



Aplicação Forense do Iodeto de Potássio: Um Novo Método Colorimétrico para Identificação de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo

Forensic Application of Potassium Iodide: A New Colorimetric Method for Identification of Gunshot Residues

Guilherme Barroso Langoni de Freitas^{1*}, Emerson Carraro¹, Juliana Sartori Bonini¹, Vitor Sguissardi Giorno¹, Durinezio José de Almeida²

¹ *Departamento de Farmácia da Universidade Estadual do Centro-Oeste Guarapuava, PR, Brasil*

² *Faculdade Campo Real, Guarapuava, PR, Brasil*

* Corresponding author. E-mail: prof.gbarroso@yahoo.com.br

Received 13 July 2017

Resumo. Um dos processos mais comuns na análise pericial é a identificação de resíduos de armas de fogo. Atualmente, existem métodos super avançados para este procedimento, porém, é sabido que muitas localidades não possuem condições financeiras de adquirir estes equipamentos. O teste de triagem de suspeitos é realizado normalmente por ensaios de Griess e com rodizonato de sódio, entretanto, este último apresenta alguns inconvenientes como estabilidade baixa, custo mediano, interação com o teste de Griess e preparo dependente de outros reagentes. O presente estudo desenvolveu um novo método para identificação de chumbo, com menor custo, maior estabilidade e facilidade de preparo e que permite o teste posterior de nitritos.

Palavras-chave: Rodizonato de sódio; Iodeto de potássio; Chumbo; Arma de fogo; Ciências Forenses.

Abstract. One of the most common processes in forensic analysis is the identification of gunshot residues. Currently, there are super advanced methods for this procedure, however, it is known that many localities do not have the financial conditions to acquire these equipment. The suspect screening test is usually carried out by Griess, and sodium

rodizonate assays, however, the latter has some drawbacks such as low stability, median cost, interaction with the Griess test, and preparation dependent on other reagents. The present study has developed a new method for identifying lead, with lower cost, greater stability and ease of preparation and that allows the nitrite test later.

Keywords: Sodium rhodizonate; Potassium iodide; Lead, Fire gun; Forensic Sciences.

1. Introduction

A ciência forense desempenha um papel fundamental em grande parte dos processos criminais, e a veracidade das conclusões e o conseqüente sucesso na resolução de uma cena criminal é dependente da obtenção de provas¹. Uma das principais causas de morte por violência ao redor do mundo são os assassinatos provenientes do uso de armas de pequeno porte, as quais são responsáveis pela morte de mais de 1.000 pessoas todos os dias. Entretanto, o número de vítimas não-fatais é quase 7 vezes maior², causando quadros de morbidade, sequelas variadas irreversíveis e aumento do gasto público com saúde e previdência. Devido ao aumento expressivo no número de crimes com armas de fogo, torna-se fundamental o desenvolvimento de técnicas de resposta rápida, fácil manuseio e custo baixo com a finalidade de produzir provas concretas e confiáveis³.

No momento do disparo da munição um volume de material gasoso incandescente formado pelos produtos gerados na combustão dos componentes da munição é lançado. Dentre essa vasta nuvem de gases também são encontrados partículas do propelente, além de produtos da combustão dos compostos do *primer*⁴. Essas partículas sólidas, orgânicas e inorgânicas, são chamadas coletivamente de resíduos de disparos de armas de fogo (RDAF, em inglês, GSRs, *Gunshot residues* ou FDR, *Firearms discharge residue*)⁵. As principais partículas inorgânicas presentes nos RDAF são metais de chumbo, bário e antimônio. Como a maioria dos projéteis é composta de chumbo, este elemento ocupa um lugar privilegiado para identificar o possível atirador ou caracterizar a cena do crime^{3,5}.

Os resíduos de nitritos são provenientes da queima parcial ou incompleta do propelente e estão presentes em quantidades relativamente detectáveis em locais onde houve disparos de armas de fogo. Na ejeção desses resíduos após o disparo os mesmos podem se depositar nas mãos, roupas, cabelos e outras partes do corpo do atirador, devido à turbulência gerada na ejeção do projétil. É possível detectar

estes resíduos também na vítima, auxiliando até mesmo na determinação da distância e ângulos do disparo^{6,7}.

