

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

**JAQUELINE BRANDANI DA COSTA SANTOS**

**Métodos analíticos aplicados à ciência forense**

LORENA

2020

JAQUELINE BRANDANI DA COSTA SANTOS

**Métodos analíticos aplicados à ciência forense**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola de Engenharia  
de Lorena da Universidade de São  
Paulo como requisito parcial para a  
obtenção do título de Engenheira  
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Talita  
Martins Lacerda

LORENA  
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

da Costa Santos, Jaqueline Brandani  
Métodos analíticos aplicados à ciência forense /  
Jaqueline Brandani da Costa Santos; orientadora  
Talita Martins Lacerda. - Lorena, 2020.  
50 p.

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia  
Química - Escola de Engenharia de Lorena da  
Universidade de São Paulo. 2020

1. Ciência forense. 2. Documentoscopia. 3.  
Balística. 4. Meio ambiente . 5. Técnicas analíticas.  
I. Título. II. Lacerda, Talita Martins, orient.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha mãe, por dedicar sua vida para que eu pudesse construir a minha.

Ao meu pai e familiares que me ajudaram a ter a melhor formação pessoal e acadêmico-profissional possível. Em especial às minhas irmãs que sempre estiveram ao meu lado sendo meu apoio em qualquer adversidade que a vida trouxesse.

Aos meus amigos, que me acompanharam em diferentes momentos da minha vida, a República Amazona por me proporcionar um lar em Lorena e ao Guilherme por ser minha calmaria.

À Escola de Engenharia de Lorena, em nome de seus professores, funcionários e colegas discentes, que me propiciaram crescimento acadêmico e pessoal grandioso.

Ao pessoal do Laboratório de Biopolímeros, Biorreatores e Simulação de Processos (LBBSim), do Departamento de Biotecnologia, que me ofereceu um grande aprendizado nesses últimos meses, sobretudo ao Professor Júlio César dos Santos que me proporcionou essa oportunidade.

À Professora Talita Martins Lacerda pela atenção e orientação precisa nesse trabalho.

## RESUMO

COSTA SANTOS, J. B. **Métodos analíticos aplicados à ciência forense**. 2020. 50p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A ciência forense é uma área de grande importância para a sociedade, sobretudo na revelação da verdade para a resolução de crimes. O avanço da tecnologia permitiu o aperfeiçoamento de técnicas analíticas, e conseqüentemente uma melhor qualidade na análise de dados forenses. O presente trabalho corresponde a uma revisão bibliográfica sobre a perícia química de forma geral, bem como sua função e importância para a sociedade. Algumas técnicas analíticas comuns na rotina de um químico forense são apresentadas, que possibilitam identificar, recuperar, reconstruir e analisar as evidências de crimes durante investigações, com foco em três importantes áreas da ciência forense: a documentoscopia, a balística e o meio ambiente. Métodos espectroscópicos, cromatográficos e de análise morfológica, assim como suas respectivas aplicações no dia a dia de um perito químico, são descritos, sendo possível concluir que as áreas da documentoscopia e da balística estão mais avançadas no que diz respeito à padronização de técnicas analíticas comparativamente ao meio ambiente forense. Pretende-se mostrar, com esse texto, a importância da ciência forense para alcançar a justiça e como o profissional da química tem um papel relevante nessa área.

Palavras chaves: Ciência forense. Documentoscopia. Balística. Meio ambiente. Técnicas analíticas.

## ABSTRACT

COSTA SANTOS, J. B. **Analytical methods applied to forensic science.** 2020. 50p. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Forensic science is an area of great importance to society in solving crimes by revealing the truth. The development of more precise analytical techniques allowed better results in the analysis of forensic data. The present work corresponds to a bibliographic review on general aspects of forensic chemistry, as well as its function and importance to society. Some common analytical techniques used to identify, recover and analyze the evidences of crimes during investigations are presented, focusing on three important areas of forensic science: documentoscopy, ballistics and the environment. Spectroscopic, chromatographic and morphological analysis methods, as well as their respective applications in the daily routine of a chemical expert, are described, and it is possible to conclude that the areas of documentoscopy and ballistics are more advanced with regard to the standardization of comparative analytical techniques to the forensic environment. It is intended to show the importance of forensic science to achieve justice and how the professional of chemistry has a relevant role in this area.

Key words: Forensic science. Documentoscopy. Ballistics. Environment. Analytical techniques.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de artigos encontrados na literatura no estudo da documentoscopia.....	18
Figura 2 - Gráfico das porcentagens de trabalhos em função do ano e tipo de técnica analítica empregada.....	19
Figura 3 - Espectros Raman gerados para diferentes cores de tinta.....	21
Figura 4 - Esquema de um espectrômetro de massas.....	22
Figura 5 - Espectros Raman gerados para os números questionáveis 7 (a) e 4 (b).....	26
Figura 6 - Espectros de massa de cédulas de Real obtidos por EASI(+) MS: (a) R\$ 100, (b) R\$ 50, (c) R\$ 20 e (d) R\$ 10. ....	27
Figura 7 - Amostras de resíduos de chumbo antes (A, B, C) e depois (A', B', C') do uso do reagente colorimétrico. Disparo realizado a partir de (A) 4 m, (B) 9 m e (C) 12 m.....	34
Figura 8 - Concentrações de chumbo, bário, antimônio obtidas em larvas cadavéricas durante processo de decomposição de porca doméstica.....	35
Figura 9 - Vestígios dos GSR nas mãos dos atiradores, armas de fogo e campo de tiro após tiros com NTA de 9 mm marcados com compostos luminescentes.....	36

## LISTA DE SIGLAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscope
ATR	Attenuated total reflectance
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
CPC	Código de Processo Civil
CPP	Código de Processo Penal
CSIA	Compound Specific Isotope Analysis
DESI	Desorption ionization electrospray
DI	Dual inlet
DSC	Differential scanning calorimeter
DTA	Differential thermal analysis
EASI	Easy ambient sonic-spray ionization
EDX	Energy dispersive X-ray
ESI	Electrospray ionization
FIRMS	Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry Network
FTIR	Fourier transform infrared
GC	Gas chromatography
GSR	Gunshot residue
HPLC	High performance liquid chromatography
HIS	Hyperspectral imaging
ICR	Ion cyclotron resonance
ICP	Inductively coupled plasma
ILR	Ignitable liquid residue
IML	Institutos de Medicina Legal
IMS	Espectrometria de mobilidade de íons
IRMS	Isotope-ratio mass spectrometry
IV	Infravermelho
LC	Liquid chromatography
LDI	Laser desorption ionization
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MeV-SIMS	Secondary ion mass spectrometry using MeV ions
MS	Mass Spectrometry

NTA	Non toxic ammunition
OES	Optical emission spectrometry
PIXE	Particle induced x-ray emission
PS	Paper spray
Py-GC	Pyrolysis-gas chromatography
SEM	Scanning electron microscope
SIM	Single ion monitoring
SPME	Solid-phase microextraction
TOF-MS	Time-of-flight mass spectrometry
TOF-SIMS	Time-of-flight secondary ion mass spectrometry
TGA	Thermogravimetric analysis
TLC	Thin layer chromatography
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
XRF	X-ray fluorescence analysis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>1.1</b>	<b>Contextualização</b> .....	10
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	11
1.2.2	Objetivos específicos .....	11
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	12
<b>3.1</b>	<b>A perícia</b> .....	12
3.1.1	Origem .....	12
3.1.2	Legislação .....	12
3.1.3	Áreas de atuação .....	13
<b>3.2</b>	<b>O perito</b> .....	14
<b>3.3</b>	<b>Ramos da perícia</b> .....	14
3.3.1	Química forense.....	15
3.3.2	Documentoscopia.....	15
3.3.2.1	<i>Técnicas analíticas empregadas na documentoscopia</i> .....	19
3.3.2.2	<i>Exemplos de análises reais no contexto da documentoscopia</i> .....	25
3.3.3	Balística forense.....	27
3.3.3.1	<i>Técnicas analíticas empregadas na balística forense</i> .....	29
3.3.3.2	<i>Exemplos de análises reais no contexto da balística forense</i> .....	33
3.3.4	Meio ambiente forense.....	36
3.3.4.1	<i>Técnicas analíticas e exemplos de análises reais no contexto do meio ambiente forense</i> .....	39
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	43
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

Desde os primórdios da civilização humana, a necessidade de investigação de um ato criminoso tornou-se algo essencial para a justiça social. A disseminação da importância dessa busca levou ao desenvolvimento da ciência forense.

A ciência forense tem como objetivo esclarecer um problema de interesse do sistema de segurança pública e da justiça criminal, baseando-se em conceitos fundamentais da física, da biologia, da química e da matemática (FACHONE; VELHO, 2007). De forma interdisciplinar, busca responder às perguntas-chave de investigações criminais (SEBASTIANY *et al.*, 2013).

O campo da criminalística ainda é uma área em desenvolvimento no Brasil, e pesquisas vem contribuindo para seu crescimento e relevância. Adicionalmente, o progresso das técnicas analíticas tem auxiliado na qualidade das investigações (ROMÃO *et al.*, 2011).

No presente texto de revisão apresenta-se uma visão geral da perícia, sua função e importância para a sociedade, bem como exames periciais frequentemente utilizados pelos peritos em três áreas: a documentoscopia, que estuda a verificação da autenticidade de documentos, a balística, que analisa aspectos que envolvem o disparo de uma arma de fogo, e o meio ambiente, que investiga as ações prejudiciais causadas à natureza por ação humana. Os métodos analíticos comuns na rotina de um perito químico também são considerados.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho teve como propósito apresentar a ciência forense e expor as técnicas analíticas e a função de um perito químico em três ramos da perícia: documentoscopia, balística e meio ambiente.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Apresentar uma visão geral da ciência forense (origem, legislação e áreas de atuação) e da função de um perito químico.
- Descrever três ramos da ciência forense: documentoscopia, balística e meio ambiente.
- Descrever alguns métodos analíticos aplicados à rotina de um perito químico: espectroscopia, espectrometria de massas, cromatografia, microscopia, espectrometria atômica, fluorescência de raios-X e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.
- Mostrar a crescente importância da ciência forense e os benefícios obtidos a partir de avanços tecnológicos das técnicas analíticas.
- Apresentar alguns exemplos práticos de atuação da perícia nos três ramos estudados para ilustrar os métodos laboratoriais comuns na rotina de um perito químico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho corresponde a uma revisão bibliográfica abrangendo um conhecimento geral da ciência forense e das técnicas laboratoriais usadas pela química forense em documentoscopia, balística e meio ambiente. No decorrer das sessões, a evolução das técnicas analíticas e da química forense no estudo de casos envolvendo os três ramos são apresentadas. Os materiais de pesquisa que foram utilizados possibilitaram a construção das ideias sobre o assunto, o que faz com que o trabalho seja classificado como uma pesquisa exploratória (GIL, 2002).

O texto foi construído usando, principalmente, a ferramenta de busca “Web of Science”, aplicando-se filtros para limitar os resultados aos trabalhos publicados entre os anos de 2016 e 2020. As palavras-chave majoritariamente usadas foram “documentoscopia”, “ballistic forensics” e “environmental forensics”, permitindo o acesso a muitas das referências citadas nessa monografia. Outras monografias, dissertações de mestrado e teses de doutorado também auxiliaram na elaboração do texto e foram devidamente citadas.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 A perícia

#### 3.1.1 Origem

Os primeiros registros do uso de exames periciais foram identificados na antiguidade, entre os povos babilônicos, árabes e persas. Desde esta ocasião, quando eram consideradas práticas de cunho religioso e feitas por sacerdotes, as técnicas evoluíram enormemente, e hoje em dia trata-se de um recurso de grande relevância na provação de uma situação delituosa (ESPÍNDULA *et al.*, 2012). Um termo semelhante ao que se entende atualmente por criminalística surgiu em meados do século XIX, sugerindo que o conhecimento utilizado pela ciência fosse aproveitado para decifrar delitos criminais (GARRIDO; GIOVANELLI, 2009).

O uso da perícia no Brasil teve início com a medicina legal, motivado pela tradição dessa disciplina no mundo. Esse fato iniciou a instauração e maior consolidação da filosofia da perícia, isto é, o conhecimento científico a favor da

justiça em busca do bem-estar físico e psicológico do homem (ESPÍNDULA, 2009).

