

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE
ANTIMÔNIO EM AMOSTRAS DE PROJÉTEIS DE FUZIS**

Gabriel Martins Viegas

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO ESPECTOFOTOMÉTRICA DE ANTIMÔNIO EM
AMOSTRAS DE PROJÉTEIS DE FUZIS**

GABRIEL MARTINS VIEGAS

Sob a Orientação do Professor

Dr. José Geraldo Rocha Junior

e Co-orientação da Professora

Dra. Cristina Maria Barra

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ
Dezembro de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V656d Viegas, Gabriel Martins, 1996-
Determinação espectrofotométrica de antimônio em
amostras de projéteis de fuzis / Gabriel Martins
Viegas. - , 2021.
80 f.

Orientador: José Geraldo Rocha Jr..
Coorientador: Cristina Maria Barra.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2021.

1. tetraiodoantimonato(III). 2. ANOVA. 3.
Classificação de projéteis. I. Rocha Jr., José
Geraldo, 1984-, orient. II. Barra, Cristina Maria,
1955-, coorient. III Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química.
IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

GABRIEL MARTINS VIEGAS

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22/12/2021

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

José Geraldo Rocha Junior
(Dr.) UFRRJ (Orientador)

Otávio Raymundo Lã
(Dr.) UFRRJ

Carlos Eduardo Rodrigues de Paula
(Dr.) UFRJ



Emitido em 2021

TERMO Nº 1364/2021 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 23/12/2021 06:50)

JOSE GERALDO ROCHA JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQA (11.39.00.22)

Matrícula: 2626414

(Assinado digitalmente em 26/12/2021 23:01)

OTAVIO RAYMUNDO LA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQA (11.39.00.22)

Matrícula: 387373

(Assinado digitalmente em 03/01/2022 19:47)

CARLOS EDUARDO RODRIGUES DE PAULA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: 087.573.097-36

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
1364, ano: **2021**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **23/12/2021** e o código de verificação: **62f0beea82**

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem eu confio o direcionamento da minha vida.

À minha família (pai, mãe, irmã, irmão e cunhados) por todo o apoio incondicional durante toda a minha vida.

Ao meu sobrinho, Matheus, presença constante na minha casa e que veio para alegrar os dias da nossa família.

Ao meu orientador, José Geraldo, por sua enorme paciência, pela orientação acadêmica, pela dedicação com o trabalho, pelos conselhos, pelos cafés e por todo o apoio acadêmico e espiritual. Espero um dia me tornar um exemplo de profissional e pessoa de caráter idôneo igual a você.

À minha coorientadora, Cristina, por ser sempre solícita e por toda ajuda para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus melhores amigos Anderson, Gabriel e Marcus, pela amizade e diversas horas de alegria durante as madrugadas jogando o nosso Valorant/Lolzinho.

Às minhas amigas Carol e Érica, companheiras de laboratório que vou levar para a vida. Sem os conselhos e apoio de vocês, esse trabalho não teria saído. Sem dúvidas, vocês foram enviadas do céu para me fazer companhia naquele “Exílio”.

Aos colegas de laboratório/aulas Cayo, Andreza, Victor, Sheisi, Renan, Andressa, Larissa, Ana Júlia pela amizade, risadas e conversas compartilhadas naqueles laboratórios.

Aos professores do DQA, meus antigos colegas de trabalho, por todos os ensinamentos e por ter tido a experiência de ser um de vocês temporariamente.

A todos os professores do PPGQ, por todos os ensinamentos.

À UFRRJ, por ter se tornado minha segunda casa durante todo o tempo do meu mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Não temas, porque eu sou contigo;
não te assombres, porque eu sou teu Deus;
eu te fortaleço, e te ajudo,
e te sustento com a destra da minha justiça”
(Bíblia Sagrada, Isaías 41,10)*

RESUMO

Viegas, Gabriel Martins. **Determinação espectrofotométrica de antimônio em amostras de projéteis de fuzis**, RJ. 2021. 80p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

A análise da composição química de projéteis encontrados na cena de um crime é uma ferramenta útil para obter informações que auxiliam na investigação de casos envolvendo disparos com fuzis, nos quais a integridade do projétil disparado não é preservada e o confronto balístico não pode ser utilizado. O antimônio normalmente está presente em projéteis de fuzis e tem se destacado como um dos elementos chaves para a sua classificação. O trabalho propõe uma metodologia para a dissolução das amostras de projéteis de fuzis para a determinação de antimônio por espectrofotometria, com o intuito de utilizar esses resultados na diferenciação desses projéteis, de acordo com os fabricantes. O método proposto foi utilizado na análise de três tipos de projéteis calibre 7,56x52mm, cedidos pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro: CBC,09; Winchester .308; e CBC .308. A análise envolveu a dissolução de amostras em HNO_3 8 mol L^{-1} , a 150 °C. O cátion plumboso foi removido da solução, pois interfere na determinação, por meio de sua precipitação como PbSO_4 e, posterior, centrifugação. A determinação espectrofotométrica de antimônio se baseou na formação do complexo tetraiodoantimonato(III) ($\lambda = 425$ nm) após a adição de solução de iodeto de potássio, em meio ácido, e se mostrou adequada para a análise dos projéteis. A curva analítica apresentou ótima linearidade ($r = 0,9999$) e os limites de detecção ($1,05 \pm 0,02$ mg L^{-1}) e de quantificação ($3,49 \pm 0,04$ mg L^{-1}) obtidos foram adequados, pois as soluções produzidas pela dissolução das amostras apresentaram uma concentração (20 mg L^{-1}) bem superior a estes limites. O estudo das concentrações encontradas nas soluções de antimônio produzidas pelo método de dissolução proposto, assim como a exatidão do método, determinada pelos ensaios de recuperação (entre $99,022 \pm 0,003\%$ e $109,719 \pm 0,005\%$), foram satisfatórios, pois indicam que durante a dissolução das amostras e precipitação do PbSO_4 não houve perda apreciável de antimônio por volatilização ou co-precipitação, respectivamente. Os teores de antimônio determinados nos projéteis foram de 0,3207 a 1,9359 g/100 g. A ANOVA e o teste de Tukey foram utilizados para discriminação dos projéteis por tipos. Pela análise dos fragmentos dos projéteis foi possível discriminar somente um tipo de projétil (CBC,09) dos demais (Winchester .308 e CBC .308) pelo seu teor de Sb. Ao comparar os projéteis de um mesmo tipo, foi observado diferença significativa entre os projéteis produzidos por apenas um deles (Winchester .308). Não foram observadas diferenças significativas nos teores de Sb ao analisar as diferentes seções de um mesmo projétil, indicando que a distribuição de Sb é relativamente homogênea (considerando o tamanho da amostra e o número de réplicas tomados para a análise), fato interessante, pois o método se destina à análise de projéteis de fuzis que, ao serem encontrados nas cenas do crime, estão fragmentados ou deformados. Contudo, ao comparar os tipos escolhendo seções específicas dos projéteis, notou-se que as seções das extremidades dos projéteis apresentaram maior potencial para a diferenciação, tendo diferenciado os tipos Winchester .308 e CBC 7.62x51mm.

Palavras-Chave: tetraiodoantimonato(III), ANOVA, classificação de projéteis.

ABSTRACT

Viegas, Gabriel Martins. **Spectrophotometric determination of antimony in samples of rifle bullets**, RJ. 2021. 80p. Dissertation (Master's in chemistry). Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

The analysis of the chemical composition of projectiles found in a crime scene is a useful tool to obtain information that aids in the investigation of cases involving rifle shooting, in which the integrity of the fired projectile is not preserved, and ballistic confrontation cannot be used. Antimony is normally present in rifle projectiles and has stood out as one of the key elements for their classification. This work proposes a methodology for the dissolution of rifle bullet samples for the determination of antimony by spectrophotometry, with the aim of using this result in the differentiation of these projectiles by their antimony content, according to the manufacturers. The proposed method was used in the analysis of projectiles from three types of projectiles caliber 7,56x52mm, provided by the Civil Police of the State of Rio de Janeiro: CBC,09; Winchester .308; e CBC .308 . The analysis involved the dissolution of the samples in HNO_3 8 mol L^{-1} , at 150 °C. The lead(II) ion was removed from the solution, as it interferes with the determination, through its precipitation as PbSO_4 and, later, centrifugation. The spectrophotometric determination of antimony was based on the formation of the tetraiodoantimonate(III) complex ($\lambda = 425$ nm) after the addition of a potassium iodide solution, in an acidic medium, and proved to be adequate for the analysis of the projectiles. The analytical curve showed excellent linearity ($r = 0,9999$) and the limit of detection ($1,05 \pm 0,02$ mg L^{-1}) and quantification ($3,49 \pm 0,04$ mg L^{-1}) obtained were adequate, as the solutions produced by dissolving the samples presented a concentration (20 mg L^{-1}) well above these limits. The study of antimony concentration found in the solutions produced by the proposed dissolution method, as well as the accuracy of the method, determined by the recovery studies (between $99,022 \pm 0,003\%$ and $109,719 \pm 0,005\%$) were satisfactory, as they indicate that during the dissolution of the samples and PbSO_4 precipitation, there was no appreciable loss of antimony by volatilization or co-precipitation, respectively. The antimony content determined in the projectiles were in a range of 0,3207 a 1,9359 g/100 g. ANOVA and Tukey's test were used to discriminate the projectiles by their types. By analyzing the fragments of the projectiles, it was possible to discriminate only one type (CBC,09) from the others (Winchester .308 and CBC .308) by its Sb content. When comparing projectiles from the same type, a significant difference was observed between the projectiles produced by only one of them (Winchester .308). No significant differences were observed in the Sb contents when analyzing the different sections of the same projectile, indicating that the Sb distribution is relatively homogeneous (considering the sample size and the number of replicates taken for the analysis), an interesting fact, because this method is intended for analyzing rifle bullets that, when found at crime scenes, are fragmented, or deformed. However, when comparing the types choosing specific sections of the projectiles, it was noticed that the sections at the ends of the projectiles presented a greater potential for the differentiation of the projectiles, having differentiated the types Winchester .308 and CBC 7.62x51mm.

Keywords: tetraiodoantimonate(III), ANOVA, ammunition classification

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Países com o maior percentual de mortes por arma de fogo, em relação ao total mundial, no ano de 2016. Adaptado de Naghavi <i>et al.</i> (2018).....	3
Figura 2 - Número de homicídios cometidos por arma de fogo (AF), em azul, e por outros meios (NÃO AF), em amarelo, de 1980 até 2017. Adaptado de Cerqueira <i>et al.</i> (2019).	4
Figura 3 - Classificação das armas de fogo, segundo Eraldo Rabello (TOCCHETO, 2009)....	5
Figura 4 - Cartucho de munição e seus principais componentes. Adaptado de Sindespe (2014).	6
Figura 5 - Comparação entre os tamanhos das munições de calibre 7.62x51mm (à esquerda) e 5.56x45mm (à direita). Adaptado de Barbosa (2017).	7
Figura 6 - Ilustração da dinâmica de disparo de uma arma de fogo: (a) no momento antes do disparo; (b) ao ser acionado o gatilho e (c) após a detonação da mistura iniciadora. Adaptado de Sato (2003).....	8
Figura 7 - Fotografias do interior de dois canos de arma de fogo mostrando, à esquerda, o cano com raiamento com bordas retangulares e, à direita, o raiamento do tipo poligonal. Adaptado de Araújo Jr. e Gerent (2012).	9
Figura 8 - Fotografia de duas cápsulas de munição de arma de fogo, ambas percutidas pela mesma arma e apresentando marcas da culatra em forma de linhas paralelas horizontais. Adaptado de Sato (2003).	10
Figura 9 - Fotografia do confronto das marcas de culatra estampadas à esquerda do sinal de percussão nos dois tipos de amostra (padrão e questionada). As setas indicam as marcas coincidentes em ambas as cápsulas. Adaptado de Sato (2003).	10
Figura 10 - Fotografia do confronto de marcas presentes no projétil questionado, à esquerda da linha preta, e em um padrão coletado pelos peritos, à direita da linha preta. Nota-se a presença de marcas coincidentes mais evidentes e que confirmam que ambos os projéteis foram expelidos pelo cano da mesma arma de fogo. Adaptado de Sato (2003).	11
Figura 11 - Deformações em projéteis de fuzis que foram disparados (DREAMSTIME, 2021).	11
Figura 12 – Distribuição normal de três grupos populacionais diferentes (azul, vermelho e marrom) com as suas dispersões dentro do grupo (seta dupla verde) e entre os grupos (seta dupla vermelha).	20
Figura 13 - Diferentes comparações realizadas para 2,3 e 4 médias populacionais.....	23
Figura 14 – Martelo de inércia utilizado para a remoção do projétil (a) do cartucho (b).	29

Figura 15 - Corte transversal de um projétil HBPT de fuzil. Adaptado de Hearsey (2019). ...	29
Figura 16 – Torno de bancada, serra de aço carbono e serra de ourives utilizados para extrair o núcleo de chumbo dos projéteis.....	30
Figura 17 - Uma munição desmontada: (a) o estojo; (b) a capa de latão; (c) o núcleo de chumbo do projétil.....	30
Figura 18 - Projétil dividido em quatro seções de acordo com o seu eixo vertical, evidenciado pelas cores: cinza (S1), preto (S2), vermelho (S3) e azul (S4).....	31
Figura 19 - Esquema do procedimento para o ensaio de recuperação.	34
Figura 20 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação dos teores de Sb entre os tipos de projéteis. S1, S2, S3 e S4 são as seções dos projéteis.	35
Figura 21 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação entre projéteis de um mesmo tipo. P1, P2, P3 e P4 são os projéteis e S1, S2, S3 e S4 são as seções.....	36
Figura 22 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação dos tipos de projéteis, pelo teor de Sb em cada seção, destacando a comparação realizada na seção 1 (S1). S1, S2, S3 e S4 são as seções dos projéteis.	36
Figura 23 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação entre as seções de um mesmo tipo de projétil, exemplificado pelo projétil de tipo I.....	37
Figura 24 - Espectro de absorção obtido ao ser feita a medida da absorbância da solução, produzida pelo método espectrofotométrico proposto, em espectrofotômetro de feixe-duplo no modo de varredura espectral (380 a 500 nm).	39
Figura 25 - Curva analítica para a determinação Sb^{3+} obtida pela leitura da absorbância dos padrões em $\lambda = 425$ nm com suas barras de erros.	40
Figura 26 - Gráfico de resíduos da curva analítica.....	40
Figura 27 - Solução amarela obtida após a formação do complexo tetraiodoantimonato(III) devido à reação do iodeto com o Sb^{3+} da amostra, em meio ácido.	42
Figura 28 - Gráfico dos teores de Sb^{3+} , em g/100g, versus tipo de projéteis, com os intervalos de confiança para os teores de Sb em cada tipo de projétil, ao nível de confiança de 95%.....	47
Figura 29 - Gráficos de teores de Sb versus tipos de projéteis, contendo o intervalo de confiança, para as quatro seções analisadas: (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os calibres 7.62x51mm e 5.56x45mm. Adaptado de Barbosa (2017).	7
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do antimônio.....	13
Tabela 3 – Métodos espectrométricos e seus limites de detecção e quantificação para a determinação de antimônio em diversos tipos de matrizes.	16
Tabela 4 - Modelo de tabela de Análise de Variância (PINHEIRO <i>et al.</i> , 2012).....	22
Tabela 5 - Especificações das amostras de projéteis fornecidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ).	28
Tabela 6 - Identificação dos fragmentos de amostras de projéteis (continua).....	31
Tabela 7 - Parâmetros da regressão linear da curva analítica obtida pela análise dos padrões de Sb^{3+}	41
Tabela 8 – Teores médios de Sb^{3+} , em g/100 g, nos projéteis obtidos pelo método espectrofotométrico.	43
Tabela 9 - Porcentagem de recuperação média \pm desvio padrão (% $\overline{Rec} \pm s$) do Sb^{3+} adicionado às amostras de projéteis dissolvidos.	44
Tabela 10 - Valores de absorvância, média e desvio padrão encontrados na análise das réplicas aquecidas e sem aquecimento.....	44
Tabela 11 – Número de réplicas (N), média global (em g/100 g), desvio padrão (em g/100g), variância e intervalo de confiança (IC) das médias globais.	46
Tabela 12 - Tabela ANOVA para a comparação dos diferentes tipos de projéteis.	46
Tabela 13 - Teste de Tukey para a identificação dos tipos de projéteis com diferença estatística.	46
Tabela 14 – Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos projéteis de um mesmo tipo quanto ao teor de Sb.....	47
Tabela 15 - Teste de Tukey realizado para identificar quais projéteis do Tipo I eram diferentes.	48
Tabela 16 - Teores de antimônio \pm desvio padrão (Teor médio \pm s), em g/100 g, e coeficiente de variação, em %, em cada seção dos projéteis de fuzil.	48
Tabela 17 - Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos diferentes tipos de projéteis pelo teor médio de antimônio nas seções.	49
Tabela 18 - Teste de Tukey para a identificação de quais tipos de projéteis foram significativamente diferentes pelo teor médio de antimônio das seções S1 e S4.....	49

Tabela 19 - Teor médio de antimônio, em g/100g, em cada seção dos projéteis de um mesmo tipo, o desvio padrão, em g/100g, e o seu coeficiente de variação, em %.	51
Tabela 20 - Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos teores de Sb em cada seção para projéteis de um mesmo tipo.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
AF	Arma de Fogo
AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica (<i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i>)
ANOVA	Análise de variância
BPR	Vermelho de bromopirogalol (<i>Bromopyrogallol Red</i>)
CABL	Análise da composição química dos projéteis (<i>Compositional Analysis of Bullet Lead</i>)
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
DIPE	Éter di-isopropílico
EDTA	Ácido etilodiaminotetracético
FBI	<i>Federal Bureau of Investigation</i>
FBSP	Fórum Brasileiro de Segurança Pública
FD	Fator de diluição
FIA	Análise por Injeção em fluxo (<i>Flow Injection Analysis</i>)
GC	Cromatografia gasosa (<i>Gas Chromatography</i>)
GF	Forno de grafite (<i>Graphite Furnace</i>)
GSR	<i>Gunshot Residue</i>
HG	Geração de Hidretos (<i>Hydride Generation</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
IPEA	Instituto de Pesquisa Economia Aplicada
KHP	Hidrogenoftalato de potássio
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NAA	Análise por Ativação Neutrônica (<i>Neutron Activation Analysis</i>)
NC	Nível de confiança estatística
NRC	<i>National Research Council</i>
OTAN	Organização do Tratado do Atlântico Norte
PLS	Quadrados mínimos parciais (<i>Partial Least Squares</i>)
SAPb	Solução do projétil dissolvido
SA	Solução de amostra isenta de chumbo
SSMS	Espectrometria de massas com fonte de centelha (<i>Spark Source Mass Spectrometry</i>)
TMA	Trimetilantimônio(V)
UV-Vis	Ultra-violeta e visível
WDRXF	Fluorescência de raio-x por dispersão de comprimento de onda (<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Mortes Por Arma de Fogo	3
2.2	Balística Forense.....	4
2.2.1	Conceitos e classificações.....	4
2.2.2	Armas de fogo e suas munições.....	5
2.3	Métodos para a elucidação de crimes envolvendo armas de fogo.....	8
2.3.1	Comparação balística.....	8
2.3.3	Análise da composição de projéteis.....	11
2.4	Métodos analíticos para a determinação de antimônio.....	13
2.4.1	Métodos cromatográficos.....	14
2.4.2	Métodos eletroanalíticos	15
2.4.3	Métodos Óticos	15
2.5	Método espectrofotométrico com o complexante iodeto.....	18
2.6	Análise de Variância.....	19
2.6.1	Teste de Tukey	22
3	OBJETIVOS	25
3.1	Objetivos Gerais	25
3.2	Objetivos específicos	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Reagentes.....	27
4.2	Instrumentação.....	27
4.3	Preparação das Soluções.....	27
4.4	Curva Analítica.....	27
4.4.1	Curva de absorção.....	27
4.4.2	Soluções padrões de Sb^{3+}	28
4.4.3	Construção da curva analítica.....	28
4.5	Análise das Amostras de Projétil.....	28
4.5.1	Remoção do projétil.....	28
4.5.2	Dissolução das amostras	32
4.5.3	Precipitação do chumbo (Pb^{2+})	33
4.5.4	Determinação do teor de antimônio (Sb^{3+}) nas amostras de projéteis.....	33
4.6	Ensaio de Recuperação	34
4.7	Avaliação da perda de antimônio por aquecimento.....	34
4.8	Tratamento Estatístico	35

4.8.1	Avaliação de valores anômalos	35
4.8.2	Comparação entre os teores de Sb nos diferentes tipos de projéteis	35
4.8.3	Comparação entre projéteis do mesmo tipo.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Construção da Curva Analítica	39
5.2	Determinação do teor de antimônio nos projéteis	41
5.3	Avaliação da exatidão	43
5.4	Avaliação da perda de analito por aquecimento	44
5.5	Análise estatística para a discriminação dos projéteis	45
5.5.1	Comparação entre os projéteis de diferentes tipos.....	45
5.5.2	Comparação entre os projéteis do mesmo tipo	47
5.5.3	Comparação dos diferentes tipos de projéteis pelas seções	48
5.5.4	Comparação entre projéteis do mesmo tipo por seções.....	50
6	CONCLUSÃO	53
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

A violência é um dos principais problemas contemporâneos que tem alarmado tanto a sociedade quanto os órgãos de segurança pública do nosso país nos últimos anos.

Segundo o Atlas da Violência 2020, publicado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) e pelo Fórum Brasileiro de Segurança Pública (FBSP), houve 57.956 homicídios no país em 2018 e, dentre estes, 41.179 pessoas foram assassinadas com o uso de uma arma de fogo (AF). Isso equivale a 71% de todos os homicídios que ocorreram no Brasil no ano de 2018. Esse é um dado alarmante pois, além das consequências que isso causa na população, esse grande número de ocorrências se converte em uma quantidade enorme de casos para serem analisados, dificultando o processo de investigação e resolução dessas ocorrências criminais, gerando um aumento da sensação de impunidade no país (CERQUEIRA *et al.*, 2019).

Diante disso, evidencia-se a importância de metodologias forenses que auxiliam os peritos criminais na elucidação de crimes onde há o uso de uma AF. Uma das etapas mais importantes na resolução de um caso desse tipo é a identificação da AF usada no crime. Essa identificação pode ser feita de forma direta, ou seja, uma análise na própria AF encontrada, ou de uma forma indireta, onde é analisada as características que ela deixa em outros elementos na cena do crime, como por exemplo, o estojo e os projéteis que são expelidos pela AF no ato do disparo (OLIVEIRA, 2016).

