



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA

RODRIGO BONELI LIDORIO

EXAME RESIDUOGRÁFICO:

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE GRIESS-ILOSVAY PARA
QUALIFICAÇÃO DE EVENTOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO.**

Tubarão

2020

RODRIGO BONELI LIDORIO

EXAME RESIDUOGRÁFICO:

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE GRIESS-ILOSVAY PARA
QUALIFICAÇÃO DE EVENTOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia Química da
Universidade do Sul de Santa Catarina como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Marcos Marcelino Mazzucco, Dr.

Tubarão
2020

RODRIGO BONELI LIDORIO

EXAME RESIDUOGRÁFICO:

ESTUDO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE GRIESS-ILOSVAY PARA QUALIFICAÇÃO DE EVENTOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado à obtenção do título de Engenheiro Químico e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina.

Tubarão, 03 de dezembro de 2020.

Professor e orientador Marcos Marcelino Mazzucco, Dr.
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Cesar Renato Alves da Rosa, Ms.
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Domingos Pignatel Marcon, Ms.
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Suzana Cimara Batista, Dr.
Universidade do Sul de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha mulher Cecilia, que sempre esteve ao meu lado. Sem ela, com certeza não estaria agora escrevendo. E ainda aos meus filhos Vitor e Heloisa que em alguns momentos renunciaram a algum tempo comigo, por conta dos estudos.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Marcos Marcelino Mazzucco, Alessandro de Oliveira Limas, orientadores deste trabalho e todos os demais professores que compartilharam seus conhecimentos comigo. Me perdoem por não citar os nomes de todos, como lhes é bem merecido, entretanto guardo todos em meus sentimentos. Muito obrigado.

Ao Elias e a Cíntia, que lá do Centec me auxiliaram muito e colaboraram para a realização desse trabalho. Meus agradecimentos.

Especialmente a um grande professor que tive um dia a oportunidade de conhecer nos bancos da Universidade, com quem muito aprendi e devo muita gratidão. Hoje já não é mais meu professor na faculdade, mas tenho a honra de chamar de meu amigo. A esse amigo, a quem tenho muito respeito e gratidão pelos auxílios que sempre recebi, inclusive diretamente na consecução deste trabalho, Jonathan Alexander Bork, muito obrigado.

“Pedi, e dar-se-vos-á; buscai, e achareis; batei, e abrir-se-vos-á. Porque o que pede recebe; e o que busca acha; e a quem bate, abrir-se-á.” (Jesus, 30).

RESUMO

O teste de Griess é um método analítico conhecido internacionalmente para detecção de íons nitritos. Consiste na utilização de um composto originado da sulfonação de uma amina aromática, podendo utilizar a sulfanilamida ou ácido sulfanílico, que após o contato reativo com um íon nitrito proporciona uma substituição de hidrogênio altamente polarizado, pelo nitrogênio do íon nitrito, formando assim um sal de diazônio (diazotação). A seguir, ocorre a posterior adição de uma amina, proporcionando a ocorrência de um acoplamento azo ou formação de um composto de diazônio, que é um corante de cor vermelha, também conhecido como azo corante, perceptível ao olho nu. Compostos altamente inflamáveis e, até certo ponto explosivos, utilizados como materiais propelentes de munições de armas de fogo, apresentam em sua base de formação, compostos nitrogenados, que podem ser resgatados e identificados após a deflagração de uma munição ou cartucho, pelo acoplamento azo de uma molécula de anilina sulfonada. A técnica foi utilizada como exame residuográfico e obteve-se resultados positivos na maioria dos testes realizados, utilizando técnicas de coletas diferentes.

Palavras-chave: Teste de Griess. Exame residuográfico. Perícia criminal.

ABSTRACT

The Griess test is an internationally known analytical method for detecting nitrite ions. It consists in the use of a compound originated from the sulfonation of an aromatic amine, which may use the sulfanilamide or sulfanilic acid, which after the reactive contact with a nitrite ion provides a replacement of highly polarized hydrogen by the nitrogen of the nitrite ion, thus forming a salt of diazonium (diazotation). Then, there is the subsequent addition of an amine, providing the occurrence of an azo coupling or formation of a diazonium compound, which is a red dye, also known as azo dye, noticeable to the naked eye. Highly flammable and to some extent explosive compounds, used as propellant materials for firearm ammunition, have nitrogen compounds in their formation base, which can be rescued and identified after the firing of an ammunition or cartridge, by azo coupling of a sulfonated aniline molecule. The technique was used as a residuographic exam and we obtained positive results in most of the tests performed, using different collection techniques. We hope to use the Griess test in the practice of activities, as we consider it of extreme importance in criminal expertise and forensic chemistry to identify and qualify firearm firing events.

Keywords: Griess test. Residuographic examination. Criminal expertise.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Detalhe de um cartucho de arma de fogo.....	17
Figura 2: Detalhes das moléculas de trinitrocelulose (a) e nitroglicerina (b)	19
Figura 3: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX	21
Figura 4: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX	22
Figura 5: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX	22
Figura 6: Caracterização metálica de pólvora tubular em AAS	23
Figura 7: Caracterização em MEV dos resíduos de pólvora após queima	23
Figura 8: Caracterização em MEV dos resíduos de pólvora após queima	24
Figura 9: Reação de Griess	25
Figura 10: Teste de Griess em traços de solução de nitrito	29
Figura 11: Griess Test	29
Figura 12: Teste de Griess de chumaço de algodão	31
Figura 13: Teste de Griess	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	JUSTIFICATIVA	11
1.2	OBJETIVOS	11
1.2.1	Objetivo geral	11
1.2.2	Objetivos específicos	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Importância da química forense	28
2.2	Balística forense e armas de fogo	32
2.3	Munições: cartuchos de arma de fogo	16
2.4	Pólvora, espoleta e seus resíduos	17
2.5	Caracterização de alguns propelentes	21
3	MÉTODOS	25
4	ANÁLISE DE COMPOSTOS PROPELENTES	27
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
7	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35
	ANEXOS	37
	ANEXO A – Laudo de análise química de material propelente para determinação de nitratos e nitritos	38
	ANEXO B – Laudo de análise química de cinzas ou resíduos de material propelente para determinação de nitratos e nitritos	39

1 INTRODUÇÃO

Buscou-se com este trabalho a utilização de um método de identificação residuográfica de íons nitritos, estabelecido por Peter Griess, que o descreveu pela primeira vez em 1858 e que foi aperfeiçoado e modificado por Lajos Ilosvay.

Objetiva-se utilizar esta técnica analítica no Setor de Criminalística da cidade de Tubarão, do Instituto Geral de Perícias de Santa Catarina, com o intuito de preencher uma lacuna deixada por resultados negativos de outros métodos residuográficos que se baseavam na identificação de alguns metais e que deixaram de apresentar resultados satisfatórios em decorrência da mudança das tecnologias de fabricação de propelentes para munição de arma de fogo, hoje conhecida como pólvora limpa, ou sem fumaça, etc. e que contém menor concentração de metais.

Esta técnica foi escolhida pela grande sensibilidade na identificação do elemento nitrogênio quando presente na forma de íons nitritos. Em decorrência dos materiais propelentes terem como base principal os compostos nitrogenados, como a nitroglicerina, a nitrocelulose e ainda, grande concentração de agente oxidante, geralmente utilizado o nitrato de potássio, gerando após a queima, íons nitritos que podem ser detectados.

Será tratada da importância de conhecer, pelo menos basicamente a composição ou os principais materiais constituintes das cargas propelentes para a aplicação do método analítico de Griess.

Deseja-se obter resultados preliminares, precisos, simples e principalmente, rápidos e de baixo custo, já que, na prática, não se utilizam quaisquer equipamentos analíticos para a obtenção de resultados.

1.1 JUSTIFICATIVA

As investigações da Polícia Judiciária, quer por meio dos trabalhos realizados pela Polícia Técnica Científica, sempre buscaram dar respostas e resultados positivos no que tange a elucidação dos mais diversos crimes, principalmente aqueles perpetrados contra a vida (homicídio, suicídio, latrocínio, lesões corporais etc.). Quando esses crimes são praticados utilizando-se o emprego de armas de fogo, os resultados desejados nos trabalhos de perícia criminal são a identificação da arma utilizada e ainda, do indivíduo ou agente executor dos disparos.

Com esse objetivo, algumas técnicas desenvolvidas pela química forense ganharam corpo e passaram a ser utilizadas. A principal delas, de grande utilidade prática por muitos anos, foi o exame residuográfico colorimétrico com rodizonato de sódio. Nesta reação ocorre uma substituição dos íons chumbo ou bário presentes no material propelente dos cartuchos, ou na mistura iniciadora das espoletas, pelo íon sódio, gerando um produto de coloração violácea ou azul, respectivamente.

Entretanto, aproximadamente a partir da década de 90, observou-se a ocorrência de diversos testes negativos com utilização do rodizonato de sódio em amostras coletadas de suspeitos e em locais de disparo de arma de fogo (DAF). Esses resultados negativos passaram a trazer inconvenientes judiciais, já que os principais suspeitos da realização de disparos, quando os exames resultavam negativos, passaram a utilizá-los como subterfúgios em processos criminais, ou seja, como provas a seu favor, gerando desânimo nos investigadores, a ponto de se não optar mais pela utilização da técnica nas cenas de crimes.