A ciência forense tem na perícia uma fonte confiável e essencial de informação para as investigações, que são o foco principal das justiças civil e criminal (SEBASTIANY *et al.*, 2013). A perícia consiste no estudo técnico e imparcial dos acontecimentos, e tem como objetivo a resposta decisória da justiça (PEREIRA, 2013).

### 3.1.2 Legislação

As perícias judiciais podem ser classificadas como civil e criminal (ESPÍNDULA *et al.*, 2012). A primeira está basicamente relacionada a situações presentes no Código de Processo Civil (CPC), que envolvem patrimônio, bens ou qualquer outro bem jurídico de direito. O exame pericial civil poderá envolver até três peritos, nomeado pelo juiz (conhecido como “perito do juízo”) e/ou pelas partes envolvidas (ESPÍNDULA, 2009).

A perícia criminal está descrita na legislação penal do Código de Processo Penal (CPP), em que o Estado se ocupa de investigar e punir os delitos que chegam ao poder judiciário (ESPÍNDULA, 2009). A perícia criminal foi edificada formalmente no CPP em 1941 com a edição do Decreto-Lei nº 3.689, especialmente em seus artigos n. 158 a 184, que torna a investigação pericial de possíveis atos delituosos um auxílio da justiça. Esse fato elevou a importância da perícia no campo judicial, promovendo maiores investimentos em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, e favorecendo acordos com universidades (DE SOUZA, 2011).

### 3.1.3 Áreas de atuação

A ciência forense exige um vasto conhecimento em áreas da química, da biologia, da matemática, da física e de muitas outras, sendo considerada uma ciência interdisciplinar (SEBASTIANY *et al.*, 2013). Calazans e Calazans (2010) descreveram a ciência forense como uma disciplina ampla e com seus agentes atuando em diversas áreas da sociedade, sendo:

1. Balística: estudo de crimes relacionados ao uso de armas de fogo.
2. Documentoscopia: verificação da legitimidade de documentos, moedas, selos, rótulos cédulas, entre outros.
3. Meio ambiente: investigação de crimes ambientais, tais como desmatamentos, pesca e/ou caça ilegais, incêndios, contaminação de rios e mares, entre outros.
4. Química forense: análise de substâncias em amostras químicas, como combustíveis, resíduos metálicos, entre outros.
5. Papiloscopia forense: coleta e análise de impressões digitais nos locais do crime e que podem ser usadas como provas.
6. Toxicologia forense: análise de substâncias em amostras biológicas, como venenos, entorpecentes e drogas em geral.
7. Genética de identificação humana: comparação de material genético (DNA).
8. Antropologia forense: associação de peritos médicos e odontólogos legistas que estudam a identificação de um cadáver ou indivíduo vivo.
9. Psiquiatria forense: averiguação de sanidade mental.
10. Computação forense: verificação e análise de conteúdo e/ou pirataria em hardware e software.

### **3.2 O perito**

O perito é o profissional responsável pela prática pericial, ou seja, quem irá executar as análises técnico-científicas para a descoberta de todas as informações do processo. Essa profissão necessita de um vasto conhecimento e de intensa especialidade relacionada à área de atuação específica. Assim, justifica-se a grande interdisciplinaridade da perícia, que envolve o conhecimento em áreas como engenharias, medicina, geologia, química, física e ciências biológicas (DE SOUZA, 2011).

Assim como o CPP, a Lei Federal 12.030, de 17 de setembro de 2009, concede autonomia técnico-científica e funcional à atividade da perícia criminal, transcrita parcialmente mais adiante, e descreve o perito oficial como um profissional contratado pelo Estado, ingressado no serviço público mediante um

concurso público. Os profissionais da perícia abrangem o perito médico legista, os peritos odontologistas e o perito criminal, sendo o último encarregado das tarefas relacionadas ao contexto científico (MAYRINK, 2016).

Art. 2º No exercício da atividade de perícia oficial de natureza criminal, é assegurado autonomia técnica, científica e funcional, exigido concurso público, com formação acadêmica específica, para o provimento do cargo de perito oficial.

Art. 5º Observado o disposto na legislação específica de cada ente a que o perito se encontra vinculado, são peritos de natureza criminal os peritos criminais, peritos médico-legistas e peritos odontologistas com formação superior específica detalhada em regulamento, de acordo com a necessidade de cada órgão e por área de atuação profissional.

Esses especialistas periciais comparecem à cena do crime em busca de evidências que possam desvendar as circunstâncias e o autor de um determinado delito a partir da coleta de vestígios, como material biológico, fragmentos de impressões digitais, objetos, vestes, cartuchos, projéteis, material contaminado, entre outros (FACHONE; VELHO, 2007).

O juiz poderá considerar todas as provas geradas durante a investigação, que se dividem em subjetivas, produzidas por testemunho ou interpretação de pessoas, e periciais, elaboradas a partir de comprovação científica (ESPÍNDULA *et al.*, 2012). Com o passar dos anos, as provas periciais têm demonstrado maior relevância para a justiça, por serem menos sujeitas a erros, distorções ou má-fé, comuns nas provas subjetivas (ESPÍNDULA *et al.*, 2012). Entretanto, muitos fatores podem influenciar as análises periciais e provocar diferentes conclusões ao final do laudo, como por exemplo, a não proteção de objetos encontrados no local do crime e um intervalo de tempo longo até a investigação dos vestígios deixados (PORTAL DO GOVERNO DE SÃO PAULO).

### **3.3 Áreas da perícia**

#### **3.3.1 Química forense**

A química forense é a especialidade em que o profissional irá determinar a natureza dos elementos e as substâncias químicas envolvidas na investigação, descrevendo suas características e analisando diferentes fatores de acordo com o método utilizado (CALAZANS; CALAZANS, 2010). É uma das áreas de grande uso pela perícia, pois abrange diversos tipos de amostras, como bebidas, drogas,

tintas, resíduos de explosão, combustíveis, entre outros, estando presente em quase todas as disciplinas da ciência forense (DE SOUZA, 2011)

A química, como ciência, é dividida em suas grandes áreas (orgânica, inorgânica, físico-química, analítica), que são constantemente associadas nas análises laboratoriais forenses para a obtenção de resultados. Os avanços tecnológicos têm contribuído fortemente para o estudo das substâncias envolvidas na rotina laboratorial de um químico, com o surgimento de instrumentos mais precisos e confiáveis (ALEXIOU *et al.*, 2005).

Atualmente, muitos países dão prioridade a técnicas analíticas forenses não destrutivas, como por exemplo a fluorescência de raios-X, a espectroscopia no infravermelho (IV) e a espectroscopia Raman (SCHMIDT, 2015), que serão apresentadas nos tópicos seguintes dessa monografia.

### 3.3.2 Documentoscopia

A documentoscopia é o ramo criminal em que se verifica a autenticidade e a integridade de documentos e, em caso contrário, sua autoria e os meios empregados para sua produção (DE SOUZA, 2011). Trata-se de disciplina forense bastante desenvolvida no Brasil (ESPÍNDULA, 2009).

A alteração de documentos é um delito que tem crescido nos últimos anos. No Brasil, o foco dos especialistas forenses é o papel-moeda, levando o Banco Central a apresentar, em 2010, uma segunda geração com itens de segurança adicionais. Entretanto, tais avanços não foram suficientes para impedir novas falsificações (ROMÃO *et al.*, 2011; SCHMIDT, 2015).

O avanço das técnicas analíticas é fundamental para os exames periciais, pois contribui para uma resolução mais segura dos crimes. A documentoscopia corresponde a um ramo de bastante relevância no exercício pericial criminal e a uma área que foi muito beneficiada pelos avanços tecnológicos que surgiram com o passar do tempo. Esta área da ciência forense tem como um dos objetivos dificultar ações de infratores através do uso de métodos precisos de resolução de problemas e de identificação de documentos adulterados.

Além de investigar um documento, a documentoscopia também busca encontrar seu autor, o que a diferencia de outras disciplinas que estudam a escrita (MENDES, 2003). Compõe a documentoscopia a grafotécnica, a mecanografia, as alterações de documentos, e o exame de moedas metálicas, selos, papéis, papéis-moeda, tintas, instrumentos escreventes, entre outros (MENDES, 2003).

Por ter como prova o papel físico do documento duvidoso, as técnicas analíticas mais indicadas são aquelas consideradas não destrutivas, em que se preserva o material, o que nem sempre é possível. Outra premissa analítica que também é levada em consideração para a análise pericial é a não necessidade de preparo da amostra, o que torna o exame relativamente rápido (ROMÃO *et al.*, 2011).

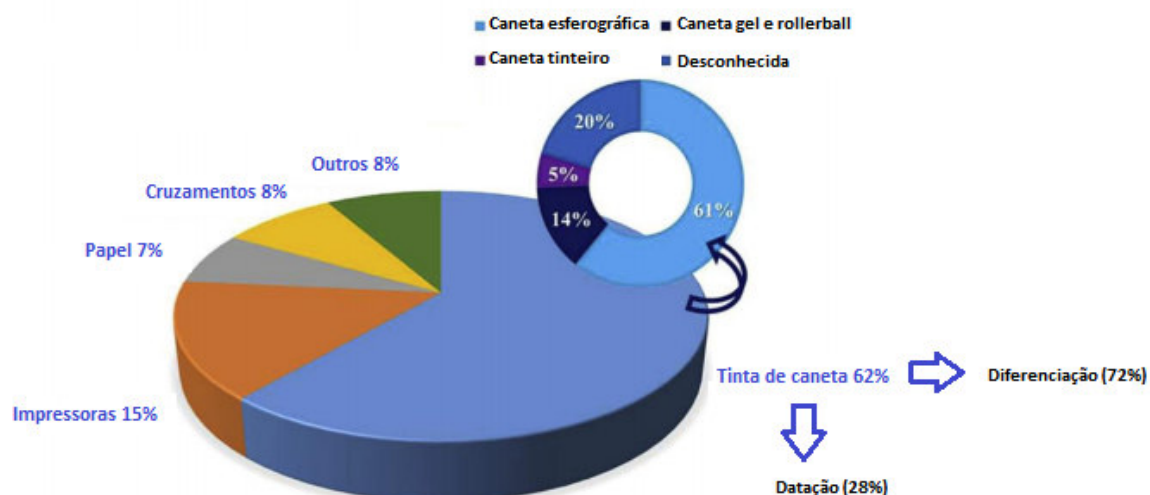
Mendes (2003) classifica a fraude documental em três categorias: falsificações, alterações e autenticidade. Uma característica muito importante no que diz respeito às falsificações é a impossibilidade de reproduzir perfeitamente a assinatura de outra pessoa, ou seja, toda imitação é descoberta pela análise documental. Algumas dificuldades enfrentadas pelos profissionais forenses dessa área são a datação de documentos, o cruzamento de traços, as montagens e letras de forma e algarismos (MENDES, 2003), que tornam os exames laboratoriais um desafio.

O objeto fundamental de análises em documentoscopia é a tinta utilizada no documento. De acordo com Borba (2012), a tinta contém corantes, pigmentos, solventes, resinas, lubrificantes, biocidas, surfactantes, entre outros compostos químicos orgânicos e inorgânicos, que tornam a investigação pericial complexa. Com o passar do tempo, algumas técnicas analíticas são desenvolvidas e outras são aprimoradas, com o objetivo de permitir uma análise de melhor qualidade e proporcionar maior confiança ao trabalho do perito.

As Figuras 1 e 2 apresentam informações quantitativas sobre artigos publicados na literatura científica pertinente nos últimos anos, de acordo com a amostra examinada e com a técnica analítica empregada. O gráfico ilustrado na Figura 1 separa os artigos em função da amostra que foi estudada: 62% correspondem a tinta de caneta, 15% a impressoras, 7% a papel, 8% a

cruzamentos e 8% a outros estudos. Destes 62%, 61% foram estudos de canetas esferográficas, e 72% estiveram relacionados com a diferenciação da tinta. Os demais estudos focaram na datação das amostras (BRANDÃO, 2015).