O método mais comumente utilizado para analisar os projéteis encontrados em um caso de homicídio é a comparação balística, onde é feita uma análise sobre as marcas deixadas pela AF no projétil expelido no momento em que é realizado o disparo (TOCCHETO, 2009). Porém, em certas situações, essa análise comparativa não pode ser realizada. É o que acontece com os projéteis de fuzis – uma das armas de assalto mais utilizadas pelos órgãos de segurança em combates civis e militares no mundo – devido à alta energia cinética adquirida pelo projétil, ocasionando na sua fragmentação ou em deformações ao se chocar com o alvo (FINNEY *et al.*, 2013).

Considerando isso, tem-se a necessidade de outras metodologias para a análise dos projéteis que gere resultados satisfatórios e que auxilie os peritos e investigadores na condução de um caso. Uma alternativa à comparação balística é a análise da composição química dos projéteis. O *Federal Bureau of Investigation* (FBI) conduziu uma pesquisa onde foram analisadas a composição das ligas metálicas de projéteis, de forma a determinar e quantificar os elementos presentes nelas. Essa análise ficou conhecida como CABL, do inglês *compositional analysis of bullet lead*, e era feita utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES) para a análise dessas ligas de chumbo. Foram destacados sete elementos que foram usados simultaneamente para a classificação de diferentes tipos e marcas de projéteis. Além do ICP-OES, outras técnicas analíticas já foram utilizadas para a análise das ligas metálicas dos projéteis.

Uma pesquisa desenvolvida pelo nosso grupo, utilizando a fluorescência de raios-x por dispersão do comprimento de onda (WDXRF) para determinação do teor de antimônio presente na liga metálica dos projéteis, mostrou-se como uma ferramenta promissora para poder diferenciá-los (ANTUNES *et al.*, 2019).

Uma alternativa interessante ao uso do ICP e do WDXRF, para determinar o antimônio presente nas ligas metálicas, é a espectrofotometria de absorção no UV-Vis, por ser uma técnica analítica de menor custo e mais difundida devido à sua simplicidade.

A ANOVA se destaca como sendo um artifício estatístico para a comparação da média de mais de dois conjuntos de dados. Ela pode ser utilizada para comparar o teor de antimônio encontrado nos diferentes tipos de projéteis. A ANOVA indica somente se há ou não diferença entre as médias populacionais que estão sendo comparadas. Um teste complementar de

comparação múltipla, como o teste de Tukey, pode ser aplicado para avaliar quais são os grupos que estão diferindo pela ANOVA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mortes Por Arma de Fogo

De acordo com uma pesquisa realizada pelo Instituto de Métricas e Avaliação em Saúde (do inglês *Institute for Health Metrics and Evaluation*), a maior parte das mortes violentas no mundo são causadas por armas de fogo (AF). Somente em 2016, mais de 250.000 pessoas foram mortas por AF no mundo e, desse número, aproximadamente 64% das mortes foram resultantes de homicídios, 27% de suicídio e 9% de acidentes fatais (NAGHAVI *et al.*, 2018).

A Figura 1 demonstra os seis países com os maiores percentuais de homicídios por AF em relação ao número total de homicídios por AF no mundo, no ano de 2016. A soma dos números de homicídios desses países chega a 50,5% do total de mortes cometidos por AF no mundo (NAGHAVI *et al.*, 2018).

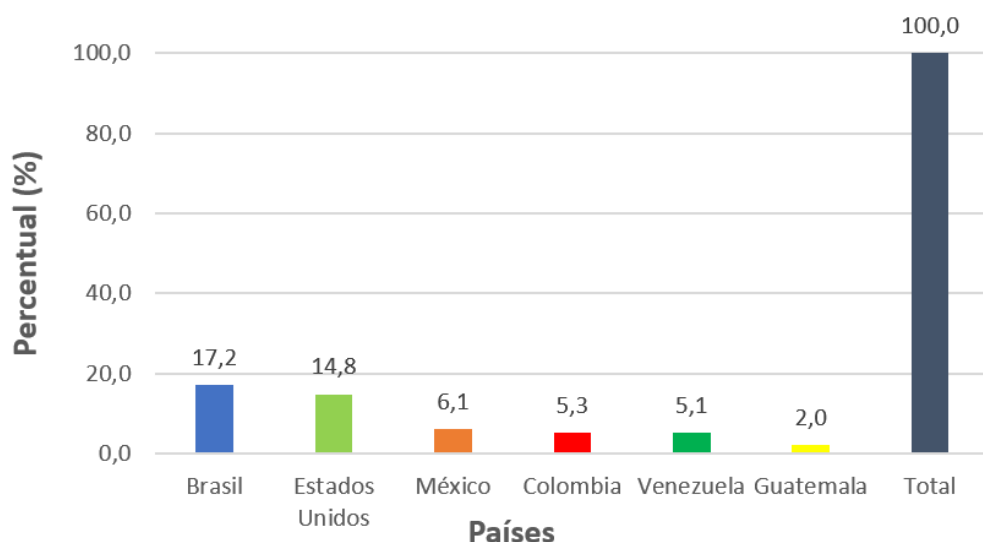


Figura 1 - Países com o maior percentual de mortes por arma de fogo, em relação ao total mundial, no ano de 2016. Adaptado de Naghavi *et al.* (2018).

Nos Estados Unidos, os tiroteios em massa recebem a maior atenção da mídia e, por consequência disso, muitos atribuem a alta taxa de mortalidade por AF a esses eventos. Porém, os tiroteios em massa são responsáveis por um pequeno número, se comparado com outras causas de morte por AF no país, como o suicídio (NAGHAVI *et al.*, 2018).

O Brasil é o país com o maior número de homicídios causado por AF do mundo no ano de 2016. Segundo dados mais recentes do Atlas da Violência 2020, houve 57.956 homicídios no país em 2018 e, dentre estes, 41.179 pessoas foram assassinadas com o uso de uma AF (IPEA, 2018). Alguns fatores podem ser apontados como os principais responsáveis pela elevada taxa de crimes cometidos por AF no Brasil e nos outros países representados na Figura 1, com exceção dos Estados Unidos, e são eles: o crime organizado e o tráfico de drogas, o acesso às armas por maneiras clandestinas e a impunidade (NAGHAVI *et al.*, 2018). Este último tem sido um grande problema no Brasil nos últimos anos.

De acordo com o relatório “Meta 2 – A impunidade como alvo”, da Estratégia Nacional de Justiça e Segurança Pública (ENASP), somente 5 a 8% dos homicídios no Brasil são elucidados. Em comparação com outros países, essa taxa é muito baixa. Nos Estados Unidos cerca de 65% dos crimes envolvendo AF são solucionados. Esse número pode ser - em parte - explicado pela lentidão da justiça brasileira para atender o grande número de ocorrências, que

acabam gerando uma ampla quantidade de processos legais que ficam estagnados e, consequentemente, acarretam em uma impressão de impunidade no país (CNJ, 2012).

A escalada da violência armada ao longo dos anos no Brasil pode ser observada na Figura 2.

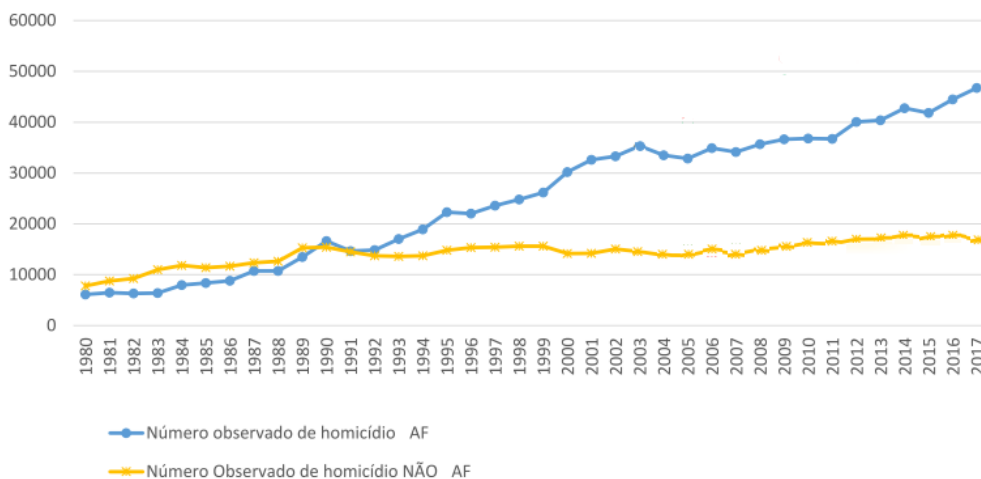


Figura 2 - Número de homicídios cometidos por arma de fogo (AF), em azul, e por outros meios (NÃO AF), em amarelo, de 1980 até 2017. Adaptado de Cerqueira *et al.* (2019).

Nota-se que há um aumento significativo do número de homicídios cometidos por AF, enquanto o número de casos de homicídio cometido por outros meios variou pouco.

2.2 Balística Forense

Em virtude das informações apresentadas, destaca-se a importância de ações para o combate desses tipos de crime e a importância das metodologias forenses para a sua elucidação. Nesse caso, a Balística Forense atua como um instrumento legal para a obtenção de informações a respeito de crimes envolvendo AF.

2.2.1 Conceitos e classificações

A Balística Forense é uma área da Criminalística onde os conhecimentos de Física e Química são aplicados para o estudo de AF, suas munições e o efeitos dos disparos que foram produzidas por ela. Tem uma finalidade jurídica penal, servindo como meio de provas em processos criminais para o esclarecimento de uma infração que envolva o uso de uma AF, de modo a elucidar de maneira técnica os eventos ocorridos para auxiliar na decisão de um veredito judicial (OLIVEIRA, 2016).

A Balística Forense é dividida em três subunidades: balística interna, balística externa e de efeitos. Na balística interna é estudada a relação entre a AF e as munições, desde quando é feito o disparo até o projétil ser expelido da AF (VANINI *et al.*, 2014). Ela investiga a estrutura, mecanismos e funcionamento das AF, o tipo de metal usado na sua fabricação, sua resistência às pressões desenvolvidas na ocasião do disparo e as técnicas de tiro. Na balística externa se estuda a trajetória do projétil, desde sua saída pela boca do cano da arma até a sua parada final, analisando as condições do movimento, velocidade inicial do projétil, sua forma, massa e superfície, a resistência do ar, a ação da gravidade e os seus movimentos intrínsecos. Já a balística de efeitos estuda os efeitos produzidos pelo projétil desde que abandona a boca do cano até atingir o alvo, seja este um ser humano, um animal ou uma estrutura física, inanimada.

Incluem-se nesse estudo possíveis ricochetes, impactos, deformações, perfurações e lesões externas ou internas nos corpos atingidos (TOCCHETO, 2009). Para melhor compreensão, faz-se necessário definir o que é uma AF e a sua munição.

2.2.2 Armas de fogo e suas munições

A definição de arma é todo instrumento que aumenta o poder de ataque ou defesa de um indivíduo. Nesse caso, uma AF seria - segundo Toccheto (2009) - "uma arma de arremesso complexa que utiliza, para expelir seus projéteis, a força expansiva dos gases resultantes da combustão da pólvora".

As AF podem ser classificadas de várias maneiras e, por causa disso, inúmeros autores já tentaram fazer uma classificação abrangente, porém sem êxito, devido aos diferentes elementos intrínsecos das AF. Toccheto (2009) descreve que o professor Eraldo Rabello, em seu livro Balística Forense, apresentou uma classificação que pode ser considerada a mais prática, completa e abrangente, por ser fundamentada em cinco critérios específicos e diferenciadores, independente um dos outros. Essa classificação pode ser observada no esquema da Figura 3.

CLASSIFICAÇÃO GERAL DAS ARMAS DE FOGO (Segundo Eraldo Rabello)						
ARMAS DE FOGO	Quanto à alma do cano	Lisas				
		Raiadas	Número de raias par	Dextrogiros		
			Número de raias ímpar	Sinistrogiros		
	Quanto ao sistema de carregamento	De antecarga				
		De retrocarga	Propriamente ditas			
			Com culatra de antecarga			
	Quanto ao sistema de inflamação	Por mechas (absolutas)				
		Por atrito	Fecho de roda (wheellock)	Pederneiras, absolutas		
			Fecho de miquele (flintlock)			
		Por percussão	Extrínseca		Armas de antecarga	
			Intrínseca	Pino lateral (absoluta)		
				Central e Radial	Direta	Índireta
		Elétrica				
	Quanto ao funcionamento	De tiro unitário	Simples			
			Múltipla			
		De repetição	Não automática			
			Semiautomática			
		Automática				
Quanto à mobilidade e ao uso	Fixas		Coletivas			
	Móveis	Tração extrínseca				
		Automotrizes				
	Semiportáteis					
	Portáteis	Longas		Coletivas		
Curtas		Individuais				

Figura 3 - Classificação das armas de fogo, segundo Eraldo Rabello (TOCCHETO, 2009).

São considerados elementos essenciais de uma arma de fogo o aparelho arremessador (ou a arma propriamente dita), a carga de projeção (pólvora) e o projétil, sendo que estes dois últimos integram, na maioria dos casos, o cartucho. A Figura 4 ilustra os principais componentes presentes em um cartucho de munição.



Figura 4 - Cartucho de munição e seus principais componentes. Adaptado de Sindespe (2014).

A espoleta é um recipiente metálico que contém a mistura iniciadora, também chamada de carga de inflamação. Sua função é iniciar o processo de combustão da carga de projeção (pólvora) presente no estojo para expelir o projétil pelo cano da arma. A mistura iniciadora tem sua composição variada de acordo com o fabricante. A utilizada pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) tem estifinato de chumbo (composto explosivo), nitrato de bário (oxidante), trissulfeto de antimônio (combustível), tetraceno (sensibilizante) e alumínio atomizado (para maior vivacidade à chama) como os seus principais componentes (ROMÃO *et al.*, 2011).

Os principais produtos da queima da mistura iniciadora são o CO_2 , CO , H_2O e óxidos dos metais presentes, nesse caso, óxidos de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb). Devido a isto, esses elementos (Pb, Ba e Sb) estão presentes nos resíduos sólidos expelidos nos disparos por AF - também chamado de GSR (do inglês *Gunshot Residue*) - e são os principais marcadores químicos da efetuação de um disparo por AF (TOCCHETO, 2009).

A pólvora, também chamada de carga de projeção ou propelente, é um combustível sólido e granular que tem a função de expelir o projétil pelo cano da arma, através da pressão provocada pela liberação de gases provenientes da sua combustão. A pólvora mais antiga, mas que ainda hoje é utilizada em alguns tipos de cartucho, é a Pólvora Negra. Ela é constituída por 75% de salitre (nitrato de potássio), 13% de carvão vegetal e 12% de enxofre. O salitre atua como comburente, fornecendo oxigênio. Já o carvão e o enxofre atuam como combustível. A partir de 1845, surgiram as denominadas Pólvoras Químicas, tendo como ingrediente ativo a nitrocelulose. A CBC, em 1987, começou a produzir em escala industrial a sua própria pólvora. Para cartuchos calibre .38 Special, por exemplo, é usada a pólvora CBC 216, a qual é constituída por 97% de nitrocelulose, 1,5% de difenilamina, 1,0% de sulfato de potássio e 0,2% de grafite (ROMÃO *et al.*, 2011).

O projétil é a parte do cartucho que será expelido pela AF devido à combustão da pólvora. Além da alta pressão provocada pela liberação dos gases, ocorre o aumento da temperatura no cano da arma, o que acaba contribuindo para o impulsionamento do projétil. Os projéteis podem ser divididos em três grupos: projéteis de liga de chumbo, projéteis encamisados e projéteis de cobre (99,95% de Cu) (TOCCHETO, 2009).

O estojo é o componente externo e inerte do cartucho, proporcionando a união mecânica de todos os componentes necessários ao disparo em uma peça e contribuindo para a sua padronização como unidade de munição. Sua forma e dimensão determinam as da câmara da arma em que é utilizada e, conseqüentemente, define o calibre dessa arma. São constituídos de metais não ferrosos, sendo o latão (liga de cobre e zinco) o mais empregado devido à sua facilidade de manuseio e às suas características (TOCCHETO, 2009).

As munições de calibre .308 Win estão entre as mais populares no mundo. Foi desenvolvido pela *Winchester Repeating Arms Company*, em 1952, nos Estados Unidos da América, e inserido no mercado de caça comercial do país. No Brasil, ela é fabricada e comercializada pela Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC). O calibre 7.62x51mm é um derivado do .308 Win e foi adotado, em 1954, como um padrão de cartucho usado pelos países membros da Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN), logo após o fim da Segunda Guerra Mundial (HENSHAW, 1993). No Brasil, começou a ser utilizado em 1964 pelo Exército Brasileiro e, junto com outros calibres, é adotado até hoje por profissionais da área de Segurança (BARBOSA, 2017). Já o calibre 5.56x45mm foi desenvolvido para ser o substituto do 7.62x51mm e foi adotado como o calibre padrão pela OTAN em 1980. Em comparação com o 7.62x51mm, ele é menor e mais leve. Consequentemente, ele é considerado “fraco” para fins militares, pois há uma menor letalidade. Há uma grande discussão sobre a sua utilização em confrontos militares, porém ele ainda é adotado como o padrão pelos Estados Unidos. No Brasil, ele também é um dos calibres mais utilizados pelas forças de Segurança (CARVALHO & CARVALHO, 2016). A diferença entre os dois calibres pode ser observada pela Figura 5 e pelas informações contidas na Tabela 1.



Figura 5 - Comparação entre os tamanhos das munições de calibre 7.62x51mm (à esquerda) e 5.56x45mm (à direita). Adaptado de Barbosa (2017).

Tabela 1 - Comparação entre os calibres 7.62x51mm e 5.56x45mm. Adaptado de Barbosa (2017).

Calibre (mm)	Peso do Projétil (g)	Vel. Inicial (m s ⁻¹)	Energia (J)	Quant. Mov (kg m s ⁻¹)
7.62x51	9,3	838	3.275	7,8
5.56x45	4,0	991	1.974	4,0

Como mostrado na Tabela 1, os projéteis de calibre 5.56x45mm são mais leves em relação ao 7.62x51mm. Porém, mesmo que a velocidade inicial adquirida pelos projéteis 5.56x45mm seja maior, a energia liberada no impacto e quantidade de movimento deles são menores. Isso implica que, para longas distâncias, o projétil tende a perder o seu poder de penetração e letalidade.

Entretanto, a alta energia cinética adquirida por esses projéteis faz com que eles se fragmentem e sofram deformações ao se chocar com o alvo e, em função disso, a identificação

da AF que disparou os projéteis por meio do teste de confronto balístico acaba sendo prejudicada (FINNEY *et al.*, 2013).

Em virtude disso, a análise do núcleo de chumbo dos projéteis se torna um possível método de obtenção de informações para a identificação das AF. Visto o interesse no núcleo de chumbo dos projéteis, faz-se necessário a sua separação dos demais componentes presentes no cartucho da munição.

2.3 Métodos para a elucidação de crimes envolvendo armas de fogo

Uma das etapas mais importantes de um processo criminal envolvendo o uso de uma AF é a sua identificação. Conhecer a arma usada, quem disparou e quem é o proprietário da AF é de suma importância para a elucidação de crimes e responsabilizar os envolvidos. Essa identificação pode ser realizada de duas formas: por análise direta, onde a perícia é realizada na própria AF; ou análise indireta, feita em outros elementos encontrados na cena do crime, como por exemplo, nos projéteis (OLIVEIRA, 2016).

2.3.1 Comparação balística

O exame de comparação balística - ou confronto micro balístico - é uma forma de identificação indireta de AF. Ele é realizado através da comparação entre as marcas de extrusão deixadas pela arma de fogo nos elementos da munição na hora do disparo. Para melhor compreensão do procedimento, é necessário conhecer como funciona a dinâmica de um disparo por AF (Figura 6).

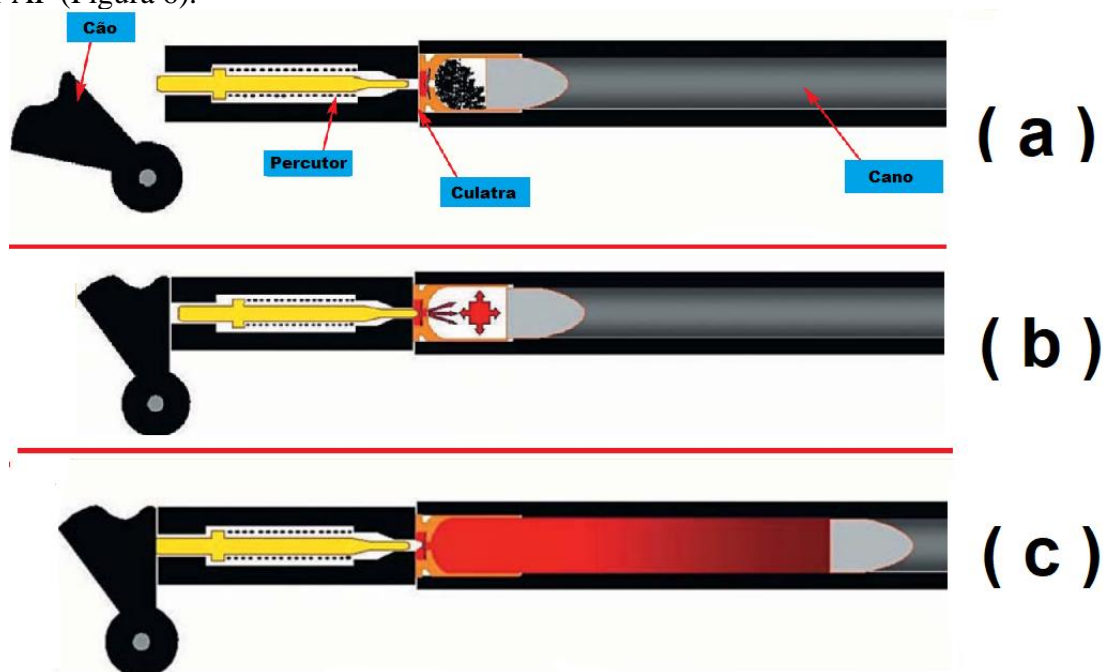


Figura 6 - Ilustração da dinâmica de disparo de uma arma de fogo: (a) no momento antes do disparo; (b) ao ser acionado o gatilho e (c) após a detonação da mistura iniciadora. Adaptado de Sato (2003).

Antes de ocorrer o disparo, o cartucho é introduzido no cano da AF e a sua base é encostada na culatra da arma. A culatra possui uma janela por onde sai um pino percutor que está posicionado exatamente na direção da espoleta do cartucho de munição (Figura 6a). Ao ser acionado o mecanismo de disparo da AF, a percutor é empurrado e a sua ponta irá se chocar com a espoleta do cartucho de munição. O choque com a espoleta acaba deformando a mesma

e comprimindo a mistura iniciadora presente nela que - por esse motivo - é detonada. Essa detonação libera chamas direcionadas para dentro da câmara do cartucho pelo fundo da espoleta, dando assim, início à combustão da pólvora (Figura 6b). Com a queima da pólvora, há o aumento brusco da temperatura e pressão interna do cartucho que, conseqüentemente, empurra o projétil para frente (Figura 6c).

