

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL – DQF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS FERNANDO PESSOA MONTEIRO FILHO

**IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO ATRAVÉS
DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Recife
2018

CARLOS FERNANDO PESSOA MONTEIRO FILHO

**IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO ATRAVÉS
DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Madalena Carneiro da Cunha Areias

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

M775i Monteiro Filho, Carlos Fernando Pessoa
Identificação de resíduos de disparo de arma de fogo através de técnicas eletroquímicas / Carlos Fernando Pessoa Monteiro Filho. – 2018
65 f.: il., fig.

Orientadora: Madalena Carneiro da Cunha Areias.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Resíduo de disparo de arma de fogo. 3. Eletrodo impresso. 4. Voltametria de onda quadrada. I. Areias, Madalena Carneiro da Cunha (orientadora). II. Título.

543

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 39

CARLOS FERNANDO PESSOA MONTEIRO FILHO

**IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO ATRAVÉS
DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 02/02/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Madalena Carneiro da Cunha Areias
(Orientadora)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Carlos Bezerra de Oliveira

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dr. Rogério Tavares Ribeiro

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Madalena Areias pela sua orientação, disponibilidade e pelo compartilhamento do conhecimento científico.

Ao aluno de Iniciação Científica Leandro Paulo da Silva pela parceria e dedicação na realização dos experimentos.

Aos colegas do Instituto de Criminalística de Pernambuco pelo apoio na realização dos disparos com arma de fogo.

À Dra. Cecília Santos Silva, do Laboratório de Terras Raras – DQF/UFPE, pelo apoio no fornecimento das nanopartículas.

À Profa. Maria Fernanda Pimentel e ao Projeto Capes Proforense AUXPE 3509-2014 pelo fornecimento de reagentes e eletrodos impressos.

RESUMO

A identificação de resíduos de disparo de arma de fogo nas mãos de um suposto atirador é um dos exames mais importantes realizados pelos laboratórios forenses, pois auxilia no esclarecimento de uma possível conduta criminosa. Por tal motivo, torna-se necessário o desenvolvimento de um método de detecção simples, rápido, de baixo custo e que possa ser utilizado em análises de campo. O presente trabalho visa à identificação de resíduos de disparo de arma de fogo utilizando eletrodos impressos em analisador portátil, avaliando sete diferentes tipos de coleta. Três eletrodos diferentes foram testados, sendo o DRP-110 (eletrodo de referência de prata, eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono) o que apresentou as melhores características para a detecção dos resíduos. Espécies químicas comumente presentes nos resíduos foram analisadas a partir de soluções padrões apresentando resultados satisfatórios. Os resíduos foram obtidos através de disparos com revólveres calibre 38 e munições calibre 38 SPL. Sete métodos diferentes de coleta foram testados, sendo a coleta através de esfregaços com suabe embebido em solução tampão acetato pH 4,5 e com fitas adesivas aqueles que apresentaram os melhores resultados. A modificação dos eletrodos impressos DRP-110 com nanopartículas de ouro estabilizadas com polivinilpirrolidona permitiu a observação de sinais analíticos adicionais. Os resultados dos experimentos foram satisfatórios, tornando a eletroquímica uma alternativa vantajosa em relação às técnicas tradicionais na identificação de resíduos de disparo de arma de fogo.

Palavras-chave: resíduo de disparo de arma de fogo; eletrodo impresso; voltametria de onda quadrada.

ABSTRACT

The identification of gunshot residue in the hands of a suspected shooter is one of the most important examinations carried out by forensic laboratories, as it assists in clarifying possible criminal conduct. For this reason, it is necessary to develop a simple, fast, low-cost detection method and that can be used in field analysis. This work aims the identification of gunshot residue using screen-printed electrodes on a portable analyzer, evaluating seven different types of collection. Three different electrodes were tested, and DRP-110 (silver reference electrode, carbon working and counter electrodes) presented the best characteristics for residue detection. Chemical species commonly present in the residue were analyzed from standard solutions with satisfactory results. The residue was obtained by firing 38 caliber revolvers with 38 SPL caliber ammunitions. Seven different collect methods were tested. Swabbing with acetate buffer solution pH 4.5 and adhesive tapes presented the best results. Electrode modifications with gold nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone allowed the observation of additional analytical signals. The experiments results were satisfactory, making electrochemistry an advantageous alternative in relation to traditional identification of gunshot residues techniques.

