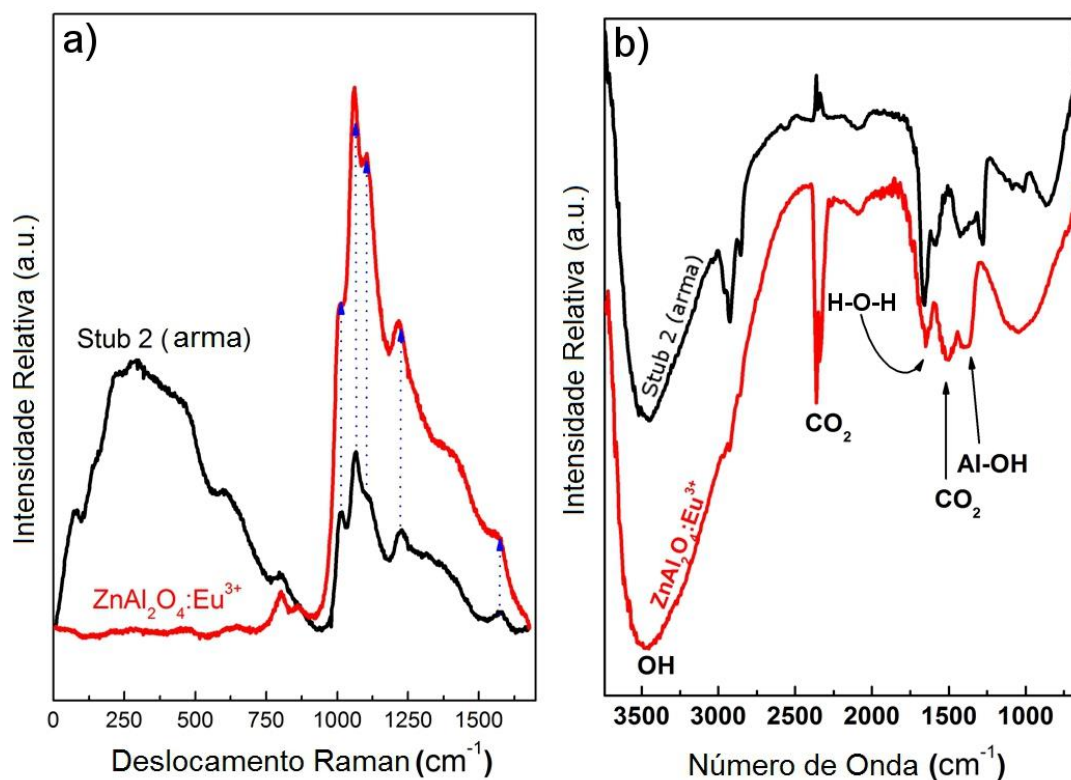


Figura 37 – Espectros a) Raman e b) FTIR do GSR coletado na arma e do marcador $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ puro.

A figura 38 apresenta micrografias de GSR coletado nos *stubs* e seus respectivos espectros de dispersão de energia, quando utilizado os marcadores $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$. Os resíduos apresentaram predominantemente as três diferentes morfologias exibidas na figura 38: estruturas com morfologia esferoide (figuras 38.a-b), estruturas com bordas não arredondadas e morfologia irregular (figuras 38.c-d) e estruturas porosas com bordas arredondadas e forma irregular (figuras 38.e-f), todas contendo os elementos que caracterizam a presença do marcador.

Martiny *et al.* [12], analisando o GSR formado por duas gerações de munições CleanRange® produzidas no Brasil, concluíram que, além da ausência dos elementos característicos do GSR, a morfologia esferoide não pode ser utilizada como parâmetro para o GSR produzido por estas munições. Os resultados aqui obtidos estão de acordo com os obtidos por Martiny.

Apesar do aspecto morfológico não poder ser utilizado como parâmetro para caracterização do GSR produzido por munição Clean Range®, durante a análise por MEV/EDS, a busca por resíduos com morfologia esferoide (figuras 38.a-b) ou com morfologia semelhante à das figuras 38.e-f pode facilitar e reduzir o tempo de análise do stub, como foi o caso deste trabalho.

Os espectros de EDS mostram a presença de Zn, Al e do TR (TR = Eu ou Tb), que são os elementos que compõe os marcadores $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$, além da presença de outros elementos como K, Si, Ca e Cl, que são provenientes do *primer* de munições ambientais (figura 38). Além do estudo qualitativo, também foi realizado um estudo semi-quantitativo em algumas partículas encontradas nos *stubs*. As tabelas XIII e XIV mostram os valores de porcentagens atômicas de Zn, Al e do TR (TR = Eu ou Tb), obtidos por EDS, em diferentes partículas de GSR. O valor total da porcentagem atômica (100%) inclui os demais elementos encontrados no EDS e que não são apresentados nas tabelas.

Sabe-se que no sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (TR = Eu ou Tb), a razão entre os elementos Al e Zn é 1,95, assim como a razão entre TR e Zn é igual a 0,05. Pode-se dizer, portanto, que os valores das razões Al/Zn e TR/Zn encontrados para o GSR marcado (tabela XII e XIII) estão relativamente próximos dos valores teóricos para os marcadores

puros. Desta forma, um estudo estatístico, com uma quantidade maior de partículas, pode levar a determinação de uma faixa de porcentagens atômicas que caracterize o GSR marcado com estes sistemas, criando uma assinatura química para o GSR.