Após uma análise do assunto, observou-se a ocorrência de uma profunda mudança na tecnologia de fabricação dos materiais propelentes e na mistura iniciadora das espoletas. A maior produtora de cartuchos bélicos do Brasil e, uma das maiores do mundo, a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) juntamente com outras indústrias bélicas espalhadas pelo mundo, haviam modificado as formulações dos propelentes, diminuindo a fumaça da combustão. Passa-se doravante a utilizar as cargas propelentes de base dupla ou “*clean range*”, ou seja, a adição de nitroglicerina, que é um composto orgânico de elevada capacidade energética, junto à nitrocelulose, que é a adição de nitrato de potássio à fibras de celulose de madeira ou algodão, que compunham os propelentes de base simples.

Nas misturas iniciadoras das espoletas, renunciou-se à utilização de sais de chumbo, principalmente o estifinato de chumbo e do nitrato de bário, utilizado como agente oxidante (detectáveis pelo rodizonato de sódio). Passa-se então nas munições NTA (*Non Toxic*

Ammunition) utilizar o diazodinitrofenol, o tetrazeno, a nitrocelulose, o nitrato de potássio e o alumínio em pó (*CBC-Informativo Técnico, 2013, n° 61*).

Pensando nas mudanças evolutivas das novas cargas químicas das munições de arma de fogo, desejamos utilizar uma técnica já conhecida, que é o método colorimétrico de Griess. Esta técnica é utilizada para determinação de nitritos em diversas superfícies ou em suspensão nas águas tendo como princípio a formação de coloração vermelho/rosa através da reação de acoplamento azóico ocasionada entre uma amina aromática e um nitrito, em meio ácido. Como as cargas propelentes e as misturas iniciadoras utilizam em elevada concentração o nitrato de potássio como agente oxidante, que gera uma mistura de óxidos de nitrogênio no momento da combustão se transformam em íons nitritos. Estes gases também podem ser oriundos dos compostos “*nitros*” da nitrocelulose e nitroglicerina, os quais geram o nitrito que permite identificar a ação nas cenas de crimes.

Deve-se considerar ainda que os nitritos se oxidam naturalmente a nitratos quando expostos ao ar atmosférico, devendo-se ter o cuidado de, em alguns casos, reduzir o nitrato novamente a nitrito antes da utilização da técnica.

Entretanto esse inconveniente traz a possibilidade da realização de outros testes: Determinar a recente utilização dos cartuchos de munição pela quantidade de nitratos ou nitritos neles presentes, possibilitando desse modo, a averiguação da época aproximada da queima pela oxidação do nitrito à nitrato, e ainda, orientar a época aproximada do último disparo que uma determinada arma de fogo efetuou, pela presença de íons nitritos em seu cano, já que em apenas alguns dias, todo nitrito é oxidado naturalmente a nitrato. Entretanto, esta técnica não será objeto de estudo deste trabalho, ficando apenas como sugestão para futuros trabalhos.

É importante salientar ainda que a totalidade de kits de testes prontos tem origem e monopólio de empresas estrangeira, como a americana *Sirchie Youngsville, NC, USA*, e que apresentam elevado custo na aquisição.

Dessa forma, será possível identificar qualitativamente, de forma prática, simples e com baixo custo, resíduos de disparos de arma de fogo em locais de crimes e nos vestígios oriundos destes locais para a formação de indícios?

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Aplicar o método colorimétrico de Griess-Ilosvay, visando detectar resíduos de íons nitritos, oriundos de disparo de arma de fogo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Identificar analiticamente ou por meio de literatura pertinente os resíduos provenientes da combustão dos materiais propelentes e das misturas iniciadoras das principais munições comerciais, principalmente da presença de íons nitritos;
- Descrever a aplicação do método de Griess-Ilosvay para detecção de íons nitritos em resíduos de disparo de arma de fogo (DAF);
- Aplicar a técnica em testes e simulações com disparos de arma de fogo (DAF) reais, desenvolvidos no Setor de Criminalística do IGP/Tubarão;

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Importância da química forense.

A química possui sem dúvida, um campo vastíssimo de aplicação em quase tudo que conhecemos. Uma das aplicabilidades, dentre tantas outras existentes, que é objeto deste trabalho, é o ramo conhecido como “química forense”, utilizada para auxílio na resolução de crimes e nas investigações criminais.

Conforme orienta FARIAS (2008, p. 14), “[...] É o ramo da química que se ocupa da investigação forense no campo da química especializada, a fim de atender aspectos de interesse judiciário”.

Passa então a perícia criminal a utilizar a química forense nas mais diversas cenas de crimes, analisando os vestígios coletados nestes locais, dando corpo aos indícios, para conclusão da investigação criminal. Os locais de crimes, os vestígios, os indícios e a investigação criminal são definidos por Farias (2008, p. 26) como:

O local de crime pode ser definido como porção do espaço compreendida em um raio que, tendo origem o ponto no qual é constatado o fato, se estenda de modo a abranger todos os lugares em que, aparente, necessária ou presumivelmente, hajam sido praticados, pelo criminoso, ou criminosos, os atos materiais, preliminares ou posteriores à consumação do delito, e com ele diretamente relacionados. A investigação criminal inicia-se, pois, pelo exame do local do crime, onde os vestígios são coletados. Qualquer fato ou sinal que seja detectado no local em que tenha sido praticado um fato delituoso constitui um vestígio. Caso verifique-se (após análise e interpretação) que tal vestígio tem inequívoca relação com o fato delituoso, bem como com as pessoas a ele relacionados, este vestígio constituir-se-á, então, em um indício.

Entretanto, dentro do ramo “Química Forense” existem diversas outras áreas de estudo de interesse criminalístico. Conforme define e esclarece Zarzuela e Aragão (1999, p. 13):

Química forense: É o ramo da química que se ocupa da investigação forense no campo da química especializada, a fim de atender aspectos de interesse judiciário.

Este ramo da química basicamente atende às áreas de estudos da criminalística e da medicina forense. Dentro desta concepção, a química forense compreende a análise de temas de: Toxicologia forense; tanatologia forense; asfixiologia forense; hematologia forense; balística forense; engenharia forense; bioquímica forense; crimes contra a pessoa; crimes contra o patrimônio; fotografia forense; modelagem forense; dermatoglifia forense; semenologia forense; poroscopia forense; análise físico-química instrumental forense.

2.2 Balística forense e armas de fogo.

Dentre as áreas supracitadas, o foco de este trabalho se encontra inserido no item “*balística forense*” pois que se trata do estudo e da aplicação da Química nos resíduos provenientes da realização de disparos de arma de fogo (DAF), conhecido como exame residuográfico. Assim define Tocchetto (2003, p. 3) a Balística Forense:

Balística Forense é uma disciplina, integrante da Criminalística, que estuda as armas de fogo, sua munição e os efeitos dos tiros por elas produzidos, sempre que tiverem uma relação direta ou indireta com infrações penais, visando esclarecer sua ocorrência. [...] e principalmente, esclarecer o modo. A maneira como ocorreram tais infrações. Seu conteúdo é eminentemente técnico, mas sua finalidade específica é jurídica e penal, motivo pelo qual recebe a denominação de forense.

Sobre as armas de fogo, o inciso XIII, do art. 3º do Decreto Lei nº 3.665, de 20 de novembro de 2000, atualmente revogado pelos decretos nº 9.493 de 5 de setembro de 2018 e nº 10.030 de 30 de setembro de 2019 define:

“[...] armas de fogo são: armas que arremessam projéteis empregando a força expansiva dos gases gerados pela combustão de um propelente confinado em uma câmara que, normalmente, está solidária a um cano que tem a função de propiciar continuidade a combustão do propelente, além de direção e estabilidade ao projétil” (BRASIL, 2000).

E ainda TOCCHETTO (2003, p. 2) sobre armas de fogo:

[...] são exclusivamente aquelas armas de arremesso complexas que utilizam, para expelir seus projetis, a força expansiva dos gases resultante da combustão da pólvora. Seu funcionamento, em princípio, não depende do vigor, da força física do homem. As armas de fogo são, na realidade, máquinas térmicas, fundadas nos princípios da termoquímica e da termodinâmica. É por este motivo que a maioria delas são projetadas e construídas por engenheiros mecânicos e metalúrgicos.

Para que uma arma de fogo possa ser considerada como tal, deve conter três elementos: a arma propriamente dita; a carga de projeção (pólvora) e o projétil, sendo que estes dois últimos integram, na maioria dos casos, o cartucho. A inflamação da carga de projeção dará origem aos gases que, expandindo-se, produzirão pressão contra a base do projétil, expelindo-o através do cano e projetando-o no espaço, para ir produzir seus efeitos à distância. Para que a arma de fogo possa ser considerada como tal, deve conter estes três elementos. Quando existir somente a

arma, sem a carga de projeção e o projétil, estaremos diante de um engenho mecânico, de um objeto, talvez contundente, mas não de uma arma de fogo. (TOCCHETTO, 2003, p. 2).

Em locais de crimes com ocorrência de disparos de arma de fogo (DAF), visando dar suporte à investigação criminal, reforça Ramos (2019, p. 88, 89):

A identificação da arma de fogo é de suma importância. Descobrir qual arma foi usada em um crime, a identidade de quem a disparou e o proprietário da arma são requisitos relevantes para se elucidar um crime e se imputar todos os envolvidos. [...] São de interesse da balística forense as armas perfuro-contundentes, ou seja, as que causam, ao mesmo tempo, perfuração e ruptura de tecido, com ou sem laceração e esmagamento dos mesmos.