Keywords: gunshot residue; screen-printed electrode; square-wave voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1- | Cartucho completo. (1) Projétil, (2) Estojo, (3) Propelente e (4) Espoleta | 16 |
| Figura 2- | Exemplos de projéteis | 16 |
| Figura 3- | Coleta de GSR utilizando um stub | 20 |
| Figura 4- | Coleta de GSR utilizando suabes na forma de hastes flexíveis | 21 |
| Figura 5- | Sistema com eletrodo impresso (a) e célula eletroquímica típica (b) | 22 |
| Figura 6- | Perfil de corrente em função do tempo de formação e queda da gota de mercúrio no DME | 26 |
| Figura 7- | Polarogramas para A, uma solução de HCl 1,0 mol . L-1 e 5,0 x 10-4 mol.L-1 de Cd2+ e B, uma solução de HCl 1,0 mol.L-1 | 26 |
| Figura 8- | Sinal de excitação em NPV | 27 |
| Figura 9- | Sinal de excitação em SWV | 28 |
| Figura 10- | Etapas da ASV. (a) Deposição, (b) Repouso, (c) Redissolução | 29 |
| Figura 11- | Resposta típica de ASV | 30 |
| Figura 12- | Exemplos de SPEs para utilização com volumes reduzidos (a) e para imersão em solução (b) | 31 |
| Figura 13- | Analizador portátil PalmSens | 42 |
| Figura 14- | Analizador portátil PalmSens (a), conector (b) e eletrodo impresso (c) | 43 |
| Figura 15- | Local onde foram efetuados os disparos | 44 |
| Figura 16- | Resposta voltamétrica com célula eletroquímica tradicional (eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de platina), 1 ppm de Sb, 50 ppm de Sb e DNT e 100 ppm de NG em tampão acetato pH 4,5, 50 mV.s-1 (velocidade efetiva). Padrões (linha vermelha) e o branco (linha preta) | 47 |
| Figura 17- | Voltamogramas com padrões de DPA 80 (linha vermelha) e 200 ppm (linha azul) com seus dois picos de oxidação, e o Branco (linha preta) em tampão acetato pH 4,5 | 48 |
| Figura 18- | Voltamogramas na presença de solução tampão acetato pH 4,5 dos três SPEs utilizados. IS-1 (linha preta), DRP 150 (linha vermelha) e DRP-110 (linha azul) | 49 |
| Figura 19- | Resposta voltamétrica com SPE DRP 110, de 50 ppm de Sb, DNT e NG em tampão acetato pH 4,5, 50 mV.s-1 (velocidade efetiva). Padrões (linha vermelha) e branco (linha preta) | 49 |
| Figura 20- | Respostas voltamétricas com eletrodo impresso DRP 110, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 50 |
| Figura 21- | Voltamogramas obtidos pelo tipo de coleta 1, disparo efetuado em câmara, tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) | |

