**Aplicações forenses de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado: toxicologia, análise de fragmentos de vidro e nanopartículas de GSR.**

A espectrometria de massas é uma grande aliada da perícia criminal e hoje é praticamente impossível vislumbrar o trabalho pericial sem os resultados das diversas vertentes desta técnica. Contudo, quando se fala em química inorgânica não parece haver o mesmo nível de desenvolvimento nos laboratórios forenses brasileiros.

O presente trabalho vem mostrar a gama de aplicações de química inorgânica na área forense, mais precisamente a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). Dentre estas, a toxicologia já é usual em muitos laboratórios de análises clínicas. A análise de fragmentos de vidro por ICP-MS com ablação a laser (LA-ICP-MS) já é adotada como rotina em alguns laboratórios forenses na América do Norte e Europa, mas desconhece-se a análise destes vestígios nos laboratórios forenses do Brasil ou América do Sul. Por fim, o recente desenvolvimento da análise de nanopartículas de GSR por spICP-MS (*single particle* ICP-MS) apresenta-se promissora para responder algumas questões ainda não possíveis com a técnica tradicional por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

Estes são apenas alguns exemplos da técnica, dentre a infinidade de possibilidades já existentes ou que podem ser exploradas.

TOXICOLOGIA

A toxicologia de compostos orgânicos já faz parte da rotina da maioria dos laboratórios forenses nacionais, mas quando se fala de compostos inorgânicos ainda é incipiente a análise toxicológica forense no país.

Alguns metais são essenciais para a vida, outros ou não são essenciais ou não se conhece suas funções biológicas. Mesmo aqueles necessários à vida podem ter efeitos tóxicos se presentes em concentrações elevadas. O crescente desenvolvimento e consequente aumento no uso de metais aumenta o risco de exposição humana a estas substâncias. A exposição pode se dar via condições ocupacionais, ambientais ou através do consumo, incluindo alimentos.

Com relação às técnicas de análise a de ICP-MS é considerada hoje o estado da arte em análise de metais pois esta técnica permite a determinação multielementar com alta sensibilidade e especificidade.

O presente trabalho apresenta o método de análise e os resultados preliminares de análise de metais por contaminação ocupacional ou ambiental de peritos da Seção de Balística do Instituto de Criminalística de Brasília, bem como resultados da exposição ocupacional dos catadores de lixo eletrônico do 2º maior lixão a céu aberto do mundo localizado em Brasília a cerca de 7 Km da administração federal e que se encontra em fase de desativação.

FRAGMENTOS DE VIDRO

As evidências físicas são largamente distribuídas em um local de crime. Quanto menores forem estes materiais, maior a probabilidade de que sejam transportados sem serem detectados. Por exemplo, quando um vidro é quebrado, os fragmentos gerados podem ter menos que algumas centenas de micrometros (< 0,2 mm). Estes fragmentos podem se aderir a roupas e sapatos, marcando o criminoso. Outro fator importante ao perito criminal é poder apresentar os dados claramente e de forma inequívoca no laudo pericial.

Os fragmentos de vidro são de especial interesse forense por suas características intrínsecas:

• Estabilidade química – não sofrem alteração química ao longo do tempo;

• Estabilidade física – possuem uma dureza relativa que garantem a sua preservação;

• Relativa aderência – fragmentos pontiagudos são facilmente aderidos à pele e objetos.

A hifenização da técnica de ICP-MS com a técnica de Ablação a Laser – LA, para a introdução de amostras, permite a análise direta de amostras sólidas sem a necessidade de preparo, fornecendo ao cientista forense uma ótima ferramenta analítica1,2,3. Além disso, a LA-ICP-MS é uma excelente técnica e relativamente não destrutiva para a análise elementar de amostras forenses de difícil digestão ou onde pequenos fragmentos ou inclusões devem ser analisados.

Por este método, um fragmento de vidro sofre ablação da superfície e o material extraído é direcionado para o plasma do ICP onde ocorre a atomização e ionização dos elementos que compõem o vidro. Na sequência os íons são dirigidos para o interior do quadrupolo onde são filtrados e contados.