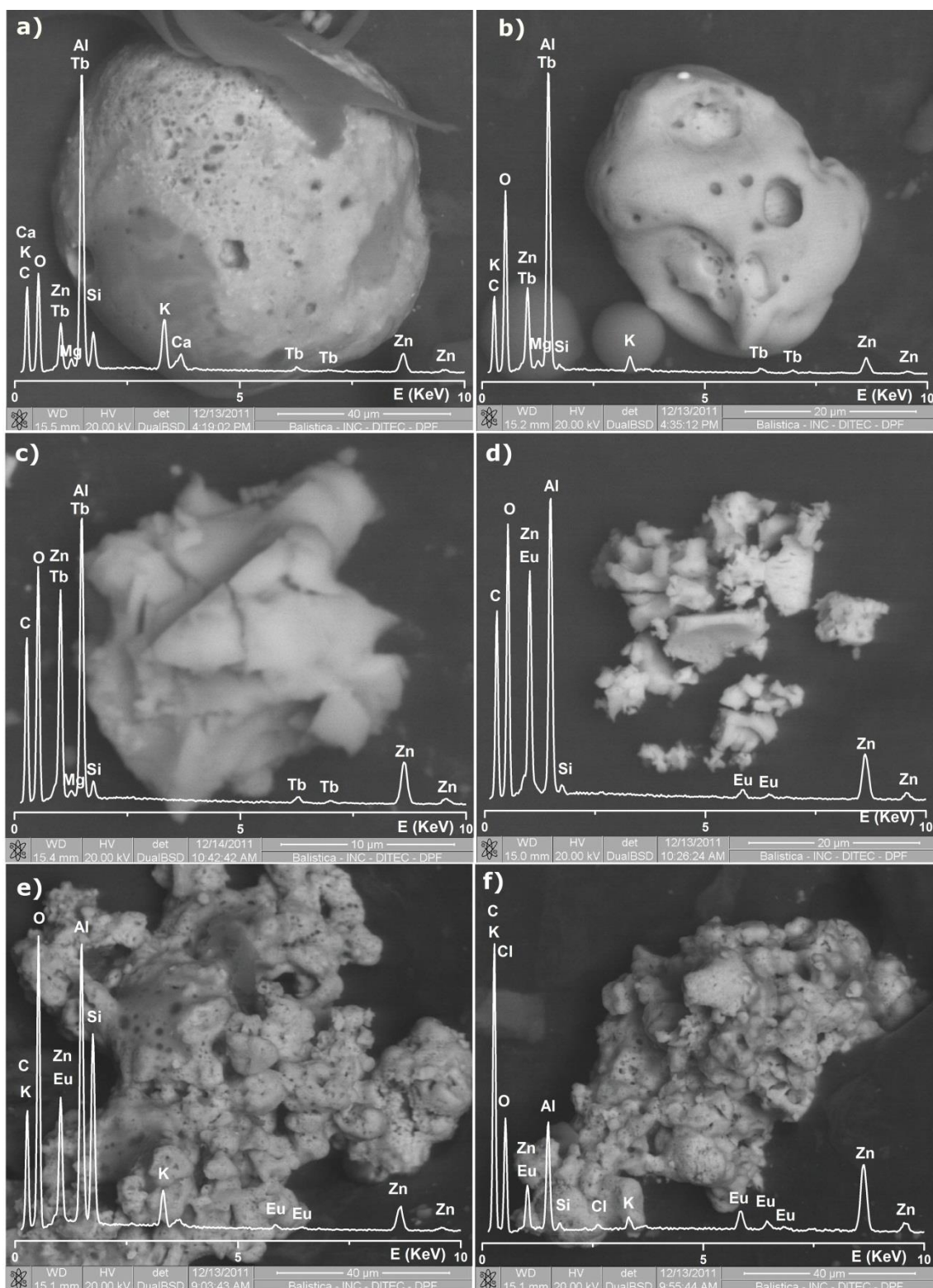


Figura 38 – Micrografias e espectros de dispersão de energia de resíduos coletados das mãos do atirador e das armas quando utilizado munições marcadas com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (TR = Eu ou Tb) mostrando a presença de estruturas com morfologia esferoide (a-b), irregular com bordas não arredondadas (c-d) e irregular com bordas arredondadas (e-f).

Tabela XII – Análise semi-quantitativa obtida por EDS para os elementos Zn, Al e Eu contidos no GSR marcado com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.

GSR	% Atômica			Razão	
	Zn	Al	Eu	Al/Zn	Eu/Zn
1	4,44	6,55	0,28	1,48	0,06
2	3,58	6,10	0,21	1,70	0,06
3	3,51	6,65	0,17	1,89	0,05
Média	3,84	6,43	0,22	1,69	0,06
Desvio Padrão	0,42	0,24	0,05	0,17	0,01

Tabela XIII – Análise semi-quantitativa obtida por EDS para os elementos Zn, Al e Tb contidos no GSR marcado com o sistema $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$.