| | | |
|------------|--|----|
| | e amostra (linha vermelha) | 51 |
| Figura 22- | Voltamogramas de adições de diferentes volumes de solução padrão de Pb 10.000 ppm à amostra original em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta), amostra original (linha azul), amostra original + 100 µL de padrão (linha vermelha) e amostra original + 200 µL de padrão (linha verde) | 51 |
| Figura 23- | Área delimitada pela linha vermelha indica o local de coleta e que gerou o voltamograma apresentado na figura 22 (a) e na figura 24 (b) | 52 |
| Figura 24- | Voltamograma da amostra obtido pela coleta na área representada na figura 24, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 52 |
| Figura 25- | Respostas voltamétricas com eletrodo impresso DRP 110, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, após processo de coleta tipo 2. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 53 |
| Figura 26- | Voltamograma obtido através da forma de coleta tipo 3 em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 53 |
| Figura 27- | Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 4 em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 54 |
| Figura 28- | Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 5 (lenço umedecido com álcool isopropílico) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 55 |
| Figura 29- | Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 6 (fita adesiva com dupla face) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 55 |
| Figura 30- | Resposta voltamétrica, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, usando o processo de coleta tipo 7 | 56 |
| Figura 31- | Voltamogramas obtidos pelo tipo de coleta 1, tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, informações eletroquímicas expressas até o potencial de 0,5 V. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 57 |
| Figura 32- | Voltamogramas obtidos com SPE modificado com adição de solução contendo nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAuPVP) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 57 |
| Figura 33- | Voltamogramas obtidos em SPE modificado com adição de solução contendo nanopartículas de ouro em meio aquoso (EAu) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 58 |
| Figura 34- | Voltamogramas obtidos com SPE não modificado (E, linha preta), disparo analisado em eletrodo modificado com solução de nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAuPVP, linha vermelha) e disparo analisado em eletrodo modificado com solução de nanopartículas de ouro em meio aquoso (EAu, linha azul) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz | 58 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 35- | Voltamogramas da amostra de disparo analisada em eletrodo modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAuPVP), em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Ausência de antimônio (linha preta) e presença de 5 µL de solução padrão 1000 ppm de antimônio (linha vermelha) | 59 |
| Figura 36- | Voltamograma obtido na análise de disparo realizado com munição “não tóxica”, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha) | 60 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectroscopia de absorção atômica
AdSV – Voltametria de redissolução adsortiva
ASV – Voltametria de redissolução anódica
CAdSV – Voltametria de redissolução catódica adsortiva
CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
CG – Cromatografia gasosa
CL – Cromatografia líquida
CSV – Voltametria de redissolução catódica
CV – Voltametria cíclica
DDNP – Diazodinitrofenol
DME – Eletrodo gotejante de mercúrio
DNT – Dinitrotolueno
DPA – Difenilamina
DPASV – Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial
DPV – Voltametria de pulso diferencial
EA – Eletrodo auxiliar
EC – Eletroforese capilar
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético
EM – Espectrometria de massa
ER – Eletrodo de referência
ET – Eletrodo de trabalho
GCE – Eletrodo de carbono vítreo
GSR – Resíduo de disparo de arma de fogo
HDME – Eletrodo de gota pendente de mercúrio
ICP – Espectroscopia de emissão baseada em fonte de plasma indutivamente acoplado
IGSR – Resíduos inorgânicos de disparo de arma de fogo
MEV-EDX – Microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
NAA – Análise de ativação de nêutrons
NG – Nitroglicerina
NPV – Voltametria de pulso normal

NTA – Munição “não-tóxica”

OGSR – Resíduos orgânicos de disparo de arma de fogo

PVP – Polivinilpirrolidona

SPE – Eletrodo impresso

SWV – Voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 2.1 | O Cartucho de Arma de Fogo | 16 |
| 2.1.1 | <i>Projétil</i> | 16 |
| 2.1.2 | <i>Estojo</i> | 17 |
| 2.1.3 | <i>Propelente</i> | 17 |
| 2.1.4 | <i>Espoleta</i> | 17 |
| 2.2 | Os Resíduos de Disparo de Arma de Fogo (GSR) | 18 |
| 2.2.1 | <i>GSR nas munições tradicionais</i> | 18 |
| 2.2.2 | <i>GSR nas munições “não-tóxicas”</i> | 18 |
| 2.3 | Coleta de GSR | 19 |
| 2.3.1 | <i>Superfícies Adesivas</i> | 19 |
| 2.3.2 | <i>Esfregação</i> | 20 |
| 2.4 | Métodos Analíticos para identificação de GSR | 21 |
| 2.5 | Voltametria | 23 |
| 2.5.1 | <i>Teoria Geral da Voltametria</i> | 23 |
| 2.5.2 | <i>Instrumentação</i> | 24 |
| 2.5.2.1 | <i>Ponteciostato/galvanostato</i> | 24 |
| 2.5.2.2 | <i>A cela e os eletrodos</i> | 25 |
| 2.5.3 | <i>Técnicas voltamétricas</i> | 25 |
| 2.5.3.1 | <i>Polarografia</i> | 25 |
| 2.5.3.2 | <i>Métodos de Pulso</i> | 27 |
| 2.5.3.3 | <i>Pré-concentração e as técnicas de redissolução</i> | 28 |
| 2.5.4 | <i>Eletrodos Impressos</i> | 30 |
| 2.6. | Métodos Eletroquímicos para Análise de GSR | 31 |
| 2.6.1 | <i>Métodos Eletroquímicos para Análise de IGSR</i> | 32 |
| 2.6.2 | <i>Métodos Eletroquímicos para Análise de OGSR</i> | 38 |
| 3 | OBJETIVOS | 41 |
| 3.1 | Objetivo Geral | 41 |
| 3.2 | Objetivos Específicos | 41 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL | 42 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Reagentes | 42 |
| 4.2 | Instrumentação | 42 |
| 4.3 | Preparo das soluções | 43 |
| 4.4 | Produção de amostras de GSR | 44 |
| 4.5 | Eletroanálise..... | 44 |
| 4.6 | Coleta das amostras de GSR | 44 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1 | Comportamento dos padrões analíticos nos SPEs | 47 |
| 5.2 | Análise dos GSRs de munições tradicionais..... | 50 |
| 5.3 | Análise dos GSRs em SPEs modificados com nanopartículas de Au | 57 |
| 5.4 | Análise dos GSRs das munições “não-tóxicas” | 59 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 61 |
| 6.1 | Perspectivas..... | 61 |
| | REFERÊNCIAS | 62 |