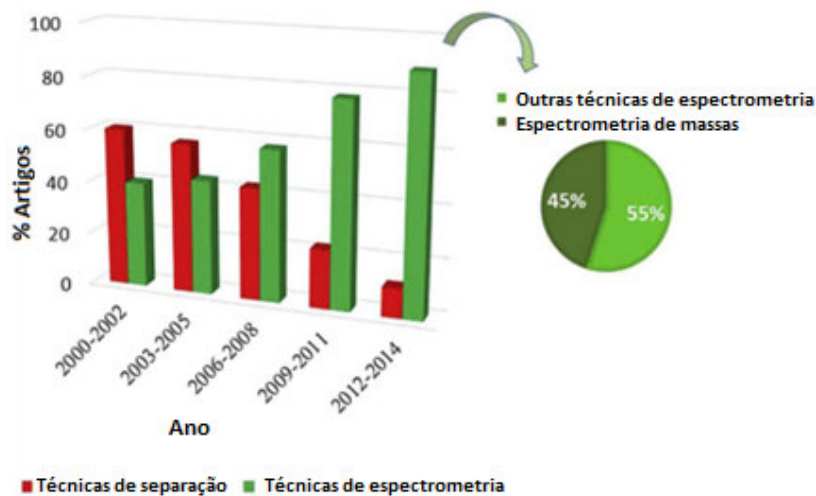
Figura 1 - Distribuição de artigos encontrados na literatura no estudo da documentoscopia.



Fonte: Adaptado de BRANDÃO, 2015.

A Figura 2 apresenta as porcentagens de trabalhos de acordo com o ano e o tipo de técnica analítica utilizada, e é possível observar um aumento da utilização de técnicas espectrométricas com o passar dos anos. Entre os estudos, aproximadamente 45% empregaram análises por espectrometria de massas (MS), enquanto os artigos restantes valeram-se de outras técnicas analíticas (BRANDÃO, 2015).

Figura 2 - Gráfico das porcentagens de trabalhos em função do ano e tipo de técnica analítica empregada.



Fonte: Adaptado de BRANDÃO, 2015

### 3.3.2.1 Técnicas analíticas empregadas na documentoscopia

Análises de documentos suspeitos podem ser conduzidas por exames físicos ou óticos, porém os químicos e físico-químicos geram resultados mensuráveis e reprodutíveis e são, por isso, os mais eficientes (BRANDÃO, 2015). Para Moore e colaboradores (2019), os métodos óticos são comuns na investigação de documentos, pois envolvem procedimentos acessíveis e não destrutivos. Porém, métodos mais sensíveis são necessários em alguns casos, como por exemplo, quando as tintas têm cores semelhantes. Além disso, os métodos óticos não são capazes de fornecer informações da composição química da amostra. Algumas técnicas consideradas mais robustas são a espectroscopia Raman, a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR, do inglês *attenuated total reflectance Fourier transform infrared*), e a microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios-X (SEM-EDX, do inglês *scanning electron microscope - energy dispersive X-ray*) (MOORE *et al.*, 2019). Outras análises que também merecem destaque na investigação forense de documentos são a espectrometria de massas (MS, do inglês *mass spectrometry*), a cromatografia em camada delgada (TLC, do inglês *thin layer chromatography*), a cromatografia

líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*), e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, do inglês *gas chromatography-mass spectrometry*), (BRANDÃO, 2015). O uso de algumas dessas técnicas analíticas na documentoscopia será apresentado na sequência.

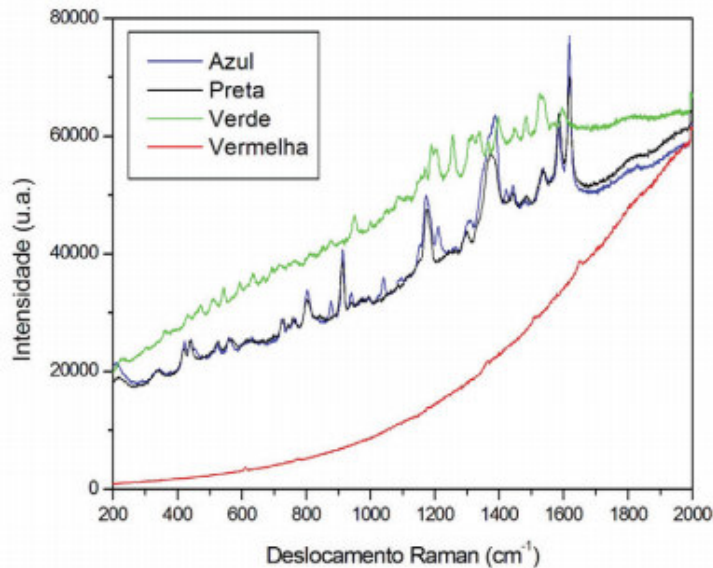
As técnicas analíticas espectroscópicas são baseadas na interação entre a radiação eletromagnética e a amostra em análise, que permite a execução de medidas quantitativas e qualitativas. Os diferentes tipos de técnicas espectroscópicas estão relacionados, em linhas gerais, com o comprimento de onda da radiação eletromagnética que é utilizada (BRUICE, 2006). A radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV), por exemplo, envolve comprimentos de onda entre 800 e  $10^6$  nm (HIGSON, 2009), e é uma técnica muito utilizada pelos químicos para auxiliar na identificação da estrutura de moléculas orgânicas.

A evolução de técnicas analíticas é motivada pela necessidade de interpretação dos dados gerados com maior eficiência e qualidade. Com o desenvolvimento de tecnologias para a falsificação de notas (papéis-moeda) e outros documentos, o uso de técnicas mais robustas passou a ser considerado indispensável para a obtenção de resultados confiáveis (SCHMIDT, 2015).

A espectroscopia Raman é uma das técnicas utilizada em análises forenses na comparação de tintas, no sequenciamento do cruzamento de traços e na identificação de falsificação de documentos (ROMÃO *et al.*, 2011). É uma técnica que não deteriora o documento analisado, sendo possível a realização de novos exames, se necessário (GOMES; SERCHELI, 2011). Como desvantagem da técnica, destaca-se o fato de o equipamento analisar as amostras de forma pontual, e a conversão dos dados para um mapeamento de superfícies grandes pode ser demorada (SILVA, 2017). Esse método utiliza uma fonte de laser específica de baixa potência, que atinge um ponto da amostra focado a partir de um microscópio (GOMES; SERCHELI, 2011). A radiação do laser interage com as moléculas presentes na amostra, e a luz se espalha em diferentes frequências em função das ligações químicas que as constituem (GOMES; SERCHELI, 2011). A

Figura 3 ilustra diferentes espectros Raman gerados para quatro cores de tintas diferentes.

Figura 3 – Espectros Raman gerados para diferentes cores de tinta.



Fonte: (GOMES; SERCHELI, 2011).

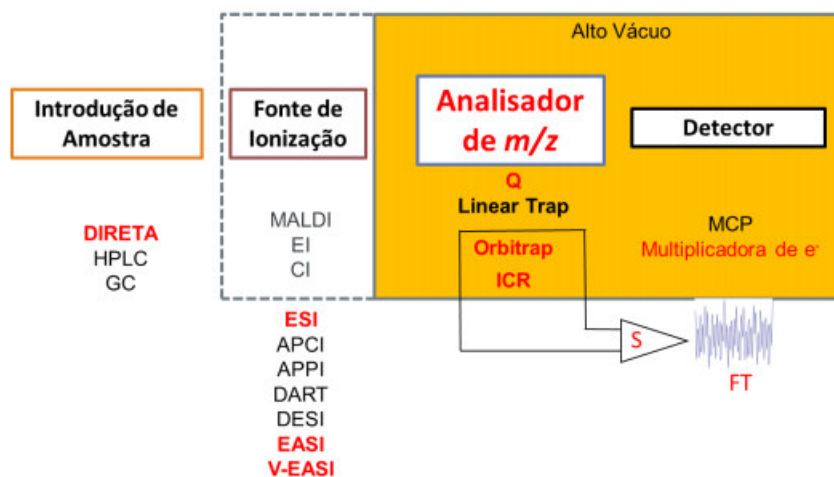
Em seu estudo sobre análises de documentos, Brandão (2015) afirma que a espectroscopia Raman acoplada à AFM é uma combinação importante para a análise de papéis, pigmentos e misturas usadas na fabricação de documentos, sejam eles verdadeiros ou falsos. Os resultados da investigação de cartas de motorista brasileiras autênticas e falsas, e de papéis-moedas nacionais e internacionais, demonstraram uma alta resolução dos espectros que apresentam aspectos químicos e morfológicos relevantes (BRANDÃO, 2015).

A partir de um espectro Raman é possível diferenciar diversas tintas com composições químicas semelhantes, o que é indispensável para a documentoscopia (GOMES, SERCHELI, 2011; ROMÃO *et al.*, 2011). Além disso, trata-se de uma técnica que não demanda preparo de amostra e que pode ser aplicada diretamente na superfície do documento analisado sob diferentes condições (BRANDÃO, 2015; GOMES, SERCHELI, 2011). Com a AFM é possível analisar superfícies a partir de mudanças em seu relevo, e trata-se de técnica capaz de gerar imagens com resolução atômica, proporcionando o acesso à morfologia de superfícies em escala nanométrica (BRANDÃO, 2015).

A MS é uma técnica analítica muito empregada em exames periciais, sendo um método que não se baseia em radiação eletromagnética (BRUICE, 2006). É frequentemente utilizada em conjunto com outras ferramentas analíticas como a cromatografia (principalmente HPLC e GC) (HIGSON, 2009), e oferece resultados qualitativos e quantitativos de maneira eficiente relacionados à estrutura de constituintes orgânicos e inorgânicos em misturas complexas, às concentrações relativa e absoluta de elementos de uma mistura e à composição isotópica de amostras (BRUICE, 2006).

De maneira geral, os equipamentos empregados nas análises de espectrometria de massas são constituídos por um sistema de injeção do analito, um sistema de ionização, um acelerador de íons por campo elétrico, uma região de dispersão dos íons em função da razão massa/carga ( $m/z$ ) e um detector, que irá identificar os íons e gerar os sinais correspondentes (HIGSON, 2009) (Figura 4).

Figura 4 – Esquema de um espectrômetro de massas.



MALDI: ionização e dessorção a laser assistida por matriz; HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência; EI: ionização por elétrons; GC: cromatografia gasosa; CI: ionização química; ESI: ionização por electrospray; Q: quadrupolo; APCI: ionização química a pressão atmosférica; ICR: ressonância de íons por ciclotron; APPI: ionização química por fotoionização; MCP: microchannel plate; DESI: ionização de dessorção por electrospray; FT: transformada de Fourier; DART: análise direta em tempo real; EASI: ionização ambiente por spray sônico; V-EASI: ionização ambiente por spray sônico e efeito Venturi

Fonte: (SCHMIDT, 2015).

Duas fontes de ionização que são utilizadas na análise de pigmentos nas investigações forenses são o MALDI-MS (do inglês, *matrix-assisted laser*

*desorption/ionization mass spectrometry*) e o LDI-MS (do inglês, *laser desorption ionization mass spectrometry*) (ROMÃO *et al.*, 2011). Tais técnicas, entretanto, apresentam limitações na análise forense devido à degradação de pigmentos usados em canetas esferográficas (dependendo da energia e do laser escolhidos), à necessidade de destruição de documentos pela utilização de solventes (a ação de extrair o corante do papel cancela as chances de contraprova) e, no caso do MALDI, à necessidade de o processo ser conduzido sob vácuo, detectando apenas compostos não-voláteis (ROMÃO *et al.*, 2011).

A ionização simples (EASI, do inglês *easy ambient sonic-spray ionization*) é muito utilizada na análise forense de documentos (ROMÃO *et al.*, 2011), e Jurisch (2019) considera essa técnica de ionização a mais simples e eficiente. Na espectrometria de massas por ionização simples (EASI-MS) a amostra não passa por um preparo prévio, sendo viável para diferentes tipos de analitos e superfícies (CARVALHO, 2016). É um método de ionização que basicamente consiste em ionizar o analito a partir de um *spray* contendo uma solução de metanol acidificado, que é liberado a uma alta velocidade para a produção de íons, sendo um procedimento rápido e simples, sem a necessidade de emprego de voltagem, radiação ou aquecimento (ROMÃO *et al.*, 2011). O uso da técnica de EASI-MS para a investigação de documentos mostrou grandes vantagens na análise de cruzamento homogêneo de traços feitos por canetas esferográficas azuis e de números suspeitos de falsificação (ROMÃO *et al.*, 2011).