GSR	% Atômica			Razão	
	Zn	Al	Tb	Al/Zn	Tb/Zn
1	3,65	7,79	0,22	2,13	0,06
2	3,35	6,85	0,16	2,04	0,05
3	3,00	6,44	0,11	2,15	0,04
4	2,46	5,82	0,18	2,37	0,07
5	4,01	7,46	0,17	1,86	0,04
6	2,74	6,24	0,08	2,28	0,03
7	3,32	6,84	0,13	2,06	0,04
8	3,43	4,16	0,20	1,21	0,06
9	3,65	6,08	0,17	1,67	0,05
Média	3,29	6,41	0,16	1,97	0,05
Desvio Padrão	0,46	1,00	0,04	0,33	0,01

Os mapas de composição (figura 39) mostram partículas com morfologias diferentes, apresentando os mesmos elementos característicos do marcador $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Nesta figura, as cores azul, verde e vermelho mapeiam as regiões da partícula onde são encontrados respectivamente os elementos Al, Zn e Eu, mostrando que na superfície do GSR tais elementos se distribuem uniformemente.

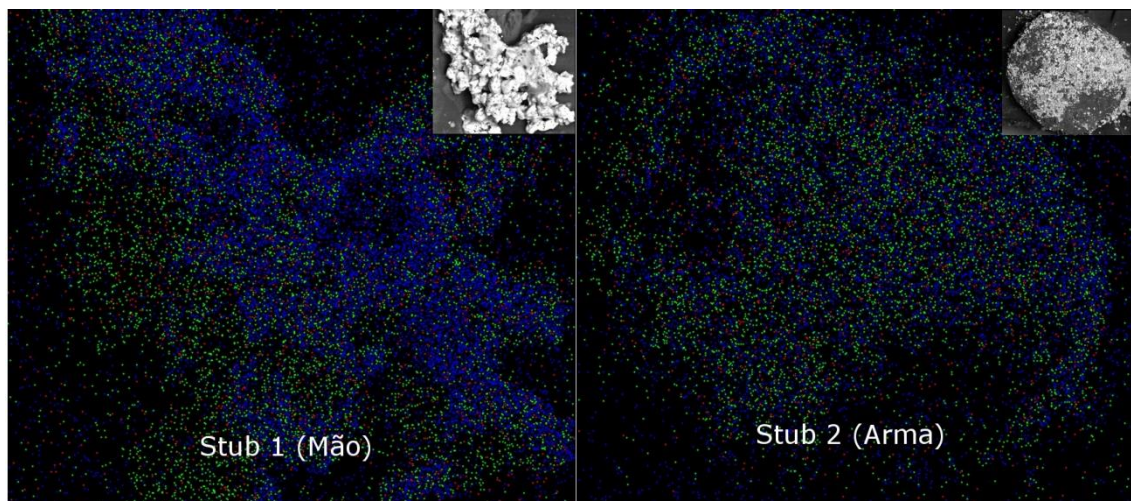


Figura 39 – Mapa de composição obtido por MEV/EDS de resíduos coletados nas mãos do atirador e na arma onde os pontos azuis, verdes e vermelhos correspondem aos elementos Al, Zn e Eu, respectivamente.

Os sistemas analisados se mostraram eficientes na marcação de munições. A simplicidade da metodologia se encontra na possibilidade de se poder visualizar e distinguir a cor de emissão do GSR, *in loco*. Este procedimento orienta e facilita a análise da cena de um crime assim como dos vestígios que serão analisados em laboratório por peritos criminais. O uso de marcadores que emitem em diferentes comprimentos de onda abre a possibilidade de rastreamento de munições em função da cor de emissão do marcador. Diferentes marcadores podem ser utilizados, por exemplo, para identificar a origem, ou uso (se civil ou militar, por exemplo), ou simplesmente determinar o calibre da munição em função da sua cor de emissão. Uma combinação da análise visual, dos dados espectroscópicos e da composição química fornece uma ferramenta muito importante para a identificação do GSR e rastreabilidade de munições. Além disso, como as técnicas apresentadas são todas não destrutivas, todas as amostras coletadas podem ser armazenadas e reanalisadas sempre que necessário. A possibilidade de se caracterizar o GSR por diferentes técnicas aumenta ainda mais a robustez dos resultados.

4.4.1. Energia cinética do projétil

Como forma de avaliar possíveis alterações no desempenho do projétil em função da adição do marcador, foram realizadas medidas de velocidade para as munições marcadas. Como as munições foram desmontadas para a introdução do marcador, é possível que haja perda de energia devido ao processo de crimpagem. Assim, para avaliar efetivamente o efeito do marcador na munição, foram realizadas medidas de referência, que consistem em medidas da velocidade de projétil com munições originais e com munições crimpadas (apenas desmontadas e remontadas). Todos os disparos foram realizados com uma pistola GLOCK 26 com munições 9mm NTA da CBC. As velocidades medidas a uma distância de 1,5 m do local do disparo são mostradas na tabela XIV. Do total de 20 disparos, três medidas apresentaram erro e foram descartadas no cálculo do valor médio da velocidade e do desvio padrão. Para o cálculo da energia cinética ($E_c = mv^2/2$) foi considerado a massa do projétil como 7 g [45]. Analisando o valor médio e desvio padrão da velocidade e da energia cinética do projétil, conclui-se que o processo de crimpagem não alterou significativamente as características na munição.

Tabela XIV – Medidas de velocidades do projétil em munições originais e em munições crimpadas (valores de referência).