1 INTRODUÇÃO

Quando um indivíduo efetua disparos com arma de fogo, os resíduos provenientes dos componentes da munição são expelidos. Parte dessas substâncias tende a ficar impregnada na pele e roupas do atirador, podendo ser posteriormente coletada e detectada através de técnicas analíticas adequadas. A presença dos metais chumbo, bário e antimônio em tais resíduos é classicamente considerada um indicativo de disparo de arma de fogo e, portanto, fundamental para a prática pericial forense (SCHWOEBLE, et al. 2000).

Os resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês, *gunshot residue*), se refere principalmente às substâncias provenientes da combustão do propelente (pólvora) e daqueles produzidos após a reação dos componentes internos da espoleta (mistura iniciadora). Como qualquer mistura inflamável, tais reagentes possuem substâncias combustíveis e oxidantes, além de um composto sensível ao choque mecânico, responsável por fornecer a energia de ativação da reação (BELL, 2006).

Recentemente, fabricantes de munição para armas de fogo têm comercializado, ainda que de forma restrita, as chamadas “munições não-tóxicas” com a justificativa de se tratar de uma tecnologia mais “limpa” que a tradicional, já que neste caso há ausência de metais pesados tóxicos (CBC, 2013). O uso dessas munições tem gerado problemas para os peritos criminais no que se refere à identificação inequívoca de GSR, devido à ausência dos componentes tradicionais mencionados.

O exame para detecção de GSR, conhecido como “residuográfico”, é realizado pelos peritos criminais com o objetivo de subsidiar a produção de provas técnicas, auxiliando na elucidação de diversos crimes, dentre os quais se destacam o homicídio, o roubo qualificado e a lesão corporal qualificada, sendo também utilizado para descartar a hipótese de ocorrência dos tipos penais mencionados, como nos casos de suicídio e acidente (BRUNI, et al. 2012).

A violência urbana, associada ao grande número de mortes por arma de fogo torna a detecção de GSR de extrema importância no auxílio à elucidação de crimes, tanto na indicação da possível autoria, quanto na determinação da dinâmica do fato ocorrido.

A análise de GSR é um dos exames mais solicitados pelos delegados de polícia aos laboratórios forenses. Por tal motivo, é cada vez mais necessário o aprimoramento dos métodos analíticos, visando associar sensibilidade, especificidade e portabilidade à essa análise.

Diversos instrumentos analíticos podem ser empregados na detecção de GSR, sendo parte deles utilizados na análise dos metais que tradicionalmente compõem a mistura iniciadora da espoleta, e a outra parte na caracterização dos compostos orgânicos da munição. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de emissão com plasma indutivamente acoplado e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas são alguns exemplos de métodos analíticos instrumentais empregados para esta finalidade (DALBY, et al. 2010).

Os métodos eletroanalíticos, notadamente a voltametria, têm se mostrado promissores na detecção de GSR, apresentando baixo custo e alta sensibilidade. A Voltametria de Onda Quadrada (SWV, do inglês, *Square Wave Voltammetry*), tem apresentado resultados satisfatórios na determinação simultânea das espécies (orgânicas e inorgânicas) provenientes do GSR. A utilização de eletrodos impressos descartáveis reduz problemas de reprodutibilidade, e pode auxiliar de forma eficaz na determinação dos GSR (CETÓ, et al. 2012).

Este trabalho explora a determinação simultânea de componentes inorgânicos e orgânicos dos GSR coletados das mãos de um atirador após a deflagração de munições.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Cartucho de Arma de Fogo

O cartucho, unidade de munição das armas de fogo, é constituído basicamente de quatro partes: projétil, estojo, propelente e espoleta, conforme indicado na Figura 1.

Figura 1- Cartucho completo. (1) Projétil, (2) Estojo, (3) Propelente e (4) Espoleta.



Fonte: O autor (2018).