2.3 Munições: cartuchos de arma de fogo.

Um cartucho é definido como uma unidade de munição tanto utilizada em armas de cano raiado ou alma raiada (revólveres, pistolas e algumas carabinas) e de cano liso ou alma lisa (geralmente as espingardas). As partes principais de constituição de um cartucho de arma de fogo são:

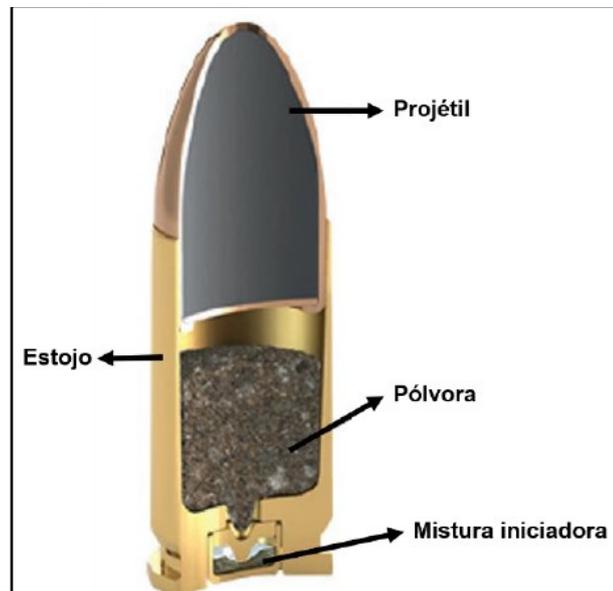
- Estojo: é um reservatório externo, cilíndrico ou levemente cônico, fabricados geralmente em latão, liga de alumínio ou polímero;

- Projétil: é um corpo maciço, que apresenta diversas formas (ogival, canto vivo, ponta oca, ponta plana etc.) fabricados em liga de chumbo ou ainda, apresentando revestimentos externos, chamados de camisa ou jaquetas, fabricadas em ligas que podem conter Cobre, Níquel, Zinco, Estanho, Aço, em sua constituição, geralmente apresentando elevada ductibilidade (fácil deformação);

- Espoleta: é um recipiente ou cápsula que acondiciona uma mistura iniciadora, de elevada inflamabilidade ao impacto. Pode ser de fogo central ou radial, dependendo da localização da percussão que é uma característica atribuída à arma de fogo.

Na figura é apresentada uma imagem extraída do Informativo Técnico nº 61 da (CBC, 2013):

Figura 1: Detalhe de um cartucho de arma de fogo.



Fonte: CBC (2013, p. 2).

2.4 Pólvora, espoleta e seus resíduos.

Como o próprio nome sugere, exame residuográfico, reporta a existência de resíduos provenientes de algum produto ou substância. Por isso buscou-se em dicionários da língua portuguesa a definição da palavra “resíduo”, que conforme definido no dicionário online Michaelis:

Aquilo que resta, que subsiste de coisa desaparecida, sobra de um produto; pó proveniente da combustão de certos materiais; substância que resta depois de uma operação ou manipulação industrial podendo ser reaproveitada; resto de um produto que não deve ser utilizado.

Essa condição inicial dá embasamento para a realização de estudos, ou exames dos resíduos, conhecido no meio pericial como exame residuográfico, que conforme define Zarzuela e Aragão (1999, p. 100):

Constitui o estudo da gênese e da dinâmica do somatório de partículas não-metálicas e metálicas expelidas, simultaneamente com o projétil, tanto pela culatra como pela boca do cano das armas de fogo, por ocasião do disparo, bem como o estudo dos processos físicos e químicos destas partículas arremessadas na expansão dos gases oriundos da combustão dos explosivos da unidade de munição.

O exame residuográfico tem como base a constatação dos resíduos provenientes das cargas propelentes ou pólvora, e da mistura iniciadora das munições de arma de fogo. “[...]Os

componentes básicos de um propelente são um combustível e um oxidante, elementos indispensáveis na reação de combustão.” (ARAÚJO, 2016, p. 29). Desse modo é necessário que se conheça a constituição química desses compostos, bem como, suas classificações. Segundo Vermelho (2012, p. 3):

O primeiro tipo de pólvora a ser utilizada é a pólvora negra. Apresentava uma série de vulnerabilidades, nomeadamente, a produção de nuvens de gás facilmente detectáveis, uma insuficiente energia comunicada ao projétil, bem como alguma instabilidade de comportamento, o que levou à pesquisa e descoberta das pólvoras mais frequentemente utilizadas na atualidade, que se designam por pólvoras "sem fumo" [...] que é o nome dado aos propelentes usados em armas de fogo e de artilharia em que produzem pouco fumo quando queimados [...].

Em decorrência das particularidades e inconvenientes citados acima por Vermelho, houve uma necessária evolução das pólvoras, visando principalmente melhorar a eficiência nos disparos. Assim foram desenvolvidas tecnologias que se encaixam dentro dessas três categorias: pólvora de base simples, dupla e tripla.

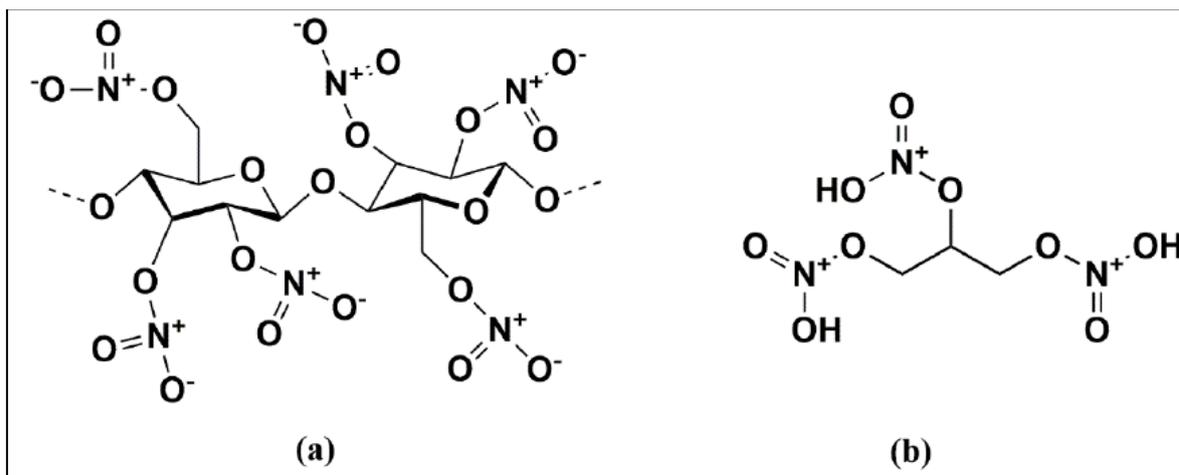
A pólvora de base simples consiste, somente, na carga básica das pólvoras sem fumo, um polímero chamado nitrocelulose, ou nitrato de celulose, gelatinizado com álcool etílico como solvente. Estas pólvoras vieram substituir a pólvora negra, acrescentando uma combustão excessivamente mais rápida, ou como militarmente se designa de maior vivacidade, maior potência, a ausência de resíduos e fumos. É um sólido extremamente inflamável. A nitrocelulose pode obter-se através da combinação de ácido nítrico com fibras de celulose naturais de madeira ou de algodão. O material obtido é revestido com negro de fumo para manter a superfície lisa. (VERMELHO, 2012, p. 5).

A pólvora de base simples revelava problemas de estabilidade. Adicionou-se então, cerca até 50 % em massa de nitroglicerina à sua composição, formando assim a pólvora de base dupla. A nitroglicerina é um composto orgânico líquido de grande capacidade energética, que começou a ser estudado no fim do século XIX. A pólvora de base dupla oferece maior potência que a de base simples e maior temperatura de gases (explosão). Este aumento de temperatura tem alguns inconvenientes, sendo os principais, uma maior erosão da pólvora e maior produção de clarões. (VERMELHO, 2012, p. 5).

A pólvora de base tripla é constituída, basicamente, por nitrocelulose, à qual são adicionadas a nitroglicerina e a nitroguanidina. A nitroguanidina é um sólido cristalino branco, extremamente tóxico e cancerígeno. Quando adicionado à pólvora de base dupla tem como principal função reduzir a geração de luz na decomposição da mistura e reduzir a temperatura

de queima. A pólvora de base tripla é um propelente normalmente utilizado em canhões de calibre elevado, como artilharia e armamentos principais de carros de combate. Sendo um propelente altamente energético e tendo na sua composição substâncias muito tóxicas, leva a que o seu fabrico seja caro, a sua distribuição seja controlada e de difícil aquisição. Este tipo de propelente tem uma cor branca devido ao composto nitroguanidina. (VERMELHO, 2012, p. 5).

Figura 2: Detalhes das moléculas de trinitrocelulose (a) e nitroglicerina (b).



Fonte: Costa (2016, p. 22).

Como um exemplo dessas mudanças ocorridas pela evolução dos materiais propelentes foi citada a Companhia Brasileira de Cartuchos que desenvolveu as munições NTA que “[...] não geram gases ou resíduos tóxicos durante o tiro, pois possuem projétil totalmente encapsulado, pólvora química sem fumaça e mistura iniciadora livre de metais pesados [...]” (CBC, 2013 p. 1).