Nº ensaio	Velocidade de munições originais (m/s)	Energia Cinética (Joule)	Velocidade de munições crimpadas (m/s)	Energia Cinética (Joule)
01	Erro	Erro	317	352
02	324	367	317	351
03	318	354	327	375
04	324	367	322	363
05	323	365	Erro	Erro
06	329	379	321	362
07	322	363	321	361
08	324	366	318	353
09	316	350	321	361
10	317	352	Erro	Erro
Média	322	363	321	360
Desvio Padrão	4	8	3	7

Uma vez determinado que o processo de crimpagem não altera a energia cinética dos projéteis, passou-se a avaliar o efeito da introdução dos marcadores. Para avaliar

efeito do processo de crimpagem descrito acima foi utilizada uma pistola GLOCK 26, enquanto que os testes com marcadores foram realizados com pistolas GLOCK 17. Desta forma, foi necessário fazer um novo grupo de controle, composto por 04 munições originais. Para avaliar o efeito da presença do marcador, 08 munições marcadas (04 munições para cada marcador), foram utilizadas.

Do total de 08 disparos realizados com munições marcadas, 03 apresentaram erros de medida e portanto foram descartadas no cálculo do valor médio da velocidade e do desvio padrão. Os resultados obtidos são apresentados na tabela XV, a qual mostra que a redução média na energia cinética do projétil, em função da adição de 10% em massa de marcador, foi de 55%. A elevada redução na energia cinética explica o fato de os estojos não terem sido automaticamente ejetados da arma durante a sequência de disparos, mostrando que a adição de uma quantidade de 10% do marcador comprometeu o mecanismo do disparo.

Apesar dos sistemas $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ ($\text{TR} = \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+}) terem se mostrado eficientes marcadores luminescentes, tanto para munições convencionais como ambientais, a quantidade de marcador a ser utilizada ainda deve ser otimizada, de modo a não comprometer a eficiência da munição. Modificações nas características da munição, como alterações no tipo ou quantidade da carga de projeção utilizada, juntamente com a redução na proporção de marcador, podem levar ao desenvolvimento de munições luminescentes com eficiência.

Tabela XV – Velocidade média e energia cinética média do projétil quando utilizadas munições originais e munições com os marcadores $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$ (TR = Eu^{3+} ou Tb^{3+}).

	$V_0(\text{m/s})$	$E_{c0}(\text{J})$	$V_M(\text{m/s})$	$E_{cM}(\text{J})$	Red V_M	Red E_{cM}
Média	356	443	239	201	33%	55%
Desvio Padrão	2	4	14	25	4%	6%

Em que:

V_0 = Velocidade do projétil de munições originais (m/s);

E_{c0} = Energia cinética do projétil de munições originais (Joule);

V_M = Velocidade do projétil de munições marcadas com 10% de $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$, onde TR = Eu^{3+} ou Tb^{3+} (m/s);

E_{cM} = Energia cinética do projétil de munições marcadas com 10% de $\text{ZnAl}_{1,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_4$, onde TR = Eu^{3+} ou Tb^{3+} (m/s);

Red V_M = Redução na velocidade do projétil devido ao uso do marcador (%);

Red E_{cM} = Redução na energia cinética do projétil devido ao uso do marcador (%);

Capítulo V

5. Conclusões

O método de combustão se mostrou adequado para a obtenção de pós submicrométricos com fase majoritária do ZnAl_2O_4 (JCPDS 82-1043), de acordo com dados já reportados na literatura. Foi observada uma correlação entre a luminescência e a cristalinidade da matriz, a qual está vinculada à natureza e quantidade de combustível e ao tratamento térmico pós-síntese.

A ureia se mostrou um combustível mais eficiente, uma vez que a amostra sintetizada com ureia sem tratamento térmico apresentou cristalinidade equivalente à amostra sintetizada com hidrazina e tratada a 900 °C. Da mesma forma, a amostra sintetizada com excesso de ureia, também sem tratamento térmico, apresentou cristalinidade equivalente à amostra sintetizada com hidrazina tratada a 1100 °C, sendo estas as duas amostras que apresentaram maior cristalinidade, além de se mostrarem bastante luminescentes.

As amostras sintetizadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+} e co-dopadas com Eu^{3+} - Dy^{3+} e Tb^{3+} - Dy^{3+} também apresentaram a fase do espinélio ZnAl_2O_4 . O estudo morfológico mostrou que todas as amostras preparadas apresentaram morfologia irregular, com a presença de agregados relativamente porosos, formado pela sinterização parcial de partículas em escala nanométricas. Tais aglomerados apresentaram dimensões adequadas para serem introduzidos tanto na pólvora como na carga iniciadora, a fim produzir marcadores luminescentes de GSR. Entretanto, das amostras sintetizadas, somente aquelas dopadas com Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram luminescência adequada para serem candidatas a marcadores luminescentes de GSR.

O uso dos fósforos $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Tb}_{0,05}\text{O}_4$ possibilitaram a marcação de munições ambientais e convencionais, assim como possibilitaram a identificação, de forma consistente, do GSR luminescente. De uma forma bastante simples, a identificação do GSR pôde ser feita através da análise visual de qualquer superfície suspeita de conter GSR, tais como mãos, arma, piso e alvo, com o uso de uma lâmpada de ultravioleta, o que, sem dúvida, é de grande interesse para fins forenses. Além disso, o GSR pode ser facilmente coletado e analisado por diferentes técnicas, tais como espectroscopia de fotoluminescência, FTIR ou Raman. Nestes casos, a comparação dos

espectros do marcador puro e do resíduo contendo marcador, permite a identificação do GSR. A presença do marcador pode ainda ser confirmada a partir de análises químicas, como EDS, ICP ou AAS, uma vez que os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} além de atuarem como marcadores ópticos atuam também como marcadores químicos, já que os elementos do grupo dos TRs dificilmente podem ser confundidos com outros elementos de origem ambiental ou ocupacional. Tal combinação de análises permite a identificação de GSR mesmo que proveniente de munições ambientais. Além disso, o desenvolvimento de diferentes marcadores abre a possibilidade de codificação de munições, possibilitando, por exemplo, a rastreabilidade da origem, uso, ou calibre de munições a partir da cor de emissão do marcador ou de sua análise em laboratório. A metodologia apresentada é bastante precisa, confiável e compatível com as análises de rotina de identificação de GSR já estabelecidas e técnicas espectroscópicas disponíveis em serviços de perícia.