Vários métodos foram desenvolvidos para detecção destes elementos residuais, com variação de sensibilidade, custo, facilidade de manuseio e até mesmo manutenção de equipamentos. Os mais custosos e também de maior precisão são cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectroscopia ultravioleta (UHPLC-UV), microscopia eletrônica acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)⁸⁻¹⁴. Porém, existem testes colorimétricos rápidos, precisos e mundialmente aplicados, e.g. reação de rodizonato de sódio e teste de Griess (detecta íon nitrito)¹⁵⁻¹⁷. O teste do rodizonato de sódio (RS) baseia-se na detecção de chumbo em complexação com RS, que por consequência e característica do meio formará uma coloração azul-violeta ou até mesmo vermelho-rosado¹⁸⁻²⁰. Os testes colorimétricos são mais utilizados para detecção rápida do suspeito e trajetória de disparo, necessitando de confirmação posterior por métodos de maior sensibilidade, quando o acesso aos equipamentos for disponível. Esta triagem inicial barateia o processo e torna viável a perícia em localidades com menor recurso^{21,22}.

Apesar do custo reduzido do teste de RS em comparação as técnicas que utilizam equipamentos, ainda existem problemas, falhas e empecilhos na utilização deste método, i.e. necessita ser preparado no momento da análise com adição de outros reagentes adjuvantes, não permite armazenamento à médio prazo após o preparo, impossibilita o teste de Griess *a posteriori* e é um reagente considerado de custo intermediário.

O objetivo deste estudo foi propor um método novo de identificação dos RDAF com redução de custo, aumento da estabilidade, facilidade de preparo, boa sensibilidade comparado ao teste de RS e que permita a utilização do teste de Griess.

2. Métodos

A pesquisa foi realizada em três etapas. A primeira foi a fase de obtenção das amostras de RDAF, enquanto a segunda foi a análise desta amostra com o reagente proposto e, em seguida, a avaliação do teste de Griess, o qual pode apresentar falso negativo após o teste de RS.

Cento e vinte seis amostras de tecidos de algodão cru (50 x 50 cm) na cor branca foram utilizados inicialmente para determinar a concentração ideal do reagente de detecção desenvolvido e a influência das distâncias (4, 9 e 12 m) na identificação dos resíduos de chumbo. Estes foram atingidos por disparos intervalados de espingarda calibre 12 da marca Beretta® com os cartuchos de competição F-150 calibre 12 Olímpico. A escolha da arma com este calibre ocorreu devido a disponibilidade balística do Clube de Caça e Tiro de Guarapuava (CCTG) e do profissional que realizou os disparos. A região delimitada de coleta abrangeu toda área do tecido atingido, com prévio tratamento pelo reagente sensibilizante e posterior aplicação do reagente de detecção (ambos descritos adiante).

Os suportes onde os tecidos foram colocados foram substituídos após cada disparo, a fim de não haver a contaminação das amostras com o local previamente atingido. Como o objetivo do estudo não envolveu a determinação de resíduos na mão ou arma do atirador não houve necessidade de limpeza entre os disparos intervalados.

Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos individuais, transportadas em caixas térmicas seladas e analisadas no laboratório de Química Farmacêutica da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO). Guarapuava/PR.

Na etapa pré-analítica, realizou-se análise fatorial variando as concentrações das soluções aquosas de iodeto de potássio (KI) nas concentrações 1, 5, 10 e 15% e solução de ácido acético glacial 10% e 20% sobre o resultado colorimétrico final.

Para o Teste de Griess foram preparadas soluções aquosas de ácido sulfanílico (5 mg mL^{-1}), nitrito de sódio (6 mg mL^{-1}), ácido acético glacial 15% e solução metanólica de α -naftol ($2,8 \text{ mg mL}^{-1}$)²³. As soluções de ácido sulfanílico e α -naftol foram misturadas em quantidades iguais em uma bandeja previamente limpa e seca. Papéis fotográficos do tipo glossy foram mergulhados nessa solução e depois de secos a temperatura ambiente foram adequadamente condicionados. Para o controle positivo do teste de Griess, *swabs* esterilizados foram mergulhados na solução de nitrito de sódio, depois secos e embalados (*Swabs* de Griess) seguindo protocolo padronizado do ensaio²⁴. Um papel e um *swab*, não passaram pelas soluções, assim como um pedaço de tecido também não foi submetido ao disparo, no intuito de servirem como controle-negativo.