2.1.1 Projétil

O projétil (Figura 2) é a parte do cartucho que atravessa o cano da arma de fogo após o disparo até ser expulso. Possui três partes distintas (ponta, corpo e base) e diversos formatos (ponta plana, ogival, semi-canto vivo, entre outros). Normalmente, é composto por uma liga metálica cujo principal componente é o chumbo, podendo ou não possuir um invólucro. Os projéteis revestidos são chamados de encamisados ou jaquetados (HEARD, 2008).

Figura 2- Exemplos de projéteis¹.



Fonte: O autor (2018).

¹ Disponível em: < <http://www.armasonline.org/armas-on-line/cartuchos-polvoras-e-projeteis-nocoes-basicas> > Acesso em out. 2017

2.1.2 Estojo

O estojo ou cápsula é o componente que permite a união mecânica dos três principais elementos do cartucho, contendo a espoleta em sua base, o propelente em seu interior, e o projétil na extremidade (HEARD, 2008).

2.1.3 Propelente

O propelente, ou carga de projeção, tem o objetivo de gerar a energia necessária para impulsionar o projétil através do cano da arma para que possa ser expelido. A combustão da pólvora produz gases no interior da arma de fogo, cuja pressão exercida deverá ser suficiente para mover o projétil a altas velocidades (WALLACE, 2008).

A pólvora é o principal componente do propelente, existindo basicamente dois tipos: (a) negra e (b) sem fumaça. A pólvora negra é composta por nitrato de potássio, carvão e enxofre. A pólvora “sem fumaça” é classificada em três tipos: base simples (nitrocelulose), base dupla (nitrocelulose e nitroglicerina - NG) e base tripla (nitrocelulose, NG e nitroguanidina) (WALLACE, 2008).

O propelente possui também em sua composição diversos aditivos, dentre eles destacam-se os estabilizantes (ex: difenilamina - DPA, etilcentralite) e os plastificantes (ex: dibutilftalato) (WALLACE, 2008).

2.1.4 Espoleta

A espoleta é o recipiente que contém a mistura iniciadora, a qual é formada por um agente oxidante, um combustível e uma substância sensível ao choque mecânico. A energia inicial para que a reação seja promovida é fornecida através da atuação de um componente da arma de fogo chamado percutor sobre a base da espoleta (HEARD, 2008).

A composição da mistura iniciadora é variável. A munição tradicional possui estifinato de chumbo como iniciador, nitrato de bário como oxidante e sulfeto de antimônio como combustível. A energia gerada na reação destes componentes deve ser suficiente para promover a ignição do propelente (BELL, 2006).

2.2 Os Resíduos de Disparo de Arma de Fogo (GSR)

Os GSRs são produzidos logo após o disparo e são compostos majoritariamente por resíduos das substâncias contidas na mistura iniciadora e no propelente (pólvora combusta e incombusta), os quais não podem ser observados a olho nu. Os aerossóis formados escapam pelos orifícios disponíveis na arma, podendo se depositar tanto em partes do corpo ou vestimentas do atirador quanto à distância, nas imediações do local onde ocorreu o disparo. Apesar da composição química das munições para arma de fogo ser variável, é possível classificá-las em dois tipos principais: (a) as tradicionais e (b) as “não-tóxicas”. Tal diferença implica diretamente na composição dos GSR e consequentemente na determinação dos analitos de interesse.

2.2.1 GSR nas munições tradicionais

Os metais chumbo, bário e antimônio podem ser encontrados nos GSR provenientes de munições tradicionais. Contudo, há desvantagens em se analisar apenas tais elementos, já que existem diversas fontes ambientais que podem levar a resultados falso-positivos. Dentre elas, é possível citar as baterias, as soldas, as tintas, os vidros e os fogos de artifício (SCHWOEBLE, et al. 2000).

A presença de compostos orgânicos presente no propelente por outro lado tratam-se de substâncias orgânicas, destacando-se os nitro-explosivos. Isto permite uma melhor identificação do GSR, especialmente nas munições “não tóxicas”.

2.2.2 GSR nas munições “não-tóxicas”

A presença de metais pesados nos vapores provenientes do GSR de munições tradicionais pode causar problemas de saúde aos indivíduos quando a exposição é frequente. Isto ocorre, por exemplo, nos treinamentos dos policiais, que deveriam controlar os níveis de exposição a esses componentes tóxicos através de exames de sangue. Por esse motivo, ocorreu a primeira tentativa de desenvolvimento de munições não-tóxicas pela empresa Smith & Wesson no ano de 1978, cujo projétil de chumbo era revestido por uma camisa de nylon, o que veio a reduzir, substancialmente, os níveis de chumbo na atmosfera pós-disparo em relação àqueles observados com o uso da munição tradicional (WALLACE, 2008).