Capítulo VI

6. Perspectivas

Diante do trabalho exposto, vislumbram-se diversas possibilidades e estudos a serem conduzidos, como por exemplo:

1. Otimizar a quantidade de marcador a ser introduzido na munição, de modo a reduzir os efeitos sobre a velocidade do projétil;
2. Analisar a possibilidade de remontagem da cápsula de espoletamento após a incorporação do marcador ao *primer*, visando a realização de disparos com arma de fogo utilizando munições marcadas através do *primer*.
3. Fazer um estudo completo do local do disparo, analisando a distância em que é possível localizar o GSR luminescente tanto no piso como no alvo;
4. Estudar a possibilidade de distinguir, a partir do aspecto e dispersão do GSR luminescente nas mãos do suspeito, entre pessoas que dispararam ou apenas manusearam a arma, assim como estudar a possível dispersão do GSR em pessoas que apenas estiveram no local durante disparo;
5. Analisar a possibilidade de distinção de diferentes marcadores a partir de suas coordenadas no diagrama de cromaticidade;
6. Estudar o uso de analisadores portáteis de Fluorescência de Raios - X (XRF), na caracterização do GSR marcado;
7. Com o objetivo de ampliar a codificação de munições:
 - a. Estudar o desenvolvimento de marcadores co-dopados com alta eficiência de emissão;
 - b. Estudar o uso de diferentes matrizes ou ligantes, de maneira a permitir a diferenciação de marcadores que possuam a mesma cor de emissão a partir de uma análise detalhada de suas matrizes ou ligantes, por técnicas como FTIR ou Raman;
 - c. Estudar a possibilidade do uso concomitante de mais de um marcador na mesma munição e da sua respectiva identificação;
 - d. Desenvolver marcadores que possuam o mecanismo de *up-conversion*, possibilitando o uso de infravermelho como fonte de excitação.

Capítulo VII

7. Referências Bibliográficas

- [1] Geneva Declaration Secretariat, “Fardo Global da Violência Armada 2011,” Genebra, Suíça, 2011.
- [2] J. Waiselfisz, “Mapa da Violência 2012 - Os Novos Padrões da Violência Homicida no Brasil,” São Paulo, 2011.
- [3] CNM, “Estudo Técnico - Homicídios por Armas de Fogo no Brasil,” 2010.
- [4] Geneva Declaration Secretariat, “Global Burden of Armed Violence 2008,” Genebra, Suíça, 2008.
- [5] *Lei N° 10.826, de 22 de Dezembro de 2003*. pp. 1–14.
- [6] P. R. O. Frank, “Resíduos de Tiro (GSR - Gunshot residue, FDR - Firearms discharge residue),” *ACRIGS - Associação de Criminalística do Rio Grande do Sul*, 2011. [Online]. Disponível: [http://www.acrigs.com.br/Download/Residuos de Tiro-PF.pdf](http://www.acrigs.com.br/Download/Residuos%20de%20Tiro-PF.pdf). [Acessado: 24-Maio-2012].
- [7] A. J. G. de Melo, “Desenvolvimento de Marcadores Luminescentes para Detecção de Resíduos de Tiros,” Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [8] E. Chemello, “Ciência Forense: Balística,” *Química Virtual*, 2007. [Online]. Disponível: http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2007fev_forense3.pdf. [Acessado: 25-Abril-2012].
- [9] CBC, “Projéteis CBC.” [Online]. Disponível: <http://www.cbc.com.br/municoes/projeteis/index.php>. [Acessado: 25-Abril-2012].
- [10] D. F. Rendle, “Advances in chemistry applied to forensic science.,” *Chemical Society reviews*, vol. 34, no. 12, pp. 1021–30, Dez. 2005.
- [11] R. Borges, R. C. Silva, R. Almeida, A. Martiny, B. Sabino, “O estado da arte na análise orgânica de resíduos de tiro de munições clássicas e ambientais na elucidação criminal,” Em: *XXI Congresso Nacional de Criminalística; II Congresso Nacional dos Peritos Criminais Federais; IV Congresso Internacional de Perícia Criminal; XXI Exposição de Tecnologias Aplicadas à Criminalística*, 2011.
- [12] A. Martiny, A. P. C. Campos, M. S. Sader, M. A. L. Pinto, “SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition,” *Forensic Science International*, vol. 177, no. 1, pp. e9–e17, 2008.
- [13] A. J. Schwoeble, D. L. Exline, *Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis*. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2000, p. 192.