A utilização de materiais de referência certificados permite a quantificação dos elementos traços e isótopos presentes no vidro e assim pode-se determinar a sua composição química elementar e isotópica e efetuar a comparação entre fragmentos coletados na cena de crime com fragmentos aderidos a vestes, calçados ou veículos de suspeitos4,5.

GSR

Os resíduos de disparo de arma de fogo, decorrentes da detonação da espoleta de munições, contêm micro e nano partículas resultantes do rápido resfriamento dos gases liberados6. Após o disparo, partículas de GSR podem ser depositadas nas mãos do atirador, roupas ou outros objetos e pessoas nas proximidades.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscope) com detector de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX – Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) é o estado da arte para a análise de GSR. Contudo, a preparação, análise e confirmação dos resultados é demorada e tediosa. A busca automatizada de uma amostra em branco pode levar de duas a seis horas. Ainda, o tempo de análise pode aumentar se a amostra contiver um grande número de partículas detectadas7.

A alta sensibilidade do ICP-MS faz dele uma boa ferramenta para a análise química de traços. No entanto, a análise se resume à concentração total onde os elementos de interesse estão em uma solução aquosa, usualmente após a digestão ácida.

Avanços recentes na espectrometria de massas possibilitaram a detecção e caracterização de nano partículas por spICP-MS8. Estudos preliminares9,10 mostraram que partículas de GSR podem ser identificadas por spICP-MS em análises que não duram mais de dez minutos. O método foi capaz de identificar mais de vinte mil nano partículas na mão de um atirador após a realização de um disparo.

Com relação à persistência das partículas de GSR, existem inúmeros estudos a respeito da taxa de perda de micro partículas de GSR da pele ou vestes. Contudo, há a necessidade de se entender a taxa de perda em função do tamanho da partícula para que se possa determinar a viabilidade de se procurar por partículas sub microscópicas.

Os métodos atuais de análise de GSR apontam apenas para quem estava envolvido ou muito próximo do disparo de uma arma de fogo. Um método estatisticamente defensável é necessário para impulsionar este campo para o ponto onde seja possível fornecer uma avaliação probabilística de como e em que grau os resultados sustentam ou refutam a hipótese de que uma amostra foi obtida de um atirador versus um observador. A pesquisa requer estudos controlados relacionados à deposição e recuperação de partículas, taxa de perda, densidade da amostra na superfície da pele, eficiência de recuperação, e níveis ambientais em uma população diversa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TREJOS, T., MONTERO, S., ALMIRALL, J. R. *Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS*. Anal Bioanal Chem (2003) 376: 1255-1264pp.

2. LATKOCZY, C., BECKER, S., DUCKING, M., GÜNTHER, D., HOOGEWRFF, J. A., ALMIRALL, J. R., BUSCAGLIA, J., DOBNEY, A., KOONS, R. D., MONTERO, S., van der PEIJL, G. J., STOECKLEIN, W. R., TREJOS, T., WATLING, J. R., ZDANOWICZ, V. S. *Development and evaluation of a standard method for the quantitative determination of elements in float glass samples by LA-ICP-MS*. Journal of Forensic Sciences (2005) 50, 1327-1341pp.

3. BERENDS-MONTERO, S., WIARDA, W., de JOODE, P. e van der PEIJL, G. *Forensic analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): validation of a method*. (2006) 21: 1185-1193pp.

4. TREJOS, T., ALMIRALL, J. R. *Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS Part I. Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence*. (2005) 67: 388-395pp

5. TREJOS, T., ALMIRALL, J. R. Sampling *strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS Part II. Micro-homogeneity study of glass and its application to the interpretation of forensic evidence*. (2005) 67: 388-395pp

6. SWGGSR (2011). *Guide for Primer Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. 11-29-11. Date accessed 11 May 2016.

7. TRIMPE M (2011). *The Current Status of GSR Examinations*. FBI Law Enforcement Bulletin, May 2011.

8. DEGUELDRE C., FAVARGER P.-Y. (2003). *Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study*. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 217 137–142.

9. HERINGER R. d. (2016). *Análise de GSR por spICP-MS*. Apresentação oral, 5º Encontro Nacional de Química Forense.

10. HERINGER R. d., RANVILLE J. F. (2017). *Gunshot Residue (GSR) Analysis by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (spICP-MS)*. Poster, American Academy of Forensic Sciences 69th Annual Scientific Meeting.