Em 1983, a empresa Dynamit Nobel desenvolveu um cartucho isento de chumbo, bário e antimônio na composição da mistura iniciadora. Este novo produto foi denominado de munição “Sintox”, que continha 15% de diazodinitrofenol (DDNP), 3% de tetrazeno, 50% de peróxido de zinco e 5% de titânio metálico em pó (WALLACE, 2008).

A Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) comercializa para instituições de segurança pública e empresas de segurança privada a munição NTA (do inglês, *Non Toxic Ammunition*), onde o projétil é totalmente encapsulado e a mistura iniciadora é composta por DDNP, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio e alumínio em pó (CBC, 2013).

2.3 Coleta de GSR

Existem diversos procedimentos para coleta de GSR nas mãos de um atirador. O uso de superfícies adesivas e suabes (material absorvente, preso a uma haste, que serve para coletar materiais para exame) embebidos em soluções ácidas ou solventes orgânicos para esfregaços são alguns exemplos. A forma de coleta de GSR a ser escolhida deve levar em consideração principalmente a técnica analítica a ser utilizada e as espécies químicas que se pretende identificar (orgânicas ou inorgânicas).

2.3.1 Superfícies Adesivas

A utilização de fitas adesivas afixadas em *stubs* (suportes porta-amostras para microscopia eletrônica) é o método mais comumente utilizado para coleta de GSR na superfície da pele, tendo como objetivo a transferência das partículas das mãos do suposto atirador. A morfologia e a composição química dos metais característicos da munição tradicional (Pb, Ba e Sb) pode ser analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX) (DeGAETANO et al, 1992).

Figura 3- Coleta de GSR utilizando um *stub*².



Fonte: O autor (2018).

2.3.2 Esfregaço

O esfregaço (Figura 4) é uma camada de material obtida pela fricção dos suabes embebidos por solventes orgânicos ou soluções aquosas, na superfície onde há supostamente a presença de GSR.

Para a análise de metais pesados presentes no GSR, utiliza-se suabes embebidos com soluções de ácido nítrico a 5%, enquanto que para a identificação de componentes orgânicos, os suabes são embebidos com solventes orgânicos, tais como acetona e éter dietílico. (TWIBELL et al, 1982).

Figura 4- Coleta de GSR utilizando suabes na forma de hastes flexíveis³.



Fonte: O autor (2018).

² Disponível em: <http://www.sirchie.com/catalog/product/view/id/1705/?__store=international_english#.WI_TW4WcHIU> Acesso em out. 2017

³ Disponível em: <<https://www.shopevident.com/category/explosives-gsr/gsr-collection-kit-aa>> Acesso em out. 2017

2.4 Métodos Analíticos para identificação de GSR

Os componentes dos GSR podem ser divididos basicamente em dois grupos: OGSR (do inglês, *organic gunshot residues*), composto por substâncias orgânicas e o IGSR (do inglês, *inorganic gunshot residues*), apresentando componentes inorgânicos. Os OGSR são provenientes basicamente do propelente (explosivos, estabilizantes e plastificantes) e dos lubrificantes utilizados na arma de fogo. Os IGSR possuem origem no propelente, mistura iniciadora, estojo e projétil (nitratos, nitritos e metais, tais como chumbo, cobre e zinco).

Os métodos de detecção dos IGSR mais utilizados são: Análise de Ativação de Nêutrons (NAA, do inglês *Neutron Activation Analysis*), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*), Espectroscopia de Emissão baseada em Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Os resíduos orgânicos são geralmente identificados por Eletroforese Capilar (EC), Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Líquida (CL) com Espectrometria de Massas (EM) (O'MAHONY, 2013).

O NAA tem sido utilizado na detecção de elementos que podem ser encontrados nos IGSR, sendo o bário e o antimônio os principais a serem identificados. A principal limitação deste método reside no fato de não poder ser aplicado facilmente para a determinação do chumbo, pois a amostra precisa ser irradiada, além do alto custo e o tempo elevado (ROMOLO et al, 2001).

A Espectroscopia de Absorção Atômica convencional é um método sensível para detecção do chumbo, mas inadequada para bário e antimônio. A introdução do forno de grafite tornou possível a análise destes dois metais com grande sensibilidade. Contudo, trata-se de um método com foco apenas na análise de IGSR (ROMOLO et al, 2001).