- [14] H. Meng, B. Caddy, "Gunshot residue analysis-a review," *Journal of forensic sciences*, vol. 42, pp. 553–570, 1997.
- [15] A. Martiny, L. Pinto, "Aplicação da Microscopia Eletrônica de Varredura à Análise de Resíduos de Tiro," *Revista Militar de Ciência e Tecnologia 3 Q 2008*, pp. 24–35, 2008.
- [16] E. L. T. Reis, J. E. S. Sarkis, C. Rodrigues, O. Negrini Neto, S. Viebig, "Identificação de Resíduos de Disparo de Armas de Fogo por Meio da Técnica de Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo," *Química Nova*, vol. 27, no. 3, pp. 409–413, 2004.
- [17] E. Reis, J. E. S. Sarkis, O. Neto, "A new method for collection and identification of gunshot residues from the hands of shooters," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 48, no. 6, pp. 1269–74, Nov. 2003.
- [18] B. J. Heard, *Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence*, 1^a Ed. Chichester: Wiley, 1997, p. 278.
- [19] E. Boehm, "Application of the SEM in forensic medicine," Em: *Proceedings of the Fourth Annual Scanning Electron Microscope Symposium, IITRI*, 1971, pp. 553–560.
- [20] R. S. Nesbitt, J. E. Wessel, P. F. Jones, "Detection of gunshot residue by use of the scanning electron microscope.," *Journal of forensic sciences*, vol. 21, no. 3, pp. 595–610, Jul. 1976.
- [21] J. W. Kilty, V. R. Matricardi, "Detection of Gunshot Residue Particles from the Hands of a Shooter," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 22, no. 4, 1977.
- [22] F. Feigl, V. Anger, *Spot Tests in Organic Analysis*, 7 edition., vol. 38, no. 9. Amsterdam: Elsevier Science, 1966, p. 772.
- [23] M. E. Cowan, P. L. Purdon, "A study of the 'paraffin test'," *Journal of forensic sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 19–36, Jan. 1967.
- [24] F. S. Romolo, P. Margot, F. Saverio, "Identification of gunshot residue: a critical review," *Forensic Science International*, vol. 119, no. 2, pp. 195–211, 2001.
- [25] R. Maloney, J. I. Thornton, "Color Tests for Diphenylamine Stabilizer and Related Compounds in Smokeless Gunpowder," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 27, no. 2, pp. 318–329, 1982.
- [26] H. C. Harrison, R. Gilroy, "Firearm Discharge Residues," *Journal of forensic sciences*, vol. 4, no. 2, pp. 184–199, 1959.

- [27] R. R. Ruch, J. D. Buchanan, V. P. Guinn, S. C. Bellanca, R. H. Pinker, "Neutron Activation Analysis in Scientific Crime Detection--Some Recent Developments," *Journal of forensic sciences*, vol. 9, no. 1, pp. 119–33, 1964.
- [28] Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, "Análise por Ativação Neutrônica," *Metodologia e Aplicações de Radioisótopos*, 2004. [Online]. Disponível: <http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplinas/LinkAula/My-Files/AAN.htm>. [Acessado: 06-Maio-2012].
- [29] S. S. Krishnan, K. A. Gillespie, E. J. Anderson, "Rapid Detection of Firearm Discharge Residues by Atomic Absorption and Neutron Activation Analysis," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 16, no. 2, pp. 144–151, 1971.
- [30] R. D. Koons, D. G. Havekost, C. A. Peters, "Analysis of Gunshot Primer Residue Collection Swabs Using Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry: A Reexamination of Extraction and Instrument Procedures," *Journal of forensic sciences*, pp. 846–865, 1987.
- [31] F. J. Holler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª Ed. Bookman, 2009, p. 1056.
- [32] R. D. Koons, D. G. Havekost, C. A. Peters, "Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry," *Journal of forensic sciences*, pp. 35–41, 1988.
- [33] R. Koons, "Analysis of gunshot primer residue collection swabs by inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Journal of forensic sciences*, vol. 43, no. 4, pp. 748–754, 1998.
- [34] E. L. T. Reis, J. E. S. Sarkis, C. Rodrigues, O. Negrini Neto, S. Viebig, "Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Indutiuo," *Revista Analytica*, no. 15, pp. 42–46, 2005.
- [35] G. M. Wolten, R. S. Nesbitt, A. R. Galloway, G. L. Loper, "Particle Analysis for the Detection of Gunshot Gunshot Residue . II : Occupational and Environmental Particles," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 24, no. 2, pp. 423–430, 1979.
- [36] G. M. Wolten, R. S. Nesbitt, A. R. Galloway, G. L. Loper, P. F. Jones, "Particle Analysis for the Detection of Gunshot Residue. I: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Characterization of Hand Deposits from Firing," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 24, no. 2, pp. 409–422, 1979.
- [37] S. Basu, "Formation of gunshot residues," *Journal of Forensic Sciences*, vol. 27, no. 1, pp. 72–91, 1982.