As AF modernas possuem raiamentos especiais que são um conjunto de sulcos produzidos na superfície interna do cano, com a finalidade de conferir ao projétil maior estabilidade e rotação ao ser expelido no momento do disparo. A Figura 7 ilustra os raiamentos presentes dentro de um cano de uma AF.

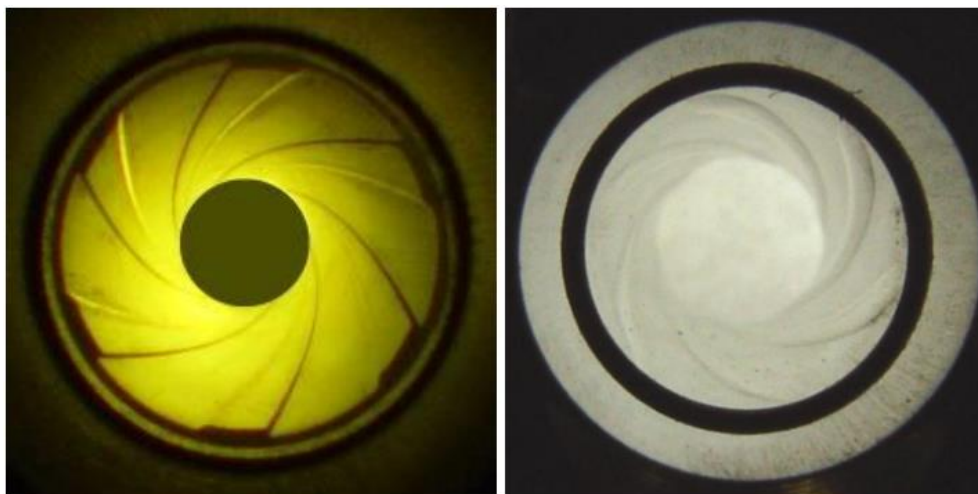


Figura 7- Fotografias do interior de dois canos de arma de fogo mostrando, à esquerda, o cano com raiamento com bordas retangulares e, à direita, o raiamento do tipo poligonal. Adaptado de Araújo Jr. e Gerent (2012).

No momento do disparo, o projétil é acelerado e percorre toda extensão do cano da arma. Devido à superfície lateral do projétil estar em contato com a superfície interna do cano da AF, ele adquire marcas e micro estriamentos causadas pelos raiamentos do cano das AF. Devido à sua reprodutibilidade e individualização, essas marcas causadas nos projéteis funcionam como uma impressão digital da AF, sendo cada marca e estriamento produzidos únicos para cada arma (GRZYBOWSKI *et al.*, 2003).

Portanto, a partir dessas marcas deixadas tanto no projétil quanto no cartucho da munição que é feito o exame de confronto balístico. O exame consiste na comparação das marcas e micro estriamentos deixados pelo cano, percutores e culatra nos projéteis e no cartucho das munições. Para ser feita essa comparação são necessários dois tipos de amostras. O primeiro tipo é a amostra padrão, que é o material retirado de forma controlada de uma determinada arma questionada pelo perito criminal que efetuará o confronto balístico. A função do padrão é servir como um modelo das deformações normais únicas, produzidas pela arma questionada nos elementos da munição, e servir de base para a comparação contra elementos questionados durante o confronto balístico. O outro tipo de amostra é a questionada, que é o conjunto de projéteis e/ou estojos encontrados nas cenas do crime, que serão objeto de estudo do exame balístico. Então, com a ajuda de um microscópio comparador, é feita a comparação entre os padrões e as amostras questionadas. A Figura 8 ilustra as marcas deixadas pelo choque do estojo contra a culatra e pela ponta do percutor na espoleta.

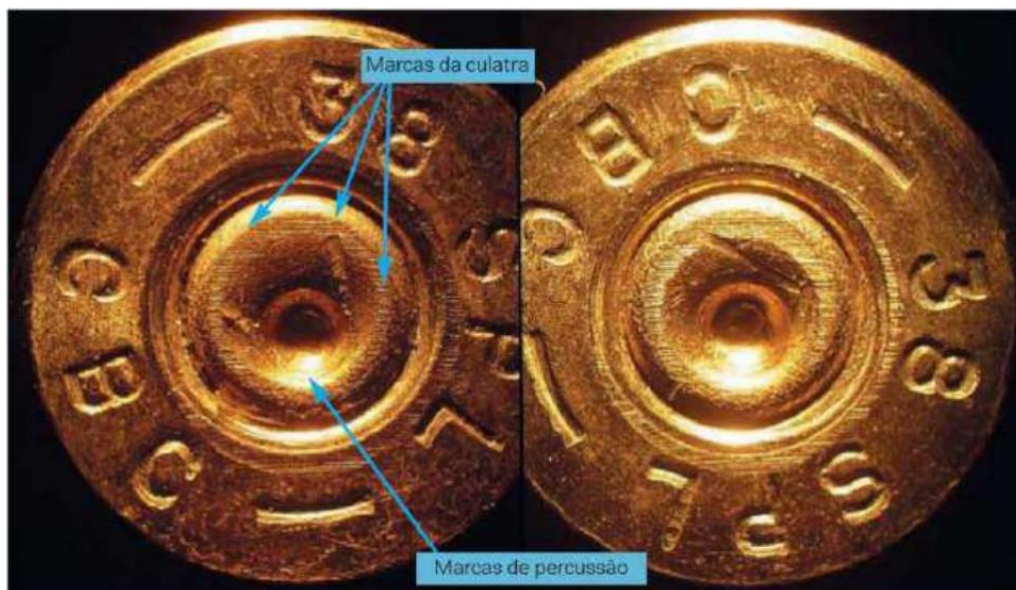


Figura 8 - Fotografia de duas cápsulas de munição de arma de fogo, ambas percutidas pela mesma arma e apresentando marcas da culatra em forma de linhas paralelas horizontais. Adaptado de Sato (2003).

A Figura 9 exemplifica o confronto balístico entre as duas munições, sendo possível comparar e verificar que as marcas produzidas pela mesma arma em munições diferentes são coincidentes.

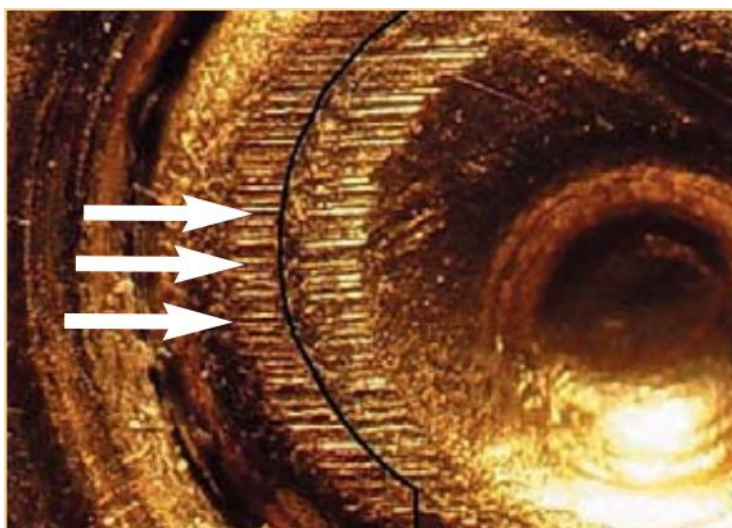


Figura 9 - Fotografia do confronto das marcas de culatra estampadas à esquerda do sinal de percussão nos dois tipos de amostra (padrão e questionada). As setas indicam as marcas coincidentes em ambas as cápsulas. Adaptado de Sato (2003).

A Figura 10 mostra o confronto balístico entre um projétil padrão e um projétil questionado, realizado por peritos da Polícia Federal.

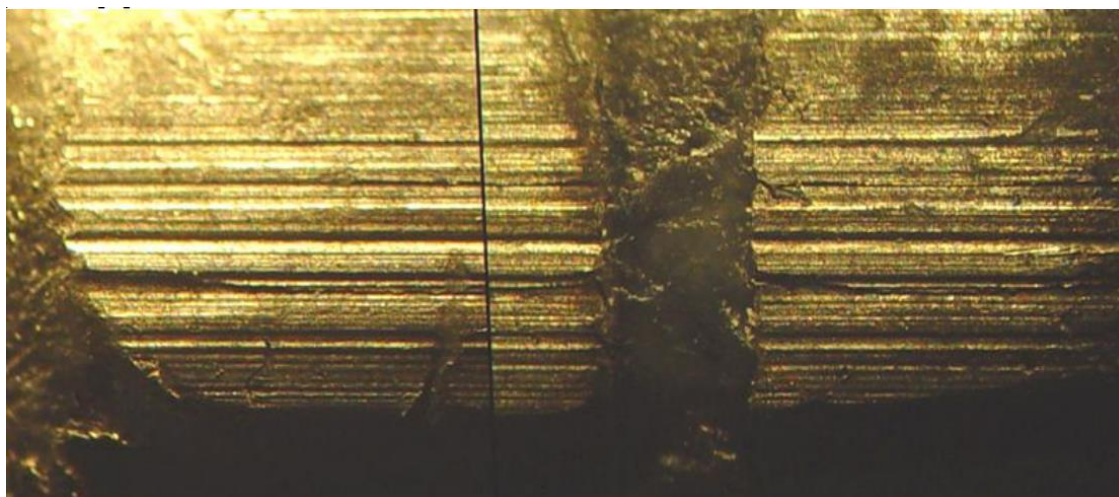


Figura 10 - Fotografia do confronto de marcas presentes no projétil questionado, à esquerda da linha preta, e em um padrão coletado pelos peritos, à direita da linha preta. Nota-se a presença de marcas coincidentes mais evidentes e que confirmam que ambos os projéteis foram expelidos pelo cano da mesma arma de fogo. Adaptado de Sato (2003).

2.3.3 Análise da composição de projéteis

A comparação balística é o método mais utilizado para a identificação de AF. Porém, em determinadas situações, essa análise é inviabilizada. É o que acontece com alguns projéteis que são disparados por fuzis, as armas de assalto mais utilizadas em combates policiais e militares. Devido à energia cinética liberada ao ser efetuado um disparo com armas desse calibre ser muito alta (FINNEY *et al.*, 2013), o projétil pode se fragmentar e sofrer deformações ao se chocar com o alvo, como pode ser observado na Figura 11, impossibilitando a análise por confronto balístico.



Figura 11 - Deformações em projéteis de fuzis que foram disparados (DREAMSTIME, 2021).

Nesses casos, a análise da composição química dos projéteis (CABL) se torna um método de obtenção de informações satisfatório para auxiliar a identificação das AF. Esse conceito surgiu no Estados Unidos por volta da década de 70. O assassinato do presidente J.F Kennedy, em 1963, motivou a necessidade de uma análise desse tipo, pois a equipe técnica policial tentou obter informações sobre o assassinato, com os fragmentos de projéteis que foram recuperados na cena do crime (RANDICH & GRANT, 2006).

Um dos primeiros estudos sobre a utilização de técnicas analíticas para determinar a composição dos núcleos de chumbo dos projéteis foi o trabalho de Gillespie e Krishnan (1969). No trabalho foi feita a comparação entre a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e a Análise por Ativação Neutrônica (NAA), com a finalidade de determinar a composição de fragmentos da liga de chumbo de projéteis de espingarda. As duas técnicas analíticas foram capazes de detectar sete elementos - arsênio (As), antimônio (Sb), estanho (Sn), cobre (Cu), bismuto (Bi), prata (Ag) e cádmio (Cd) – além do chumbo (Pb), que foi detectado somente por absorção atômica. As duas técnicas eram promissoras para a realização da CABL. Entretanto,

mesmo sendo uma técnica destrutiva, a AAS se destacava por apresentar os menores limites de quantificação.

Com o tempo, novas técnicas analíticas foram sendo aplicadas para estudos de casos de homicídios. No trabalho publicado por Dufosse e Turon (1998), foi utilizada a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para analisar as ligas de chumbo dos projéteis e verificar a relação das formas isotópicas do chumbo, antimônio e outros elementos traço presentes na liga. No trabalho, foi feito um estudo de caso, onde o núcleo de chumbo encontrado no corpo de um caçador foi comparado com o núcleo de chumbo de munições apreendidas de três suspeitos, que eram amigos de caçada da vítima. As munições eram do mesmo calibre, porém de marcas diferentes. Os resultados encontrados no trabalho revelaram que havia uma semelhança entre o perfil isotópico de Pb do projétil encontrado no corpo da vítima com os projéteis de um dos suspeitos. Segundo os autores, a técnica utilizada nesse estudo (ICP-MS) apresentou uma ótima precisão tanto para a análise do perfil isotópico da liga metálica (coeficiente de variação (CV) < 2%) quanto para análise multielementar (CV < 1%), com a desvantagem do alto custo de instrumentação e operação. A exatidão obtida pelo método também se mostrou excelente, sendo a diferença entre as concentrações experimentais e teóricas analisadas serem menores que 2% tanto para a análise do perfil isotópico quanto para a análise multielementar.

Haney e Gallagher (1975) utilizaram a espectrometria de massas com fonte de centelha (SSMS). Esta técnica é baseada na produção de íons quando a amostra é submetida a uma alta descarga elétrica. Durante o estudo foram encontrados treze elementos que eram quantitativamente úteis para ser feita a diferenciação e com um desvio padrão relativo pequeno para as concentrações encontradas. Segundo os autores, a técnica foi bastante sensível e com uma precisão adequada, porém com grandes desvantagens, como: longo tempo de análise, utilização de padrões de liga de chumbo e destruição da amostra.

A CABL se tornou um método usado nos Estados Unidos, pelo laboratório do FBI, para analisar as ligas de chumbo dos projéteis, fazer uma atribuição da origem deles e usar essas informações como provas em casos jurídicos. De acordo com Randich *et al.* (2002), a composição química da liga dos projéteis pode variar amplamente, dependendo do seu processo de fundição e das técnicas de refinamento da liga de chumbo que são utilizadas para a produção deles (KOEN & HOUCK, 2017). Nos Estados Unidos é comum a utilização do chumbo reciclado de baterias de carro para a produção de projéteis, o que pode ocasionar em uma pequena diferença na composição das munições produzidas. Além disso, dependendo do processo de fabricação, diferentes fontes de chumbo derretido podem ser utilizadas para completar um determinado lote em produção, provocando assim uma alteração na composição química dos projéteis e existindo a possibilidade de haver projéteis com composições químicas diferentes em um mesmo lote ou até na mesma caixa (KOONS & GRANT, 2002).

Em 2002, baseado em uma grande quantidade de críticas sobre a validade da técnica e das consequências de usá-la como prova em processos criminais – alguns resultando até em sentenças de morte dos suspeitos – o FBI requisitou que o Conselho de Pesquisa Nacional (NRC, do inglês *National Research Council*) conduzisse uma pesquisa científica imparcial sobre a sua utilização e das bases científicas por trás da CABL. Em 2004, o NRC publicou um relatório destacando que a análise das ligas de chumbo dos projéteis poderia levar à associação de projéteis de marcas e fabricantes diferentes e que o uso dela como evidência poderia levar ao júri a tomar uma decisão errônea (NRC, 2004). Baseado nisso, em 2005 o FBI decidiu encerrar a utilização da CABL. Porém, ainda hoje existem pesquisas realizadas nessa área para estudos de casos em que a comparação balística não é possível de ser realizada (KOEN & HOUCK, 2017).

Segundo Sjøstad *et al.* (2014), a finalidade da CABL é fornecer um método onde possa ser feita uma afirmação se um determinado fragmento de projétil se origina de uma suposta

fonte ou não. Como o processo de fabricação dos projéteis acaba comprometendo a homogeneidade da liga metálica, não é possível afirmar que projéteis de composições diferentes são de tipos diferentes ou de lotes diferentes. Porém, uma grande semelhança no perfil químico entre um projétil encontrado na cena de um crime e um projétil na posse de um suspeito de ter cometido o crime é um indicativo que eles têm a mesma origem, e pode ajudar na condução das investigações.

Saide *et al.* (2021) utilizaram a Fluorescência de Raio-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDRXF) para a análise do núcleo de chumbo de projéteis de diferentes marcas. Além dos dados espectrais, que detectaram a presença de diferentes elementos comuns a esse tipo de liga, os autores empregaram análises quimiométricas para a classificação dos diferentes tipos de projéteis analisados. Os autores identificaram que três elementos eram a principal fonte de variação entre as amostras: antimônio (Sb), cálcio (Ca) e fósforo (P). Dentre os três elementos, o antimônio se destacou por estar presente em quantidades maiores nas ligas metálicas desses projéteis e ser o responsável pela maior fonte de variação entre as amostras.

2.4 Métodos analíticos para a determinação de antimônio

O antimônio (Sb) é um semi-metal encontrado na natureza em diversas formas, apesar de sua abundância não ser tão grande. Ele é utilizado nas ligas metálicas de chumbo, onde é adicionado em grandes quantidades com a finalidade de aumentar a dureza e a força mecânica da liga. Essas ligas metálicas de chumbo-antimônio são utilizadas, principalmente, para a confecção de baterias de carro e projéteis de arma de fogo.

Podem ser encontrados em diversos estados de oxidação, sendo o mais comum o Sb^{3+} e o Sb^{5+} . A Tabela 2 contém algumas propriedades físico-químicas deste elemento.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do antimônio.

Propriedades	Valor
Massa Atômica ($g\ mol^{-1}$)	127,75
Número Atômico (Z)	51
Isótopos Estáveis (% abundância natural)	^{121}Sb (57,21) e ^{123}Sb (42,78)
Ponto de Fusão	631 °C
Ponto de Ebulição	1750 °C
Estados de Oxidação	0, -3, +3 ou +5
Raio Iônico: Sb^{5+}	62 pm
Raio Iônico: Sb^{3+}	76 pm
Raio Iônico: Sb^{3-}	245 pm

Fonte: Adaptado de Care (2009).

O antimônio é um dos elementos presentes em maior quantidade nas ligas de chumbo e é um dos sete utilizados pela CABL para realizar a distinção entre amostras. Devido a esse fato, o antimônio se destaca como um elemento promissor para a classificação de projéteis. Antunes *et al.* (2019) demonstraram que é possível fazer a distinção entre projéteis de certas marcas diferentes somente pelo seu teor de antimônio, determinado por fluorescência de raio-x por dispersão de comprimento de onda (WDRXF).

Atualmente, encontram-se na literatura diversas técnicas analíticas utilizadas para a determinação de antimônio em ligas metálicas e outras matrizes.

2.4.1 Métodos cromatográficos

As técnicas cromatográficas são, por definição, utilizadas para separação dos componentes de uma mistura e, por serem usadas em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, se evidenciam pela sua facilidade em separar, identificar e quantificar espécies químicas (COLLINS *et al.*, 1997). Em virtude disso, as técnicas cromatográficas podem ser aplicadas para separar as diferentes espécies de antimônio presentes em uma amostra e quantificá-las.

Lintschinger *et al.* (1997) utilizaram a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para a separação e quantificação de Sb^{3+} , Sb^{5+} e espécies orgânicas de antimônio, como o trimetilantimônio(V) (TMA). Para a separação e quantificação das espécies inorgânicas, os autores utilizaram uma coluna de troca aniônica (Hamilton PRP-X100 $4.6 \times 150 \text{ mm} \times 10 \mu\text{m}$) e uma fase móvel ($\text{pH} = 4,5$) contendo um agente complexante ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e hidrogenoftalato de potássio (KHP). Ao ser utilizada em conjunto com outra técnica de análise (ICP-MS), foi encontrado um baixo limite de detecção ($\text{LD} \sim 1 \mu\text{g L}^{-1}$), tornando a metodologia interessante para análise de amostras com interesses toxicológicos. A metodologia também foi utilizada na determinação de antimônio em amostras de solo e de águas naturais. Lin *et al.* (2017) aprimoraram a metodologia e aplicaram para a determinação das formas inorgânicas e orgânicas de antimônio em amostras de suco e águas engarrafadas. Com o emprego de duas fases móveis diferentes (20 mmol L^{-1} EDTA, 2 mmol L^{-1} KHP em metanol 1% v/v e $\text{pH} = 5,5$ e EDTA 20 mmol L^{-1} , KHP 2 mmol L^{-1} e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 40 mmol L^{-1} em metanol 1% v/v e $\text{pH} = 9$), foi feita a separação e detecção de três tipos de antimônio (Sb^{3+} , Sb^{5+} e TMA). Os limites de detecção encontrados para as espécies foram de 0,012, 0,032 e 0,028 ng mL^{-1} para Sb^{5+} , Sb^{3+} e TMA, respectivamente. O trabalho se destacou por determinar as três espécies de antimônio simultaneamente e com limites de detecções baixos.

A HPLC oferece como vantagem a capacidade de realizar separações e determinação de diversos tipos de compostos, tanto inorgânicos quanto orgânicos, desde que sejam solúveis em uma fase móvel. Ela permite a análise de matrizes complexas, devido ao seu elevado poder de resolução na separação, e identificação de vários compostos diferentes presentes na matriz. Esta técnica se destaca pelo seu tempo de análise, sendo muito inferior a outros métodos realizados para a separação de compostos. Sua capacidade de ser acoplada com outras técnicas analíticas de detecção tornam a identificação e quantificação do analito um processo versátil e que pode ser automatizado. As desvantagens estão no seu custo elevado de instrumentação, operação e a falta de um detector que seja, simultaneamente, sensível e universal. Requer que o operador tenha uma grande experiência em utilizar a técnica, de modo a se obter o máximo de aproveitamento do sistema (COLLINS *et al.*, 1997).

A cromatografia gasosa (GC) também foi utilizada para a detecção de antimônio. Dodd *et al.* (1996) utilizaram a GC para analisar extratos de uma planta presente em rios de água-doce onde havia contaminação por antimônio devido à ação antropogênica. O método utilizou a geração de hidretos para transformar o antimônio presente na amostra em seus hidretos voláteis que, posteriormente, foram carregados para o cromatógrafo por um gás de arraste e separados. Acoplado ao cromatógrafo, estava um espectrômetro de massas, onde foi feita a identificação e quantificação dos compostos. O trabalho foi o primeiro a fornecer uma evidência estrutural da presença de espécies como os metilantimônios em sistemas biológicos.

A cromatografia gasosa é uma técnica amplamente difundida. Ela se destaca da HPLC pelo seu tempo de análise menor, a instrumentação e a operação serem de custo mais baixo e os métodos de detecção serem mais rápidos e sensíveis. Porém, é necessário que a amostra seja suficientemente volátil para ser carregada pela coluna cromatográfica e termicamente estável na temperatura de operação. Devido a isso, sua atuação está limitada a compostos voláteis,

sendo, às vezes, necessário um processo adicional de derivatização do analito para transformá-lo em uma espécie volátil (COLLINS *et al.*, 1997).