Um estudo apresentado por Domingos e colaboradores (DOMINGOS *et al.* 2017) ilustra as vantagens da utilização da técnica de MS em documentoscopia. Os pesquisadores utilizaram a técnica de ionização por *spray* de papel (PS, do inglês *paper spray*) no modo de ionização positiva (PS (+)) para analisar a autenticidade da segunda geração de papel-moeda brasileiro (Real) e o cruzamento de traços de canetas esferográficas azuis. Os mapas espectrais fornecidos pelo método de espectrometria de massas por ionização por *spray* de papel (PS-MS) são de grande qualidade, oferecem características qualitativas e quantitativas de soluções complexas, e o *spray* de papel pode ser conectado a um espectrômetro de massas portátil, sendo muito interessante para a ciência forense (DOMINGOS *et al.*, 2017). Por reunir as vantagens de uma análise direta, rápida, pouco destrutiva e sensível, a ionização por PS é considerada de grande proveito para a documentoscopia

(JURISCH, 2019). A técnica de PS teve seu primeiro uso forense em 2012 e, desde então, tem sido também usada para análise de explosivos, drogas de abuso, agroquímicos, adulterantes de alimento e bebidas, tintas, entre outros (MCBRIDE *et al.*, 2019). Jurisch (2019) apontou que as técnicas com ionizações ambiente por PS, EASI e DESI (do inglês, *desorption ionization electrospray*) são eficientes para a documentoscopia na descoberta imediata de falsificação de documentos com as escritas feitas por um conjunto de canetas apagáveis (canetas que empregam meios químicos para remover a coloração das tintas). O PS se sobressaiu nos testes, mostrando uma maior sensibilidade quando comparado com a EASI, e uma maior simplicidade quando comparado com DESI. Assim, a PS-MS corresponde a uma técnica alternativa e eficiente para ser utilizada na rotina forense.

Uma técnica que tem se disseminado no estudo forense de documentos é chamada de imagem hiperespectral (HSI, do inglês *hyperspectral imaging*) ou espectrometria de imagem. Uma pesquisa recente de Brito (2018) trouxe informações satisfatórias no cruzamento de traços de canetas a partir de imagens hiperespectrais no Raman. A técnica foi capaz de determinar, de forma eficiente e objetiva, a ordem dos traços em cruzamentos feitos com canetas azuis e pretas com tinta à base de gel, com resultados melhores que aqueles obtidos por microscopia ótica (BRITO, 2018). Além disso, a técnica possui as vantagens de ser automatizada, não destrutiva e insensível ao meio ambiente para o exame de documentos (KHAN *et al.*, 2018). A formação de imagens hiperespectrais de documentos fundamenta-se na premissa de que cada tinta tem uma própria assinatura espectral (KHAN *et al.*, 2018). A ciência forense, em geral, também tem usufruído desse método em outras áreas, como na análise de resíduos corporais, de medicamentos falsificados, e de resíduos de explosivos (BRITO, 2018).

Uma técnica que tem revolucionado a ciência forense e, em geral, exibido resultados confiantes na documentoscopia, é conhecida como espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS, do inglês *isotope-ratio mass spectrometry*). Matos e Jackson (2019) afirmaram que a IRMS vem apresentando ótimas resoluções para a análise de papéis e, recentemente, começou a ser testada para tintas. Os pesquisadores acreditam no potencial da IRMS para tintas, pois

garantem uma assinatura isotópica em canetas de uma mesma marca (MATOS; JACKSON, 2019).

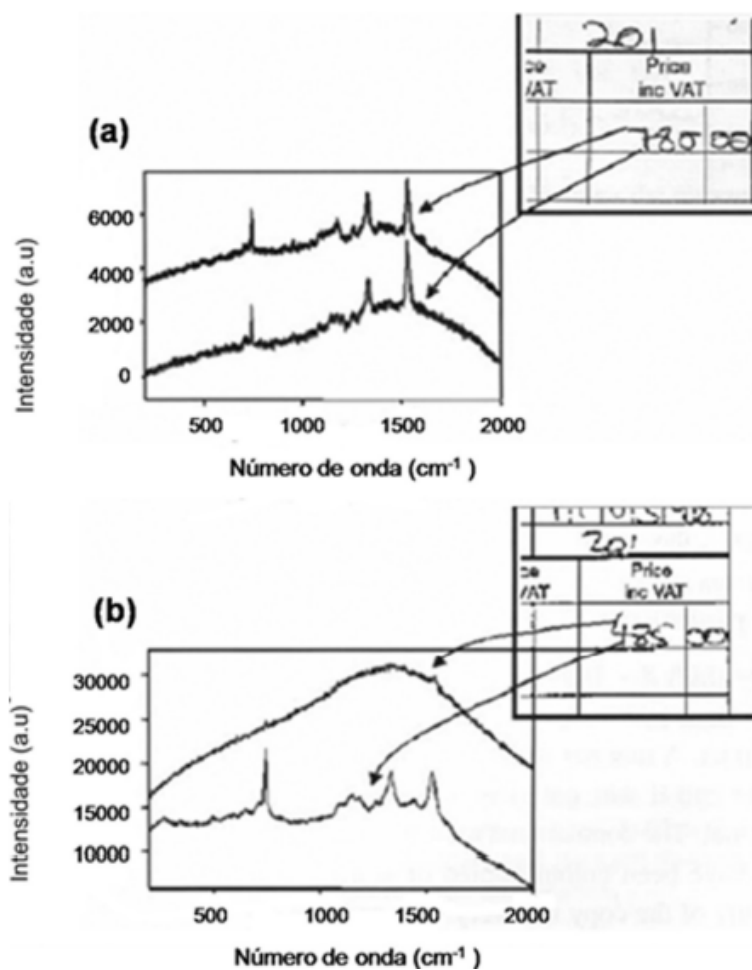
Um estudo recente testou três métodos diferentes no cruzamento de amostras usando uma caneta esferográfica azul, três impressoras a laser e duas impressoras a jato de tinta, com fabricantes e modelos diferentes. As técnicas usadas foram a TOF-SIMS (do inglês *time-of-flight-secondary ion mass spectrometry*), a MeV-SIMS (do inglês *secondary ion mass spectrometry using MeV ions*) e a PIXE (do inglês *particle induced x-ray emission*). Nesse estudo, a MeV-SIMS, que se trata de um método que faz a análise a partir da absorção de íons moleculares secundários na superfície da amostra após a passagem dos íons MeV, se mostrou muito promissora (MOORE *et al.*, 2019). Trabalhos anteriores indicaram o sucesso dessa técnica na determinação da ordem de deposição das linhas de tinta de seis canetas esferográficas azuis diferentes, na determinação se uma impressão digital está acima ou abaixo das linhas de tintas, e na identificação e geração de imagens de diferentes pigmentos orgânicos sintéticos (MOORE *et al.*, 2019).

### 3.3.2.2 Exemplos de análises reais no contexto da documentoscopia

Os exemplos mostrados a seguir ilustram o uso das técnicas analíticas nas investigações forenses documentoscópicas.

A Figura 5 apresenta um espectro Raman para dois algarismos suspeitos de fraudes, 7 e 4. Espectros idênticos foram gerados para diferentes posições da escrita do algarismo 7 (Figura 5 a), enquanto espectros Raman distintos foram gerados a partir do algarismo 4 (Figura 5 b).

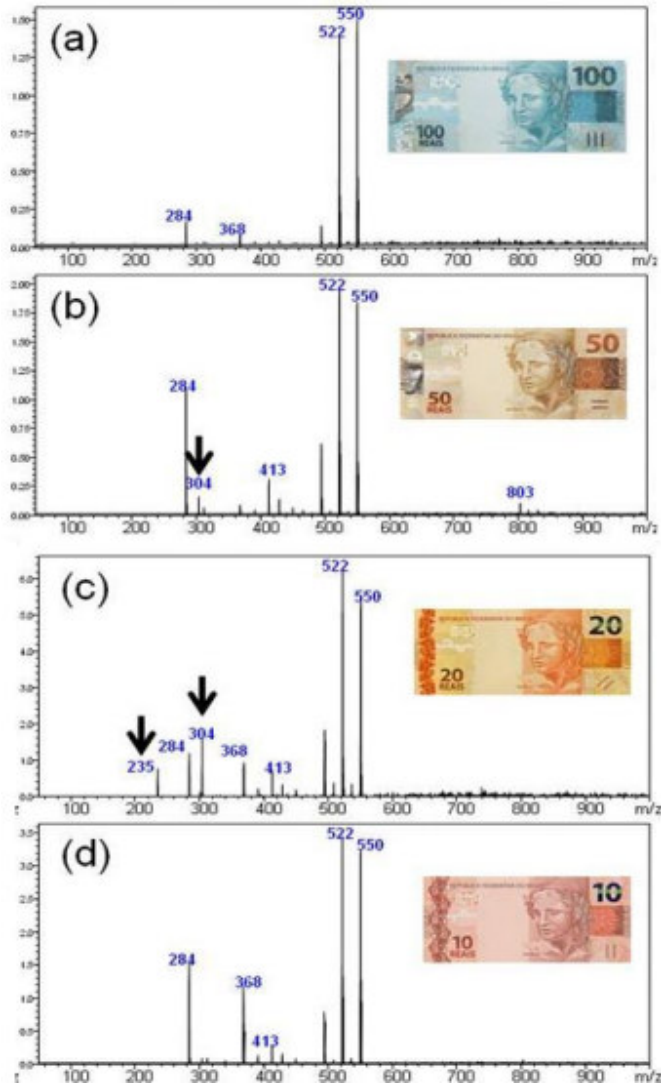
Figura 5 - Espectros Raman gerados para os números questionáveis 7 (a) e 4 (b).



Fonte: (ROMÃO *et al.*, 2011).

A Figura 6 ilustra o perfil químico de cédulas de Real por um EASI(+)-MS. É possível notar um espectro de massas muito semelhante em todos os tipos de notas, ou seja, há a presença de moléculas típicas para qualquer valor da nota (SCHMIDT, 2015). Essa característica é utilizada para a identificação de notas falsas que não apresentam essa particularidade (SCHMIDT, 2015).

Figura 6 – Espectros de massas de cédulas de Real obtidos por EASI(+) MS: (a) R\$ 100, (b) R\$ 50, (c) R\$ 20 e (d) R\$ 10.



Fonte: (SCHMIDT, 2015).

Considerando que muitos fatores influenciam a escolha da técnica adequada, limitações e benefícios devem ser ponderados, seguindo as premissas importantes da documentoscopia. Analogamente, na balística forense, as características das técnicas analíticas devem ser consideradas para se avaliar aquela adequada para cada caso.

### 3.3.3 Balística forense

Quando um delito com arma de fogo é cometido, muitos indícios são deixados, e cabe ao profissional de balística identificá-los (DE SOUZA, 2011).

A balística forense é a área da criminalística que tem como foco de prova material a munição (projétil, estojo, carga de projeção, carga de inflamação), a arma de fogo e os indícios deixados por ambos (CÂMARA, 2014; ROMÃO *et al.*, 2011). É um elemento de prova importantíssimo para a justiça no processo decisório da ocorrência ou não de um crime, e dos possíveis autores e vítimas (TOCCHETTO, 2013).

As perícias da balística incluem o estudo completo envolvendo o uso de armas de fogo, o caminho percorrido pela munição, o tipo de carga utilizada e todos os sinais deixados pelo agente (TOCCHETTO, 2013). Tocchetto (2013) separa a balística em três categorias: a interna, que envolve o estudo integral da arma de fogo (estrutura, mecanismo, funcionamento e tipo), a externa, que foca no entendimento amplo da trajetória do projétil (condições de movimento, velocidade, forma e massa), e a balística de efeitos, que são as consequências deixadas pelo disparo da arma (impactos, perfurações e lesões).