Sobre as amostras foram pulverizadas as soluções de ácido acético glacial 10% e 20% (metade das amostras para cada concentração), e em seguida, as soluções de KI foram aplicadas sobre os tecidos. No total, 120 amostras foram utilizadas, sendo metade delas pré tratadas com ácido acético glacial 20% e a outra metade com solução 10%. Testou-se as soluções de KI para cada concentração (1, 5, 10 e 15%), $n = 10$. Duas amostras para cada distância (4, 9 e 12 m) foram reservadas para a realização do teste de Griess como controle^{24,25}.

Sobre algumas amostras, nas três distâncias avaliadas, foram borrifados cerca de 5 mL de sangue humano, proveniente do estoque do Laboratório de Bioquímica da Unicentro destinados para pesquisa e ensino. Em seguida, o mesmo procedimento para identificação dos resíduos foi realizado.

Com objetivo de analisar a estabilidade de estocagem das soluções reagentes, estas foram preparadas e avaliadas imediatamente sobre as amostras e no 30º dia de estocagem à temperatura ambiente (média de 23 °C).

3. Resultados

As espingardas conseguem atingir um alvo efetivamente a uma distância de aproximadamente 50 m, porém estes disparos possuem significativa resistência aerodinâmica e perdem muita energia cinética durante a trajetória. Com isso, a severidade causada por essas armas é proporcionalmente inversa à distância do disparo até a vítima e pode ser dividida em três categorias de ferimentos²⁶. Os ferimentos de tipo 1 (distância menor do que 5 m), resultam em massiva transferência de energia cinética, destruição tecidual e alta taxa de mortalidade (85-90%). No tipo 2 (de 5 a 12 m), usualmente há menor destruição tecidual, maior dispersão da munição e perda de energia, conseqüentemente, a taxa de mortalidade é menor (15-20%), mas são os mais frequentes em quadros de hospitalização. Em distâncias a partir de 12 m a mortalidade é rara (de 0 a 3%) pois dificilmente os estilhaços ultrapassaram a pele, gerando apenas danos superficiais²⁷. As dispersões dos resíduos nas três distâncias diferentes (4, 9 e 12 m) podem ser observadas na Figura 1.

Os testes realizados com o KI demonstraram a formação da coloração amarela brilhante característica do precipitado de PbI_2 (Figura 2)²³. Observou-se que a intensidade da coloração foi inversamente proporcional à distância, ou seja, figura

2A' (distância de 4 m) obteve coloração amarela mais visível do que a 2B' e C' (9 e 12 m, respectivamente).