As duas técnicas analíticas se complementam. Enquanto a GC é mais rápida, sensível e de mais baixo custo, a HPLC apresenta um campo de aplicação mais amplo e a possibilidade de análise de matrizes mais complexas, devido a esta possuir uma maior variedade de possíveis mecanismos de separação e a necessidade somente da amostra ser solúvel na fase móvel (COLLINS *et al.*, 1997).

2.4.2 Métodos eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos compreendem uma série de técnicas analíticas de determinação baseadas nas propriedades elétricas do analito em solução quando este faz parte de uma célula eletroquímica. A determinação é feita através da relação direta da concentração do analito presente na amostra com alguma propriedade elétrica, como: corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Os métodos eletroanalíticos possuem vantagens em relação a outros métodos, como: menor custo de instrumentação, seletividade com relação ao estado de oxidação do analito e alta sensibilidade (SKOOG *et al.*, 2009). Outra grande vantagem é a possibilidade das determinações do analito serem realizadas diretamente na amostra, evitando etapas adicionais de pré-concentração e extração.

Vardar *et al.* (2015) desenvolveram um método analítico que utilizava a voltametria de redissolução anódica com eletrodo de carbono vítreo para determinar Sb^{3+} . O método apresentou uma ótima linearidade ($R^2 = 0,9974$), assim como um baixo limite de detecção ($7,1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$). O método mostrou boa exatidão e precisão, devido aos bons valores de recuperação que estavam na faixa de 95 a 97,6% e aos baixos coeficiente de variação encontrados (repetitividade = 1,53% e precisão intermediária = 2,62%).

Hamza *et al.* (2020) elaboraram um método utilizando a voltametria de redissolução catódica com o auxílio de um agente quelante (tenoiltrifluoroacetona) para a determinação de traços de Sb^{3+} e Sb^{5+} . A faixa linear de trabalho encontrada foi de $2,46 \times 10^{-9}$ até $1,07 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e os limites de detecção e quantificação encontrados foram $7,38 \times 10^{-10}$ e $2,46 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O método foi aplicado para análise de amostras de água potável e marinha, e se mostrou satisfatório para a determinação de antimônio, visto que o limite de detecção do método era menor que a concentração de antimônio comumente encontrada em águas superficiais e subterrâneas ($0,1 - 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$).

2.4.3 Métodos Óticos

Os métodos óticos ou espectrométricos de análise são aqueles em que a resposta analítica provém da interação do analito, orgânico ou inorgânico, com a radiação eletromagnética. Esses métodos podem ser divididos entre técnicas de espectrometria atômica e de espectrometria molecular, onde a primeira se baseia no efeito da interação da radiação por um determinado átomo e a segunda se baseia no efeito da interação da radiação por uma determinada molécula ou grupo químico (SKOOG *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2003).

Há diversos métodos espectrométricos relatados na literatura para a determinação de antimônio em diferentes tipos de matrizes, e alguns deles estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Métodos espectrométricos e seus limites de detecção e quantificação para a determinação de antimônio em diversos tipos de matrizes.

Método	Limite de detecção (LD)	Limite de quantificação (LQ)	Espécies determinadas	Matriz	Referência
HG-AFS	0,9 ng g ⁻¹	3,1 ng g ⁻¹	Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMA e Sb total	Solo	SILVA JUNIOR <i>et al.</i> (2017)
HG-AAS	5,6 ng L ⁻¹	19,0 ng L ⁻¹	Sb ³⁺ e Sb ⁵⁺	Sedimentos	SILVA JUNIOR <i>et al.</i> (2014)
FIA-HG-AAS	0,17 µg L ⁻¹	0,5 µg L ⁻¹	Sb ³⁺ e Sb total	Água mineral engarrafada	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2019)
GF-AAS	1,0 µg L ⁻¹	3,7 µg L ⁻¹	Sb total	Garrafas PET e bebidas engarrafadas	JESUS <i>et al.</i> (2016)
MP-AES	0,05 µg L ⁻¹	0,15 µg L ⁻¹	Sb total	Materiais semicondutores e sangue	FUJIHARA & NISHIMOTO (2020)
GF-AAS	0,6 µg L ⁻¹ Sb ³⁺ e 1 µg L ⁻¹ Sb ⁵⁺	2 µg L ⁻¹ Sb ³⁺ e 3 µg L ⁻¹ Sb ⁵⁺	Sb ³⁺ e Sb ⁵⁺	Águas fluviais e fármacos anti-leishmaniose	VINHAL <i>et al.</i> (2016)
HPLC-ICP-OES	24,9 a 32,3 µg L ⁻¹ Sb ³⁺ a e 36,2 - 46,0 µg L ⁻¹ Sb ⁵⁺ a	49,9 µg L ⁻¹ Sb ³⁺ e 80,7 µg L ⁻¹ Sb ⁵⁺ a	Sb ³⁺ e Sb ⁵⁺	Amostras de água, meio de cultura basal e lodo anaeróbico + meio basal	MORENO- ANDRADE <i>et al.</i> (2020)
MSPE-ICP-MS	0,37 pg mL ⁻¹	1,2 pg mL ⁻¹	Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ e total	Leite	CHEN <i>et al.</i> (2020)

HG, Geração de Hidretos; AFS, Espectrometria de Fluorescência Atômica; AAS, Espectrometria de Absorção Atômica; FIA, Análise por Injeção em Fluxo; GF, Forno de Grafite; HPLC, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência; ICP-OES, Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado; MP-AES, Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Gerado por Microondas ^aOs autores utilizaram três diferentes comprimentos de onda para a determinação das espécies de antimônio.

Galignani *et al.* (2005) desenvolveram um sistema de injeção em fluxo com geração de hidretos para a determinação espectrofotométrica de antimônio na região do ultravioleta. O sistema foi utilizado para a análise de amostras aquosas e alcólicas. O Sb^{3+} presente nas amostras foi transformado no seu hidreto volátil (SbH_3) através de uma reação com NaBH_4 na presença de HCl . O gás gerado foi separado da fase aquosa por um separador gás-líquido e, depois, transportado por um gás carreador (N_2) para uma cela de quartzo, onde foi feita a medida da absorvância em modo de varredura espectral na faixa de 190 – 300 nm, utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo convencional. Uma das aplicações do método foi a análise de formulações homeopáticas comerciais que contém o antimônio. As recuperações determinadas para amostras homeopáticas fortificadas com antimônio foram na faixa de 97,5% a 103%. A faixa linear de trabalho foi de 0,20 a 30 mg L^{-1} . O limite de detecção e quantificação encontrados foram, respectivamente, 0,06 mg L^{-1} e 0,20 mg L^{-1} . A precisão do método se mostrou satisfatória, com coeficientes de variação abaixo de 1,2% na análise de padrões de antimônio em diversas concentrações.

El-Sharjawy e Amin (2016) utilizaram a espectrofotometria para determinação traço de antimônio. O método proposto consistiu em uma pré-concentração e extração do antimônio por extração em ponto nuvem (“*cloud-point extraction*”). A determinação espectrofotométrica foi baseada na reação seletiva do Sb^{3+} com um azo-composto (2,3-dicloro-6-(2-hidroxi-3-carboxi-1-naftilazo) quinoxalina) na presença de um tensoativo (brometo de cetrimônio) e iodeto de potássio, em pH 4,50. Os autores relataram que há a formação de um complexo ternário entre o Sb^{3+} , o surfactante e o azo-composto no processo de extração em ponto nuvem, formando duas fases: uma fase rica em tensoativo, que contém o analito, e uma fase aquosa. O Sb^{5+} , nessas mesmas condições, não forma o complexo ternário. Por isso, o método é considerado seletivo para os íons Sb^{3+} . Porém, pode ser aplicado para a determinação de antimônio total caso haja uma etapa prévia de redução do Sb^{5+} com iodeto de potássio e ácido ascórbico. Foi feita uma centrifugação para acelerar o processo de extração e a fase rica em surfactante foi transferida para uma cubeta de quartzo, onde a sua absorvância foi medida em 653 nm em um espectrofotômetro. O método apresentou faixa linear de 0,2 a 20 ng mL^{-1} . O limite de detecção e quantificação encontrados foram de 0,055 ng mL^{-1} e 0,185 ng mL^{-1} , respectivamente. O método apresentou baixos valores de desvios padrões relativos na análise de seis réplicas de soluções padrões de Sb^{3+} e Sb^{5+} nas concentrações de 8 ng mL^{-1} e 16 ng mL^{-1} . Para a concentração de 8 ng mL^{-1} foram encontrados desvios de 1,75% e 2,1% para Sb^{3+} e Sb^{5+} , respectivamente. Já para a concentração de 16 ng mL^{-1} foram encontrados desvios de 1,40% e 1,85% para Sb^{3+} e Sb^{5+} , respectivamente. Os autores aplicaram a metodologia descrita para a determinação de antimônio em amostras biológicas e ambientais.

Rath *et al.* (1997) descreveram um método para a determinação espectrofotométrica de Sb^{3+} e Sb^{5+} em fármacos antileishmania, utilizando o vermelho de bromopirogalol (BPR) como agente colorimétrico. O método se baseou na formação de um complexo entre o Sb^{3+} e o BPR, em pH neutro. O complexo formado diminuiu a absorvância da solução de (BPR) proporcionalmente com a concentração de Sb^{3+} . Abbaspour e Najafi (2003) demonstraram que o Sb^{5+} também forma um complexo com o BPR, e que a determinação quando os dois analitos (Sb^{3+} e Sb^{5+}) estão presentes na amostra se torna complicada devido à sobreposição do sinal analítico proveniente dos dois complexos formados. Eles contornaram o problema utilizando técnicas quimiométricas (PLS) para melhorar a resolução entre os sinais analíticos e fazer a determinação simultânea das duas espécies de antimônio. Contudo, os autores não aplicaram o método desenvolvido para especiação de antimônio em amostras reais. González *et al.* (2005) aplicaram o método desenvolvido por Abbaspour e Najafi (2003) em amostras reais de formulações farmacêuticas e amostras aquosas.

Diversos compostos colorimétricos foram utilizados como agente complexante para a determinação espectrofotométrica de antimônio. Corantes derivados da fluorona, além do BPR, como a vanililfluorona (MORI *et al.*, 1991) e a metilfluorona (KOCH, 1973) também foram utilizados. Um outro composto derivado da fluorona, e que é bastante utilizado para a determinação de espécies de antimônio é a rodamina. A rodamina B é um corante de cor rosa e que é facilmente dissolvido em meio ácido e é insolúvel em solventes orgânicos como o benzeno e o éter di-isopropílico (DIPE). Este corante é utilizado na determinação de espécies de Sb^{5+} , pois forma um par iônico solúvel em água e que pode ser extraído por solventes orgânicos, como o benzeno e o DIPE, resultando em uma coloração roxa na fase orgânica característica pela presença do par iônico. Essas soluções podem ter a sua absorbância medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 565 nm para o benzeno e 552 nm para o DIPE. O método apresenta como interferentes as espécies metálicas que formam cloro-complexos e que podem formar o par iônico com a rodamina, como o: Au^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} e Fe^{3+} (HAMILTON, 1951).

Outros compostos colorimétricos utilizados são os corantes derivados do trifenilmetano, como o verde de malaquita (BURNS *et al.*, 1993; YADAV & KHOPKAR, 1971), violeta cristal (ABU-HILAL & RILEY, 1981) e outros.

2.5 Método espectrofotométrico com o complexante iodeto

Um método utilizado para a determinação de antimônio se baseia na reação do Sb^{3+} com um excesso de iodeto de potássio (KI) em meio ácido, formando um complexo aniônico de coloração amarela: o tetraiodoantimonato – SbI_4^- (VOGEL & SVEHLA, 1996; FAUCHON, 1937).

Esse complexo possui absorção máxima em dois comprimentos de onda: um na região do visível ($\lambda_{m\acute{a}x} = 425nm$) e outro na região do ultravioleta ($\lambda_{m\acute{a}x} = 330 nm$). Diante disso, há uma relação linear entre o valor de absorbância dessas soluções com a concentração de Sb^{3+} . Essa relação é expressa pela Lei de Lambert-Beer (Equação 1) e permite a determinação do antimônio que foi complexado com o iodeto.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{(Equação 1)}$$

onde: A = absorbância

ε = absorvidade molar ($mol^{-1} L cm^{-1}$)

b = caminho óptico (cm)

c = concentração ($mol L^{-1}$)

O método foi desenvolvido por Fauchon (1937) e adaptado, posteriormente, por McChesney (1946). Este método já foi aplicado para a determinação de antimônio em várias matrizes diferentes, como: ligas metálicas e produtos farmacêuticos (BARVE *et al.*, 1993), ligas de chumbo (BASSETT & JONES, 1966), metais brancos (DYM, 1963), óleos lubrificantes (NORWIT & GALAN, 1972), vidro (RAYCHAUDHURI & ROY, 1994), água do mar, fármacos antileishmania e soro humano (SAMADI-MAYBODI & REZAEI, 2012), amostras de água contaminada (TIGHE *et al.*, 2018), etc.

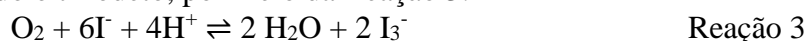
O antimônio presente em ligas metálicas de chumbo pode ser oxidado na dissolução das amostras com uma solução de HNO_3 8 mol L^{-1} . Ele é, então, oxidado para as suas formas catiônicas Sb^{3+} e Sb^{5+} (VOGEL & SVEHLA, 1996). Ao adicionar o iodeto, o Sb^{5+} é reduzido a Sb^{3+} , havendo a formação de iodo (Reação 1).



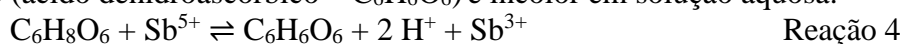
O iodo molecular na presença de iodeto, em excesso, forma o triiodeto (Reação 2), resultando em uma solução de coloração castanho escuro que acaba ocultando a presença do complexo amarelo de SbI_4^- .



O iodeto pode ser oxidado pelo oxigênio atmosférico e formar iodo molecular, que na presença de iodeto acaba gerando o triiodeto, por meio da Reação 3.



Para prevenir a ocorrência destas reações indesejáveis, é adicionado um outro agente redutor à solução de iodeto, o ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Ele tem a função de evitar a oxidação do iodeto pelo oxigênio e reduzir o Sb^{5+} para Sb^{3+} (Reação 4), sem a formação do triiodeto. O produto de sua oxidação (ácido dehidroascórbico – $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) é incolor em solução aquosa.



Diante disso, a aplicação da formação desse complexo para determinar o antimônio presente em amostras dissolvidas de projéteis de arma de fogo pode ser satisfatória para a determinação do teor de Sb e, conseqüentemente, obter informações que ajudem em uma investigação criminal. Além de ter um custo de operação e instrumentação menor do que as outras técnicas relatadas para a determinação de antimônio, a espectrofotometria é muito simples e, devido a isso, ela se torna uma técnica muito interessante para ser aplicada em análises de rotina.

2.6 Análise de Variância

A análise de variância ou ANOVA é uma ferramenta estatística utilizada para comparar a média populacional de três ou mais grupos independentes por meio de uma variável quantitativa. Em outras palavras, a ANOVA pode ser utilizada para avaliar as informações sobre as médias de k populações e decidir se as diferenças observadas entre as populações são reais, ou seja, se as diferenças são resultantes da variável quantitativa que está sendo analisada ou se são diferenças casuais da variabilidade amostral (MILONE, 2004).

A ANOVA é realizada com base nas seguintes hipóteses:

- Hipótese nula (H_0): as médias populacionais (μ) são iguais ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_k$).
- Hipótese alternativa (H_a): Pelo menos uma das médias é diferente das outras.

Com isso, a análise das variâncias das k populações permite decidir se as diferenças entre elas são pequenas e, portanto, aceitar a hipótese nula de que as médias populacionais são iguais, ou se são significativas.

Para aplicar a ANOVA, as amostras devem ser aleatórias e independentes, as populações devem apresentar distribuições normais e as variâncias populacionais devem ser iguais.

Para atestar a normalidade dos dados, o teste de Shapiro-Wilk pode ser utilizado. Esse teste avalia se um conjunto de dados segue uma distribuição normal pelas seguintes hipóteses (MILONE, 2004):

- Hipótese nula (H_0): Os dados possuem uma distribuição normal.
- Hipótese alternativa (H_a): Os dados não possuem uma distribuição normal.

Caso o valor-p obtido pelo teste seja maior do que 0,05, admite-se a hipótese nula e pode-se afirmar que os conjuntos de dados seguem uma distribuição normal.

Para verificar a igualdade das variâncias, o teste de Brown-Forsythe pode ser utilizado. Este teste avalia a homocedasticidade das variâncias dos grupos analisados, ou seja, o grau de igualdade entre as variâncias dos grupos comparados, tendo como base as seguintes hipóteses (MILONE, 2004):

- Hipótese nula (H_0): As variâncias são homogêneas (homocedasticidade).
- Hipótese alternativa (H_a): As variâncias não são homogêneas (heterocedasticidade).

Caso o valor-p encontrado pelo teste seja maior do que 0,05, admite-se a hipótese nula e os grupos apresentam variâncias homogêneas.

Assim como o seu nome sugere, a ANOVA depende das estimativas de dispersão das populações. Ao comparar diferentes grupos, duas medidas de dispersão podem ser observadas: a variância dentro dos grupos e entre os grupos (LARSON & FARBER, 2006).

A variância dentro dos grupos está relacionada com a dispersão dos valores das medidas do grupo em torno da sua média populacional. Já a variância entre os grupos está relacionada com a dispersão das médias populacionais dos grupos em torno de uma média global. A Figura 12 ilustra esse raciocínio.

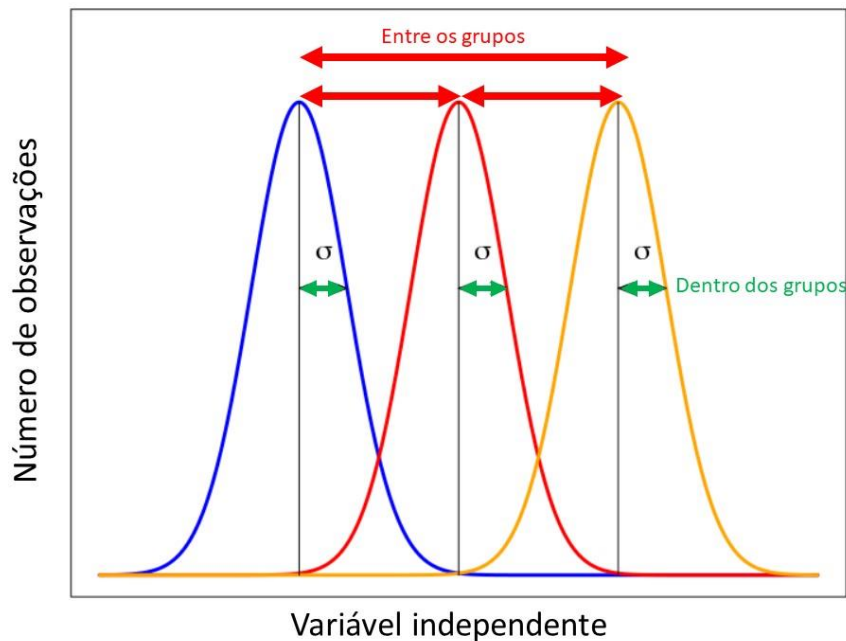


Figura 12 – Distribuição normal de três grupos populacionais diferentes (azul, vermelho e marrom) com as suas dispersões dentro do grupo (seta dupla verde) e entre os grupos (seta dupla vermelha).

Colocando em termos matemáticos, a variação total da amostra provém de duas fontes (dentro e entre grupos), conforme a Equação 2

$$SS_{total} = SS_{entre} + SS_{dentro} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

SS_{total} = a variabilidade total dos dados.

SS_{entre} = variabilidade entre as amostras.

SS_{dentro} = variabilidade dentro das amostras.

Para o cálculo destes elementos, duas informações são necessárias: a média populacional de cada conjunto de dados e a média global para todos os dados.

A média populacional ou média amostral pode ser definida como

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}}{n_i} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

\bar{X}_i = média das observações da amostra i , para todo $i = 1, 2, \dots, n$.

X_{ij} = valor observado da amostra i

n = tamanho da amostra i

A média populacional global, ou a média global de todas as observações, pode ser definida como:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

\bar{X} = média populacional global

X_{ij} = média populacional das amostras

n = tamanho das populações.

A variabilidade total (SS_{total}) é definida como a soma do quadrado das diferenças entre cada observação e a média global. Matematicamente, é descrita como:

$$SS_{total} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X})^2 \quad (\text{Equação 5})$$

A variabilidade entre as populações (SS_{entre}) é definida como a soma dos quadrados das diferenças entre a média de cada grupo e a média global, ponderadas pelos tamanhos das populações (n). Matematicamente, é descrita como:

$$SS_{entre} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Já a variabilidade dentro das populações (SS_{dentro}) é definida como a soma do quadrado das diferenças entre cada observação e a média da população à qual pertence. Matematicamente, é descrita como:

$$SS_{dentro} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 = \sum_{i=1}^m (n_i - 1) S_i^2 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

n = tamanho da população.

S = variância da população.

É comum organizar todos esses dados em uma tabela denominada de Tabela de Análise de Variância (ANOVA), conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Modelo de tabela de Análise de Variância (PINHEIRO *et al.*, 2012)

Fonte de Variação	Soma de Quadrados (SS)	Graus de liberdade (gl)	Quadrados médios (MS)	F
Entre amostras	SS_{entre}	$m - 1$	$MS_{\text{entre}} = \frac{SS_{\text{entre}}}{m - 1}$	$\frac{MS_{\text{entre}}}{MS_{\text{dentro}}}$
Dentro das amostras (erro)	SS_{dentro}	$N - m$	$MS_{\text{dentro}} = \frac{SS_{\text{dentro}}}{N - m}$	
Total	SS_{total}	$N - 1$		

m = quantidade de grupos sendo comparados; N = número de observações totais; MS_{entre} = variância entre os grupos; MS_{dentro} = variância dentro dos grupos;

Os graus de liberdade para o cálculo da ANOVA são relacionados à quantidade de grupos sendo comparados (m) e ao número de observações totais (N). A relação da variância entre os grupos (MS_{entre}) e dentro dos grupos (MS_{dentro}) que é calculada pela ANOVA é chamado de razão F. Essa razão calculada segue uma distribuição tabelada, a distribuição F de Fisher. Se o valor F calculado pela ANOVA for menor do que o F tabelado, ou $F_{\text{crítico}}$, para os determinados graus de liberdade e níveis de significância definidos, então admite-se a hipótese nula de que as médias populacionais são significativamente iguais. Se o valor do F calculado for maior do que o F tabelado, então admite-se a hipótese alternativa de que pelo menos uma das médias populacionais é diferente (PINHEIRO *et al.*, 2012).