O ICP é usualmente utilizado na detecção de traços de Pb, Ba e Sb encontrados nos GSR das munições convencionais. A associação do ICP ao Espectrômetro de Massas permite um limite de detecção mais baixo que aqueles obtidos com AAS e ICP óptico, e maior rapidez na análise quando comparado ao ICP óptico (KOONS, 1998).

A combinação MEV-EDX torna este método o mais utilizado para a análise de IGSR, já que permite a visualização individualizada da morfologia das partículas associada à sua composição elementar. Possui a desvantagem de ser uma análise demorada, apesar do desenvolvimento de programas de busca automática de GSR (WHITE et al, 1987).

A Cromatografia Gasosa (CG) acoplada a diversos tipos de detectores, tais como ionização de chama, captura de elétrons, análise térmica e espectrometria de massas são utilizados para análise de OGSR. O maior problema do uso deste método está no fato da instabilidade térmica dos compostos de interesse (MENG et al, 1997).

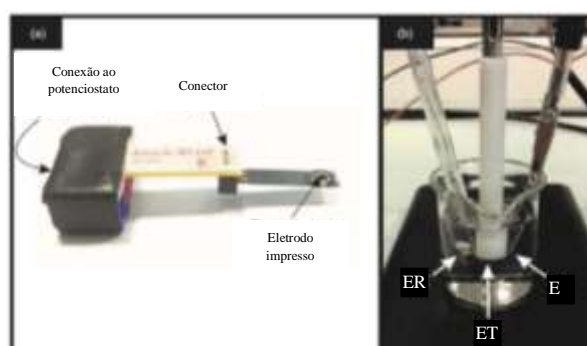
A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) tem sido aplicada para análise de OGSR com diversos tipos de detectores, dentre eles: eletroquímicos (BRATIN et al, 1981), ultravioleta (CASCIO et al, 1990) e espectrometria de massas (LAZA et al, 2007).

A Eletroforese Capilar é um método que permite a separação de componentes de misturas complexas, tendo sido utilizado para análise de OGSR (REARDON et al, 2000) e IGSR (HOPPER et al, 2005).

Os métodos eletroquímicos permitem especificidade, maior velocidade de análise, portabilidade, baixo custo na análise de GSR (WANG, 2002) e têm potencial para serem utilizados em análises simultâneas de IGSR e OGSR (VUKI et al, 2012).

Os métodos eletroquímicos de análise são um conjunto de métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito, quando este faz parte de uma célula eletroquímica. Dentre eles, se destacam os métodos potenciostáticos, que se baseiam na aplicação de potenciais em um circuito aberto para iniciar reações de oxidação ou redução. Os potenciostatos são normalmente conectados a uma amostra em solução através de três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e eletrodo auxiliar (EA) (KATZ et al, 2016), Figura 5.

Figura 5- Sistema com eletrodo impresso (a) e célula eletroquímica típica (b).



Fonte: (KATZ et al, 2016).

No eletrodo de trabalho ocorrem as reações de oxidação ou redução gerando um fluxo de corrente entre este e o eletrodo auxiliar. Neste último, ocorrem processos opostos àqueles

que acontecem no eletrodo de trabalho. Por fim, o potencial é controlado pelo eletrodo de referência, o qual permanece com seu potencial constante independente da corrente que o atravessa (KATZ et al, 2016).

A solução a ser analisada é submetida a uma varredura de potencial, com faixa e passos pré-determinados. O campo elétrico criado na superfície do eletrodo de trabalho promove sua interação com o ambiente da amostra em solução, o que estimula a transferência de elétrons. A corrente obtida desta forma é chamada de faradaica. O resultado obtido ao se plotar potencial versus corrente, permite determinar a presença e a concentração dos analitos, já que os valores de corrente são proporcionais à concentração das espécies.

2.5 Voltametria

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente (i) em função do potencial aplicado (E) e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. A voltametria desenvolveu-se a partir da polarografia, descoberta pelo químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky em 1922 (KOUNAVES, 1997; SKOOG, 2002).

As vantagens de se utilizar os métodos voltamétricos incluem alta sensibilidade, alta frequência de amostragem, determinação simultânea de vários analitos, capacidade de determinar parâmetros cinéticos e mecanísticos e facilidade com que potenciais em forma de onda podem ser gerados e pequenas correntes medidas (KOUNAVES, 1997).

A voltametria é altamente empregada em estudos de processos de oxidação e redução, processos de adsorção às superfícies, mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos, determinação da concentração de íons metálicos em diferentes meios, dentre outros (KOUNAVES, 1997; SKOOG, et al. 2009).