As espoletas convencionais atuais contêm como princípio ativo estifinato de chumbo (sal de chumbo), que após a detonação liberam partículas sólidas extremamente pequenas, gases contendo óxido de chumbo e vapores de chumbo metálico, permanecendo no ar por longo tempo. O bário (nitrato de bário) é utilizado como oxidante na composição da mistura iniciadora (contida na espoleta), sendo também liberado para o ar sob a forma de partículas sólidas e gases. (CBC, 2013 p. 1).

Deve-se considerar ainda estas mudanças em decorrência da toxicidade do Chumbo (Pb), conforme esclarece Santos:

Vários são os riscos a que estão submetidos os policiais que manuseiam munições e armas de fogo. Substâncias tóxicas são liberadas ao utilizar armas de fogo e munições, uma vez que resíduos ficam impregnados a esses materiais. Porém, muitos policiais

desconhecem essa toxicidade e que essas substâncias são absorvidas pelo organismo provocando problemas de saúde. Os principais prejuízos que são apresentados na literatura é a contaminação por Pb. A fragmentação dos projéteis ao atingir o alvo, a detonação da espoleta que contém estifinato de chumbo e o não alinhamento do cano da arma e da munição são fontes de contaminação por Pb. A contaminação também se dá pelo manuseio de grânulos de Pb, reciclagem de sucata de projéteis já utilizados e montagem de cartuchos (SANTOS, 2006, p. 41).

Esse assunto ainda recebe a colaboração de Câmara (2014, p. 24) quando afirma sobre as dificuldades de análises em decorrência da mudança sofrida pelos materiais propelentes:

Outro fator que pode dificultar a investigação de um crime pela análise dos GSR são as novas munições que vêm sendo produzidas por diversas indústrias bélicas. As primeiras a serem desenvolvidas datam de 1980. Nessas munições o projétil é encapsulado e o primer não contém o elemento chumbo nem outros metais pesados. Elas são conhecidas como NTA (do inglês, Non Toxic Ammunition), munições livres de chumbo (Lead-Free Ammunition), munições limpas, ou mesmo, munições ambientais. Tais munições foram elaboradas graças à preocupação de entidades com a poluição atmosférica por metal pesado e também, pelo relato de intoxicação por chumbo de pessoas que manipulam armas de fogo sistematicamente e são expostos a estes resíduos cronicamente, posto que 5% do consumo global de chumbo estima-se decorrer da indústria de munição. (CÂMARA, 2014, p. 24).

A dificuldade na análise dos resíduos deixados pelas munições limpas é que estes não apresentam características morfológicas e químicas únicas (discutidas anteriormente para as munições convencionais) que permitam afirmar que tal partícula é proveniente do disparo de uma arma de fogo. Desta forma, todas as técnicas atualmente estabelecidas tornam-se ineficazes para a análise desse tipo de GSR. Este contexto leva a necessidade do desenvolvimento de novos procedimentos que permitam instaurar uma “identidade única” para essa nova classe de munições e fornecer valiosas informações indispensáveis numa investigação. (CÂMARA, 2014, p. 24).

Embora haja evolução constante na formulação dos propelentes, as diversas mudanças que ocorrem acontecem principalmente na base energética, não alterando a composição do agente oxidante da reação, que utiliza o nitrato de potássio para essa função.

A pólvora negra é constituída, basicamente, por enxofre, carbono e nitrato de potássio. O enxofre representa cerca de 10 % da constituição total da pólvora e atua como catalisador da combustão. O carbono representa cerca de 15 % da mistura e é o principal combustível da pólvora. Quando esta queima, na presença de oxigênio,

produz dióxido de carbono, que atua como gás de expansão. **Por fim, o nitrato de potássio que constitui cerca de 75 %, tem a função mais importante [...], pois fornece o oxigênio para que se inicie a combustão do carbono e do enxofre.** (VERMELHO, 2012, p. 4) (Grifo nosso).

Esse agente, que fornece o oxigênio necessário para que a reação ocorra, se decompõe com formação de íons nitritos. Esses íons oferecem a possibilidade de sempre estarem presentes, em maior ou menor quantidade, junto aos resíduos dos disparos de arma de fogo.

Buscando então detectar estes íons, utilizamos em método colorimétrico, que apesar de apresentar resultados qualitativos visuais, possui também elevada precisão nos resultados.

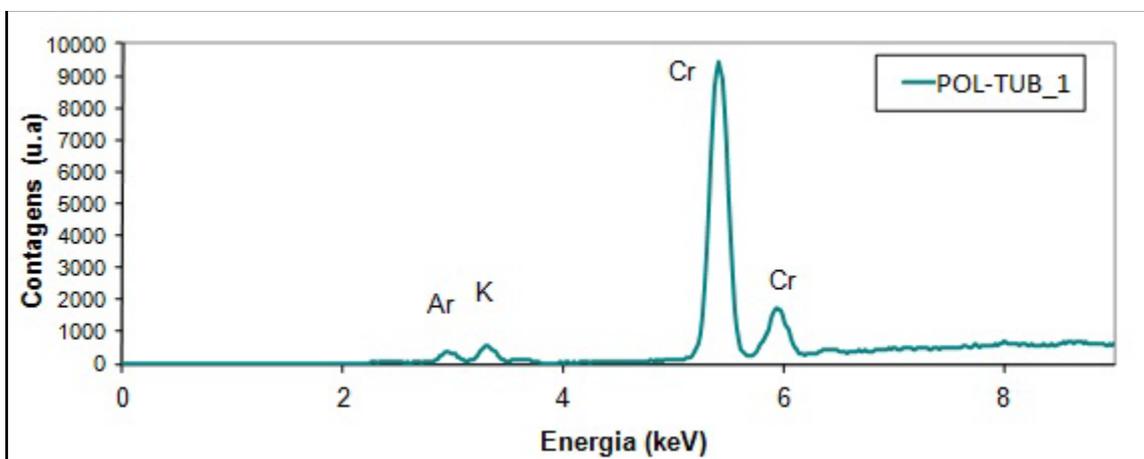
É preciso considerar, entretanto, que cada fornecedor possui uma tecnologia diferente, originando diversos tipos de propelentes, de acordo com suas necessidades.

2.5 Caracterização de alguns propelentes.

Realizaremos um estudo da composição de alguns propelentes utilizados nas munições comercializadas no Brasil, extraído de dados técnicos e análises já realizadas em outros trabalhos, diminuindo custos com análises. Salientamos que muitos dos resultados analíticos buscam a determinação de metais da composição, que embora citaremos para aprofundar conhecimentos, tem importância secundária neste trabalho, já que nos interessa o quantitativo de nitratos no material amostrado, que trataremos posteriormente.

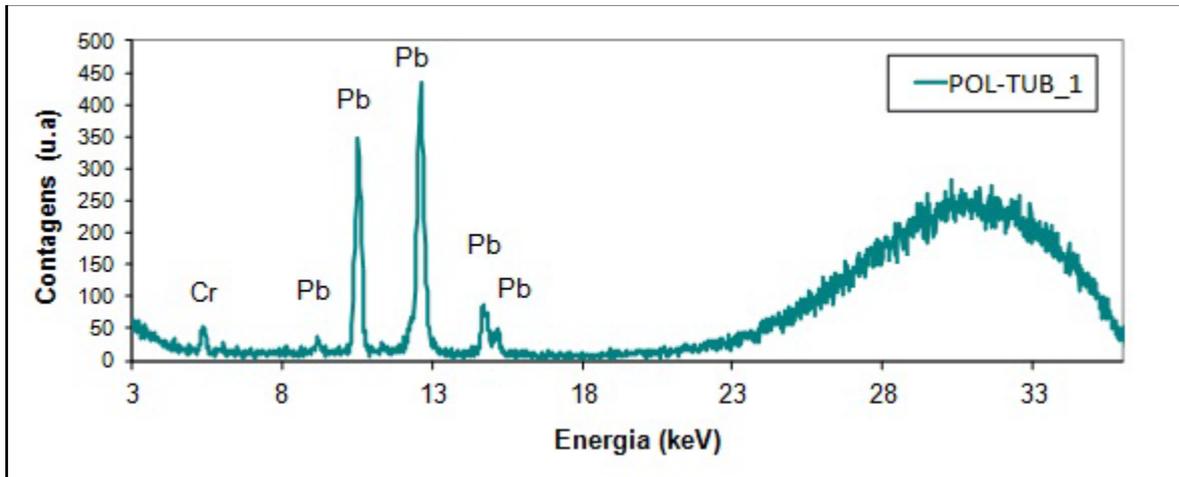
Vermelho (2012, p. 20) realizou algumas análises de pólvora com morfologia tubular em espectros de fluorescência de raios (FRX), obtendo os seguintes resultados:

Figura 3: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX.