O perito de balística tem como um dos exames rotineiros em laboratório a análise dos vestígios deixados pela munição da arma de fogo usada pelo agente (DE SOUZA, 2011). Essa munição deixa resíduos que são acumulados em vários lugares quando o atirador a dispara, como nas mãos, nas roupas e nos braços do atirador, na superfície do alvo, no local do disparo e na arma (ROMÃO *et al.*, 2011; CÂMARA, 2014). O objetivo do perito, nesse contexto, é apontar o atirador a partir desses resíduos que são liberados após a saída da munição, conhecidos como *gunshot residues* (GSR) (ROMÃO *et al.*, 2011; CÂMARA, 2014). Além disso, a presença e quantidade dos GSR encontrados em determinada superfície e/ou nas lesões teciduais permite estimar a distância a partir da qual foi feito o disparo (DE OLIVEIRA, 2017).

Os compostos orgânicos dos GSR, como a nitrocelulose e a nitroglicerina, não são muito interessantes para as técnicas forenses por também serem encontrados em outros produtos do dia a dia. Estudos recentes nessa área utilizam os GSR orgânicos deixados após a combustão da pólvora, que são encontrados nas mãos do atirador e em estojos (ROMÃO *et al.*, 2011).

Os GSR são basicamente formados por elementos inorgânicos como chumbo, antimônio e bário, que são os marcadores químicos deixados pela

espoleta e, juntamente com as substâncias liberadas pela deflagração da pólvora, constituem os principais elementos a serem identificados nos laboratórios forenses (ROMÃO *et al.*, 2011; CÂMARA, 2014). Um tipo de munição livre de metais pesados, conhecida como munição não-tóxica (NTA, do inglês *non toxic ammunition*) vem ganhando mercado desde o início da década de 1980, quando a munição Sintox®, livre de chumbo, bário e antimônio, passou a ser comercializada (HARSHEY, DAS, SRIVASTAVA, 2020). A versão brasileira é comercializada pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) com o nome de munição ambiental (ROMÃO *et al.*, 2011), e é atualmente empregada pela Polícia Federal (CÂMARA, 2014). Costa (2016) afirma que a poluição ambiental causada pelas indústrias de munição convencional compõe 5% do lançamento de metais pesados na atmosfera, que trazem sérios riscos à saúde.

### 3.3.3.1 Técnicas analíticas empregadas na balística forense

O estudo da balística forense envolve diferentes métodos de análise, incluindo os não analíticos. Alguns estudos que não serão detalhados nesse trabalho, por não envolver a análise química, são a identificação da arma de fogo, as características da lesão tecidual, a trajetória da bala, a identificação pelo projétil, entre outros (DE OLIVEIRA, 2017). O foco do presente trabalho são os métodos analíticos presentes na rotina de um químico forense, e por isso, a análise dos GSR é a mais representativa para esse objetivo.

O método analítico mais utilizado para análise dos GSR inorgânicos é a microscopia eletrônica de varredura com detector de energia de dispersão de raios-X (SEM-EDX), que permite a caracterização de aspectos ligados tanto à morfologia quanto à composição química das evidências. Porém, a munição ambiental não é precisamente evidenciada pela SEM-EDX (ROMÃO *et al.*, 2011). O microscópio eletrônico de varredura (SEM) fornece alta resolução pela varredura da amostra em estudo por um feixe de elétrons (MALISKA, 2004). Quando acoplado ao detector de energia de dispersão de raios-X (EDX), possibilita a obtenção de informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra (MALISKA, 2004). Por obter resultados precisos, a SEM-EDX é considerada uma técnica confiável para a balística forense para a confirmação

do uso de uma arma de fogo por um indivíduo ou na proximidade dele (VANINI, 2014). Como desvantagem, apresenta altos custos de instalação e manutenção (VANINI, 2014).

As munições ambientais têm tornado a investigação por SEM-EDX insuficiente, e novos métodos capazes de identificar munições NTA e convencionais, como a espectrometria atômica de fluorescência de raios-X (XRF, do inglês *x-ray fluorescence analysis*), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*), testes colorimétricos e uso de marcadores luminescentes nas munições (ROMÃO *et al.*, 2011; HARSHEY, DAS, SRIVASTAVA, 2020) estão sendo utilizados para a análise dos GSR.

A XRF mostra-se vantajosa para a análise de resíduos inorgânicos de disparos de armas de fogo com a munição convencional, pois fornece grande exatidão e precisão, e o preparo da amostra é frequentemente simples (ROMÃO *et al.*, 2011). Trata-se de um método que possibilita determinar a composição química de um analito em diferentes estados físicos, a partir da medida do comprimento de onda absorvido e da intensidade da radiação emitida pelos átomos energizados na amostra. Assim, o sinal observado baseia-se nas linhas de emissão características para cada elemento (ROMÃO *et al.*, 2011). É possível, ainda, estimar a distância entre os personagens do delito (ROMÃO *et al.*, 2011). O uso da XRF para a munição ambiental tem se mostrado promissor, sendo possível a identificação de elementos inorgânicos como titânio, cobre e zinco (ROMÃO *et al.*, 2011). Porém, quando comparada a outros métodos de análise, como ICP-MS e ICP-OES, é considerada de baixa sensibilidade, especialmente para o antimônio (VANINI, 2014).

Atualmente, o ICP-MS tem se mostrado muito útil para a análise dos GSR sendo possível detectar concentrações de metais menores que  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (ROMÃO *et al.*, 2011). Como mencionado anteriormente, a partir da MS são obtidas informações qualitativas e quantitativas importantes da amostra em estudo, inclusive em relação à presença de isótopos (COSTA, 2016). O acoplamento do ICP com um espectrômetro de massas traz grande sensibilidade aos elementos amostrais, o que é muito importante para a balística forense (COSTA, 2016). A

pesquisa de Costa (2016) indica os elementos alumínio, zinco, cobre e estrôncio como GSR de munições limpas que foram identificados por ICP-MS, oferecendo um resultado confiável, sensível e eficiente para esse fim. Uma limitação encontrada foi a não identificação de traços de elementos após a lavagem das mãos pelo atirador (COSTA, 2016). Entretanto, o ICP é um método analítico que envolve um alto custo na instalação e manutenção, o que o inviabiliza considerando a realidade de muitos laboratórios forenses (VANINI, 2014). No Brasil, as análises de exames residuográficos nas mãos de supostos atiradores têm diminuído consideravelmente, o que é um indicativo da falta de acesso dos laboratórios forenses a esses equipamentos analíticos (VANINI, 2014).

O uso da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) para a análise dos GSR mostrou resultados promissores (VANINI *et al.*, 2015). Essa técnica apresenta, como vantagens, a sensibilidade na identificação de metais (com possibilidade de detecção simultânea de vários elementos), a simplicidade, a rapidez e o baixo custo quando comparada ao ICP-MS e à SEM-EDX. Vanini e colaboradores (VANINI *et al.* 2015) apresentaram um estudo baseado em otimização multivariada, que consiste na determinação das melhores condições de trabalho para as melhores três variáveis de um ensaio. Esse método teve como objetivo a medição de chumbo, bário e antimônio nos GSR utilizando a técnica de ICP-OES. Após a otimização, as melhores condições foram empregadas em situações simuladas na detecção de resíduos de arma de fogo. O estudo mostrou-se eficiente e sensível à detecção dos principais metais para casos em que a vítima é atingida por três ou mais tiros, mesmo após a lavagem da mão pelo atirador (VANINI *et al.* 2015).

A cromatografia é um método analítico amplamente empregado em conjunto com a espectrometria de massas. Trata-se de técnica que consiste na separação de componentes existentes em uma mistura a partir de uma coluna, que irá reter alguns compostos por mais tempo que outros (HARRIS, 2011). Em 2008, ensaios de cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massas (LC-MS, do inglês *liquid chromatography mass spectrometry*) mostraram resultados satisfatórios para resíduos orgânicos em estabilizantes de explosivos em baixas concentrações (ROMÃO *et al.*, 2011). Entretanto, experimentos

análogos foram conduzidos diversas horas após o manuseio do explosivo, sendo possível observar que resíduos orgânicos presentes em explosivos e armas de fogo são instáveis e se degradam em poucas horas, o que dificulta a análise (ROMÃO *et al.*, 2011).

Recentemente, um estudo demonstrou um avanço importante para a balística forense (GOUDSMITS *et al.*, 2019). O método utilizado foi a microextração em fase sólida seguida de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (SPME-GC-MS, do inglês *solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry*) para a detecção de compostos orgânicos. As partículas inorgânicas foram analisadas em uma etapa posterior por SEM-EDX. O experimento foi conduzido com uma única amostra dos GSR deixados nas mãos de um atirador após disparos duplos e simples de três diferentes tipos de munição de uma pistola e de um revólver de cano longo. Inicialmente, os compostos orgânicos foram analisados por SPME-GC-MS para evitar possíveis perdas dos elementos pelo armazenamento. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios para o perfil químico de compostos orgânicos dos GSR, e a análise posterior de elementos inorgânicos por SEM-EDX não mostrou qualquer divergência. Trata-se de estudo promissor que requer, entretanto, informações adicionais para que a técnica seja empregada de forma rotineira na balística forense (GOUDSMITS *et al.*, 2019).

Testes colorimétricos são utilizados na balística forense para a constatação rápida do possível atirador e da trajetória do disparo, porém uma comprovação posterior com técnicas mais sensíveis, como ICP-MS e SEM-EDX, se faz necessária, pois aqueles podem resultar em falsos negativos (DE FREITAS *et al.*, 2017; MOTTA, 2018). O uso desse método tem como principal vantagem a rapidez do processo, o baixo custo, a possibilidade de aplicação no local do crime, e a possibilidade de utilização na detecção dos GSR de munição limpa (DE FREITAS *et al.*, 2017; COSTA, 2016). Outros métodos colorimétricos mais antigos, como o teste de Walker, o teste do nitrato dérmico e o teste de Harrison Gillroy, que possuem algumas restrições de análise e não são mais frequentemente utilizados na rotina de análise, não serão descritos no presente trabalho (HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020).

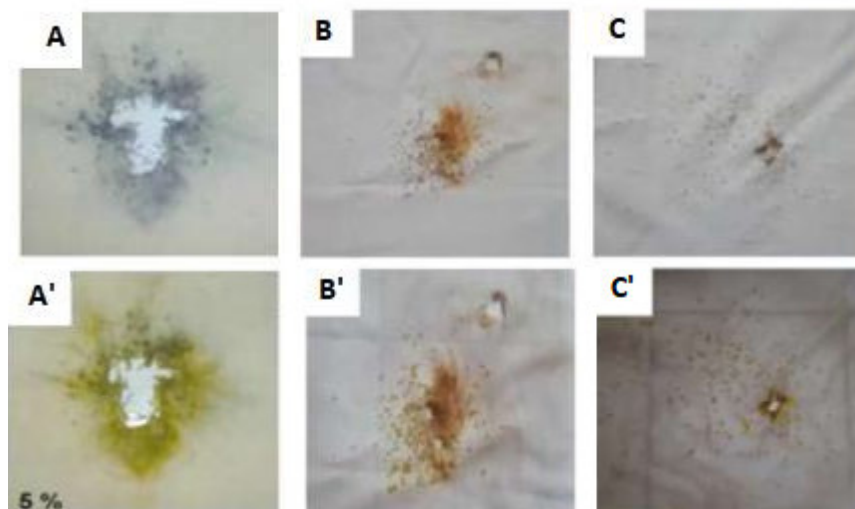
Alguns métodos alternativos empregados na balística forense envolvem o uso de marcadores luminescentes nas munições, para que os resíduos emitam luz quando excitados por uma fonte de radiação (CÂMARA, 2014). Desafios para a análise dos GSR surgiram com a introdução da NTA. Estudos feitos com marcadores compostos por metais de terras raras têm mostrado bons resultados, tanto para os GSR de munições convencionais, quanto para os de munições limpas (CÂMARA, 2014). Para ser utilizado como marcador luminescente, o composto precisa ser inerte, atóxico, termoestável, eficiente e ter identidade química. Os ensaios correspondentes são de fácil execução, rápidos, confiáveis, não requerem infraestrutura laboratorial complexa, e não é necessário preparo prévio do analito, sendo, portanto, muito viáveis para a prática forense (CÂMARA, 2014). O estudo de Harshey e colaboradores (2020) destaca o uso dos elementos da série dos lantanídeos como marcadores luminescentes na identificação das NTA e da munição convencional. Os testes mostraram que os marcadores baseados em lantanídeos foram identificados usando desde simples lâmpadas UV até SEM-EDX e espectroscopia Raman (HARSHEY; DAS SRIVASTAVA, 2020).