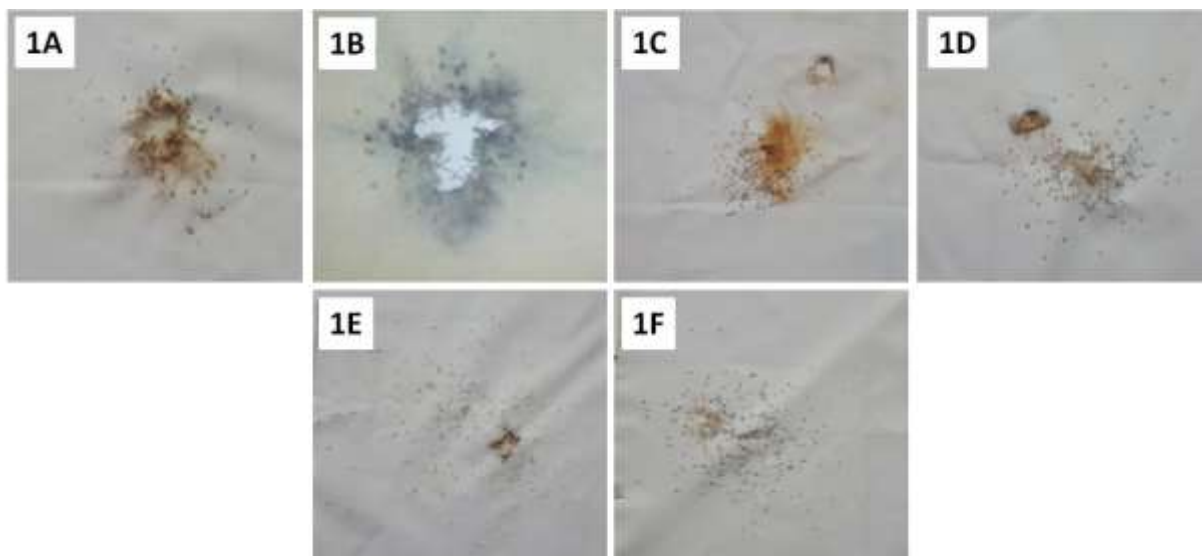


Figura 1. Amostras dos disparos antes da aplicação do reagente colorimétrico para as distâncias de 4 m (1A e 1B) 9 m (1C e 1D) e 12 m (1E e 1F).

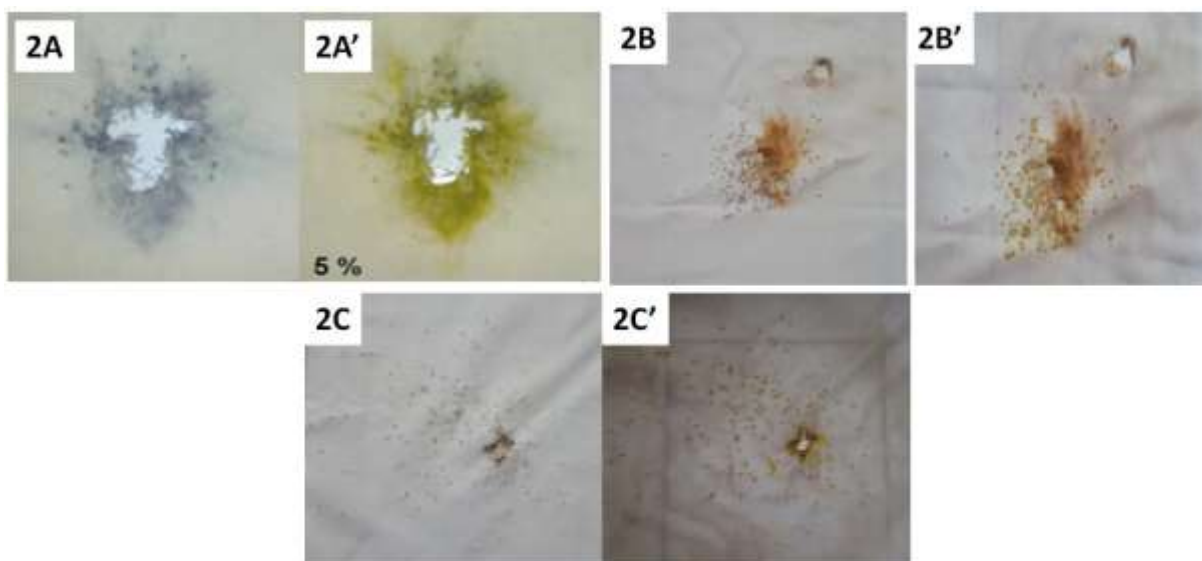


Figura 2. Amostras antes da aplicação do reagente colorimétrico (2A, 2B e 2C) e após (2A', 2B', 2C'), demonstrando apenas a concentração de 5%.

Observou-se que, dentre as concentrações avaliadas, a que demonstrou melhor resultado qualitativo foi a de 5%, sendo equivalente as mais concentradas, entretanto, superior a de KI 1% (Figura 3). A solução de ácido acético também não teve alteração dos resultados ao comparar as concentrações de 10 e 20%, sendo

então selecionada a menos concentrada. No teste realizado no momento do preparo e 30 dias após o mesmo, a coloração observada se manteve idêntica.