2.6.1 Teste de Tukey

A ANOVA indica apenas se há ou não diferenças significativas entre as médias populacionais que estão sendo analisadas. Nos casos onde há diferenças significativas, é necessário a aplicação de um teste de comparação múltipla para indicar quais grupos diferem entre si (MORETTIN & BUSSAB, 2010).

O teste de Tukey é uma alternativa complementar à ANOVA, e tem o objetivo de identificar quais os grupos que estão diferindo, através da comparação, por pares, das médias populacionais que foram analisadas pela ANOVA. O teste de Tukey é feito através da comparação da diferença entre dois pares de médias e a menor diferença significativa (Δ), calculada através da expressão abaixo (SILVA *et al.*, 2021).

$$\Delta = q_{\alpha}(k, L) \sqrt{\frac{MS_{\text{dentro}}}{J}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

Δ = Menor diferença significativa.

$q_{\alpha}(k, L)$ = Amplitude total estudentizada. Distribuição tabelada em função do número de grupos (k) e do grau de liberdade do erro (L).

MS_{dentro} = Quadrado médio do erro, obtido pela tabela ANOVA.

J = Tamanho das populações.

Para um conjunto de dados em que as populações têm tamanhos desiguais, troca-se o J pela média harmônica (J_H) dos conjuntos de populações $\{J_i\}$, que é dada por:

$$J_H = \frac{I}{\sum_{i=1}^I \frac{1}{J_i}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

I = número total de populações

J_i = tamanho das populações i até I

Por exemplo: Tem-se 4 populações com tamanhos diferentes {5,3,2,4}, então:

$$J_H = \frac{4}{\frac{1}{5} + \frac{1}{3} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}} \quad (\text{Equação 10})$$

Após calcular a menor diferença significativa, calcula-se a diferença entre as médias populacionais analisadas.

$$\hat{y} = \mu_i - \mu_k, \quad i \neq k \quad (\text{Equação 11})$$

Para um conjunto de I médias populacionais, o número máximo de comparações (C) é dado por:

$$C = \frac{I!}{2!(I-2)!} \quad (\text{Equação 12})$$

Sendo assim, o número de comparações, em pares, a serem feitas dependerá do número de médias populacionais que estão sendo analisadas, como mostra a Figura 13.

$$\hat{y} = \hat{\mu}_i - \hat{\mu}_k, \quad i \neq k$$

$\hat{\mu}_1 \quad \hat{\mu}_2$	$\hat{\mu}_1 \quad \hat{\mu}_2 \quad \hat{\mu}_3$	$\hat{\mu}_1 \quad \hat{\mu}_2 \quad \hat{\mu}_3 \quad \hat{\mu}_4$
$\hat{y}_1 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_2$	$\hat{y}_1 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_2$	$\hat{y}_1 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_2$
	$\hat{y}_2 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_3$	$\hat{y}_2 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_3$
	$\hat{y}_3 = \hat{\mu}_2 - \hat{\mu}_3$	$\hat{y}_3 = \hat{\mu}_1 - \hat{\mu}_4$
		$\hat{y}_4 = \hat{\mu}_2 - \hat{\mu}_3$
		$\hat{y}_5 = \hat{\mu}_2 - \hat{\mu}_4$
		$\hat{y}_6 = \hat{\mu}_3 - \hat{\mu}_4$

Figura 13 - Diferentes comparações realizadas para 2,3 e 4 médias populacionais.

O teste de Tukey avalia as seguintes hipóteses (SILVA *et al.*, 2021):

- Hipótese nula (H₀): Os pares de médias comparados são iguais ($\mu_i = \mu_k$).
- Hipótese alternativa (H_a): Os pares de médias comparados são significativamente diferentes.

Para atestar se as médias são significativamente diferentes, são comparados a diferença entre os pares de médias (\hat{y}) e o valor da menor diferença significativa (Δ).

Se $|\hat{y}| \geq \Delta$, então se despreza a hipótese nula para o determinado nível de confiança e se pode afirmar que os pares de médias populacionais que estão sendo comparadas são significativamente diferentes. Se $|\hat{y}| < \Delta$, então se admite a hipótese nula de que as médias são significativamente iguais para o nível de confiança estabelecido.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo a proposta da determinação espectrofotométrica de antimônio, em projéteis de fuzil, com o uso do iodeto como agente complexante para averiguar se é possível realizar a distinção entre a procedência dos diferentes tipos de projéteis a partir do teor deste elemento

3.2 Objetivos específicos

- Realizar o preparo de amostras de projéteis cedidas pela Polícia Civil para aplicação do método espectrofotométrico.
- Construir e avaliar a curva analítica obtida com o método espectrofotométrico proposto.
- Determinar o teor de antimônio presente em amostra de projéteis de fuzis por medidas espectrofotométricas.
- Avaliar estatisticamente se as amostras podem ser distinguidas pelo seu teor de antimônio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

No presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes listados abaixo:

- Iodeto de potássio com pureza > 99%, Êxodo Científica, São Paulo, Brasil;
- Ácido sulfúrico P.A 98%, Proquímios, Rio de Janeiro, Brasil;
- Ácido l-ascórbico puríssimo, Mallinckrodt, São Paulo, SP;
- Ácido nítrico P.A 65%, Quimex, Minas Gerais, Brasil;
- Solução estoque padrão de Sb^{3+} 1000 mg L⁻¹, em HCl 10% e HNO₃ 2%, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Água deionizada.

4.2 Instrumentação

Foi utilizado uma centrífuga (Astral Científica, modelo EEQ9004A, Brasil) para auxiliar na separação do chumbo das soluções amostras.

Para as medidas espectrofotométricas no UV-Vis, foi utilizado um espectrofotômetro de feixe simples da marca Bioespectro, modelo SP-22, Brasil e um espectrofotômetro de feixe duplo, da marca Shimadzu, modelo UV-1800, JAPÃO. As leituras foram realizadas utilizando cubetas de vidro óptico de caminho óptico de 1,00 cm.

Para a transferência de volumes, foram utilizadas micropipetas com os seguintes volumes variáveis: 100 - 1000 (± 5) μL e 1,0 - 5,0 ($\pm 0,1$) mL.

4.3 Preparação das Soluções

Solução de iodeto de potássio (KI) 14% m/v e ácido ascórbico 1% m/v: Foram pesados 14,0 g de iodeto de potássio e 1,0 g de ácido ascórbico. As massas foram misturadas e solubilizadas em um béquer com água deionizada. A seguir, a mistura foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e o seu volume completado com água deionizada, de modo a produzir 100,00 mL de solução.

Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 25% v/v: Uma alíquota de 25,00 mL de H₂SO₄ concentrado foi diluído a 100,00 mL, em um balão volumétrico, com água deionizada.

Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% v/v: Uma alíquota de 10,00 mL de H₂SO₄ concentrado foi diluído a 100,00 mL, em um balão volumétrico, com água deionizada.

Solução de ácido nítrico (HNO₃) 8 mol L⁻¹: Foi transferido um volume de 277 mL de HNO₃ concentrado para um balão volumétrico de 500,0 mL, com o auxílio de uma proveta. O volume do balão foi completado com água deionizada e a solução foi transferida para um frasco de vidro borossilicato âmbar.

4.4 Curva Analítica

4.4.1 Curva de absorção

Em um balão volumétrico de 5,00 mL foram transferidos 1,00 mL de solução padrão comercial de Sb^{3+} e 2,50 mL de solução de KI 14% m/v (em ácido ascórbico 1% m/v). O volume foi, então, completado com a solução de H₂SO₄ 25% v/v e a solução foi homogeneizada. Foi possível notar o aparecimento da coloração amarelo-esverdeada, proveniente da formação do complexo entre o Sb^{3+} e o iodeto. Essa solução foi transferida para uma cubeta de vidro e a sua

absorbância foi medida no espectrofotômetro de feixe duplo em modo de varredura espectral (380 a 500 nm) para a obtenção do espectro de absorção do complexo tetraiodoantimonato(III).

4.4.2 Soluções padrões de Sb^{3+}

Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções padrões de antimônio partindo da solução estoque comercial de Sb^{3+} de concentração 1000 mg L^{-1} . Volumes suficientes dessa solução estoque foram transferidos, com o auxílio de uma micropipeta 100-1000 μL , para um balão volumétrico de 5,00 mL, e o volume do balão foi completado com água deionizada de modo a produzir soluções padrões de Sb^{3+} de concentrações de 10,0 até 100 mg L^{-1} . Foram produzidas cinco réplicas de cada solução padrão.

4.4.3 Construção da curva analítica

Em um balão volumétrico de 5,00 mL foram transferidos 1,00 mL de solução padrão de Sb^{3+} e 2,50 mL de solução de KI 14% m/v (em ácido ascórbico 1% m/v). O volume foi, então, completado com a solução de H_2SO_4 25% v/v e a solução foi homogeneizada. Foi possível observar o aparecimento de uma coloração amarelo-esverdeada na solução, proveniente da formação do complexo entre o Sb^{3+} e o iodeto (SbI_4^- - tetraiodoantimonato (III)), conforme a reação abaixo.



As soluções do branco foram preparadas substituindo a solução padrão de Sb^{3+} por água deionizada. Foram produzidas dez réplicas das soluções-branco.

O espectrofotômetro de feixe simples teve sua transmitância ajustada em zero com uma cubeta de face escura e a água deionizada foi utilizada para ajustar em zero a absorbância. Cada solução padrão preparada para a confecção da curva analítica e cada solução do branco foi transferida para uma cubeta de vidro óptico e feita a leitura da sua absorbância em $\lambda = 425 \text{ nm}$, utilizando o espectrofotômetro de feixe simples.

4.5 Análise das Amostras de Projétil

4.5.1 Remoção do projétil

Foram fornecidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro três tipos diferentes de munição utilizadas em fuzis. As especificações das munições se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Especificações das amostras de projéteis fornecidas pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ).

Fabricante	Calibre	Tipo
Winchester	.308 Win	HPBT
CBC	.308 Win	HPBT
CBC	7.62x51mm	Comum

CBC: Companhia Brasileira de Cartuchos.

HPBT: *Hollow point, boat tail*.

Para remover o projétil do cartucho, foi utilizado um martelo de inércia (Figura 14). A munição foi inserida dentro do martelo de inércia e foram feitas investidas contra o chão, até o projétil ser solto do cartucho.



Figura 14 – Martelo de inércia utilizado para a remoção do projétil (a) do cartucho (b).

O núcleo de chumbo do projétil é revestido por uma capa de latão, conforme pode ser observado na Figura 15.



Figura 15 - Corte transversal de um projétil HBPT de fuzil. Adaptado de Hearsey (2019).

Essa capa foi removida com o auxílio de uma serra de aço carbono e um torno de bancada (Figura 16). O projétil foi fixado no torno de bancada e, com a serra de aço carbono, foi feito um corte na superfície da capa de latão até ser possível visualizar o núcleo de chumbo do projétil. O mesmo corte foi realizado na superfície oposta ao primeiro corte e, com o auxílio de um alicate de corte, foi feita a separação da capa de latão do núcleo de chumbo do projétil.



Figura 16 – Torno de bancada, serra de aço carbono e serra de ourives utilizados para extrair o núcleo de chumbo dos projéteis.

Os componentes desmontados da munição podem ser observados na Figura 17.



Figura 17 - Uma munição desmontada: (a) o estojo; (b) a capa de latão; (c) o núcleo de chumbo do projétil.

Cada projétil foi dividido em quatro fragmentos, de tamanhos similares, ao longo do eixo mais comprido dos projéteis, formando as seções S1, S2, S3 e S4 - como ilustrado na Figura 18. Esse processo foi feito com o auxílio da serra de ourives (Figura 16). Entre o corte de cada fragmento, foi utilizado um papel toalha para retirar os resíduos aderidos na serra de ourives.

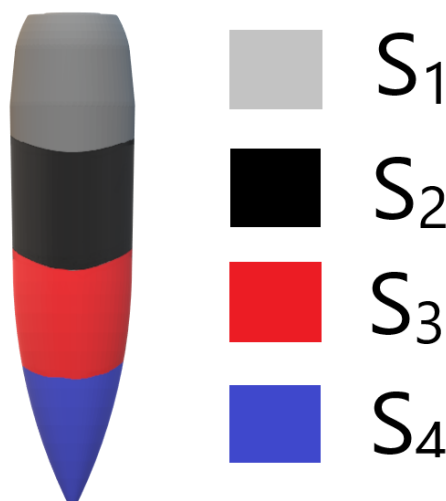


Figura 18 - Projétil dividido em quatro seções de acordo com o seu eixo vertical, evidenciado pelas cores: cinza (S1), preto (S2), vermelho (S3) e azul (S4).

Os fragmentos foram pesados, codificados conforme a Tabela 6 e armazenados em tubos do tipo Eppendorf.

Tabela 6 - Identificação dos fragmentos de amostras de projéteis (continua)

Tipo	Projétil	Fragmento	Peso (g)	Código
Tipo I	P1	S1	1,0676	IP1.S1
	P1	S2	1,5997	IP1.S2
	P1	S3	1,8051	IP1.S3
	P1	S4	1,7642	IP1.S4
	P2	S1	1,4881	IP2.S1
	P2	S2	1,5597	IP2.S2
	P2	S3	1,6024	IP2.S3
	P2	S4	1,5504	IP2.S4
	P3	S1	1,6931	IP3.S1
	P3	S2	1,7899	IP3.S2
	P3	S3	1,4186	IP3.S3
	P3	S4	1,1686	IP3.S4
	P4	S1	1,1686	IP4.S1
	P4	S2	1,7222	IP4.S2
	P4	S3	1,4399	IP4.S3
	P4	S4	1,5720	IP4.S4

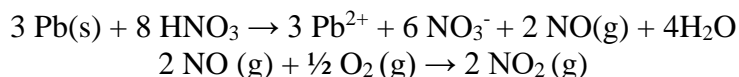
Tabela 6 - Continuação

Tipo	Projétil	Fragmento	Peso (g)	Código
Tipo II	P1	S1	1,7615	II.P1.S1
	P1	S2	1,3020	II.P1.S2
	P1	S3	1,3301	II.P1.S3
	P1	S4	1,1279	II.P1.S4
	P2	S1	1,3114	II.P2.S1
	P2	S2	1,4966	II.P2.S2
	P2	S3	1,4617	II.P2.S3
	P2	S4	1,2125	II.P2.S4
	P3	S1	1,4978	II.P3.S1
	P3	S2	1,3949	II.P3.S2
	P3	S3	1,1737	II.P3.S3
	P3	S4	1,3046	II.P3.S4
	P4	S1	1,6551	II.P3.S1
	P4	S2	1,4753	II.P3.S2
	P4	S3	1,0732	II.P3.S3
	P4	S4	1,2448	II.P3.S4
Tipo III	P1	S1	1,3823	III.P1.S1
	P1	S2	1,2611	III.P1.S2
	P1	S3	0,8646	III.P1.S3
	P1	S4	0,9001	III.P1.S4
	P2	S1	1,2889	III.P2.S1
	P2	S2	1,5620	III.P2.S2
	P2	S3	1,1511	III.P2.S3
	P2	S4	0,9899	III.P2.S4
	P3	S1	1,4684	III.P3.S1
	P3	S2	1,6090	III.P3.S2
	P3	S3	1,0969	III.P3.S3
	P3	S4	0,8005	III.P3.S4
	P4	S1	1,2100	III.P3.S1
	P4	S2	1,0751	III.P3.S2
	P4	S3	1,4688	III.P3.S3
	P4	S4	1,0798	III.P3.S4

4.5.2 Dissolução das amostras

Os fragmentos das amostras foram transferidos para um béquer de vidro, no qual foram adicionados 15 mL de HNO_3 8 mol L^{-1} , com o auxílio de uma proveta. O béquer foi colocado sobre uma placa de aquecimento e a temperatura foi elevada para 150 °C. Pôde-se observar o desprendimento de gás castanho (NO_2) ao longo da dissolução devido à oxidação do chumbo e

formação de gás NO, que reage com o oxigênio atmosférico gerando NO₂ conforme as reações abaixo.

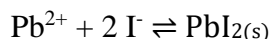


O aumento da temperatura promove a evaporação da água da solução ao mesmo tempo em que a concentração do ácido aumenta. Em concentrações mais altas, o ácido oxida a liga metálica e acaba formando um filme protetor de nitrato plumboso (Pb(NO₃)₂) que se deposita na superfície do fragmento metálico, impedindo o ataque do ácido nítrico à liga metálica, tornando o processo muito lento (VOGEL & SVEHLA, 1996; NORMAN, 1973; SAYED & EL SHAYEB, 1986). Para evitar que isso ocorresse, foram adicionadas pequenas alíquotas de água deionizada ao longo da dissolução. O béquer foi agitado na medida que se observava a formação do sólido branco na superfície dos fragmentos. O processo de dissolução foi repetido, com adição de 5,0 mL de HNO₃ 8 mol L⁻¹, enquanto houvesse fragmentos metálicos. Cada adição de ácido foi realizada quando não se observava o desprendimento de gás castanho (NO₂).

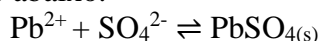
Cada solução produzida foi transferida, quantitativamente, para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada. A seguir, cada solução foi armazenada em frascos de polietileno. Estas soluções, por serem ricas em chumbo, foram designadas como SAPb.

4.5.3 Precipitação do chumbo (Pb²⁺)

Para a determinação espectrofotométrica do Sb³⁺ envolvendo a formação do complexo tetraiodoantimonato foi necessário que o Pb²⁺ presente nas amostras fosse removido, devido à sua capacidade de precipitar como um composto amarelo com o iodeto (PbI_{2(s)}), o que causaria um consumo excessivo de iodeto e provocaria interferência na determinação do tetraiodoantimonato.



Para a remoção do Pb²⁺, uma alíquota de 1,00 mL de cada solução SAPb foi transferida para um tubo de centrífuga de 15,0 mL com tampa e, a seguir, foram adicionados 2,0 mL de água deionizada e 500 µL de solução de H₂SO₄ 10% v/v. Ao adicionar o H₂SO₄, pôde-se observar a formação de um sólido branco, resultado da precipitação do Pb²⁺ como sulfato plumboso (PbSO₄), conforme a reação abaixo.



Posteriormente, essa mistura foi levada à centrifugação a 4000 rpm por 300 segundos. O líquido sobrenadante foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5,00 mL. O sólido foi lavado com 1,00 mL de água deionizada, centrifugado e, em seguida, a solução de lavagem foi transferida para o balão volumétrico, juntando-se com a solução sobrenadante obtida por centrifugação na etapa anterior à lavagem. O volume do balão foi completado com água deionizada. Cada solução foi transferida e armazenada em frascos de vidro borossilicato âmbar para ser armazenada. O fator de diluição (FD) nesta etapa foi igual a 5, pois partiu-se de 1,00 mL de solução do projétil dissolvido (SAPb) chegando a um volume final de 5,00 mL, após a precipitação do chumbo. A solução final, após a precipitação, por ser uma solução de amostra isenta de chumbo, foi designada como SA.

4.5.4 Determinação do teor de antimônio (Sb³⁺) nas amostras de projéteis

Para determinar o teor de antimônio presente nas amostras, foi adotado o mesmo procedimento da construção da curva analítica, porém substituindo o volume de solução padrão por 1,00 mL de solução SA. As análises foram realizadas em triplicada, para cada fragmento de projétil.

4.6 Ensaio de Recuperação

De modo a avaliar a exatidão do método proposto, foi feito um ensaio de recuperação das soluções de amostras dos quatro tipos de projéteis dissolvidos. Para tal, foram utilizadas as soluções SAPb, ricas em chumbo, em vez das soluções SA, com a finalidade de avaliar se o procedimento de precipitação de Pb^{2+} e lavagem do sólido com água deionizada foram eficazes para evitar perda de analito por coprecipitação.

As soluções SAPb (1,0 mL de cada solução) foram fortificadas com a solução estoque de Sb^{3+} 1000 mg L⁻¹ para alcançar o aumento em dois níveis de concentração (100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹ Sb^{3+}). A Figura 19 demonstra o processo realizado para avaliar a recuperação.

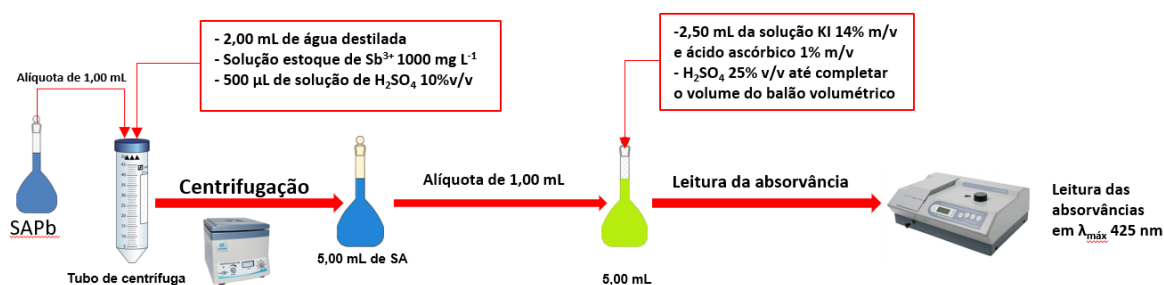


Figura 19 - Esquema do procedimento para o ensaio de recuperação.

Cabe destacar, como mostra a Figura 19, que a fortificação foi feita em 1,00 mL da amostra de projétil dissolvida (SAPb) que foi transferida para um tubo de centrífuga de 15,0 mL. A esta solução foram adicionados, na seguinte ordem, 2,00 mL de água deionizada, 100 µL ou 200 µL de solução estoque de Sb^{3+} 1000 mg L⁻¹ (etapa de fortificação) e 500 µL de H_2SO_4 10% v/v. Os mesmos procedimentos de centrifugação, lavagem e diluição descritos no item 4.5.3 e na determinação de Sb^{3+} descritos no item 4.5.4 foram aplicados às soluções fortificadas.

Este ensaio de recuperação foi realizado em três amostras (I.P4.S3, II.P1.S3, III.P3.S2), cada uma de um tipo de projétil diferente. Foram preparadas cinco réplicas de cada solução fortificada, para cada nível de fortificação.

Além das soluções fortificadas, o mesmo procedimento foi realizado substituindo a solução estoque de Sb^{3+} adicionada por água deionizada, a fim determinar a concentração de Sb^{3+} presente na amostra e ser feito o cálculo da recuperação. Também foram realizadas cinco réplicas para cada tipo de amostra de projétil.