- [38] L. Garofano, M. Capra, F. Ferrari, G. P. Bizzaro, D. Di Tullio, M. Dell'Olio, A. Ghitti, "Gunshot residue: Further studies on particles of environmental and occupational origin," *Forensic Science International*, vol. 103, no. 1, pp. 1–21, 1999.
- [39] ASTM Standart E1588-10e1, *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry*. 2008.
- [40] M. Trimpe, "FBI - The Current Status of GSR Examinations," 2011. [Online]. Disponível: http://www.fbi.gov/stats-services/publications/law-enforcement-bulletin/may_2011/The Current Status of GSR Examinations. [Acessado: 10-Maio-2012].
- [41] A. M. Maliska, "Microscopia Eletrônica de Varredura," *Universidade Federal De Santa Catarina – UFSC Departamento De Engenharia Mecânica – EMC*. [Online]. Disponível: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. [Acessado: 11-Maio-2012].
- [42] C. R. Valente, B. Costa, P. Maia, P. R. Fagundes, "PERÍCIA FEDERAL - Os Novos Rumos da Balística Forense," *APCF*, Brasília/DF, p. 34, 2005.
- [43] A. M. Jr, "Chumbo - Saturnismo," *Medicina Geriátrica*. [Online]. Disponível: <http://www.medicinageriatria.com.br/2007/12/17/chumbo-saturnismo/>. [Acessado: 30-Abril-2012].
- [44] National Association of Shooting Ranges, *Facility development Series Number 15 - Lead Management & OSHA Compliance for Indoor Shooting Ranges*. Newtown, CT: National Shooting Sports Foundation, Inc., 2005.
- [45] "CleanRange®." [Online]. Disponível: <http://intl.cbc.com.br/ammunitions/law-enforcement/training-ammunition/clear-range>. [Acessado: 30-Abril-2012].
- [46] R. P. Welle, "Fragmented Taggant Ammunition Coding System and Method," Patent WO0071966 (A3), 2000.
- [47] R. G. Livesay, "Method of Tagging Units of Production of a Substance," Patent GB1441419 (A), 1976.
- [48] A. J. G. Melo, I. T. Weber, M. A. D. M. Lucena, M. O. Rodrigues, S. Alves Junior, "Processo de Obtenção de Munição Luminescente e Processo de Detecção de Resíduos de Tiro," Patent WO/2010/105326 (A1), 2010.
- [49] I. T. Weber, A. J. G. Melo, M. A. M. Lucena, M. O. Rodrigues, S. Alves Junior, "High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues," *Analytical chemistry*, vol. 83, no. 12, pp. 4720–4723, Jun. 2011.
- [50] I. T. Weber, I. A. A. Terra, A. J. G. Melo, M. A. M. Lucena, K. A. Wanderley, C. O. Paiva-Santos, S. G. Antônio, L. A. O. Nunes, F. A. A. Paz, G. F. Sá, S. Alves Junior,

- M. O. Rodrigues, "Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials," *RSC Advances*, vol. 2, no. 7, p. 3083, 2012.
- [51] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, SPRINGER V. 1997, p. 232.
- [52] T. S. Martins, C. Isolani, "Terras Raras: aplicações industriais e biológicas," *Química Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2005.
- [53] J. D. Furman, A. Y. Warner, S. J. Teat, A. A. Mikhailovsky, A. K. Cheetham, "Tunable, Ligand-Based Emission from Inorganic–Organic Frameworks: A New Approach to Phosphors for Solid State Lighting and Other Applications," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 2255–2260, Abr. 2010.
- [54] B. S. Barros, "Síntese por reação de combustão, caracterização e propriedades luminescentes do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopado com os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} ," Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
- [55] M. O. Rodrigues, A. M. Brito-Silva, S. Alves Junior, "Estudos Espectroscópicos e Estruturais dos Polímeros de Coordenação 2D, ∞ $[\text{Tb}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$ e ∞ $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPa})]$," *Química Nova*, vol. 32, no. 2, pp. 286–291, 2009.
- [56] D. Silva, A. Abreu, M. R. Davolos, M. Rosaly, "Determination of the local site occupancy of Eu^{3+} ions in ZnAl_2O_4 nanocrystalline powders," *Optical Materials*, vol. 33, no. 8, pp. 1226–1233, 2011.
- [57] V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, D. Kim, "Characterization , EPR and luminescence studies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ phosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 128, pp. 394–402, 2008.
- [58] A. A. Silva, "Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+} ," Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2008.
- [59] "Ionic Crystals." [Online]. Disponível: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html. [Acessado: 26-Junho-2012].
- [60] W. Strek, P. Deren, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, J. Wrzyszczy, "Emission properties of nanostructured Eu^{3+} doped zinc aluminate spinels," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 300–301, no. 1–2, pp. 456–458, Abr. 2000.
- [61] X. Chen, C. Ma, Z. Zhang, B. Wang, "Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 151, no. 3, pp. 224–230, Jul. 2008.