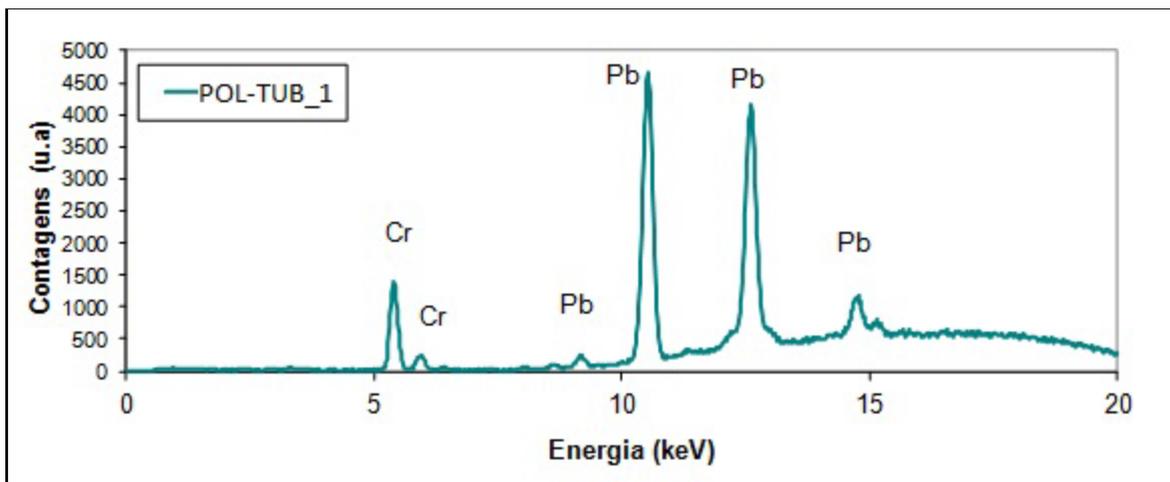
Fonte: Vermelho (2012, p. 20).

Figura 4: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX.



Fonte: Vermelho (2012, p. 20).

Figura 5: Caracterização metálica de pólvora tubular em FRX.



Fonte: Vermelho (2012, p. 20).

Já em Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Vermelho (2012, p. 22) obteve alguns resultados quantitativos, descritos na tabela representada na figura nº 6:

Figura 6: Caracterização metálica de pólvora tubular em AAS.

Tabela 4.3: Composição química elementar das diferentes amostras

Amostras	Teor dos elementos (ppm)			
	Pb	Fe	Cu	Cr
POL-TUB-1	5415	85	38	< Id
FITA	1676	97	12	< Id
POL-TUB-2	22	45	5,0	< Id
POL-MULTPERF	24	60	6,9	< Id

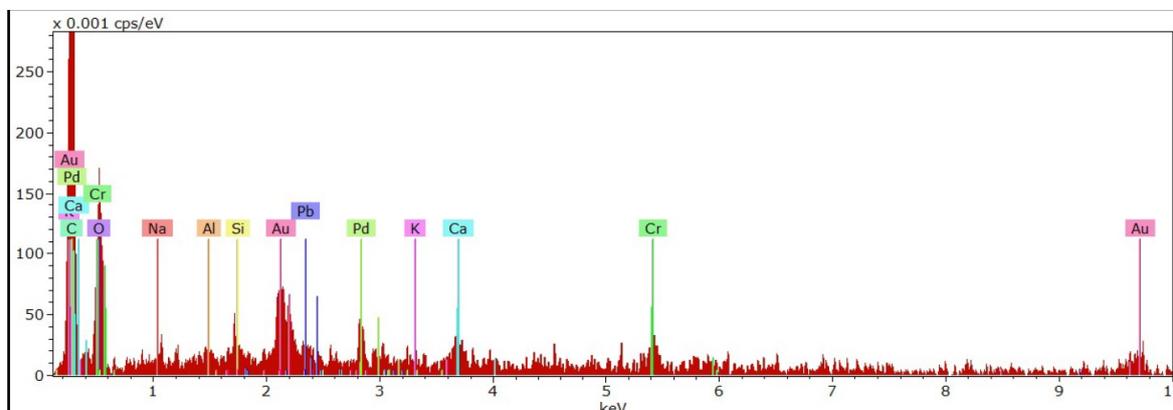
< Id: inferior ao limite de detecção, que para a metodologia analítica usada se estima em cerca de 40 ppm Cr.

Fonte: Vermelho (2012, p. 22).

Da análise dos resultados obtidos por Vermelho é possível verificar os picos representativos de Chumbo, obtidos em FRX e em AAS, também possível de detectar pelo método residuográfico realizado com rodizonato de sódio já que dos resultados é possível verificar a presença do Chumbo. Entretanto, esses resultados não estão aparecendo atualmente, decorrente, como já se discutiu, da alteração da composição das modernas munições comercializadas no Brasil. Vê-se ainda, na figura nº 2 a presença de traços do potássio (K), oriundo do composto oxidante da reação (nitrato de potássio).

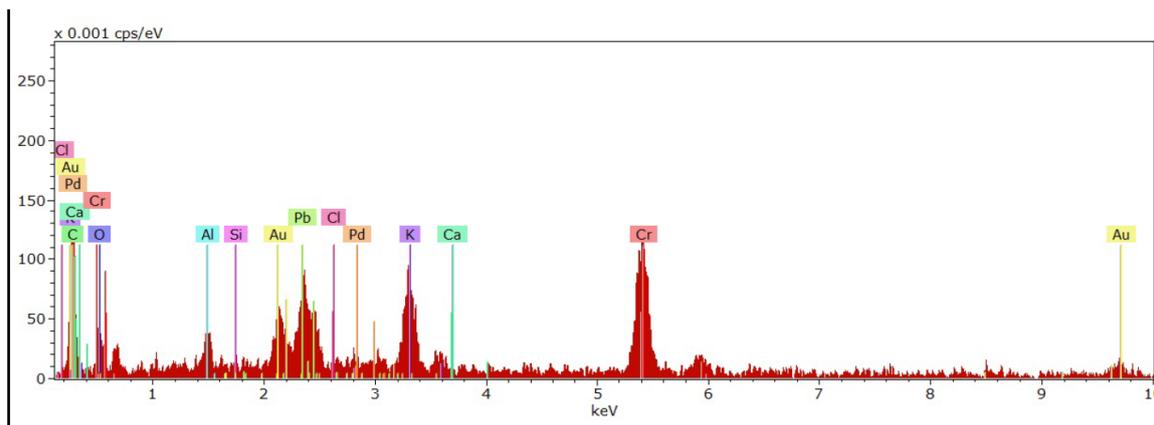
Após a queima do propelente, Vermelho (2012, p. 39) caracterizou as amostras com o auxílio de MEV (microscópio eletrônico de varredura) acoplado ao sistema EDS (espectroscopia por energia dispersiva) obtendo os seguintes resultados:

Figura 7: Caracterização em MEV dos resíduos de pólvora após queima.



Fonte: Vermelho (2012, p. 39).

Figura 8: Caracterização em MEV dos resíduos de pólvora após queima.



Fonte: Vermelho (2012, p. 40).

Nos resultados obtidos por Vermelho em MEV/EDS e representados nas figuras 6 e 7 é possível visualizar presença do Chumbo, detectável pelo método colorimétrico com rodizonato de Sódio e ainda, presença de Potássio, oriundo do agente oxidante da reação de combustão.

Entretanto sobre a utilização de MEV para a detecção resíduográfica afirma Câmara:

Apesar do MEV/EDS ser a ferramenta mais utilizada na identificação de GSR existem certas atividades que foram identificadas como fontes de partículas que se assemelham ao GSR e destacaram o potencial erro na sua identificação, em especial os artefatos pirotécnicos e as pastilhas de freios. Testes foram feitos em resíduos desse último e algumas partículas apresentaram forma esférica e Pb, Ba e Sb em sua composição. **Além disso, a análise por MEV/EDS pode ser muito demorada e apresenta custo relativamente alto (tanto de instalação quanto de manutenção dos equipamentos). Desta forma, pode-se considerar que há uma certa incompatibilidade entre análises por MEV/EDS e a rotina pericial.** (CÂMARA, 2014, p. 22). (Grifo nosso).

Costa (2016, p. 49) também obteve imagens a partir do MEV/EDS com uma [...] ampliação de 4000 x para verificar [...] a distribuição de elementos químicos presentes na pólvora. O espectro de EDS mostrou a presença de nitrogênio (N), carbono (C) e oxigênio (O), **que correspondem a elementos presentes na composição da nitrocelulose.** Esse resultado demonstra a possibilidade de detecção dos íons nitritos e nitratos oriundos da decomposição do agente oxidante e da nitrocelulose.

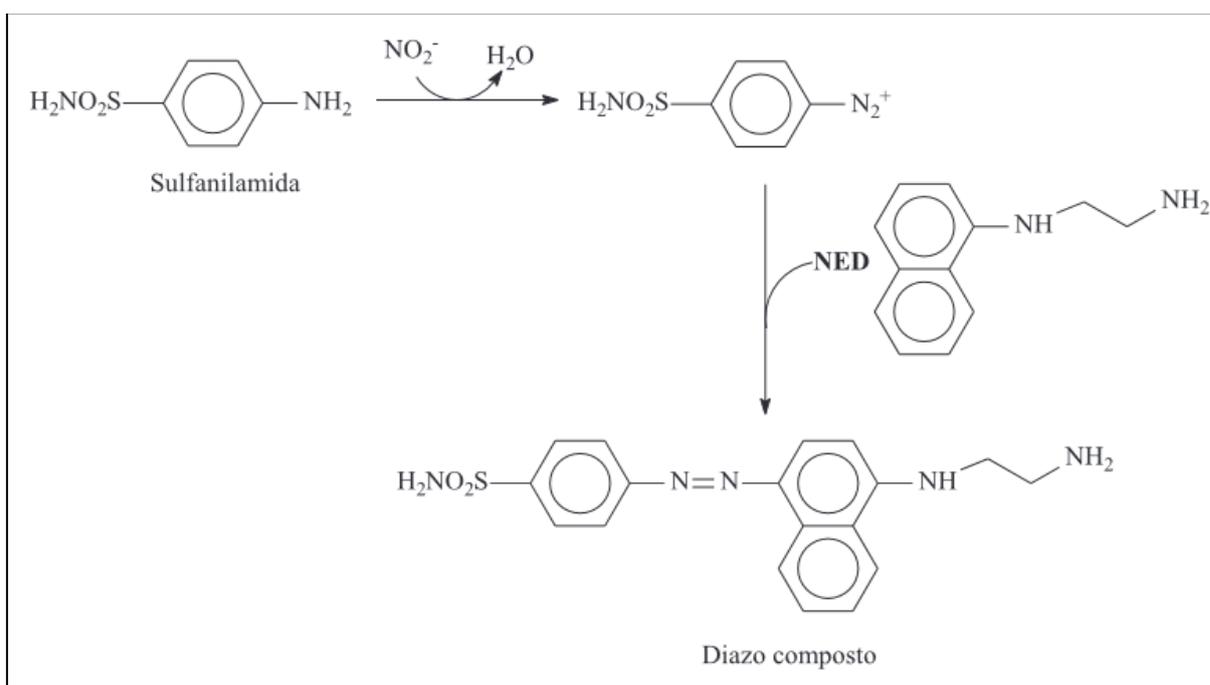
Outras análises obtidas na literatura se tornaram secundárias e por isso não se acham expostas neste trabalho, por divergirem do interesse principal, que é apenas a constatação dos compostos nitrogenados.