4.7 Avaliação da perda de antimônio por aquecimento

Foi feito um teste para avaliar se houve perda de analito pelo aquecimento no processo de dissolução dos projéteis, devido ao ensaio de recuperação não englobar esta etapa do processo. Para tal, foi utilizado um volume conhecido de solução estoque de Sb^{3+} em substituição aos fragmentos metálicos. Um volume de 1,00 mL de solução estoque de Sb^{3+} , de concentração 1000 mg L⁻¹, foi adicionado em um béquer juntamente com 25 mL de HNO_3 8 mol L⁻¹. O béquer foi mantido sobre uma placa de aquecimento com temperatura de 150 °C por 10 minutos. Após isso, a solução do béquer foi transferida para um balão volumétrico de 50,00 mL e o seu volume foi completado com água deionizada. Considerando a diluição, como partiu-se de 1,00 mL de solução de Sb^{3+} 1000 mg L⁻¹, é esperado que a concentração na solução final seja 20,0 mg L⁻¹.

O procedimento foi realizado em dez réplicas. Cinco dessas réplicas não foram levadas para o aquecimento, para comparar as concentrações obtidas sem aquecimento e com

aquecimento. Sendo assim, foram analisadas cinco réplicas com aquecimento e cinco réplicas sem aquecimento.

4.8 Tratamento Estatístico

4.8.1 Avaliação de valores anômalos

A identificação de valores anômalos nos resultados foi realizada aplicando o teste de Grubbs (G) a um nível de confiança de 95%. Para isso, foi utilizado o *software* Minitab®19. Para cada fragmento de projétil, foram realizadas análises em triplicata para determinar o teor de antimônio. O teste G foi aplicado nessas triplicatas de modo a verificar a presença de valores anômalos. Nos ensaios de recuperação e na confecção da curva analítica, onde foram realizadas análises em quintuplicata, também foram aplicados o teste G. Todos os valores

4.8.2 Comparação entre os teores de Sb nos diferentes tipos de projéteis

Os projéteis foram seccionados em quatro partes diferentes (S1, S2, S3 e S4, conforme a Figura 18). Em virtude disso, a fim de comparar se um projétil de um determinado tipo pode ser diferenciado de um projétil de outro tipo foi considerado a análise teor médio de Sb para cada tipo de projétil. Para isso, cada fragmento dos projéteis foi contabilizado como uma réplica do seu tipo. Portanto, como foram utilizados quatro projéteis diferentes de um mesmo tipo, que foram seccionados em quatro partes, obteve-se dezesseis réplicas (N=16) de cada tipo (Figura 20).

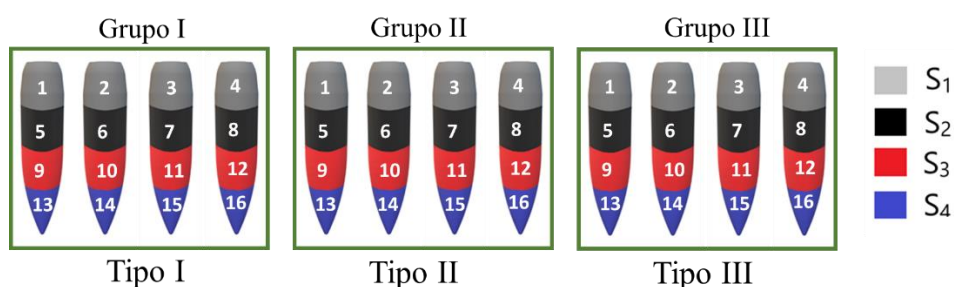


Figura 20 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação dos teores de Sb entre os tipos de projéteis. S1, S2, S3 e S4 são as seções dos projéteis.

A comparação dos teores de Sb^{3+} encontrado nos três tipos de projéteis diferentes foi realizada empregando a ANOVA.

Para aplicar a ANOVA foi avaliado se os dados seguem uma distribuição normal e as variâncias das populações são similares (homocedasticidade). Os testes estatísticos de Shapiro-Wilk e de Brown-Forsythe foram utilizados para verificação da normalidade e heterocedasticidade do conjunto de dados. Para realização desses dois testes estatísticos, foi utilizado um nível de confiança estatística (NC) de 95% ($\alpha=0,05$) e empregado o *software* SigmaPlot® versão 14.0.

4.8.3 Comparação entre projéteis do mesmo tipo

A ANOVA, nesta etapa, foi utilizada para determinar se há diferenças entre os projéteis de um mesmo tipo. Para isso, o teor de Sb^{3+} de cada fragmento foi contabilizado como uma réplica. Sendo assim, como os projéteis foram seccionados em quatro partes, cada projétil foi determinado como um grupo e cada fragmento foi contabilizado como uma réplica daquele grupo (Figura 21).

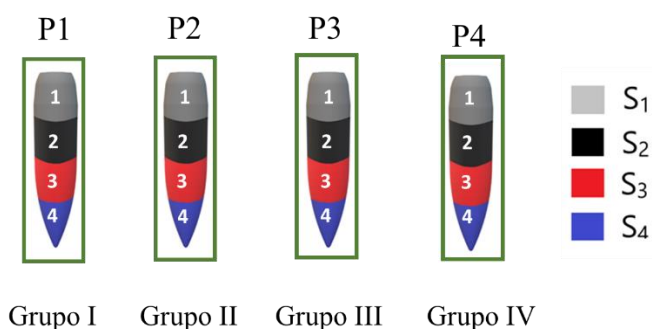


Figura 21 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação entre projéteis de um mesmo tipo. P1, P2, P3 e P4 são os projéteis e S1, S2, S3 e S4 são as seções.

4.8.4 Comparação entre os diferentes tipos de projéteis por seções

A ANOVA, nesta etapa, foi utilizada para investigar se os tipos de projéteis podem ser melhor diferenciados ao comparar uma dada seção do projétil. Este estudo foi realizado porque há relatos que, no processo de fundição empregado na fabricação dos núcleos de projéteis, alguns elementos menores das ligas de chumbo tendem a se mover para o centro (processo de segregação), afetando a homogeneidade dos núcleos de chumbo (IMWINKELRIED & TOBIN, 2003; RANDICH *et al.*, 2002). Isso faz com que alguns elementos minoritários tenham dispersividade elevada entre as mesmas amostras. Portanto, alguma seção específica do projétil poderia dar resultados mais satisfatórios na diferenciação dos tipos de projétil. Sendo assim, cada tipo de projétil foi tratado como um grupo e o teor da seção de cada projétil foi contabilizado como uma réplica. Como são quatro projéteis por tipo, tem-se quatro réplicas de cada seção por tipo de projétil (Figura 22).

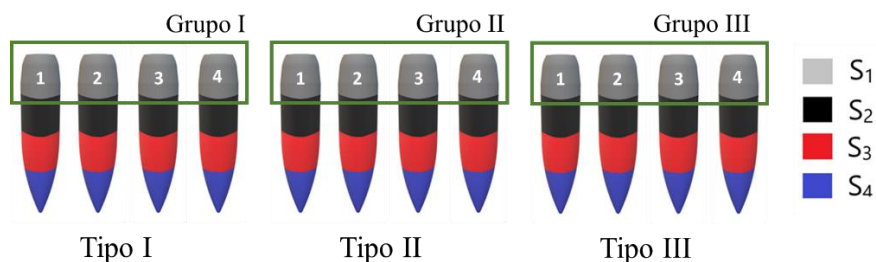


Figura 22 - Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação dos tipos de projéteis, pelo teor de Sb em cada seção, destacando a comparação realizada na seção 1 (S₁). S1, S2, S3 e S4 são as seções dos projéteis.

4.8.5 Comparação do teor de Sb entre as seções de um mesmo tipo de projétil

A ANOVA, nesta etapa, foi utilizada para comparar os teores de Sb^{3+} das seções entre os projéteis de um mesmo tipo, de modo a avaliar a homogeneidade de cada projétil e auxiliar na escolha da melhor seção para fazer a discriminação dos projéteis. Para isso, cada seção foi

contabilizada como um grupo e o teor de Sb^{3+} daquela seção de cada projétil foi contabilizado como uma réplica (Figura 23).

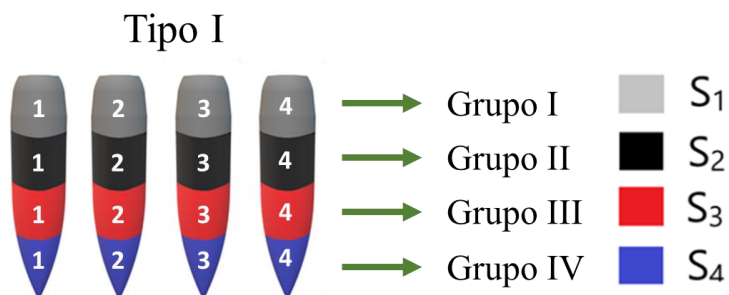


Figura 23- Identificação dos grupos e réplicas para a ANOVA na comparação entre as seções de um mesmo tipo de projétil, exemplificado pelo projétil de tipo I.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Construção da Curva Analítica

A Figura 24 representa o espectro de absorção do complexo tetraiodoantimonato(III) formado ao ser empregado o método espectrofotométrico proposto.

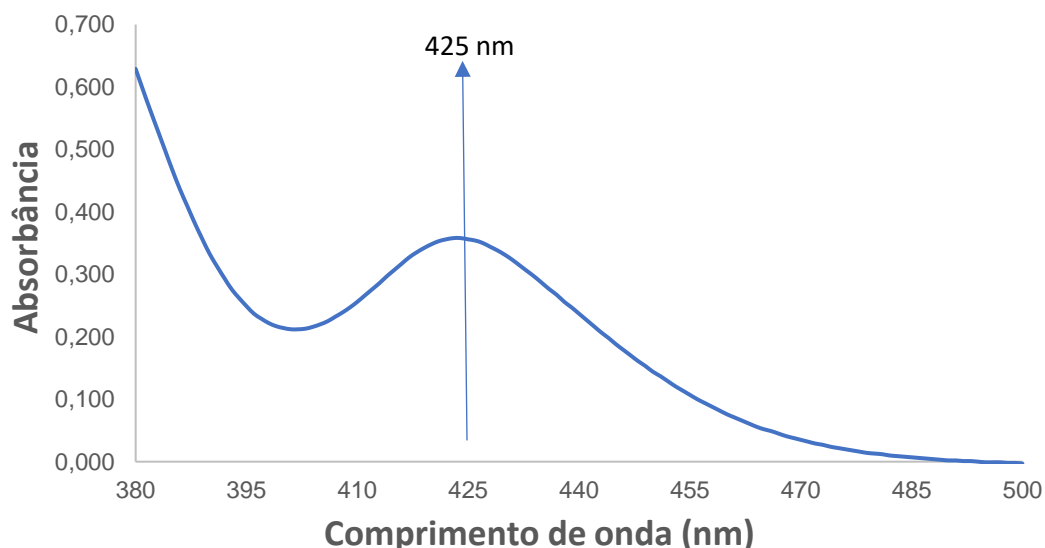


Figura 24 - Espectro de absorção obtido ao ser feita a medida da absorbância da solução, produzida pelo método espectrofotométrico proposto, em espectrofotômetro de feixe-duplo no modo de varredura espectral (380 a 500 nm).

Foi possível observar a presença do comprimento de onda de absorção máxima em 425 nm, confirmando os dados da literatura.

A construção da curva analítica foi feita utilizando padrões de Sb^{3+} nas concentrações de 10,0 a 100 mg L^{-1} . Como os fragmentos de projéteis que foram analisados têm, em média, uma massa de 1,5 g e considerando que cerca de 1% de sua massa é composta por antimônio (HARMSE & MCCRINDLE, 2002), as soluções amostras devem apresentar concentração de antimônio dentro desta faixa de padrões empregadas na construção da curva analítica.

A Figura 25 representa a curva analítica obtida com os padrões de Sb^{3+} . Os pontos foram plotados a partir da subtração da média da absorbância dos padrões de Sb^{3+} ($N = 5$) pela média da absorbância dos brancos ($N = 10$), obtendo-se a absorbância corrigida.

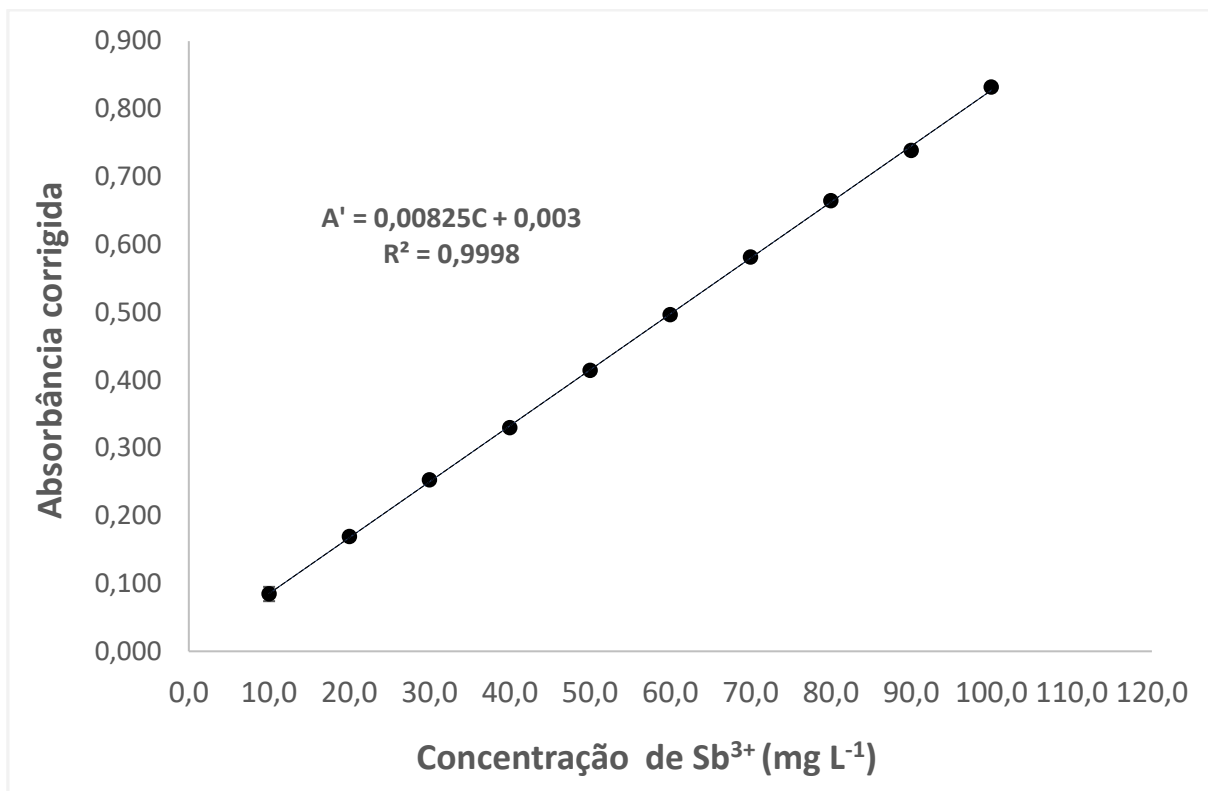


Figura 25 - Curva analítica para a determinação Sb³⁺ obtida pela leitura da absorbância dos padrões em $\lambda = 425$ nm com suas barras de erros.

Como se pode observar na Figura 25, a linearidade foi atestada por: inspeção visual da curva, a excelente correlação linear entre as variáveis do método (concentração e absorbância), expressa pelo valor do coeficiente de correlação ($r = 0,9999$), e pelo gráfico de resíduos (Figura 26), que foram calculados pela diferença entre o valor de absorbância calculado pela reta de regressão e os valores de absorbância obtidos experimentalmente. Nota-se na Figura 26 que há uma distribuição randomizada dos resíduos, o que indica que a regressão é livre de tendências e atesta a linearidade do método.

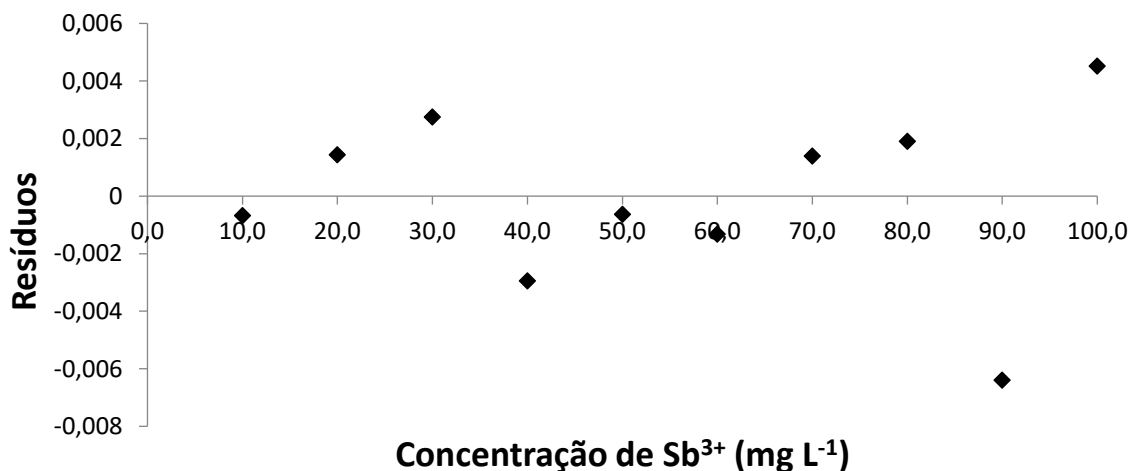


Figura 26 - Gráfico de resíduos da curva analítica.

Na Tabela 7 têm-se os parâmetros da curva analítica obtida pelo método espectrofotométrico proposto.

Tabela 7 - Parâmetros da regressão linear da curva analítica obtida pela análise dos padrões de Sb^{3+} .

Parâmetros	Valores
Equação da reta	$A' = 0,00825C + 0,003$
Sensibilidade (a)	$0,00825 \pm 0,00004 \text{ L mg}^{-1}$
Coefficiente linear (b)	$0,003 \pm 0,002$
Coefficiente de correlação (r)	0,9999
Coefficiente de determinação (R^2)	0,9998
Valor-p da inclinação	$1,63 \times 10^{-16}$

Dos parâmetros obtidos pela regressão linear (Tabela 7), a sensibilidade do método é descrita pelo valor do coeficiente angular ($a = 0,00825 \pm 0,00004 \text{ L mg}^{-1}$) da regressão linear, ou seja, pela inclinação da curva analítica. O valor-p da inclinação ($1,63 \times 10^{-16}$) é menor do que 0,05, indicando que o valor da inclinação é significativamente diferente de zero e que as mudanças na inclinação da curva estão associadas às variações da concentração do padrão.

Para determinar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da curva, foram analisadas dez amostras do branco (água deionizada). O cálculo desses limites (LD e LQ) foi feito conforme as Equações 13 e 14, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times S_b}{a} \quad (\text{Equação 13})$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{a} \quad (\text{Equação 14})$$

onde:

LD = Limite de detecção (mg L^{-1});

LQ = Limite de quantificação (mg L^{-1});

S_b = Desvio padrão das medidas de absorbância das dez amostras do branco;

a = Coeficiente angular (L mg^{-1}).

A curva apresentou um ótimo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9998$), assim como baixos LD ($1,05 (\pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$) e LQ ($3,49 (\pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$), adequados para as amostras dos projéteis de fuzil.

5.2 Determinação do teor de antimônio nos projéteis

As soluções amostra (SA) obtidas pelo procedimento de precipitação de Pb^{2+} (descrito no item 4.4.3) foram analisadas empregando o procedimento utilizado para obtenção da curva analítica. A Figura 27 mostra a solução obtida na análise dos projéteis para a medida de sua absorbância. Observa-se a coloração amarela da solução, característica da formação do complexo tetraiodoantimonato(III) (HAMILTON, 1951).



Figura 27 - Solução amarela obtida após a formação do complexo tetraiodoantimonato(III) devido à reação do iodeto com o Sb^{3+} da amostra, em meio ácido.

Os valores de absorvância obtidos pela análise das soluções SA sofreram o desconto da média do valor obtido pela análise das soluções-branco da curva analítica.

O teor de Sb^{3+} presente nas amostras dissolvidas foi calculado empregando os valores de absorvância das soluções analisadas, conforme a Equação 15.

$$\%m/m = \frac{(A' - b)}{a} \times \frac{Fd \times V}{mf \times 10} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:

$\%m/m$ = teor, em g/100 g, de Sb^{3+} presente no fragmento de projétil;

A' = diferença entre a absorvância da amostra e da solução-branco;

b = coeficiente linear da curva analítica;

a = coeficiente angular da curva analítica, em L mg^{-1} ;

Fd = Fator de diluição do método espectrofotométrico (5,00);

mf = massa, em g, do fragmento de projétil analisado;

V = volume, em L, de solução SAPb produzida ao final da etapa de dissolução do fragmento (0,1 L).

A Tabela 8 apresenta os teores médios de Sb^{3+} , em g/100 g, encontrados na análise espectrofotométrica das amostras dos projéteis. A medida do teor de Sb^{3+} para cada projétil foi feita em triplicata. Foi aplicado o teste de Grubbs (G) para a identificação de *outliers*, que foram excluídos, e, em seguida, calculado o teor médio de Sb^{3+} .

Tabela 8 – Teores médios de Sb^{3+} , em g/100 g, nos projéteis obtidos pelo método espectrofotométrico.

Tipos	Seção	Projétil			
		P1	P2	P3	P4
I	S1	0,6062	0,5955	0,7777	--- ^a
	S2	0,7276 ^b	0,9873	0,4068	0,3240
	S3	0,4571 ^b	0,9527	0,5206	0,5624
	S4	0,7708	0,7686	--- ^a	0,3833
II	S1	1,2708	0,5724	1,2389	0,8137 ^b
	S2	0,6494	0,7324	0,3207 ^b	0,8213
	S3	0,8429	0,4285 ^b	1,1247	0,8983
	S4	0,8605	0,6012	0,8745	0,8979
III	S1	1,1295	1,1059	1,6411	1,2425
	S2	1,7169	0,6562	1,0381	1,2799
	S3	1,6631 ^b	0,9561	0,8120	0,5416
	S4	1,9359	1,4215	0,9854	1,0135

^a Amostra foi perdida.

^b Identificada a presença de outliers

5.3 Avaliação da exatidão

A avaliação da exatidão do método foi realizada por meio do ensaio de recuperação, onde uma alíquota de 1,00 mL de amostra de projétil dissolvido foi fortificada com a solução estoque de Sb^{3+} para o aumento da concentração em dois níveis (100 e 200 mg L⁻¹). Esta fortificação não interfere na determinação do antimônio, pois as concentrações de Sb^{3+} encontradas pelo método espectrofotométrico estão dentro dos limites da curva analítica, visto que as fortificações são feitas antes da precipitação do Pb^{2+} .