### *3.3.3.2 Exemplos de análises reais no contexto da balística forense*

Os exemplos mostrados a seguir ilustram o uso das técnicas analíticas nas investigações envolvendo a balística forense.

A Figura 7 ilustra um teste simples baseado em técnica colorimétrica para a detecção de resíduos de chumbo gerados por disparos de espingardas a partir de diferentes distâncias (4 m, 9 m e 12 m), usando uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) que reage com o chumbo metálico para formar iodeto de chumbo ( $PbI_2$ ), de coloração amarela característica. É possível observar que a intensidade da reação é maior nos casos em que o disparo é realizado a partir de distâncias menores (DE FREITAS *et al.*, 2017). O estudo com o reagente KI é vantajoso em comparação ao já utilizado rodizonato de sódio devido ao menor custo e por não demandar adição de reagentes coadjuvantes na preparação da amostra.

Figura 7 – Amostras de resíduos de chumbo antes (A, B, C) e depois (A', B', C') do uso do reagente colorimétrico. Disparo realizado a partir de (A) 4 m, (B) 9 m e (C) 12 m.

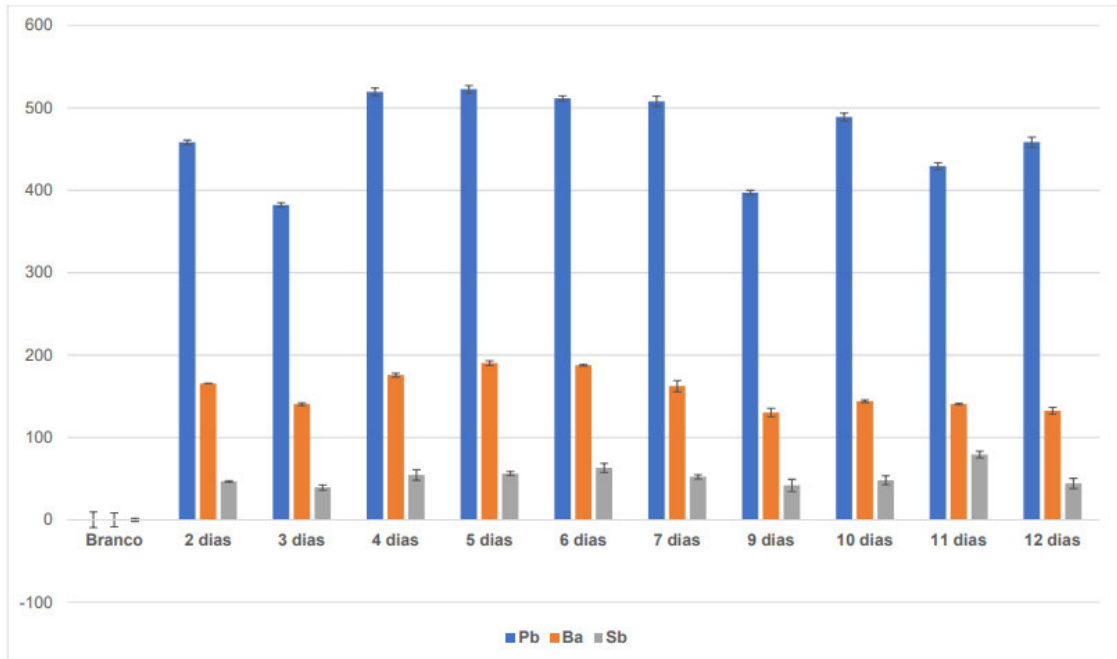


Fonte: Adaptado de DE FREITAS *et al.*, 2017.

O uso da técnica de ICP-OES na identificação dos elementos básicos dos GSR (chumbo, bário e antimônio) é muito útil e capaz de gerar resultados precisos e bastante confiáveis. Ensaios de ICP-OES foram conduzidos em amostras de larvas cadavéricas de uma porca doméstica morta com três disparos de curta distância (0,2 m e 0,4 m) de modo a simular um evento real (MOTTA, 2018). Com o início da decomposição, as larvas ingerem também os GSR provenientes da mistura iniciadora presente na espoleta da munição (MOTTA, 2018).

Alíquotas foram coletadas durante 12 dias (Figura 8), e a técnica foi capaz de gerar informações quantitativas para os três metais, com valores de limite de detecção e limite de quantificação iguais a, respectivamente, 1,49 e 4,97  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 0,15 e 0,50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e 4,79 e 15,97  $\mu\text{g L}^{-1}$  (MOTTA, 2018). Pode-se concluir que esse método tem importante utilidade em análises forenses, podendo ser utilizado para vítimas de armas de fogo em estágio de decomposição inicial, moderado e avançado (MOTTA, 2018).

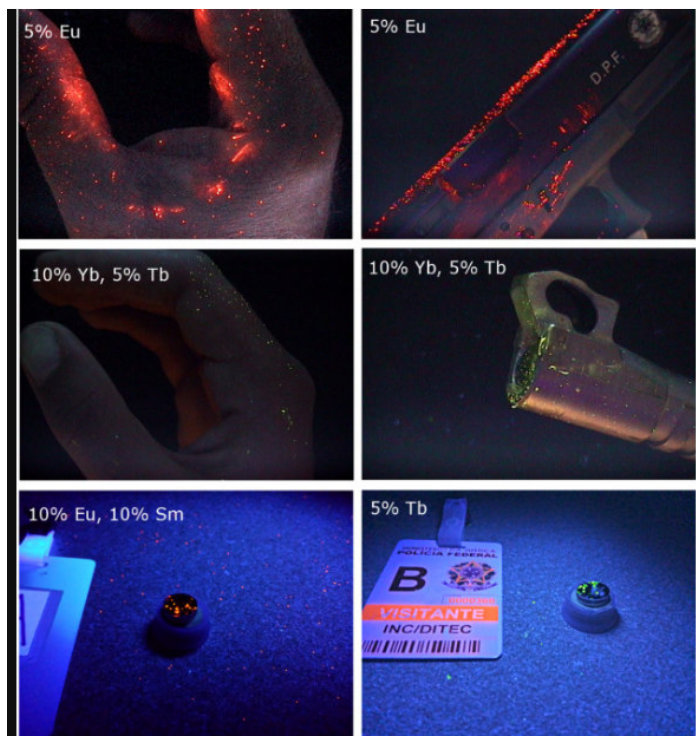
Figura 8 - Concentrações de chumbo, bário, antimônio obtidas em larvas cadavéricas durante processo de decomposição de porca doméstica.



Fonte: (MOTTA, 2018).

A próxima imagem (Figura 9) mostra o uso de marcadores luminescentes para identificação dos GSR a partir de uma radiação UV. Nesse estudo, foram utilizadas oito estruturas metal-orgânicas co-dopadas de lantanídeos como marcadores químicos em munições NTA.

Figura 9 - Vestígios dos GSR nas mãos dos atiradores, armas de fogo e campo de tiro após tiros com NTA de 9 mm marcados com compostos luminescentes.



Fonte: (Lucena *et al.*, 2019).

Por fim, é possível estimar que o perito químico que atua na balística forense necessita de ferramentas analíticas relativamente mais simples para a geração de provas confiáveis a partir da investigação de evidências que aquelas necessárias para a documentoscopia. Adiante, o meio ambiente forense será apresentado, assim como os métodos mais frequentemente empregados nesse âmbito para a elucidação de crimes ambientais.

### 3.3.4 Meio ambiente forense

O desenvolvimento econômico associado ao crescimento populacional tem contribuído cada vez mais para o desgaste ambiental. Porém, uma onda de conscientização sobre a preservação do meio ambiente trouxe grandes tomadas de decisão a favor da natureza, e esforços são direcionados a uma maior fiscalização e a investigações mais eficientes contra crimes ambientais (DA CUNHA; GUERRA, 2010).

Com a intensificação das investigações, o número de solicitações aos institutos de criminalística aumentou consideravelmente, o que motivou a criação

do Seminário Nacional de Perícias em Crimes contra o Meio Ambiente, que tem por objetivo promover o aprofundamento do conhecimento técnico-científico dos peritos oficiais sobre os métodos utilizados nas perícias (ESPÍNDULA, 2009).

O primeiro ato que certificou a necessidade da preservação do meio ambiente a nível mundial foi a Primeira Conferência Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, realizada em Estocolmo no ano de 1972 com o objetivo de responsabilizar as perdas ambientais (DE FARIAS *et al.*, 2012). Com o aumento da conscientização e da preocupação com o desgaste ambiental, legislada apenas por normas administrativas, o Brasil definiu os atos criminosos contra a natureza e as respectivas penalidades na Lei nº 9.605 de fevereiro de 1998, com descrição de cinco seções:

- I - Dos crimes contra a fauna
- II - Dos crimes contra a flora
- III - Da poluição e outros crimes ambientais
- IV - Dos crimes contra o ordenamento urbano e o patrimônio cultural
- V - Dos crimes contra a administração ambiental

A perícia ambiental é um ramo da ciência forense em crescimento no Brasil, e isso se deve à refinação da legislação ambiental (DA CUNHA; GUERRA, 2010). É uma área com alto grau de multidisciplinaridade, levando os institutos de criminalística a buscar por variedade de cursos superiores em seus profissionais (DE FARIAS *et al.*, 2012). As investigações forenses ambientais, representadas pelas unidades estaduais de perícia, estão presentes em grande parte dos estados, mas poucas são as análises concretas que afirmam precisamente os indícios de crimes de poluição e os níveis de contaminantes no meio ambiente, o que se deve a estudos insuficientes na área (BARBIERI, 2015). Muitos laboratórios forenses são compostos por uma escassa variedade de equipamentos, demonstrando a necessidade de maiores investimentos em pesquisas no setor. Internacionalmente, os avanços na área são reportados em periódicos como o “Journal of Environmental Forensics”, por exemplo (BARBIERI, 2015).

O profissional de meio ambiente forense tem como exame pericial delitos do tipo degradação de bens integrantes do patrimônio cultural, degradação de

recursos naturais em área de proteção ambiental, degradação ambiental decorrente de exploração mineral, entre outros (DA CUNHA; GUERRA, 2010).

Com a crescente conscientização da necessidade de preservação da natureza, legislações, organizações, conferências e projetos surgiram com o objetivo de auxiliar na diminuição de eventos maléficos ao meio ambiente (DA CUNHA; GUERRA, 2010).

Muitos crimes ambientais estão relacionados à fauna, como por exemplo o comércio ilegal de animais, maus tratos, caça e pesca proibidas, entre outros (DE FARIAS *et al.*, 2012). O comércio ilegal de animais silvestres é um problema global que movimenta entre 5 e 20 bilhões de dólares por ano (MATOS; JACKSON, 2019). De Farias *et al.* (2012) relatam alguns delitos contra a flora, tais como destruição de florestas e extração de produtos minerais em áreas de preservação permanente, desmatamento, exploração econômica ou degradação em área de domínio público, entre outros.

A poluição por meios químicos, físicos ou biológicos por ação do homem é o impacto ambiental que mais afeta a natureza. Como exemplo, pode-se citar a poluição hídrica, dos solos, atmosférica e sonora (DE FARIAS *et al.*, 2012). Inúmeros compostos químicos foram identificados como contaminantes ambientais nas últimas décadas. A fiscalização é crucial para proteger a qualidade do solo e das águas, mas a investigação ambiental também busca descobrir suas fontes e destino (KRUGE; LARA-GONZALO; GALLEGU, 2020).

A poluição hídrica é a principal fonte de poluição, pois alcança todas as formas de água presentes no planeta, tais como rios, lagos, mares, lagoas, vapores de água, geleiras, águas subterrâneas, etc. Conseqüentemente, atingem também qualquer ser vivo que consuma estas águas direta ou indiretamente (DE FARIAS *et al.*, 2012). O derramamento de petróleo é um crime ambiental de poluição hídrica frequente e que demanda perícia para o auxílio judicial no decreto das responsabilidades civis e penais (MULLER, 2014). Os solos também apresentam uma porção significativa dos casos de poluição, além de serem uma evidência importantíssima para investigações forenses com seu potencial de aderir e transferir pequenas partículas e matérias orgânicas para outras superfícies (CHAUHAN *et al.*, 2020). O solo encontrado em sapatos, roupas e

veículos de algum suspeito pode ser considerado como prova, ou em casos de crimes contra a vida selvagem, pode ser analisado em espécies silvestres suspeitas e furtadas (CHAUHAN *et al.*, 2020).