3 MÉTODOS

Este capítulo destina-se a descrever os métodos experimentais usados na síntese e utilização da técnica colorimétrica de exame residuográfico de Griess- Ilosvay, bem como, descrever a metodologia empregada na realização dos testes para detecção dos resíduos de disparos de armas de fogo.

O método oficial para determinação do nitrito envolve, geralmente, os procedimentos espectrofotométricos baseados na reação de Griess, na qual o nitrito reage com a sulfanilamida em meio ácido. O diazo composto formado reage com o cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina (NED), gerando um composto de coloração vermelha intensa (RAMOS e CAVALHEIRO, 2006, p. 1115), de acordo com a equação apresentada da figura nº 9.

Figura 9: Reação de Griess.



Fonte: Ramos e Cavalheiro (2006, p. 1115).

Na reação de Griess, além da sulfanilamida, outros reagentes como: o ácido sulfanílico, nitroanilina e p-aminoacetofenona podem ser usados na reação com o nitrito. Como agentes de acoplamento, substituindo o NED, também podem ser usados o fenol, 1-naftol-4-sulfonato, 1-aminonaftaleno e 1,3-diaminobenzeno. (MOORCROFT, 2001).

O ensaio de Griess-Ilosvay [...] vale-se de reagentes químicos de elevada sensibilidade e especificidade para o íon nitrito. Emprega a solução acética, recentemente preparada, de alfa-naftilamina e ácido sulfanílico. Atualmente é mais usada a mistura do N-alfa-naftil-

etilenodiamina e sulfanilamida, inclusive empregada na pesquisa de traços de nitrito em águas. (ZARZUELA, ARAGÃO, 1999, p. 106).

Para realização da coleta de resíduos de disparo de arma de fogo, faz-se necessário a realização de tiros reais, simulando assim um local de crime real. Após os disparos, utilizando dois tipos de armas que são os revólveres e as pistolas, procede-se a realização da coleta. Zarzuela e Aragão (1999, p. 109) estabelecem que [...] após a prática do disparo com uma arma de fogo de cano curto, como revólveres, pistolas e garruchas, os resíduos podem ser quimicamente detectados na(s) mão(s) do atirador são formados por uma multiplicidade de corpúsculos metálicos e não-metálicos. Para a remoção mecânica dos mesmos são empregadas fitas adesivas ou papéis colantes. A técnica operatória divide-se em duas partes: a) transferência das partículas da(s) mão(s) do atirador para a superfície colante, aplicando-se nos polegares, indicadores, médios, pregas interdigitais e punhos; b) revelação química das partículas.

No caso deste trabalho, além da transferência por colagem, foram utilizados ainda, o uso de algodão embebido em água deionizada ou solução ácida, friccionando a pele nos locais de maior probabilidade de deposição dos resíduos. Todos os exames ainda devem ter comparação com amostragem em branco do suporte ou algodão sem presença de resíduos, de modo a identificar possível contaminação do suporte de amostragem.

4 ANÁLISE DE COMPOSTOS PROPELENTES.

Visando conhecer mais profundamente os compostos trabalhados, no que tange o quantitativo de íons nitrogenados, de real importância para a eficácia dos testes, foram realizadas análises químicas no Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina (Unisul) em duas amostras representativas de pólvora sem fumaça e de cinzas ou resíduos da carbonização de pólvoras sem fumaça.

Para as análises foram realizadas pólvora *in natura*, extraídas de munições comerciais, por meio da remoção dos projetis com auxílio de um martelo de inércia. Após a obtenção de um elevado quantitativo desses materiais, a totalidade foi quarteada e tomada três partes (3/4) de quatro para a realização de queima direta (carbonização). As cinzas foram recolhidas e acondicionadas em recipiente fechado. A amostra resultante (1/4) foi reduzida convenientemente e acondicionada em outro recipiente hermeticamente fechado.

Após a realização da digestão aquosa das amostras, foram analisadas conforme informado no laudo de resultados em apêndice, obtendo-se resultados que discutiremos a seguir:

- Na amostra de propelentes foram obtidos os resultados respectivos de 2,95mg/kg de nitritos e 1091,98mg/kg de nitratos. Este elevado valor de nitratos se deve principalmente à presença de substâncias oxidantes necessárias para a combustão, geralmente na forma de nitratos (normalmente nitrato de Potássio), e ainda, quantidades apreciáveis de íons nitritos;

- Já na amostra de cinzas oriundas da carbonização de propelentes foram obtidos os resultados respectivos de 3,98mg/kg de nitritos e 49,8mg/kg de nitratos. Neles observamos elevação da quantidade de nitritos, ocorrido pela doação de oxigênio do íon nitrato para ocorrência da reação oxidativa. Ainda observamos elevada quantidade de nitratos que se devem possivelmente pela exposição da amostra ao ar atmosférico, reação da nitrocelulose e nitroglicerina, após a queima da pólvora e ainda, pela presença de combustão parcial de algumas frações da pólvora, já que a queima se deu ao ar livre (baixa pressão).

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento consistiu na reação do íon nitrito originado da combustão da pólvora de uma munição de arma de fogo que se depositam nas superfícies dos materiais, objetos, ou agentes etc., de um determinado ambiente ou local de crime.

Após a coleta do resíduo de pólvora, geralmente realizada pelo transporte ou decalques de outras superfícies, utilizando-se materiais aderentes (fitas colantes), swabs ou algodão úmido, foram realizadas as reações de Griess.

Primeiramente foram preparadas as soluções dos reagentes ácido sulfanílico e de dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina para a técnica Griess-Ilosvay. Para o ácido sulfanílico, foi realizada a dissolução em uma mistura de etanol e água numa proporção de 1:1, respectivamente, realizando agitação vigorosa, já que ele é de difícil dissolução. Por ser o ácido sulfanílico um ácido fraco, foram adicionados 0,5% de ácido fosfórico na concentração de 2%, visando acidificar ainda mais a solução, já que a reação ocorre apenas em meio ácido. A solução foi filtrada antes do uso.

Já o dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina foi dissolvido na concentração de 0,2% em água deionizada.

Após preparadas as soluções e realizada a coleta, foi borrifada a solução de ácido sulfanílico. Após o aguardo de 5 a 10 minutos, foi borrifado ainda sobre a amostra a solução de dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina.

O ácido sulfanílico e o dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina competem pelo nitrito na reação. Sendo assim, uma maior sensibilidade é alcançada quando as soluções são adicionadas sequencialmente.

A primeira reação que ocorre consiste na adição do ácido sulfanílico, que após o contato reativo com o íon nitrito proporciona uma diazotação, formando um sal de diazônio.

A segunda, consiste na adição do reagente N- (1-naftil) etilenodiamina gerando uma reação de acoplamento azo ou composto de diazônio (corante de cor vermelha).

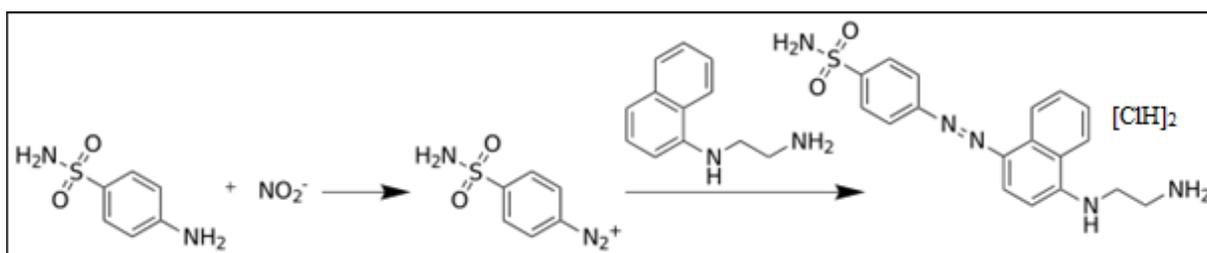
Na imagem nº 10 vê-se o contato do reagente de Griess em um papel que absorveu uma pequena fração de um nitrito antes da realização dos testes.

Figura 10: Teste de Griess em traços de solução de nitrito em papel.