- [62] Z. Chen, E. Shi, Y. Zheng, W. Li, N. Wu, W. Zhong, "Synthesis of mono-dispersed ZnAl_2O_4 powders under hydrothermal conditions," *Materials Letters*, vol. 56, no. 4, pp. 601–605, Oct. 2002.
- [63] Z. Xu, Y. Li, Z. Liu, Z. Xiong, "Low-temperature synthesis of nanocrystalline $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors via the Pechini method," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 110, no. 3, pp. 302–306, Jul. 2004.
- [64] J. F. Silva, A. C. F. M. Costa, B. S. Barros, L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, S. Alves Júnior, "Síntese de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ por reação de combustão," *Cerâmica*, vol. 52, pp. 123–127, 2006.
- [65] A. S. S. Camargo, L. A. O. Nunes, J. F. Silva, A. C. F. M. Costa, B. S. Barros, J. E. C. Silva, G. F. Sá, S. Alves Júnior, "Efficient green and red upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZnAl_2O_4 phosphor obtained by combustion reaction," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 24, p. 246209, Jun. 2007.
- [66] V. Singh, V. Natarajan, J. Zhu, "Studies on Eu doped Ba and Zn aluminate phosphors prepared by combustion synthesis," *Optical Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 1447–1451, Jul. 2007.
- [67] B. S. Barros, P. S. Melo, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, G. F. Sá, S. Alves Junior, "Photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} -doped ZnAl_2O_4 phosphors obtained by combustion reaction," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 15, pp. 4744–4748, Mai. 2006.
- [68] S. Wang, F. Gu, M. Lu, X. Cheng, W. Zou, G. Zhou, Y. Zhou, "Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals via a combustion process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 394, no. 1–2, pp. 255–258, Mai. 2005.
- [69] V. Singh, S. Watanabe, T. K. Gundu Rao, J. F. D. Chubaci, I. Ledoux-Rak, H.-Y. Kwak, "Infrared luminescence, thermoluminescence and defect centres in Er and Yb co-doped ZnAl_2O_4 phosphor," *Applied Physics B*, vol. 98, no. 1, pp. 165–172, Oct. 2009.
- [70] A. C. F. M. Costa, D. A. Vieira, R. P. T. Lula, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama, "Influência da Uréia e Glicina na Síntese por Reação de Combustão do Suporte Catalítico ZnAl_2O_4 ," pp. 2339–2348, 2006.
- [71] B. S. Barros, P. S. Melo, L. Gama, S. Alves Junior, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, "Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} ," *Cerâmica*, vol. 51, pp. 63–69, 2005.
- [72] H. Bassett, A. Silverman, K. A. Jensen, G. H. Cheesman, J. Bénard, N. Bjerrum, E. H. Büchner, W. Feitknecht, L. Malatesta, A. Ölander, H. Remy, "Nomenclature of Inorganic Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, no. 21, pp. 5523–5544, 1960.

- [73] I. T. Weber, “Estudo Termoanalítico e espectroscópico de Vidros Borato de Lantânio dopados com íons lantanídeos opticamente ativos,” Universidade Federal de Pernambuco, 1997.
- [74] M. García-Hipólito, C. D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, “Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process,” *Journal of Optical Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 345–351, 2003.
- [75] J. P. Donoso, “Espectroscopia Eletrônica : Espectros de emissão e luminescência,” *Instituto de Física de São Carlos*. [Online]. Disponível: <http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Luminescencia.pdf>. [Acessado: 22-Maio-2012].
- [76] Ministério da Justiça - Departamento da Polícia Federal, “Boletim de Serviço N°044, Instrução Técnica N°001/2010-GAB/DITEC,” 2010.
- [77] Foster & Freeman, “Video Spectral Comparator (VSC6000/HS).” [Online]. Disponível: http://www.fosterfreeman.com/index.php?option=com_content&view=article&id=9&Itemid=28. [Acessado: 28-Maio-2012].
- [78] “Thermo Scientific Nicolet 6700.” [Online]. Disponível: http://www.nicoletcz.cz/userfiles/image/Ruzne/6700_2.JPG. [Acessado: 29-Maio-2012].
- [79] “Espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR800.” [Online]. Disponível: <http://gsm.ism.u-bordeaux1.fr/upload/autre/Hyper-Raman.JPG>. [Acessado: 30-Maio-2012].
- [80] “FEI Quanta 200.” [Online]. Disponível: http://www.medwow.com/med/scanning-electron-microscope/fei/quanta-200/quanta-200.mth33717_200_200.jpg. [Acessado: 01-Junho-2012].
- [81] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Y. Chan, “On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 117, no. 1–2, pp. 75–90, Jan. 2009.
- [82] R. J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Lukowiak, A. Bednarkiewicz, S. Lis, W. Strek, “Tuning luminescence properties of Eu^{3+} doped CaAl_2O_4 nanophosphores with Na^+ co-doping,” *Journal of Luminescence*, vol. 133, pp. 102–109, Jan. 2013.
- [83] M. O. Rodrigues, “Síntese, Caracterização e Estudos Espectroscópicos de Redes Híbridas de Coordenação Contendo Lantanídeos,” Universidade Federal de Sergipe, 2007.

- [84] R. J. Wiglusz, T. Grzyb, S. Lis, W. Strek, "Hydrothermal preparation and photoluminescent properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ spinel nanocrystals," *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 3, pp. 434–441, Mar. 2010.
- [85] I. Mindru, G. Marinescu, D. Gingasu, L. Patron, L. Diamandescu, C. Ghica, B. Mironov, "Doped aluminium based spinels synthesized by a soft chemistry method," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 170, no. 1–3, pp. 99–106, Jun. 2010.
- [86] J. S. Kim, A. K. Kwon, J. S. Kim, H. L. Park, G. C. Kim, S. Han, "Optical and structural properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphor by hydrothermal method," *Journal of Luminescence*, vol. 122–123, pp. 851–854, Jan. 2007.
- [87] I. Omkaram, B. V. Rao, S. Buddhudu, "Photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}\text{:MgAl}_2\text{O}_4$ powder phosphor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, no. 1–2, pp. 565–568, Abr. 2009.
- [88] M. Kumar, T. K. Seshagiri, M. Mohapatra, V. Natarajan, S. V. Godbole, "Synthesis, characterization and studies of radiative properties on Eu^{3+} -doped ZnAl_2O_4 ," *Journal of Luminescence*, vol. 132, no. 10, pp. 2810–2816, Out. 2012.