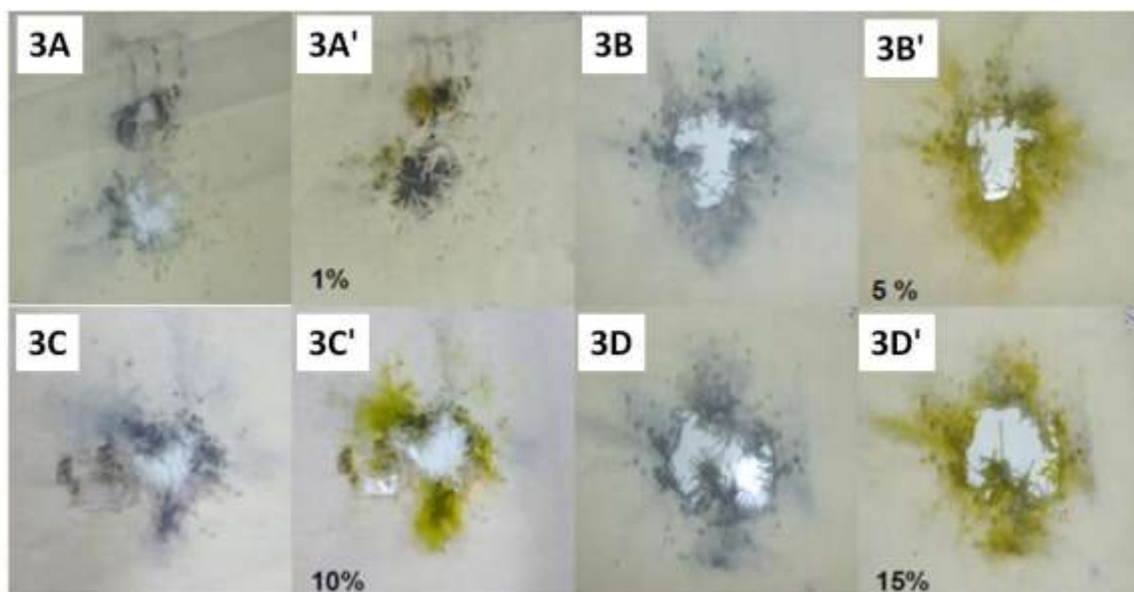


Figura 3. Amostras antes da aplicação do reagente colorimétrico (3A, 3B, 3C e 3D) e após a aplicação (3A', 3B', 3C' e 3D'), nas respectivas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15%.

A avaliação da amostra com sangue, demonstrou que a coloração amarela do reagente não consegue ser visualizada em tecido ensanguentado, devido a cor escura do sangue que mascarou o resultado colorimétrico.

Os testes de Griess (Figura 4) realizados antes e depois do ensaio com KI tiveram resultados positivos, confirmando a possibilidade de utilização deste teste em conjunto, diferente do ensaio de rodizonato de sódio em que não há possibilidade de fazer o teste em sequência. Por outro lado, o padrão de dispersibilidade gerado no disparo não foi desenhado no papel teste, sendo um provável motivo a distância do disparo.

O método apresentado foi depositado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI)²⁸, nº de registro BR 10 2014 004252-0, com a finalidade de gerar um novo produto no mercado que pode possibilitar a resolução de crimes com melhor custo, estabilidade e grande confiabilidade.



Figura 4. Reação de Griess antes (1) e depois (2) da realização do Teste de KI.

4. Discussão

Nas três distâncias avaliadas foram possíveis detectar resíduos de chumbo nas amostras. Porém, a dispersão característica do disparo revela, como esperado, uma coloração amarela mais intensa na menor distância (4 m) e apenas alguns pontos na distância de 12 m. A escolha destas distâncias teve objetivo de avaliar a eficiência do reagente para os três tipos de ferimentos possíveis com espingarda (tipo 1 ao 3).

A concentração de 5% KI foi a selecionada, pois manteve o mesmo padrão de reatividade das soluções mais concentradas, tendo, portanto, um ganho econômico em sua preparação. A aplicação da solução de ácido acético funcionou como agente sensibilizante, pois reagiu com os resíduos de chumbo na amostra, oxidando-os. Na forma oxidada a reação colorimétrica com KI se torna mais intensa²⁹.

Em comparação ao teste do RS, a reação com KI caracteriza-se como mais estável, porque consegue identificar a presença de chumbo mesmo que o reagente tenha sido preparado até 30 dias antes, estocado a temperatura ambiente e sem necessidade de regular o pH do meio. O RS apresenta problemas significativos quanto à estabilidade, se mantendo íntegro até cerca de uma hora em temperatura ambiente e por poucos dias sob-refrigeração³⁰. Isto facilita o procedimento adotado pelos peritos, os quais não necessitarão realizar o preparo do reagente a todo momento que precisem aplicar um teste rápido.