O mundo tem redefinido sua opinião sobre a importância do meio ambiente e a necessidade da perícia forense ambiental. A exemplo disso, a Organização Internacional de Polícia (INTERPOL) publicou um manual com orientações para a coleta de amostras ambientais de forma adequada para a investigação forense (ABDUL SAMAD *et al.*, 2020).

#### *3.3.4.1 Técnicas analíticas e exemplos de análises reais no contexto do meio ambiente forense*

O estudo do solo é uma importante fonte de provas para as investigações forenses ambientais. Essas podem envolver solos afetados por múltiplas fontes de poluição, o que torna a análise complexa e exigindo profundo conhecimento da origem dos diferentes poluentes (KRUGE; LARA-GONZALO; GALLEGRO, 2020). Por isso, os métodos analíticos são muitos, tais como espectroscópicos, microscópicos e de raios-X. Chauhan e colaboradores (2020) afirmam que os métodos espectroscópicos (ATR-FTIR, espectroscopia UV-VIS e espectroscopia Raman), em conjunto com a análise quimiométrica, são os mais apropriados para o estudo dos solos, mas aspectos diferenciais na identificação do suspeito presente na cena do crime não podem ser encontrados por essas técnicas, como a quantificação de componentes orgânicos e inorgânicos, o grau poluentes, o comportamento térmico e o comportamento cinético do solo (CHAUHAN *et al.*, 2020). Recentemente, técnicas de análise térmica incluindo calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*), e termogravimetria (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) vem sendo utilizadas na identificação da matéria orgânica em analitos de solo (CHAUHAN *et al.*, 2020). Essas técnicas estão presentes em vários laboratórios forenses (CHAUHAN *et al.*, 2020).

Uma elevação exponencial no consumo e no contrabando de agroquímicos vem sendo detectada no Brasil desde a década de 1950, classificando o país

como o segundo maior consumidor mundial de pesticidas (CROCOLI; ORTIZ; MOURA, 2020). Segundo relatório da Polícia Federal houve um aumento de 188% no contrabando de agrotóxicos entre os anos de 2015 e 2016 no Brasil (CROCOLI; ORTIZ; MOURA, 2020). Aguilar e colaboradores (2017) afirmaram que o impacto ambiental causado pelo uso de pesticidas tem estimulado o interesse no desenvolvimento de técnicas para a coleta de informações precisas sobre a presença de pesticidas como contaminantes, principalmente em reservatórios de água. A presença de dezenas de pesticidas foi detectada utilizando LC-MS em peixes e nas águas de rios próximos a atividades agrícolas. Em trabalho mais recente, solos de indústrias sucroalcooleiras foram analisados para detecção de carbofurano, agrotóxico da família dos carbamatos, por métodos de extração sólido-líquido e HPLC com detector UV. Não é possível determinar se a ausência do contaminante nas amostras se deve à sua não utilização no tratamento do canavial ou à sua rápida degradação no solo (GOULART *et al.*, 2018).

O derramamento de petróleo é um crime cujas investigações têm como objetivo apontar o período e a origem em que ocorreu a infração, a fim de responsabilizar o infrator e determinar as medidas de remediação e eventuais indenizações a serem pagas (MULLER, 2014). Amostras coletadas da pele de pinguins contaminados foram analisadas por espectrometria de massas utilizando fonte de ionização por *electrospray* (ESI, do inglês *electrospray ionization*) e analisador por ressonância ciclotrônica de íons (ICR, do inglês *ion cyclotron resonance*) para identificar com sucesso a embarcação que deu origem ao derramamento de petróleo (SCHMIDT, 2015).

Outro poluente que preocupa autoridades ambientais pela sua difícil degradação é o chamado betume, ou asfalto. Trata-se de substância derivada do petróleo, que está presente em reservatórios naturais ou que pode ser obtida a partir do refino. Um estudo de caso em amostras de água e solo contaminadas com betume foi feito na Nigéria usando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-GC-TOFMS) (SOJINU, 2020). Um dos objetivos do estudo foi definir compostos químicos não estudados anteriormente como indicadores ambientais em solos e aquíferos.

Assim como em outras formas de análises forenses do meio ambiente, as investigações relacionadas a incêndios podem ser complexas e envolvem poluentes de difícil identificação e subprodutos decorrentes da pirólise produzidos durante a combustão (KATES; RICHARDS; SANDAU, 2020). Esses interferentes são conhecidos como resíduos líquidos inflamáveis (ILR, do inglês *ignitable liquid residues*), e são os compostos responsáveis pela necessidade, em alguns casos, de técnicas analíticas avançadas. Kates e colaboradores (2020) conduziram um estudo comparativo entre o método padrão de GC-MS e a técnica de GC-GC-TOFMS. A primeira apresentou falhas na separação efetiva dos interferentes naturais do ILR. Já a GC-GC-TOFMS se sobressaiu e reduziu as tentativas experimentais em 20%, fornecendo resultados mais rápidos. Trata-se de estudo importantíssimo para análises de amostras provenientes de incêndios, considerados danos ambientais com custos econômicos e perdas ecológicas em todo o mundo (KATES; RICHARDS; SANDAU, 2020).

A presença de carvão betuminoso e antracito foi detectada em solos na cidade de Jersey City, localizada no estado norte-americano de New Jersey em um local onde, antigamente, havia uma estação ferroviária (HAGMANN *et al.*, 2020). As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e cromatografia gasosa de pirólise acoplada a espectrometria de massa (Py-GC-MS, do inglês *pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry*) foram empregadas, sendo que a Py-GC-MS mostrou-se vantajosa na determinação de matéria orgânica sólida por sua rapidez e especificidade química. De fato, essa técnica tem ganhado espaço na verificação forense ambiental de solos e sedimentos (HAGMANN *et al.*, 2020), apesar de ser um método destrutivo e de alto custo.

A presença de compostos organoclorados no meio ambiente pode causar sérios riscos à saúde humana. Estes podem permanecer no meio ambiente por muito tempo, e são encontrados, principalmente, em águas subterrâneas, podendo originar as chamadas “plumas”, que são contaminantes dissolvidos e transportados nessas águas (TEIXEIRA; ABREU, 2018). Por sua alta toxicidade, os responsáveis por seu despejo devem ser autuados (TEIXEIRA; ABREU, 2018).

No final da década de 1990 uma técnica analítica conhecida como CSIA (do inglês, *compound specific isotope analysis*) revolucionou as análises de

contaminações ambientais, principalmente no que diz respeito à identificação da origem da causa e à diferenciação de plumas (TEIXEIRA; ABREU, 2018). O uso de isótopos foi se tornando cada vez mais importante para a ciência forense, e em 2002 foi criada a *Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry Network*, FIRMS (Rede de Espectrometria de Massas de Proporção Isotópica Forense, tradução livre) (MATOS; JACKSON, 2019). A FIRMS, destinada à investigação forense, organiza conferências trienais que oferecem treinamentos para os profissionais forenses (MATOS; JACKSON, 2019). Anteriormente, as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas no modo de monitoramento seletivo de íons (GC-MS-SIM, *gas chromatography massa spectrometry single ion monitoring*) e a espectrometria de massas para razões isotópicas com dupla admissão (DI-IRMS, do inglês *dual inlet isotope ratio mass spectrometry*) eram as mais utilizadas no contexto do meio ambiente forense. Por apresentarem algumas limitações quando empregadas individualmente, uma associação das duas técnicas levou à criação do método GC-C-IRMS, em que o “C” representa uma interface de combustão entre o espectrômetro e o cromatógrafo. O método GC-C-IRMS, também conhecido como CF-IRMS (do inglês, *continuous flows IRMS*), pode ser dividido de acordo com a forma de preparo de amostras, destacando o tipo de análise por CSIA, que permite que as composições isotópicas sejam avaliadas individualmente para cada composto (TEIXEIRA; ABREU, 2018). Atualmente, esse é o método de análise é mais utilizado para razões de isótopos em estudos de meio ambiente forense (TEIXEIRA; ABREU, 2018).

A associação entre a IRMS e a cromatografia proporcionou avanços em diversas áreas da ciência forense na última década, trazendo resultados mais confiáveis (MATOS; JACKSON, 2019). No contexto do meio ambiente forense, Matos e Jackson (2019) apontaram o uso de IRMS nas investigações de delitos contra a vida selvagem, como comércio ilegal de plantas e animais. Além disso, essa técnica é sobretudo usada em contaminação ambiental, como em derramamento de compostos químicos e petróleo.

A técnica de *spray* de papel, já utilizada em outras vertentes forenses, tem se mostrado promissora na área do meio ambiente forense (MCBRIDE *et al.*, 2019). As investigações ambientais são basicamente feitas por GS-MS, que

analisa facilmente compostos orgânicos voláteis, produtos químicos industriais e outros compostos relativamente voláteis, e LC-MS, que identifica produtos químicos na água e no solo, como produtos farmacêuticos e agroquímicos (MCBRIDE *et al.*, 2019). Os estudos de Kruge e colaboradores (2020) apresentam o uso da GS-MS para pesquisas ambientais e impressões digitais químicas, e acrescentam que a análise da LC antes da GC-MS em situações de misturas complexas de poluentes colabora para o fornecimento das informações resultantes de fontes de poluição complexas. Também merece destaque o uso da técnica Py-GC-MS nas investigações de misturas não convencionais (KRUGE; LARA-GONZALO; GALLEGO, 2020). Entretanto, esses analitos também podem ser detectados por ionização ambiente (MCBRIDE *et al.*, 2019). As análises por *spray* de papel são rápidas e podem ser feitas no próprio ambiente de coleta das amostras, como no caso da identificação de inibidores de corrosão utilizados em refinarias de petróleo e estações de tratamento de águas residuais. Como exemplos, pode-se citar a detecção abaixo de  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$  de metaldeído, um moluscicida comum e poluente, e a detecção de herbicidas, como a triazina, em concentrações de ppb (MCBRIDE *et al.*, 2019).

A instrumentação portátil tem sido considerada como alternativa para investigações ambientais (LAM *et al.*, 2018). Lam e colaboradores (2018) reportaram o uso de GC-MS portátil para identificação de contaminantes orgânicos em amostras de ar e água em áreas de incêndio. O meio ambiente forense frequentemente lida com a vida humana e animal, e o uso de instrumentos portáteis, que podem gerar respostas rápidas no próprio local do incidente, pode ser muito interessante (LAM *et al.*, 2018).

#### **4 CONCLUSÃO**

A partir do conhecimento e do emprego de ferramentas da física, da biologia, da química e da matemática, a ciência forense busca esclarecer um problema de interesse do sistema de segurança pública e alcançar a justiça criminal. A presente revisão bibliográfica buscou reunir informações básicas sobre a perícia química e sua atuação nas áreas de balística, documentoscopia e meio ambiente, focando no papel fundamental exercido pelo perito químico, que se vale

de um amplo espectro de técnicas analíticas para o conhecimento profundo de uma dada amostra, usada como prova em um processo criminal.

A perícia forense ainda é uma área considerada em desenvolvimento, principalmente no Brasil, onde há pouco investimento em estudos e pesquisas. Já se conhece muitos métodos analíticos no mundo, mas pesquisas constantes em inovação são necessárias para que as novas formas de delito sejam identificadas.

Nesse sentido, as vertentes documentoscopia e balística estão mais avançadas em relação ao meio ambiente forense. A insuficiência de estudos acerca das técnicas e processos de investigação no meio ambiente forense pode ser justificada pela tardia criminalização de delitos cometidos contra a natureza no contexto brasileiro. No mundo, de forma geral, pode-se dizer que ainda há pouca preocupação com a perícia criminal do meio ambiente, mesmo que essa realidade tenha mudado nos últimos tempos. Dessa forma, muitos crimes são cometidos e poucos são investigados.