Foram fortificadas amostras dos três tipos diferentes de projéteis e a porcentagem de recuperação (%Rec) foi calculada conforme a Equação 16, para cada réplica da amostra.

$$\%Rec = \frac{C_f - C_a}{C_{ad}} \times 100 \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

C_f = Concentração de Sb^{3+} , em mg L⁻¹, na amostra fortificada;

C_a = Concentração de Sb^{3+} , em mg L⁻¹, na amostra SAPb;

C_{ad} = Concentração de Sb^{3+} , em mg L⁻¹, adicionada.

A porcentagem de recuperação média ($\overline{\% Rec}$) foi calculada com base na recuperação das 5 réplicas para cada nível de fortificação. Os resultados obtidos na avaliação da recuperação do método estão apresentados na Tabela 9. O método mostrou boa exatidão e precisão, devido aos valores de recuperação obtidos (entre 99,633% e 100,886%).

Tabela 9 - Porcentagem de recuperação média \pm desvio padrão (% $\overline{\text{Rec}} \pm s$) do Sb^{3+} adicionado às amostras de projéteis dissolvidos.

Amostra	Código	Concentração nas amostras não fortificadas (mg L^{-1})	Concentração nas amostras fortificadas (mg L^{-1})	Fortificação (mg L^{-1})	% $\overline{\text{Rec}} \pm s$
Tipo I	I.P4.S3	$68,09 \pm 0,009$	$168,98 \pm 0,006$	100,0	$100,886 \pm 0,007$
			$268,95 \pm 0,014$	200,0	$100,43 \pm 0,011$
Tipo II	II.P1.S3	$113,2 \pm 0,004$	$212,84 \pm 0,004$	100,0	$99,633 \pm 0,004$
			$314,91 \pm 0,004$	200,0	$100,856 \pm 0,004$
Tipo III	III.P3.S2	$89,73 \pm 0,002$	$189,36 \pm 0,008$	100,0	$99,633 \pm 0,005$
			$289,49 \pm 0,002$	200,0	$99,878 \pm 0,002$

N=5

Como os resultados das recuperações foram bons e, considerando que os ensaios empregaram a solução amostra rica em chumbo (SAPb), ou seja, antes da precipitação do Pb^{2+} e lavagem do precipitado, pode-se concluir que a metodologia empregada para a precipitação e a lavagem com água deionizada foi adequada. O fato dos valores de %Rec obtidos serem randomizados atesta que não houve tendências negativas, ou seja, que a perda de analito por coprecipitação, na etapa de eliminação de Pb^{2+} por precipitação como PbSO_4 , se houve, foi desprezível.

5.4 Avaliação da perda de analito por aquecimento

A investigação do efeito do aquecimento na perda do analito foi realizado efetuando a análise dos padrões de Sb^{3+} submetidos e não submetidos ao processo de aquecimento empregado no preparo das amostras dos projéteis (conforme tópico 4.7). Os valores de absorvância obtidos pela análise espectrofotométrica se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de absorvância, média e desvio padrão encontrados na análise das réplicas aquecidas e sem aquecimento.

Condição	Absorvância medida					Média	Desvio padrão	Variância
Com aquecimento	0,191	0,195	0,182	0,186	0,187	0,187	0,00497	0,0000247
Sem aquecimento	0,190	0,193	0,186	0,190	0,195	0,191	0,00342	0,0000117

Concentração de $\text{Sb}^{3+} \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$

Os valores de absorvância medidos para as duas situações (com aquecimento e sem aquecimento) foram comparados para avaliar se houve diferença significativa entre os resultados. Para fazer essa comparação, foi utilizando o teste *t* de Student, que tem o objetivo de comparar duas médias populacionais. Para aplicação do teste *t*, primeiramente foi avaliado a igualdade de variâncias dos dois conjuntos de dados, expressos pelo teste *F* de Fisher. O cálculo do *F* se encontra abaixo.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Equação 17}$$

onde:

S_1 – variância do método supostamente menos preciso (sem aquecimento)

S_2 – variância do método supostamente mais preciso (com aquecimento)

Substituindo os valores de variância da Tabela 10 na expressão da Equação 16, obteve-se o valor de $F_{\text{calculado}}$ igual a 0,224. Observa-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, que é igual a 6,388 para $\alpha = 0,05$ e $gl = 8$. Como as variâncias são parecidas, pode-se aplicar o teste t de Student com um desvio padrão comum para os dois conjuntos de dados.

A expressão utilizada para o cálculo do t de *Student* se encontra na Equação 18.

$$t = \frac{\mu_1 - \mu_2}{S_{\text{comb}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

$t = t$ de *Student* calculado;

μ_1 e μ_2 = médias dos valores de absorvância obtidos para as réplicas com aquecimento e sem aquecimento, respectivamente;

N_1 e N_2 = número de réplicas nos ensaios com aquecimento e sem aquecimento, respectivamente;

S_{comb} = estimativa do desvio padrão combinado às duas condições, dada pela Equação 19.

$$S_{\text{comb}} = \sqrt{\frac{S_1^2(N_1 - 1) + S_2^2(N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (\text{Equação 19})$$

Onde:

S_1 e S_2 = variância dos valores de absorvância obtidos para as réplicas com aquecimento e sem aquecimento, respectivamente;

N_1 e N_2 = número de réplicas com aquecimento e sem aquecimento, respectivamente.

Substituindo os valores da Tabela 10 nas Equação 18 e 19, encontrou-se o valor de t calculado de 0,9636. É possível notar que o valor de $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$, que é igual a 2,31 para $\alpha = 0,05$ e $gl = 8$. Portanto, não houve diferença significativa entre os valores de absorvância obtidos quando as amostras são submetidas as duas situações (com aquecimento e sem aquecimento), o que indica que as perdas de analito por aquecimento, se houverem, são desprezíveis.

5.5 Análise estatística para a discriminação dos projéteis

5.5.1 Comparação entre os projéteis de diferentes tipos

Foi feita uma análise estatística para determinar se há diferença significativa nos teores de Sb^{3+} de acordo com o tipo de projétil. Para isso, realizou-se a ANOVA os teores de Sb em cada tipo de projétil (Tabela 8). Como indicado na Figura 20, o tipo de cada projétil (Tipo I, II e III) foi considerado como um grupo e o teor de Sb^{3+} de cada fragmento foi contabilizado como sendo uma réplica daquele grupo.

Com o auxílio do *software* SigmaPlot®, foi feito os dois testes (normalidade e homocedasticidade) para o conjunto de dados de cada tipo de projétil. Aplicando o teste de Shapiro-Wilk, o valor-p encontrado foi igual a 0,651, 0,670 e 0,814 para os tipos I, II e III, respectivamente. Como esses valores foram maiores do que o valor de significância utilizado ($\alpha=0,05$), não se despreza a hipótese nula e pode-se afirmar que os dados apresentam distribuição normal.

No teste de Brown-Forsythe, o valor-p encontrado ao comparar as variâncias nos teores para os três tipos de projéteis foi de 0,102. Como o valor-p foi maior do que 0,05, pode-se

admitir a hipótese nula e afirmar que o conjunto de dados apresenta variâncias homogêneas. Portanto, foi possível aplicar a ANOVA. As Tabelas 11 e 12 apresentam as informações utilizadas para o cálculo e os resultados da ANOVA, respectivamente, tendo como fator o tipo dos projéteis.

Tabela 11 – Número de réplicas (N), média global (em g/100 g), desvio padrão (em g/100g), variância e intervalo de confiança (IC) das médias globais.

Fator	N	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Variância	IC (g/100g)
Tipo I	14	0,6315	0,2066	0,0427	0,4686 - 0,7943
Tipo II	16	0,8093	0,2628	0,0690	0,6569 - 0,9616
Tipo III	16	1,196	0,3945	0,1557	1,0439 - 1,3485

$\alpha=0,05$.

Tabela 12 - Tabela ANOVA para a comparação dos diferentes tipos de projéteis.

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	valor-p	F _{crítico}
Entre grupos	2	2,540	1,27008	13,91	<0,001	3,21
Dentro dos Grupos	43	3,925	0,09128			
Total	45	6,465				

$\alpha=0,05$.

Pela ANOVA (Tabela 12) pode-se afirmar que é possível descartar a hipótese nula e dizer que há diferença significativa entre as médias populacionais dos tipos de projéteis ($F > F_{\text{crítico}}$). Isso se confirma pelo valor-p encontrado pelo teste estatístico (valor-p <0,05). Portanto, estatisticamente, pode-se identificar o tipo de projétil pelo seu teor de antimônio encontrado pelo método espectrofotométrico.

A ANOVA só indica se há ou não diferença significativa entre os grupos analisados. A fim de se identificar quais tipos são significativamente diferentes, foi realizado o teste de Tukey com um NC = 95% (Tabela 13).

Tabela 13 - Teste de Tukey para a identificação dos tipos de projéteis com diferença estatística.

Fator	N	Média global (g/100g)	Agrupamento*
Tipo III	16	1,1962	A
Tipo II	16	0,8093	B
Tipo I	14	0,6315	B

*Médias que não compartilham a mesma letra são significativamente diferentes.

Pelo teste de Tukey, é possível afirmar que os projéteis do tipo III diferem significativamente dos outros tipos. Os projéteis do tipo I e II não apresentaram diferenças significativas.

Se observarmos o gráfico de intervalo de confiança da média dos dados apresentado na Figura 28, é possível observar que o intervalo de confiança é grande para as amostras analisadas. De modo a obter resultados mais precisos, há algumas alternativas que podem ser feitas visando diminuir o intervalo de confiança e aumentar a precisão do resultado, sendo o aumento do número de amostras e a redução da variabilidade das amostras os mais efetivos.

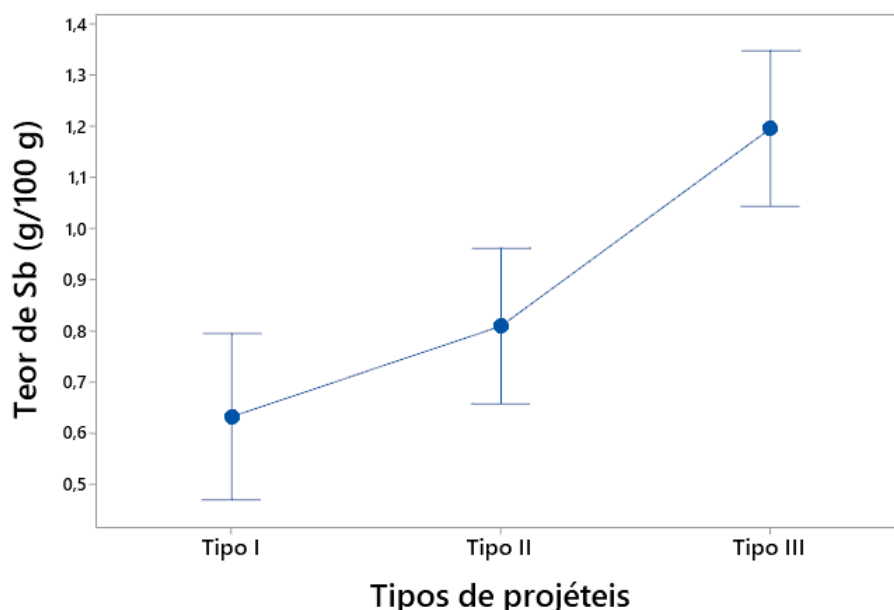


Figura 28 - Gráfico dos teores de Sb^{3+} , em g/100g, versus tipo de projéteis, com os intervalos de confiança para os teores de Sb em cada tipo de projétil, ao nível de confiança de 95%.

Devido a liga metálica utilizada na fabricação dos projéteis não ser homogênea, o aumento do número de amostras seria uma estratégia mais apropriada para obter um resultado um pouco mais preciso, pois o controle da variabilidade da amostra não seria possível.

5.5.2 Comparação entre os projéteis do mesmo tipo

Os teores de Sb^{3+} nos projéteis foram comparados para verificar se há diferença estatística ou não entre projéteis do mesmo tipo para avaliar a representatividade dos projéteis na caracterização de um determinado tipo (Figura 21). Com isso, foram realizadas uma ANOVA para cada tipo de projétil. Os resultados da ANOVA se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 – Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos projéteis de um mesmo tipo quanto ao teor de Sb.

Tipo	Valor-p		Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-p	F _{crítico}
	Shapiro-Wilk	Brown-Forsythe							
Tipo I	0,339	0,732	Entre grupos	0,294	3	0,0979	3,75	0,049	3,708
			Dentro dos grupos	0,261	10	0,0261			
			Total	0,555	13				
Tipo II	0,159	0,217	Entre grupos	0,276	3	0,0921	1,46	0,276	3,49
			Dentro dos grupos	0,759	12	0,0633			
			Total	1,036	15				
Tipo III	0,765	0,999	Entre grupos	0,942	3	0,314	2,71	0,092	3,49
			Dentro dos grupos	1,393	12	0,116			
			Total	2,335	15				

$\alpha=0,05$

A princípio, verificou-se que os dados atenderam aos critérios de normalidade e homocedasticidade, o que pode ser atestado pelo valor-p estar acima do valor de significância ($\alpha=0,05$) para o teste de Shapiro-Wilk e de Brown-Forsythe, habilitando assim o uso da ANOVA.

A partir dos resultados da ANOVA foi possível constatar que os projéteis dentro dos grupos do Tipo II e Tipo III não apresentaram diferenças significativas entre si ($F < F_{\text{crítico}}$ e valor-p $> 0,05$). Já os projéteis do Tipo I apresentaram diferenças significativas ($F > F_{\text{crítico}}$ e valor-p $< 0,05$). O teste de Tukey pode ser realizado para detectar quais são os projéteis que estão diferindo significativamente. O resultado do teste se encontra na Tabela 15. De acordo com os resultados teste de Tukey, os projéteis 2 e 4 do Tipo I diferem significativamente entre si quanto ao teor de Sb.

Tabela 15 - Teste de Tukey realizado para identificar quais projéteis do Tipo I eram diferentes.

Tipo	Fator	N	Média (g / 100 g)	Agrupamento*	
Tipo I	Projétil 2	4	0,826	A	
	Projétil 1	4	0,640	A	B
	Projétil 3	4	0,568	A	B
	Projétil 4	4	0,423		B

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

5.5.3 Comparação dos diferentes tipos de projéteis pelas seções

Foi feita uma investigação para avaliar se a posição do fragmento coletado para a análise influencia na distinção entre os tipos de projéteis, conforme Figura 22. Para isso, foi utilizado o teor médio de antimônio encontrado nas seções para cada tipo de projétil (Tabela 16).

Tabela 16 - Teores de antimônio \pm desvio padrão (Teor médio \pm s), em g/100 g, e coeficiente de variação, em %, em cada seção dos projéteis de fuzil.

Seção	Tipo	Projétil				Teor médio \pm s (g/ 100 g)	Coeficiente de variação (%)
		1	2	3	4		
S1	1	0,6062	0,5955	0,7777	--- ^a	0,6598 \pm 0,1022	15,49
	2	1,2708	0,5724	1,2389	0,8137	0,9740 \pm 0,3392	34,83
	3	1,1295	1,1059	1,6411	1,2425	1,2797 \pm 0,2482	19,39
S2	1	0,7276	0,9873	0,4068	0,3240	0,6114 \pm 0,3051	49,90
	2	0,6494	0,7324	0,3207	0,8213	0,6309 \pm 0,2184	34,62
	3	1,7169	0,6562	1,0381	1,2799	1,1728 \pm 0,4444	37,89
S3	1	0,4571	0,9527	0,5206	0,5624	0,6232 \pm 0,2239	35,93
	2	0,8429	0,4285	1,1247	0,8983	0,8236 \pm 0,2902	35,24
	3	1,6631	0,9561	0,8120	0,5416	0,9932 \pm 0,4785	48,18
S4	1	0,7708	0,7686	--- ^a	0,3833	0,6409 \pm 0,2231	34,80
	2	0,8605	0,6012	0,8745	0,8979	0,8085 \pm 0,1390	17,20
	3	1,9359	1,4215	0,9854	1,0135	1,3391 \pm 0,4450	33,23

^aAmostra foi perdida.

A ANOVA foi empregada para comparar as seções dos projéteis de tipos diferentes. Como são quatro seções, foram realizadas quatro ANOVA comparando o teor médio de antimônio encontrado em cada seção. O resultado dessas ANOVA se encontra na Tabela 17.

Tabela 17 - Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos diferentes tipos de projéteis pelo teor médio de antimônio nas seções.

Seção	Valor-p		Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-p	F _{crítico}
	Shapiro-Wilk	Brown-Forsythe							
S1	0,523	0,369	Entre grupos	0,6630	2	0,33148	4,81	0,042	4,46
			Dentro dos grupos	0,5509	8	0,06886			
			Total	1,2139	10				
S2	0,979	0,399	Entre grupos	0,8121	2	0,4060	3,60	0,071	4,25
			Dentro dos grupos	1,0149	9	0,1128			
			Total	1,8270	11				
S3	0,656	0,588	Entre grupos	0,2744	2	0,1372	1,13	0,364	4,25
			Dentro dos grupos	1,0900	9	0,1211			
			Total	1,3645	11				
S4	0,116	0,279	Entre grupos	0,9718	2	0,48592	5,17	0,036	4,46
			Dentro dos grupos	0,7516	8	0,09396			
			Total	1,7235	10				

Inicialmente, verificou-se que os dados atenderam aos critérios de normalidade e homoscedasticidade, o que pode ser atestado pelo valor-p estar acima do valor de significância ($\alpha=0,05$) para o teste de Shapiro-Wilk e de Brown-Forsythe, habilitando assim o uso da ANOVA. A ANOVA não identificou diferença significativa entre os projéteis quando foram comparadas apenas as seções S2 e S3 ($F < F_{crítico}$ e $\text{valor-p} > 0,05$). Assim, de acordo com a ANOVA, não é possível diferenciar os projéteis pelo tipo analisando somente essas seções.

Já para as seções da extremidade (S1 e S4) houve diferença significativa ($F > F_{crítico}$ e $\text{valor-p} < 0,05$). Foi realizado o teste de Tukey para diferenciar quais os tipos de projéteis que foram significativamente diferentes com base nestas seções. O resultado se encontra na Tabela 18.

Tabela 18 - Teste de Tukey para a identificação de quais tipos de projéteis foram significativamente diferentes pelo teor médio de antimônio das seções S1 e S4.

Seção	Tipo	N	Média	Agrupamento*	
S1	Tipo III	4	1,280	A	
	Tipo II	4	0,974	A	B
	Tipo I	3	0,6598		B
S4	Tipo III	4	0,822	A	
	Tipo II	4	0,792	A	B
	Tipo I	3	0,740		B

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Pelo resultado do teste de Tukey, ao comparar os projéteis pela seção S1, foi possível notar que os projéteis do Tipo III diferem do Tipo I, mas não diferem do Tipo II. O mesmo ocorre ao analisar os projéteis pela seção S4. De acordo com o teste de Tukey, somente os Tipos

I e III apresentam diferenças significativas. A Figura 29 mostra o gráfico obtido com a média e os intervalos de confiança dos teores de antimônio nas seções dos quatro tipos de projéteis. É possível notar que, novamente, há um grande intervalo de confiança para as amostras analisadas. O aumento do número de amostras analisadas poderia diminuir o intervalo de confiança e gerar resultados mais precisos e, assim, uma separação mais adequada.

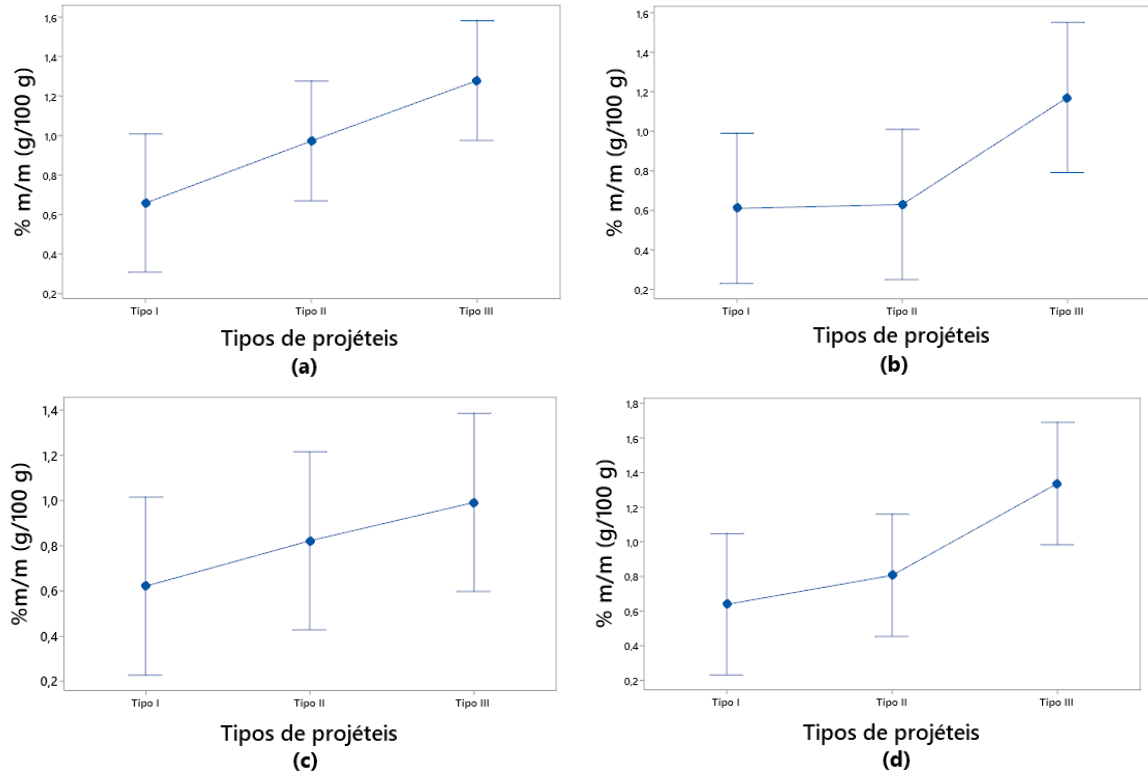


Figura 29 - Gráficos de teores de Sb versus tipos de projéteis, contendo o intervalo de confiança, para as quatro seções analisadas: (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4.

Nota-se que as seções que apresentaram diferenças significativas são as das extremidades (S1 e S4). Isso corrobora os relatos de que no processo de fundição das ligas de chumbo, os elementos minoritários tendem a se mover para o centro, afetando a homogeneidade dos projéteis nas suas extremidades (TOBIN & IMWINKELRIED, 2003; RANDICH *et al.*, 2002). O trabalho com as seções (ao invés de um projétil inteiro) evidenciou onde estão as diferenças mais significativas entre os projéteis.