Os testes de Griess realizados antes e depois do teste de KI tiveram resultados positivos, confirmando a possibilidade de se realizar o teste proposto antes do teste de nitritos, diferente do teste do RS, o qual não possibilita o teste de Griess em sequência³¹.

Entretanto, assim como ocorre no teste do RS, amostras ensanguentadas tendem a mascarar os resultados colorimétricos e até mesmo reduzir significativamente a concentração dos resíduos provenientes do disparo³².

Outra diferença marcante entre os testes está no custo. No preparo da solução para o teste de rodizonato são necessários o uso de 4 reagentes, rodizonato de sódio, ácido clorídrico, ácido tartárico e bitartarato de sódio, enquanto para a solução de iodeto de potássio adiciona-se apenas o ácido acético. Ao cotar estes valores no site da Sigma-Aldrich (valor mensurado em 25/06/2017) para o volume de 1L, houve uma economia de 570% para produção da solução de KI.

5. Conclusão

A solução de iodeto de potássio 5% foi capaz de identificar os resíduos de disparo a diferentes distâncias, 4, 9 e 12 m, o que confirma a sensibilidade necessária para uso pericial como identificador colorimétrico. A estabilidade do reagente foi muito superior quando comparado a solução de RS e com custo de preparo muito inferior. Diferentemente do RS, após o uso da solução de KI ainda é possível proceder o teste Griess. A coloração escura do sangue não permitiu visualizar a coloração amarela da reação, portanto, em amostras ensanguentadas, assim como no teste do RS, a reação com KI não deve ser empregada. Portanto, o experimento confirma a possibilidade de empregar este reagente como substituto ao teste de rodizonato de sódio.

Agradecimentos

Ao Clube de Caça e Tiro de Guarapuava por disponibilizar o espaço físico e os profissionais para realização dos testes.

Referências

1. Jackson ARW. Forensic science. 3. ed. Londres: Editora Pearson Prentice Hall; 2010. p. 123-65.
2. Lozano JD, Munera F, Anderson SW, Soto JA, Menias CO, Caban KM. Penetrating Wounds to the Torso: Evaluation with Triple-Contrast Multidetector CT. Radiographics. 2013; 33:341-360. <https://doi.org/10.1148/rg.332125006>
3. Heard BJ. Handbook of firearms and forensic ballistics. 2. ed. Chichester: Editora John Wiley and Sons; 2008. p. 85-93. <https://doi.org/10.1002/9780470694589>

4. Dalby O, Butler D, Birkett JW. Analysis of gunshot residue and associated materials – a review. *J Forensic Sci.* 2010; 55: 924-943. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01370.x>
5. Jamieson A, moenssens A. *Wiley encyclopedia of forensic sciences*. 2. ed. Reino Unido: Editora Wiley; 2009. p. 123-145.
6. Haag L. *Shooting incident reconstruction*, Amsterdam. 2. ed. Estados Unidos da América: Editora Elsevier Academic Press, 2011. p.224-235.
7. Di Maio VJM. *Gunshot wounds: Practical aspects of firearms, ballistics, and forensic technique*. 2. ed. Nova Iorque: Editora Elsevier Academic Press, 1999. p.88-92.
8. Taudte RV, Roux C, Blanes L, Horder M, Kirkbride KP, Beavis A. The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. *Anal Bioanal Chem.* 2016; 408: 2567-76. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9357-7>
9. Taudte RV, Beavis A, Blanes L, Cole N, Doble P, Roux C. Detection of gunshot residues using mass spectrometry. *Biomed Res Int.* 2014; 2014: 965403. <https://doi.org/10.1155/2014/965403>
10. Neri M, Turillazzi E, Riezzo I, Fineschi V. The determination of firing distance applying a microscopic quantitative method and confocal laser scanning microscopy for detection of gunshot residue particles. *Int J Legal Med.* 2007; 121: 287-92. <https://doi.org/10.1007/s00414-006-0110-1>
11. Tuğcu H, Yorulmaz C, Bayraktaroğlu G, Uner HB, Karslıoğlu Y, Koç S, Ulukan MO, Celasun B. Determination of gunshot residues with image analysis: an experimental study. *Mil Med.* 2005;170: 802-5. <https://doi.org/10.7205/MILMED.170.9.802>
12. Costa RA, Motta LC, Destefani CA, Rodrigues RRT, Do Espírito Santo KS, Aquije GMFV, Boldrini R, Athayde GPB, Dias MTWDC, Romão, W. Gunshot residues (GSR) analysis of clean range ammunition using SEM/EDX, colorimetric test and ICP-MS: A comparative approach between the analytical techniques. *Microchem J.* 2016; 129: 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.07.017>
13. Vanini G, Souza MO, Carneiro MTWD, Figueiras PR, Bruns RE, Romão W. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. *Microchem J.* 2015; 120: 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
14. Motta LC, Vanini G, Chamoun CA, Costa RA, Vaz BG, Costa HB, Bassane JFP, Carneiro MTWD, Romão W. Detection of Pb, Ba, and Sb in Blowfly Larvae of Porcine Tissue Contaminated with Gunshot Residue by ICP OES. *J Chem.* 2015; artigo ID 737913, 1-6.
15. Wallace JS. *Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue*. 1. ed. Boca Raton: Editora CRC Press LLC, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420069716>