A documentoscopia possui vários desafios inerentes, pois muitas são as maneiras que as falsificações e alterações podem ser feitas. Pode-se estabelecer aqui um paralelo com o meio ambiente forense, uma vez que muitos são os compostos contaminantes, que levam a diferentes danos ao meio ambiente. Assim, justifica-se a necessidade de muitas e diversificadas técnicas analíticas na rotina dessas duas áreas da ciência forense. A balística forense é um pouco diferente, se analisada nesse sentido. A rotina de um químico forense, basicamente foca nas análises dos GSR, ou seja, nos elementos específicos presentes nas munições. Isso minimiza as diferentes análises químicas necessárias no cotidiano do perito. Mas a balística também enfrenta seus próprios obstáculos, como foi possível perceber no texto.

A ciência forense é imprescindível para desvendar a veracidade de crimes frente à justiça e à sociedade, e os profissionais forenses são os principais agentes dessa missão.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL SAMAD, Muhammed Siddik *et al.* Environmental forensic investigation of the air pollution from a cement manufacturing unit. **Environmental Forensics**, v. 21, n. 1, p. 37-47, 2020.
- AGUILAR, Juan Antonio Pascual *et al.* Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. **Science of the Total Environment**, v. 607, p. 752-760, 2017.
- ALEXIOU, Anamaria D. P. *et al.* **Química Forense sob olhares eletrônicos**. Campinas, SP. Millenium Editora, 2005. ISBN: 85-7625-060-8.
- BARBIERI, Cristina Barazzetti. **Caracterização de crime ambiental de poluição por meio de abordagem multiparamétrica e incorporando incerteza de amostragem**. Orientador: Jorge Eduardo de Souza Sarkis 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BORBA, Flávia de SL. **Desenvolvimento de métodos espectroanalíticos aplicados à documentoscopia, bens culturais e alimentos**. Orientador: Maria Fernanda Pimentel. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.
- BRANDÃO, Jandira Maria de Oliveira Bone. **Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica**. Orientador: Wanderson Romã. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.
- BRASIL. **Lei 12.030, de 17 de setembro de 2009**. Dispõe sobre as perícias oficiais e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2009/lei/L12030.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/L12030.htm). Acesso em: 17 de junho de 2020. 2009.
- BRUICE, Paula Yurkanis. **Organic Chemistry**. Tradução por Debora Omena Futuro, Alessandra Leda Valverde, Carlos Magno Rocha Ribeiro, Estela Maris Freitas Muri, Maria Behrens e Thelma de Barros Machado. 4. Ed. Pearson Education Inc, Prentice Hall, 2006. ISBN: 85-7605-004-8.
- BRITO, Livia Rodrigues. **Desenvolvimento de metodologias analíticas não destrutivas empregando imagens hiperespectrais no infravermelho próximo e Raman para análise de cruzamentos de traços de canetas**. Orientador: Maria Fernanda Pimente. 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.
- CALAZANS, Carlos Henrique; CALAZANS, Sandra Maria. **Ciência forense: das origens à ciência forense computacional**. São Paulo, SP: USP, 2010.
- CÂMARA, Sarita Silva. **Propriedades luminescentes Upconversion do YVO4: Er, Yb aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro**. 2014.
- CARVALHO, Erinaldo do Nascimento. **IMPORTÂNCIA DA EVOLUÇÃO DOS MÉTODOS DE IONIZAÇÃO À PRESSÃO AMBIENTE EM ESPECTROSCOPIA DE MASSAS NAS ANÁLISES FORENSES**. **Acta de Ciências e Saúde**, v. 2, n. 1, p. 1-27, 2016.
- CHAUHAN, Rohini *et al.* Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. **Forensic Chemistry**, v. 17, p. 100191, 2020.
- COSTA, Rayana Alvarenga. **Análise de Resíduo de Disparo de Armas de Fogo Utilizando ICP-MS: Caracterização de Munições Limpas**. Orientador: Profa. Dra. Maria Tereza W.D.C. Lima 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.
- CROCOLI, Luana C.; ORTIZ, Rafael S.; MOURA, Sidnei. Application of qNMR for legal and illegal pesticides based on azoxystrobin, λ-cyhalothrin, imidacloprid, tebuconazole, and thiametoxan: A forensic case. **Forensic Chemistry**, v. 17, p. 100195, 2020.
- DA CUNHA, Sandra Baptista; GUERRA, Antonio José Teixeira. **Avaliação e Perícia ambiental**. 10.ed. Rio de Janeiro. Bertrand Brasil, 2010. ISBN: 978-85-286-0698-0.
- DE FARIAS, André *et al.* **Perícia ambiental criminal**. Campinas, SP. Millennium Editora, 2012. ISBN: 9788576252559.

DE FREITAS, Guilherme Barroso Langoni *et al.* Aplicação Forense do Iodeto de Potássio: Um Novo Método Colorimétrico para Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 7, n. 1, p. 101-112, 2017.

DE OLIVEIRA, Gabriel Ferreira. USO DA BALÍSTICA FORENSE NA ELUCIDAÇÃO DE CRIMES. **Acta de Ciências e Saúde**, v. 2, n. 1, p. 1-17, 2017.

DE SOUZA, Raquel Oliveira. **A perícia criminal no Brasil: explanação histórica, legislativa e a função do perito**. Orientador: Gerson de Souza Mól. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Brasília.

DOMINGOS, Eloilson *et al.* **Desenvolvimento de Novos Métodos Analíticos em Química Forense e Petrolômica por Espectrometria de Massas Ambiente (Paper Spray) e Espectroscopia Portátil na Região do Infravermelho Próximo (MICRONIR)**. Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo.

ESPINDULA, Alberi *et al.* **Química Forense: ampliando o horizonte da perícia**. Campinas, SP. Millennium Editora, 2012. ISBN: 978-85-7325-252-8.

ESPINDULA, Alberi. **Perícia criminal e cível: uma visão geral para peritos e usuários da perícia**. Campinas, SP. Millennium Editora, 2009. ISBN:978-85-7625-188-0.

FACHONE, Patrícia; VELHO, Léa. Ciência forense: Interseção justiça, ciência e tecnologia. *Revista Tecnologia e Sociedade*, v. 3, n. 4, p. 139-161, 2007.

GARRIDO, Rodrigo Grazinoli; GIOVANELLI, Alexandre. Criminalística: origens, evolução e descaminhos. *Cadernos de Ciências Sociais Aplicadas*, Ano, v. 4, 2009.

GIL, Antonio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo, v. 5, n. 61, p. 16-17, 2002.

GOMES, Juliano de Andrade; SERCHELI, Maurício da Silva. Espectroscopia Raman: um novo método analítico para investigação forense em cruzamento de traços. **Revista Brasileira de Criminalística**, v. 1, n. 1, p. 22-30, 2011.

GOUDSMITS, Ellen *et al.* The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample. **Forensic science international**, v. 299, p. 168-173, 2019.

GOULART, Adilson Correia *et al.* Avaliação da contaminação ambiental por carbofurano em solo proveniente do cultivo de cana-de-açúcar. **Tecno-Lógica**, v. 22, n. 2, p. 187-193, 2018.

HAGMANN, Diane F. *et al.* Characterization of coal particles in the soil of a former rail yard and urban brownfield: Liberty State Park, Jersey City (NJ), USA. **International Journal of Coal Geology**, v. 217, p. 103328, 2020.

HARRIS, Daniel C. **Exploring Chemical Analysis**. Tradução por Júlio Carlos Afonso, Mauro dos Santos de Carvalho, Milton Roedel Salles e Oswaldo Esteves Barcia. 4. ed . China Lake, California, 2009. W.H. Freeman and Company. ISBN: 978-85-216-1803-4.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit Analytical Contributions of Lanthanide based Metal-Organic Frame Works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, p. 104597, 2020.

HIGSON, Séamus P. J. **Analytical Chemistry**. Tradução por Mauro Silva. McGraw- Hill Interamericana. Oxford University Press Inc, Nova York, 2009. ISBN: 978-0-19-850289-0.

JURISCH, Marina. **Espectrometria de massas com ionização paper spray: uma nova abordagem na solução de problemas forenses**. Orientador: Rodinei Augusti. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

KATES, Lisa N.; RICHARDS, Philip I.; SANDAU, Court D. The application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the analysis of wildfire debris for ignitable liquid residue. **Forensic Science International**, p. 110256, 2020.

KHAN, Muhammad Jaleed *et al.* Modern trends in hyperspectral image analysis: A review. **IEEE Access**, v. 6, p. 14118-14129, 2018.

KRUGE, Michael A.; LARA-GONZALO, Azucena; GALLEGO, José Luis R. Environmental forensics of complexly contaminated sites: A complimentary fingerprinting

LAM, Rylee *et al.* Person-portable equipment in environmental forensic investigations: application to fire scenes. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 50, n. 6, p. 672-681, 2018.

LUCENA, M. A. M. *et al.* Ammunition encoding by means of co-doped luminescent markers. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 539-546, 2019.

MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens. Florianópolis: Notas de aula**, p. 98, 2004.

MATOS, Mayara PV; JACKSON, Glen P. Isotope ratio mass spectrometry in forensic science applications. **Forensic Chemistry**, p. 100154, 2019.

MAYRINK, Rodrigo Ribeiro. **Exame pericial para detecção de fraudes em anilhas oficiais de passeriformes: uma ferramenta para o combate ao tráfico de animais silvestres**. Orientador: Carlos José de Carvalho Pinto. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.

MCBRIDE, Ethan M *et al.* Paper spray ionization: Applications and perspectives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 2019.

MENDES, Lamartine Bizarro. **Documentoscopia**. 2.ed. Campinas, SP. Millenium, 2003. ISBN: 85-86833-93-2.

MOORE, Katherine Louise *et al.* Determination of Deposition Order of Toners, Inkjet Inks, and Blue Ballpoint Pen Combining MeV-Secondary Ion Mass Spectrometry and Particle Induced X-ray Emission. **Analytical chemistry**, v. 91, n. 20, p. 12997-13005, 2019.

MOTTA, Larissa Campos. **Detecção de resíduos de disparo de arma de fogo em larvas cadavéricas por ICP OES**. Orientador: Wanderson Romão. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

MÜLLER, Camila Correia *et al.* **Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em áreas contaminadas por gasolina com etanol**. Orientador: Henru Xavier Corseuil. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.

PEREIRA, Daniel de Menezes. **Aspectos históricos e atuais da perícia médico legal e suas possibilidades de evolução**. Orientador: Irene Batista Muakad. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PORTAL DO GOVERNO SÃO PAULO. Institucional: Instituto de Criminalística. Disponível em: <https://www.ssp.sp.gov.br/fale/institucional/answers.aspx?t=2> . Acesso em: 07 de out 2019.

ROMÃO, Wanderson *et al.* Química forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química nova**, 2011.

SCHMIDT, Eduardo Morgado *et al.* Espectrometria de massas por FT-ICR e Orbitrap: química forense, análise de petróleo e seus derivados. 2015.

SEBASTIANY, Ana Paula *et al.* A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educación química**, v. 24, n. 1, p. 49-56, 2013.

SILVA, Carolina Santos. **Espectroscopia no infravermelho para aplicações forenses: documentoscopia e identificação de sêmen em tecidos**. Orientador: Fernanda Pimentel. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.

SOJINU, O. Samuel. Preliminary evaluation of bitumen contamination in environmental samples using comprehensive gas chromatography GcXGc–Time of flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Environmental Forensics**, v. 21, n. 1, p. 79-86, 2020.

TEIXEIRA, Luiz Guilherme Poggio; DE ABREU, Ana Elisa Silva. Aplicação da análise isotópica de composto específico (Técnica CSIA) em perícias ambientais para distinguir diferentes fontes de contaminação. **Revista do Instituto Geológico**, v. 39, n. 1, p. 31-41, 2018.

TOCCHETTO, Domingos. **Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos**. 7.ed. Campinas, SP. Millenium Editora, 2013: ISBN: 978-85-7625-295-5.

VANINI, Gabriela. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014. Tese de Doutorado. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Sano. 2014. 94p.

VANINI, Gabriela *et al.* Forensic ballistics by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy: Quantification of gunshot residues and prediction of the number of shots using different firearms. **Microchemical journal**, v. 118, p. 19-25, 2015.