5.5.4 Comparação entre projéteis do mesmo tipo por seções

Por último, foi avaliado o efeito da posição do fragmento para um mesmo tipo de projétil. O objetivo dessa comparação foi averiguar a homogeneidade dos projéteis, ou seja, se os teores de antimônio das seções são diferentes em um mesmo projétil. Para isso, utilizou-se do teor médio de antimônio nas quatro seções dos projéteis de um mesmo tipo (Figura 23). Esse teor médio está apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 - Teor médio de antimônio, em g/100g, em cada seção dos projéteis de um mesmo tipo, o desvio padrão, em g/100g, e o seu coeficiente de variação, em %.

Tipo	Seção	Projétil				Teor Médio (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Coeficiente de variação (%)
		1	2	3	4			
Tipo I	S1	0,6062	0,5955	0,7777	--- ^a	0,6598	0,1022	15,49
	S2	0,7276	0,9873	0,4068	0,3240	0,6114	0,3051	49,90
	S3	0,4571	0,9527	0,5206	0,5624	0,6232	0,2239	35,93
	S4	0,7708	0,7686	--- ^a	0,3833	0,6409	0,2231	34,80
Tipo II	S1	1,2708	0,5724	1,2389	0,8137	0,9740	0,3392	34,83
	S2	0,6494	0,7324	0,3207	0,8213	0,6309	0,2184	34,62
	S3	0,8429	0,4285	1,1247	0,8983	0,8236	0,2902	35,24
	S4	0,8605	0,6012	0,8745	0,8979	0,8085	0,1390	17,20
Tipo III	S1	1,1295	1,1059	1,6411	1,2425	1,2797	0,2482	19,39
	S2	1,7169	0,6562	1,0381	1,2799	1,1728	0,4444	37,89
	S3	1,6631	0,9561	0,8120	0,5416	0,9932	0,4785	48,18
	S4	1,9359	1,4215	0,9854	1,0135	1,3391	0,4450	33,23

^a Amostra foi perdida.

A ANOVA foi realizada comparando as quatro seções dentro de cada tipo de projétil. O resultado encontra-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Testes de Shapiro-Wilk, Brown-Forsythe e tabela ANOVA para a comparação dos teores de Sb em cada seção para projéteis de um mesmo tipo.

Seção	Valor-p		Fonte de variação	SQ	GI	MQ	F	Valor-p	F _{crítico}
	Shapiro-Wilk	Brown-Forsythe							
Tipo I	0,416	0,712	Entre grupos	0,0046	3	0,00152	0,0276	0,993	3,59
			Dentro dos grupos	0,550	10	0,0550			
			Total	0,555	13				
Tipo II	0,124	0,340	Entre grupos	0,236	3	0,0788	1,184	0,357	3,49
			Dentro dos grupos	0,799	12	0,0666			
			Total	1,036	15				
Tipo III	0,209	0,749	Entre grupos	0,277	3	0,0922	0,538	0,665	3,49
			Dentro dos grupos	2,058	12	0,172			
			Total	2,335	15				

NC = 95%

Nota-se que em todas as comparações não foram encontradas diferenças significativas nos teores de Sb entre as seções dos projéteis ($F < F_{\text{crítico}}$) de um mesmo tipo. Isso sugere a homogeneidade foi preservada. Contudo, isso se deve aos altos desvios padrões e coeficientes de variação. A homogeneidade é positiva, visto que os projéteis de fuzis – por adquirirem alta energia cinética ao longo do disparo – acabam sendo deformados ou fragmentados ao se chocarem com um alvo. Portanto, isso pode sustentar a hipótese de que as diferenças significativas estão associadas aos diferentes tipos de projéteis.

6 CONCLUSÃO

O trabalho propôs uma metodologia para o preparo/dissolução de amostras de projéteis de fuzis para a determinação de antimônio por espectrofotometria, com o intuito de utilizar estes resultados na diferenciação desses projéteis, de acordo com os tipos.

A determinação de antimônio por espectrofotometria baseada na formação do complexo tetraiodoantimonato(III) se mostrou adequada para a análise de projéteis, pois apresentou ótima linearidade, expressa pelo valor do coeficiente de determinação encontrado ao ser feita a curva analítica dos padrões de antimônio ($R^2 = 0,9998$) e pelos limites de detecção ($LD = 1,05 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$) e de quantificação ($3,49 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$) obtidos, pois as soluções produzidas pela dissolução das amostras apresentaram uma concentração (20 mg L^{-1}) bem superior a estes limites. O estudo de absorvância das soluções de antimônio produzidas pelo método de preparo envolvendo o ácido nítrico e aquecimento, precipitação de Pb^{2+} como sulfato plumboso, e centrifugação, assim como a exatidão do método, determinada pelos estudos de recuperação, entre $99,022 \pm 0,003\%$ e $100,886 \pm 0,007\%$, também foram satisfatórios, pois indicam que durante o preparo das amostras não houve perda apreciável de antimônio por volatilização ou coprecipitação.

Pelo teor de Sb foi possível discriminar um dos tipos de projétil (CBC 7.62x51mm) e constatar que não ocorreu similaridade entre os projéteis dentro do grupo de um determinado tipo (Winchester .308). Não foi observado diferenças significativas nos teores de Sb em diferentes fragmentos de um mesmo projétil, indicando que a distribuição de Sb é relativamente homogênea (considerando o tamanho da amostra e o número de réplicas tomados para a análise), embora as seções das extremidades dos projéteis apresentem um maior potencial para a diferenciação dos tipos de projéteis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASPOUR, A.; NAJAFI, M. Simultaneous determination of Sb(III) and Sb(V) by partial least squares regression. **Talanta**, v. 60, n. 5, p. 1079–1084, 2003.
- ABU-HILAL, A. H.; RILEY, J. P. The spectrophotometric determination of antimony in water, effluents, marine plants and silicates. **Analytica Chimica Acta**, v. 131, n. C, p. 175–186, 1 nov. 1981.
- ALVARENGA COSTA, R. **Análise de resíduo de disparo de armas de fogo utilizando ICP-MS: caracterização de munições limpas**. Vitória: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, 29 set. 2016.
- ANTUNES, A. DA S.; SAIDE, V. G. DE P.; TUBINO, M.; SHIMAMOTO, G.; ROCHA JR., J. G. . **Determinação de antimônio por fluorescência de raios- x por dispersão de comprimento de onda para análise forense de projéteis de fuzil**. (J. L. PAES et al., Eds.). VII Reunião Anual de Iniciação Científica. **Anais...Seropédica: UFRRJ**, 2019.
- ARAÚJO JR., R; GERENT, F. C; **Armas de Fogo**. Centro de Material Bélico-PMSC, Santa Catarina, 2012.
- BARBOSA, F. M. **Estudo sobre a eficiência de calibres e armamentos**. Rio de Janeiro, 2017.
- BARVE, A. D.; DESAI, G. S.; SHINDE, V. M. Extraction and separation studies of bismuth(III) and antimony(III) with Tris(2-ethylhexyl)phosphate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 66, n. 4, p. 1079–1083, 5 abr. 1993.
- BASSETT, J.; JONES, J. C. H. Spectrophotometric determination of 0.01 to 0.1 per cent. of antimony in lead. **The Analyst**, v. 91, n. 1080, p. 176–179, 1 jan. 1966.
- BURNS, D. T.; CHIMPALEE, D.; BULLICK, H. J. Spectrophotometric determination of antimony after extraction of Brilliant Green hexachloroantimonate(V) with microcrystalline 1,4-dichlorobenzene. **Analytica Chimica Acta**, v. 284, n. 1, p. 195–198, 20 dez. 1993.
- CARE, E. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed . Edited by David R. Lide , Editor-in-Chief, and W. M. “Mickey” Haynes , Associate Editor (National Institute of Standards and Technology, **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 35, p. 12862–12862, 9 set. 2009.
- CARVALHO, E. A.; CARVALHO, R. A. **Os calibres atuais e seus limites de emprego em Conflitos Assimétricos**. Disponível em: <<http://www.defesanet.com.br/armas/noticia/22563/Os-calibres-atuais-e-seus-limites-de-emprego-em-Conflitos-Assimetricos/>>. Acesso em: 17 jun. 2020.
- CERQUEIRA, D.; BUENO, S; LIMA, R.S.; NEME, C.; FERREIRA, H.;ALVES, P. P.; MARQUES, D.; REIS, M.; CYPRIANO, O.; SOBRAL, I.; PACHECO, D.; LINS, G.; ARMSTRONG, K. **Atlas da Violência 2019**. São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/download/12/atlas-2019>>. Acesso em: 12 jul. 2020.
- CHEN, S.; LIU, Y.; WANG, C.; YAN, J.; LU, D. Determination of antimony speciation in cow milk using dispersive micro-solid phase extraction based on fibrous TiO₂@g-C₃N₄ nanocomposites and ICP-MS after sample pretreatment by artificial gastric juice. **Food Analytical Methods** 2020 **13:11**, v. 13, n. 11, p. 2102–2110, 30 jul. 2020.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

CNJ, CONSELHO NACIONAL DE JUSTIÇA. **Meta 2: A Impunidade Como Alvo**. Brasília, 2012 Disponível em: <https://www.cnmp.mp.br/portal/images/stories/Enasp/relatorio_enasp_FINAL.pdf>.

DODD, M.; PERGANTIS, S. A.; CULLEN, W. R.; LI, H.; EIGENDORF, G. K.; REIMER, K. J. Antimony speciation in freshwater plant extracts by using hydride generation–gas chromatography–mass spectrometry. **The Analyst**, v. 121, n. 2, p. 223–228, 1 jan. 1996.

DREAMSTIME. **Deformed Flattened Out Bullets Stock Image - Image of white, ammunition: 28978371**. 2021 Disponível em: <<https://www.dreamstime.com/stock-image-deformed-flattened-out-bullets-image28978371>>. Acesso em: 4 jul. 2021.

DUFOSSE, T.; TOURON, P. Comparison of bullet alloys by chemical analysis: Use of ICP-MS method. **Forensic Science International**, v. 91, n. 3, p. 197–206, 16 fev. 1998.

DYM, A. The direct spectrophotometric determination of antimony in gold-antimony alloys and white metals. **The Analyst**, v. 88, n. 1044, p. 232–236, 1 jan. 1963.

EL-SHARJAWY, A. A. M.; AMIN, A. S. Use of cloud-point preconcentration for spectrophotometric determination of trace amounts of antimony in biological and environmental samples. **Analytical Biochemistry**, v. 492, p. 1–7, 1 jan. 2016.

FAUCHON, L. Méthodes de dosage de l'antimoine par formation d'iodure complexe d'antimoine et de potassium. **J. Pharm. Chim.**, v. 8, n. 25, p. 537, 1937.

FINNEY, M. A.; MAYNARD, T. B.; MCALLISTER, S. S.; GROB, I. J. **A study of ignition by rifle bullets**. Ft. Collins, CO: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, 2013. Disponível em: <https://www.fs.usda.gov/treearch/pubs/43918>. Acesso em: 28 jul. 2020.

FUJIHARA, J.; NISHIMOTO, N. Total antimony analysis by hydride generation-microwave plasma-atomic emission spectroscopy with applications. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104992, 2020.

GALLIGNANI, M.; OVALLES, F.; BRUNETTO, M. del R.; BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L. Flow analysis-hydride generation-gas phase derivative molecular absorption spectrophotometric determination of antimony in oral homeopathic products (“Antimonium Tartaricum”) formulated under alcoholic medium. **Talanta**, v. 68, p. 365–373, 2005.

GILLESPIE, K. A.; KRISHNAN, S. S. Analysis of Lead Shot—A comparison of analyses using atomic absorption spectrophotometry and neutron activation analysis. **Journal of the Canadian Society of Forensic Science**, v. 2, n. 4, p. 94–102, 1969.

GONZÁLEZ, M. J. G.; RENEDO, O. D.; MARTÍNEZ, M. J. A. Simultaneous determination of antimony(III) and antimony(V) by UV-vis spectroscopy and partial least squares method (PLS). **Talanta**, v. 68, n. 1, p. 67–71, 2005.

GRZYBOWSKI, R; MILLER, J; MORAN, B; MURDOCK, J; NICHOLS, R; THOMPSON, R. Firearm/Toolmark identification: passing the reliability test under Federal and State evidentiary standards a. **AFTE Journal**, v. 35, 2003.

HAMILTON, W. C. **The detection and determination of antimony by means of Rhodamine B**. LSU Historical Dissertations and Theses, 1951. Disponível em: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_disstheses/7975.

HARMSE, M. J.; MCCRINDLE, R. I. The determination of antimony in lead-antimony alloys using ICP-OES and internal standardisation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 10, p. 1411–1414, 2002.

HAMZA, A.; AL-SAGGAF, W. T.; EL-SHAHAWI, M. A highly selective electrochemical sensor for trace determination and speciation of antimony (III & V) in water and soil samples using 2-thenoyltrifluoroacetone. **Chemical Papers**, v. 74, n. 9, p. 2917–2927, 1 set. 2020.

HANEY, M. A.; GALLAGHER, J. F. Elemental analysis of bullet lead by spark source mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 62–65, 1 jan. 1975.

HEARSEY, J. **Show-Down With the Feds! Federal Hunting Bullets | Rod&Rifle**. Disponível em: <<https://rodandrifle.co.nz/articles/reviews/show-down-with-the-feds-federal-hunting-bullets/>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

HENSHAW, T. **The History of Winchester firearms 1866-1992**. Sixth Edit ed. Clinton, NJ: Winchester Press, 1993.

IMWINKELRIED, E. J.; TOBIN, W. A. Comparative Bullet Lead Analysis Evidence: Valid Inference or Ipse Dixit? **Oklahoma City University Law Review**, 27 set. 2003.

IPEA. **Atlas da Violência 2018**. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: http://www.forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2018/06/FBSP_Atlas_da_Violencia_2018_Relatorio.pdf.

JESUS, A.; DESSUY, M. B.; HUBER, C. S.; ZMOZINSKI, A. V.; DUARTE, A.T.; VALE, M. G. R.; ANDRADE, J. B. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 222–227, 1 jan. 2016.

KOCH, O. G. Photometrische bestimmung von antimon in eisen und stahl. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 265, n. 1, p. 29–30, 26 jan. 1973.

KOEN, W. J.; HOUCK, M. M. Compositional Bullet Lead Analysis. In: **Forensic Science Reform**. London: Elsevier, 2017. p. 1–23.

KOONS, R. D.; GRANT, D. M. Compositional variation in bullet lead manufacture. **Journal of Forensic Sciences**, v. 47, n. 5, p. 15516J, 1 set. 2002.

LARSON, Ron; FARBER, Betsi. **Estatística aplicada**. 2ªed. de. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

LIENDO, F.; DE LA VEJA, A. P.; AGUIRRE, M. J.; GODOY, F.; MARTÍ, A. A.; FLORES, E.; PIZARRO, J.; SEGURA, R. A simple graphene modified electrode for the determination of antimony(III) in edible plants and beverage. **Food Chemistry**, v. 367, p. 130676, 15 jan. 2022.

LIN, Y. A.; JIANG, S. J.; SAHAYAM, A. C. Determination of antimony compounds in waters and juices using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 230, p. 76–81, 1 set. 2017.

LINTSCHINGER, J.; KOCH, I.; SERVES, S.; FELDMANN, J.; CULLEN W. R. Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry** 1997 **359:6**, v. 359, n. 6, p. 484–491, 1997.

MCCHESENEY, E. W. Colorimetric micromethod for determination of antimony in biological materials with concomitant determination of bismuth. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, v. 18, n. 2, p. 146–149, 1946.

MILONE, Giuseppe. **Estatística Geral e Aplicada**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

MORENO-ANDRADE, I.; REGIDOR-ALFAGEME, E.; DURAZO, A.; FIELD, J. A.; UMLAUF, K.; SIERRA-ALVAREZ, R. LC-ICP-OES method for antimony speciation analysis in liquid samples. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, n. 4, p. 457–463, 20 mar. 2020.

MORI, I.; FUJITA, Y.; TOYODA, M.; KATO, K.; FUJITA, K.; OKAZAKI, Y. Spectrophotometric determination of antimony with vanillylfluorone in the presence of poly(vinyl alcohol). **Talanta**, v. 38, n. 3, p. 343–345, 1 mar. 1991.

MORETTIN, Pedro A.; BUSSAB, W. D. O. **Estatística Básica**. 6. ed. São Paulo: Saraiva, 2010.

NAGHAVI, M. et al. Global Mortality From Firearms, 1990-2016. **JAMA**, v. 320, n. 8, p. 792, 28 ago. 2018.

NORMAN, N. C. **The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth**. 1. ed. London: Elsevier, 1973.

NORWITZ, G.; GALAN, M. Spectrophotometric determination of antimony in sebacate-base lubricants by the iodide method. **Analytica Chimica Acta**, v. 61, n. 3, p. 413–420, 1 out. 1972.

NRC, N. R. C. **FORENSIC ANALYSIS: Committee on Scientific Assessment of Bullet Lead**. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2004.

OLIVEIRA, G. F. Uso da balística forense na elucidação de crimes. **Acta de Ciências e Saúde**, v. 02, n. 05, p. 182–198, 2016.

OLIVEIRA, L. L. G.; FERREIRA, G. O.; SUQUILA, F. A. C.; ALMEIDA, F. G.; BERTOLDO, L. A.; SEGATELLI, M. G.; RIBEIRO, E. S.; TARLEY, C. R. T. Development of new analytical method for preconcentration/speciation of inorganic antimony in bottled mineral water using FIA-HG AAS system and SiO₂/Al₂O₃/SnO₂ ternary oxide. **Food Chemistry**, v. 294, p. 405–413, 1 out. 2019.

PINHEIRO, J. I. D., GOMES, G. C., CUNHA, S. B. DA, & CARVAJAL, S. R. **Estatística básica: a arte de trabalhar com dados**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

RANDICH, E.; DUERFELDT, W.; McLENDON, W.; TOBIN, W. A metallurgical review of the interpretation of bullet lead compositional analysis. **Forensic Science International**, v. 127, n. 3, p. 174–191, 17 jul. 2002.

RANDICH, E.; GRANT, P. M. Proper assessment of the JFK assassination bullet lead evidence from metallurgical and statistical perspectives. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 4, p. 717–728, jul. 2006.

RATH, S.; JARDIM, W. F.; DÓREA, J. G. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs. **Fresenius J Anal Chem**, v. 358, p. 548–550, 1997.

RAYCHAUDHURI, A.; ROY, S. K. Separation of antimony(III) with iodide and dithizone by sorption on polyurethane foam from sulphuric acid medium for its spectrophotometric determination in glasses. **Talanta**, v. 41, n. 2, p. 171–178, 1 fev. 1994.

ROMÃO, W.; SCHWAB, N. V.; BUENO, M. I. M. S.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; MARTINY, A.; SABINO, B. D.; MALDANER, A. O. Química forense: Perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1717–1728, 2011.

SAIDE, V. G. P.; VIEGAS, G. M.; CANUTO, A. V. S.; BARRA, C. M.; SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M.; ROCHA JUNIOR, J. G. Rifle bullets comparison by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and chemometric analysis. **Forensic Science International**, v. 325, p. 110880, 1 ago. 2021.

SAMADI-MAYBODI, A.; REZAEI, V. A cloud point extraction for spectrophotometric determination of ultra- trace antimony without chelating agent in environmental and biological samples. **Microchimica Acta**, v. 3–4, n. 178, p. 399–404, set. 2012.

SATO, E. M. O que é e como funciona o confronto microbalístico? **Revista Perícia Federal - Balística Forense - Set/Out 2003**, p. 26–28, 2003.

SAYED, S. M.; EL SHAYEB, H. A. Study of the dissolution of lead in nitric acid by the thermometric technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 29, n. 1, p. 51–58, set. 1986.

SEZGIN, H. V.; GÖKÇEL, H. I.; DILGIN, Y. Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony(III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 686–694, 31 mar. 2015.

SILVA, J. P. DA; DOS SANTOS, Y. R. P. DOS; BELLO, M. I. M. DA C. Aplicação da ANOVA e dos testes de Fisher e Tukey em dados de recalque de edifícios de múltiplos pavimentos. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, 19 ago. 2021.

SILVA JUNIOR, M. M.; PORTUGAL, L. A.; SERRA, A. M.; FERRER, L.; CERDÀ, V.; FERREIRA, S. L. C. On line automated system for the determination of Sb(V), Sb(III), trimethyl antimony(v) and total antimony in soil employing multisyringe flow injection analysis coupled to HG-AFS. **Talanta**, v. 165, p. 502–507, 1 abr. 2017.

SILVA, M. M.; LEO, D. J.; MOREIRA, Í. T. A.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C. Speciation analysis of inorganic antimony in sediment samples from São Paulo Estuary, Bahia State, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research** 2014 22:11, v. 22, n. 11, p. 8386–8391, 25 dez. 2014.

SINDESPE – Sindicato dos Agentes de Escolta e Vigilância Penitenciária do Estado de São Paulo. **Instrução Bélica III – Qual a melhor munição a ser usada? – SINDESPE**. 2014. Disponível em: <<https://sindespe.org.br/portal/instrucao-belica-iii-qual-a-melhor-municao-a-ser-usada/>>. Acesso em: 4 jul. 2021.

SJÅSTAD, K. E.; SIMONSEN, S. L.; ANDERSEN, T. H. Lead isotope ratios for bullets, a descriptive approach for investigative purposes and a new method for sampling of bullet lead. **Forensic Science International**, v. 244, p. 7–15, 1 nov. 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. **Princípios De Análise Instrumental**. 6ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. v. 6

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

TIGHE, M.; EDWARDS, M. M.; CLULEY, G.; LISLE, L.; WILSON, S.C. Colorimetrically determining total antimony in contaminated waters and screening for antimony speciation. **Journal of Hydrology**, v. 563, p. 84–91, 1 ago. 2018.

TOCCHETO, D. **Balística Forense – Aspectos Técnicos E Jurídicos**. 10ª ed ed. São Paulo: Editora Millennium, 2009.

VANINI, G.; SOUZA, R. M.; DESTEFANI, C. A.; MERLO, B. B.; PIOROTTI, T. M. DE CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ROMÃO, W. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 115, p. 106–112, jul. 2014

VINHAL, J. O.; GONÇALVES, A. D.; CRUZ, G. F. B.; CASSELLA, R. J. Speciation of inorganic antimony (III & V) employing polyurethane foam loaded with bromopyrogallol red. **Talanta**, v. 150, p. 539–545, 1 abr. 2016.

VOGEL, A. I.; SVEHLA, G. **Vogel's Qualitative Inorganic Analysis**. 7ª edição ed. Harlow: Prentice Hall, 1996.

YADAV, A. A.; KHOPKAR, S. M. Rapid Extraction of antimony with tributyl phosphate. Direct photometric determination with brilliant green. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, n. 3, p. 693–696, 27 mar. 1971