16. Schwoeble AJ. Current methods in forensic gunshot residue analysis. 1. ed. Boca Raton: Editora CRC Press LLC, 2000. p. 89-145.
17. Bartsch M, Kobus H, Wainwright K. An update on the use of the sodium rhodizonate test for the detection of lead originating from firearm discharges. *J Forensic Sci.* 1996; 41: 1046–1051. <https://doi.org/10.1520/JFS14047J>
18. Vanini G, Destefani CA, Merlo BB, Carneiro MTWD, Filgueiras PR, Poppi RJ, Romão W. 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* 118 (2015) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.016>
19. Romolo FS, Margot, P. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci Int.* 2001; 119: 195–211. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00428-X](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00428-X)
20. Andreola S, Gentile G, Battistini A, Cattaneo C, Zoja R. Forensic applications of sodium rhodizonate and hydrochloric acid: a new histological technique for detection of gunshot residues. *J Forensic Sci.* 2011; 56: 771-4. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01689.x>
21. Reis ELT, Sarkis JES, Rodrigues C. Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. *Quím Nova.* 2004; 27: 409-413. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300009>
22. Mata NKA, Ishaka AA, Hiang P. Study on the Types of Propellants and Stabilizers Used in Shotgun Cartridges from Various Brands. *Malaysian J Forensic Sci.* 2014; 5: 1-6.
23. Dillon JH. Modified griess test: A chemically specific chromophoric test for nitrite compounds in gunshot residues. *AFTE J.* 1990; 22: 243-250, 1990.
24. Fisher BAJ. Introduction to criminalistics: the foundation of forensic science. 1 ed. California: Editora Elsevier Academic Press, 2009. p. 95-166.
25. De Vos W, Verdonk AH. A new road to reactions. Part 1. *J Chem Educ.* 1985; 62: 238-240. <https://doi.org/10.1021/ed062p238>
26. Mason JK, Purdue BN. The Pathology of Trauma. 3 ed. Estados Unidos da América. Editora Oxford USA Professio, 1998, Cap. 5.
27. Gean AD. Brain Injury: Applications from War and Terrorism. 1 ed. Estados Unidos da América. Editora Lippincott, 2014. Cap. 4.
28. De Freitas, GBL. Composição para identificação de resíduos provenientes do disparo de arma de fogo, processo de preparação da mesma e método para detectar resíduos de chumbo. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Revista da Propriedade Industrial de 01/12/15, código da submissão BR 10 2014 004252-0, p.114.

http://www.vias.org/genchem/inorgcomp_leadacetate.html. Acessado em 20 de novembro de 2017.

29. Bartsch M, Kobus H, Wainwright K. An update on the use of the sodium rhodizonate test for the detection of lead originating from firearm discharges. *J Forensic Sci.* 1996; 41:1046-1051. <https://doi.org/10.1520/JFS14047J>
30. Zeichner A, Glattstein B. Recent developments in the methods of estimating shooting distance mini-review. *Scientific World J.* 2002; 2:573-585. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.140>
31. Emonet F, Bonfanti M, Gallusser A. Etude des phenomenes physique affectant les residues de tir et engenders lors de la manipulation des habits par le personnel medical. *Can Soc Forensic Sci J.* 1999; 32:1-13. <https://doi.org/10.1080/00085030.1999.10757127>