Fonte: O autor (2020).

Figura 11: Teste de Griess.



Fonte: DOBROWSKI (2013).

Optou-se por utilizar este método de Griess contendo 0,2% de dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina e 2% de ácido sulfanílico em ácido fosfórico a 2%.

A técnica original foi modificada já que a alfa-naftilamina, além de ser muito mais cara, é um potente cancerígeno, e ainda, em razão do dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina, formar um corante mais polar e, portanto, muito mais solúvel em meio aquoso ácido, lhe fornecendo melhor trabalhabilidade.

Já a substituição da sulfanilamida pelo ácido sulfanílico se deu pela grande diferença de preço do primeiro em relação ao segundo, e ainda, pela maior polaridade do ácido sulfanílico, possibilitando a melhor captação no nitrogênio na diazotação.

Preparados os reagentes, foram realizados testes reais de disparos com armas de fogo em um reservatório contendo camadas de algodão úmido para amortecimento do projétil, aproveitando a realização de eficiência de armas de fogo, item necessário para a complementação de um exame pericial em armas.

Antecipadamente foram preparados previamente o suporte amostral, lavando-se previamente os braços e mãos de um atirador, secando posteriormente com utilização de papel toalha. Foi coletada nesse momento uma amostra, utilizando um algodão embebido em água deionizada e friccionando-o na pele das mãos e braços do atirador.

Seguidamente à realização de disparos, tanto utilizando revólver em seis disparos simultâneos e posteriormente pistola, também com seis disparos, foram coletadas as amostras seguindo o mesmo procedimento experimental já citado. Foi ainda formada uma terceira amostra, contendo apenas algodão seco.

Os algodões, após a coleta, foram inseridos em tubos Eppendorf, com posterior adição sequencial dos reagentes e deixados em descanso.

Após a realização da técnica reacional obtivemos resultados positivos para o aparecimento de uma coloração vermelha-rósea nas amostras coletadas após a efetuação de disparos.

Foram realizados os testes com revólveres e pistolas, obtendo-se em ambos os casos, resultados aparentes.

Também foi formado um maço de algodão de maior volume e embebido em água deionizada, sendo disparado o projétil diretamente contra ele, com proximidade aproximada de 20cm, com utilização de um anteparo de papelão e após realizando-se a aplicação do teste nesta amostra.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção da marcha analítica necessária para identificar a presença dos íons nitritos utilizando a sequência de Griess-Ilosvay, foram aplicados os reagentes em amostras coletadas em *swabs* úmidos, algodão embebido (úmido) e fitas adesivas que foram friccionadas e coladas, respectivamente, na pele da mão de um atirador.

Os testes de tiros foram realizados para determinação da eficiência de armas de fogo encaminhadas para exames periciais no Setor de Criminalística da cidade de Tubarão, do Instituto Geral de Perícias de Santa Catarina.

Após a conclusão dos testes, verificou-se ser mais preciso o método de coleta realizado com algodão embebido. Obteve-se resultados negativos na maioria dos testes realizados com *swabs* e com fitas adesivas de transporte, o que não aconteceu com chumaço de algodão.

Verificou-se em cada caso algumas variações na tonalidade da cor, dependendo possivelmente da concentração de nitritos presentes nas superfícies.

As determinações colorimétricas foram realizadas visualmente e por meio de instrumentos ópticos e foi possível identificar a coloração vermelha-violácea.

Figura 12: Teste de Griess de chumaço de algodão. Imagem ampliada.



Fonte: O autor (2020).

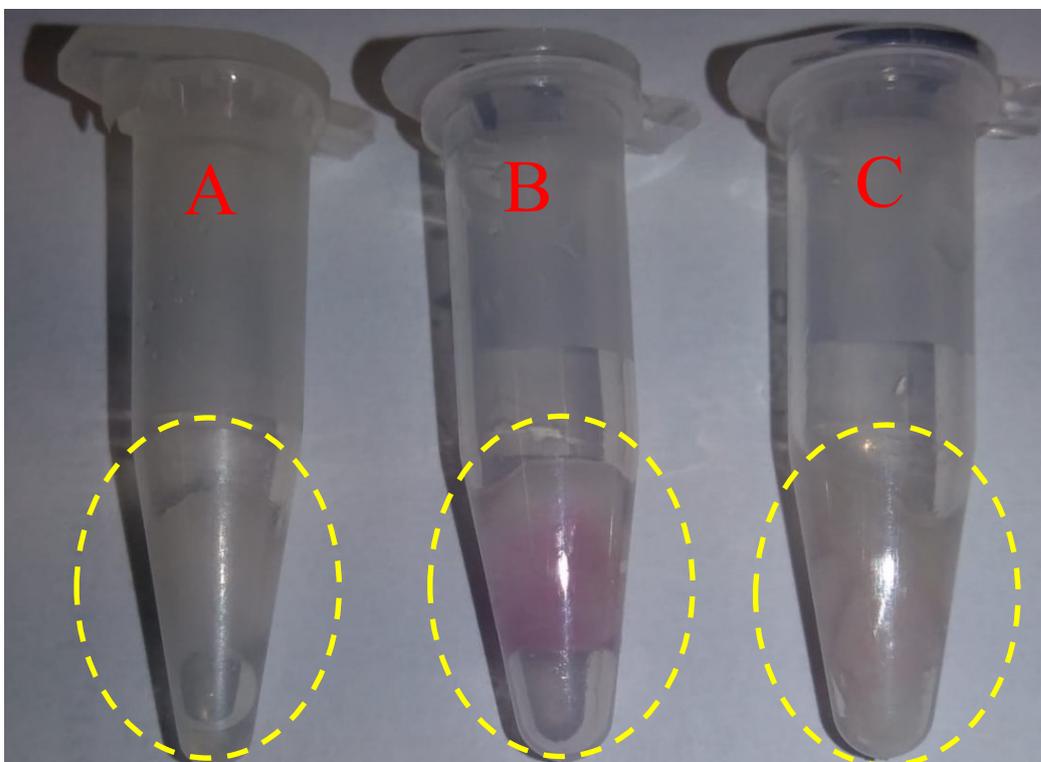
Amostras com resultados negativos ocorreram. Atribuímos esses resultados por falhas nas coletas, possíveis pela busca em locais da pele humana onde não ocorreu a deposição dos resíduos dos disparos e principalmente pela forma de coleta, nos casos específicos de realização de *swabs* e fitas adesivas.

No chumaço de algodão que foi realizado o disparo direto o resultado obtido foi de elevada mudança de cor, demonstrando a presença dos íons nitritos em maior quantidade saindo pela boca do cano no momento do disparo e deflagração do cartucho.

Os resultados obtidos com a técnica de Griess foram considerados bons, embora necessitem de maiores desenvolvimentos, confirmação por estudos analíticos instrumentais e validações dos testes. Entende-se que o teste pode ser utilizado como orientação para investigações criminais, obtenção de laudos residuográficos preliminares, enquanto se aguarda resultados analíticos definitivos do interesse do processo criminal e ainda, como indicação de locais específicos onde possa ser realizada uma coleta mais substancial da presença de material residuográfico.

Na figura 13 tem-se imagens ilustrativas de um dos testes realizados:

Figura 13: Teste de Griess em tubo Eppendorf.



Fonte: O autor (2020). A- Branco. B – Mão direita do atirador. C- Mão esquerda do atirador.

A figura 13 ilustra um teste residuo gráfico de Griess apresentando resultado positivo para a presença de nitritos em uma amostra coletada da mão direita de um atirador destro, representado em “B”. Verifica-se a incidência de cor rosa no algodão confirmando a positividade do teste. No tubo Eppendorf “A” foi colocado uma amostra “branco” na forma de um pequeno chumaço de algodão seco e limpo e que visualmente não ocorreu qualquer reação. Em “C” verifica-se um chumaço de algodão com amostra da mão esquerda do mesmo atirador. Neste caso verificou-se leve reação, decorrente da baixa exposição ao material residual.

7 CONCLUSÃO

De forma a conhecer um pouco dos propelentes comercializados, foram retirados alguns resultados de pesquisas disponíveis em literaturas pertinentes, valores analíticos de propelentes e resíduos das pólvoras das principais munições comerciais, bem como, realização de análises químicas para identificar nos resíduos a presença de nitritos e nitratos após a queima, que favoreceu no conhecimento da composição de alguns propelentes.

Após o conhecimento básico das composições, foi realizada a marcha analítica estabelecida pelo método de Griess-Ilosvay para detecção dos íons nitritos em resíduos de disparo de arma de fogo, obtendo-se resultados bastante satisfatórios e promissores.

Muito embora os testes de disparos para a coleta das amostras terem sido realizados de forma conduzida e controladas, consideramos bastante representativos para a ocorrência real, tanto para disparos com revólveres, quanto para pistolas, sabendo-se das dificuldades nestes últimos casos em decorrência da ejeção dos gases serem restritas e direcionadas.

Por fim é importante ressaltar que os testes de Griess disponíveis comercialmente são de fabricação estrangeira e apresentam custo relativamente alto para aquisição. Com esse trabalho observou-se ser possível obter o teste residuográfico de forma simples e a baixo custo.

Os testes ainda serão continuados, buscando um aperfeiçoamento utilizando ainda outros reagentes, como a naftilamina-alfa, o alfa-naftol, acidificação com ácido clorídrico, lavagem da amostra com água e acetona, a adição de éter e soda cáustica, modificações na forma de coleta das amostras (fitas, aplicação direta e depois coleta com algodão, etc.) bem como, outros procedimentos descritos em literatura.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Amaral Nicolis de. **Desenvolvimento de um micropropulsor com base em propelentes poliméricos**. Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, RJ. 2016. Disponível em: http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/mec2016/Dissertacao_Nicolis.pdf. Acesso: 22/10/2020.

BRASIL. **Decreto nº 3.665**, de 20 de novembro de 2000. Art. 3º, inciso XIII. Estabelecer as normas necessárias para a correta fiscalização das atividades exercidas por pessoas físicas e jurídicas, que envolvam produtos controlados pelo Exército. Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d3665.htm. Acesso em: 09 out. 2020.

CÂMARA, Sarita Silva. **Propriedades Luminescentes *Upconversion* do YVO₄:Er,Yb Aplicadas ao Estudo Forense de Resíduo de Tiro**. Dissertação de Mestrado. Brasília, DF. Universidade de Brasília. 2014. Disponível em: https://www.repositorio.unb.br/bitstream/10482/16861/1/2014_SaritaSilvaCamara.pdf. Acesso em: 26/10/2020.

CBC - **Informativo Técnico nº 61**, de maio de 2013. Munições NTA – Non Toxic Ammunition. Disponível em: <https://www.cbc.com.br/wp-content/uploads/2018/08/IT-61-Muni%C3%A7%C3%B5es-NTA.pdf>. Acesso em: 28 set. 2020.

COSTA, Rayana Alvarenga. **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS: caracterização de munições limpas**. Dissertação de Mestrado em Química. Vitória, ES. 2016. Disponível em: https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/7331/1/tese_10255_Rayana%20Alvarenga%20Costa.pdf. Acesso em: 28/10/2020.

DOBROWSKI, Steven Dr. Forensic Facto Facto the Day – Griess Test. CASTLE VIEW FORENSICS. Forensic Training and Supplies. 2013. Disponível em: <https://castleviewuk.com/blog/index.php?forensic-facto-of-the-day---griess-test#>. Acesso em: 09/11/2020.

FARIAS, Robson Fernandes de. **Introdução à Química Forense**. Campinas, SP. Átomo; 2. ed. 2008.

MICHAELIS On-line – **Dicionário Brasileiro da Língua Portuguesa**. Disponível em: <https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/res%C3%ADuo/> Acesso em: 09 out. 2020.

MOORCROFT M. J., DAVIS J. e COMPTON R. G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*, 2001. v. 54, n. 5, p. 785-803. Disponível em: <https://tarjomefa.com/wp-content/uploads/2018/06/TarjomeFa-F708-English.pdf>. Acesso em: 29/10/2020.

RAMOS L. A., CAVALHEIRO C. C. S. e CAVALHEIRO E. T. G. **Determinação de nitrito em águas utilizando extrato de flores.** Quimica Nova, v. 29, n. p. 1114-1120, 2006. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol29No5_1114_36-ED05160.pdf. Acesso em: 29/10/2020.

RAMOS, Valéria Dutra. **Perícia Forense: Química Forense.** Rio de Janeiro, RJ. SESES Estácio. 1. ed. 2019.

SANTOS, F. F. dos. **Vigilância Sanitária: Medidas De Biossegurança na Vigilância Sanitária.** 2006. Escola de saúde pública do Ceará, 2006.

SCIENCEDIRECT. Griess Deamination. Journals & Books. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/griess-deamination>. Acesso em: 03 nov. 2020.

TOCCHETTO, Domingos. **Balística Forense: Aspectos técnicos e jurídicos.** Campinas, SP. Millennium; 3. ed.; 2003.

VERMELHO, Luís C. R. **Caracterização Física e Química da Pólvora.** Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica. Out. 2012. Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/AppData/Local/Temp/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 19 out. 2020. P. 3.

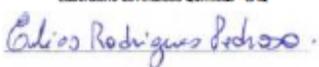
ZARZUELA, José L. ARAGÃO, Ranvier F. **Química Legal e Incêndios.** Sagra Luzzatto, 1. ed., São Paulo, 1999.

ANEXOS

ANEXO A – Laudo de análise química de material propelente para determinação de nitratos e nitritos.

UNISUL <small>UNIVERSIDADE</small>		LABORATÓRIO INDUSTRIAL QUÍMICO CENTEC - UNISUL		CENTEC <small>Centro Tecnológico Unisul</small>	
RELATÓRIO DE ENSAIO Nº:			2020.10.0245		
INTERESSADO:			RODRIGO BONELI LIDÓRIO		
Endereço:	RUA SANTA MARIA, 967	Cidade/Estado:	CAPIVARI DE BAIXO-SC		
CNPJ:	NÃO INFORMADO	CEP:	88745-000		
IE:	-	Fone:	(48) 9 9138-0820		
SOLICITAÇÃO:			ANÁLISE DE MATERIAL PROPELENTE DE MUNIÇÃO DE ARMA DE FOGO		
INFORMAÇÕES DA AMOSTRAGEM					
Identificação da Amostra: Material Propelente de munição de Arma de Fogo					
Endereço da coleta:			Rua Santa Maria, 967		
Município de Coleta:			Capivari de Baixo - SC		
Ponto de Amostragem:		Data da Coleta:		Hora da Coleta (24h):	
Extraído de munições		30/10/2020		13:00	
Responsável pela amostragem:		Tipo de Amostragem:		Matriz:	
Interessado		simples		Sólida - Propelente	
Data de entrada no Laboratório: 30/10/2020					
ENSAIO	RESULTADO	METODOLOGIA		DATA INÍCIO	DATA TÉRMINO
Nitrito	2,95 mg/kg	Extração e análise com Kit de Análise Merck		09/11/2020	09/11/2020
Nitrato	1091,98 mg/kg	Extração e análise com Kit de Análise Merck		09/11/2020	09/11/2020
OBSERVAÇÕES:					
1- Os ensaios foram realizados pela Química Cintia Souza de Sávia CRQ - 13300523.					
2- Os resultados apresentados neste relatório se referem somente aos itens ensaiados.					
3- Este relatório somente poderá ser reproduzido integralmente.					
4- Coleta da amostra realizada pelo cliente. O Laboratório se isenta das responsabilidades inerentes aos procedimentos e as informações relativas à coleta.					
Data de emissão do Relatório de Ensaio : Tubarão (SC), 12 de novembro de 2020.					
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 10px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p style="font-size: small; margin: 0;">FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA - UNISUL Centro Tecnológico Anselm Beehoven Villar Ferris Laboratório de Análises Químicas - LAQ</p> <p style="font-size: large; font-family: cursive; margin: 5px 0 0 0;"><i>Elias Rodrigues Pedrosa</i></p> <p style="font-size: x-small; margin: 0;">Prof. Me. Elias Rodrigues Pedrosa Engenheiro Químico - CRQ 13ª R. 13300488 Responsável Técnico</p> </div>					

ANEXO B – Laudo de análise química de cinzas ou resíduos de material propelente para determinação de nitratos e nitritos.

UNISUL		LABORATÓRIO INDUSTRIAL QUÍMICO CENTEC - UNISUL		CENTEC Centro Tecnológico Unisul	
RELATÓRIO DE ENSAIO Nº:			2020.10.0246		
INTERESSADO:			RODRIGO BONELI LIDÓRIO		
Endereço:	RUA SANTA MARIA, 967	Cidade/Estado:	CAPIVARI DE BAIXO-SC		
CNPJ:	NÃO INFORMADO	CEP:	88745-000		
IE:	-	Fone:	(48) 9 9138-0820		
SOLICITAÇÃO:			ANÁLISE DE MATERIAL - CINZA DE PROPELENTE DE MUNIÇÃO DE ARMA DE FOGO		
INFORMAÇÕES DA AMOSTRAGEM					
Identificação da Amostra: Cinza de propelente de munição de Arma de Fogo					
Endereço da coleta:		Rua Santa Maria , 967	Município de Coleta:		Capivari de Baixo - SC
Ponto de Amostragem:		-	Data da Coleta:	30/10/2020	Hora da Coleta (24h): 13:00
Responsável pela amostragem:		Interessado	Tipo de Amostragem:		simples
			Matriz:		Sólida - cinzas
Data de entrada no Laboratório: 30/10/2020					
ENSAIO	RESULTADO	METODOLOGIA		DATA INÍCIO	DATA TÉRMINO
Nitrito	3,98 mg/kg	Extração e análise com Kit de Análise Merck		09/11/2020	09/11/2020
Nitrato	49,8 mg/kg	Extração e análise com Kit de Análise Merck		09/11/2020	09/11/2020
OBSERVAÇÕES:					
1- Os ensaios foram realizados pela Química Cintia Souza de Silva CRQ - 13200023.					
2- Os resultados apresentados neste relatório se referem somente aos itens ensaiados.					
3- Este relatório somente poderá ser reproduzido integralmente.					
4- Coleta da amostra realizada pelo cliente. O Laboratório se isenta das responsabilidades inerentes aos procedimentos e as informações relativas à coleta.					
Data de emissão do Relatório de Ensaio : Tubarão (SC), 12 de novembro de 2020.					
<p align="center"> FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA - UNISUL Centro Tecnológico Anselmo Dederinger Villar Ferrin Laboratório de Análises Químicas - LAQ  Prof. Ms. Elias Rodrigues Pedrosa Engenheiro Químico - CRQ 13ª R. 13302488 Responsável Técnico </p>					