2.5.1 Teoria Geral da Voltametria

Os efeitos do potencial aplicado e do comportamento da corrente redox são descritos por várias leis.

O potencial aplicado controla as concentrações do par redox (C_O^0 e C_R^0) na superfície do eletrodo de trabalho, de acordo com a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0} \quad \text{Equação 1}$$

onde R é a constante dos gases ideais ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C.mol}^{-1}$), e E^0 é o potencial de redução padrão para o par redox.

O potencial aplicado também controla a constante de velocidade da reação (k^0), descrita pela equação de Butler-Volmer:

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \{C_O^0 \exp[-\alpha\theta] - C_R^0 \exp[(1 - \alpha)\theta]\} \quad \text{Equação 2}$$

onde $\theta = nF (E - E^0) / RT$, α é o coeficiente de transferência e A é a área do eletrodo. Essa relação permite a obtenção dos valores de dois parâmetros analiticamente importantes i e k^0 .

A lei de Fick estabelece que o fluxo de matéria (Φ) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração, através da equação:

$$\Phi = -AD_0(\partial C_O / \partial x) \quad \text{Equação 3}$$

na qual D_0 é o coeficiente de difusão da espécie oxidada e x é a distância até a superfície do eletrodo. Uma equação análoga pode ser obtida para a espécie reduzida ao substituir O por R .

2.5.2 Instrumentação

Os componentes básicos de um sistema eletroanalítico para voltametria são um potenciostato/galvanostato, um computador, uma cela eletroquímica composta por três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) e um agitador.

2.5.2.1 Potenciostato/galvanostato

A função do potenciostato/galvanostato (quando está operando no modo potenciostático) é aplicar um potencial conhecido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, monitorando a corrente obtida.

2.5.2.2 A cela e os eletrodos

Uma cela eletroquímica consiste na amostra dissolvida em um solvente, um eletrólito iônico e três eletrodos. O material da cela deve ser selecionado de forma a minimizar a reação com a amostra.

Os eletrodos de trabalho para a análise voltamétrica são confeccionados de materiais diversos, tais como: pequenas gotas de mercúrio (Hg), discos de metais (Pt, Au, Pd, Fe, Cu), discos de materiais carbonáceos (carbono vítreo, diamante dopado com boro, grafite pirolítico) e eletrodos de pasta de materiais carbonáceos (grafite, negro de acetileno). O Hg é útil por exibir uma variação negativa de potencial, sua superfície é prontamente regenerada através da produção de uma nova gota e muitos íons metálicos podem ser reversivelmente reduzidos lá.

Os eletrodos de referência devem fornecer uma meia-reação reversível com comportamento Nernstiniano, sendo constante ao longo do tempo e de fácil montagem e manutenção. Os eletrodos de referência mais comuns são o de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomel Electrode*), com um potencial determinado pela reação $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ e o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), com um potencial determinado pela reação $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$.

Os eletrodos auxiliares são introduzidos na cela eletroquímica para assegurar o sistema potenciostático. São normalmente constituídos por um fio de Pt, Au ou carbono vítreo.

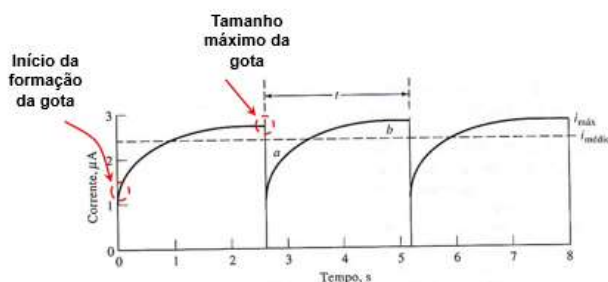
2.5.3 Técnicas voltamétricas

2.5.3.1 Polarografia

A polarografia foi a primeira técnica voltamétrica a ser descoberta e empregada. A diferença da polarografia em relação às demais técnicas voltamétricas consiste no seu papel de destaque na história da eletroquímica, assim como do seu eletrodo de trabalho único: o eletrodo gotejante de mercúrio (DME, do inglês *Dropping Mercury Electrode*) (KOUNAVES, 1997).

O DME consiste de um capilar de vidro, por meio do qual o mercúrio flui sob gravidade formando uma sucessão de gotas. Cada nova gota de mercúrio fornece uma superfície limpa onde o processo redox acontece, dando origem a um aumento da corrente à medida que a gota cresce e, em seguida, diminuindo quando a gota cai, Figura 6.

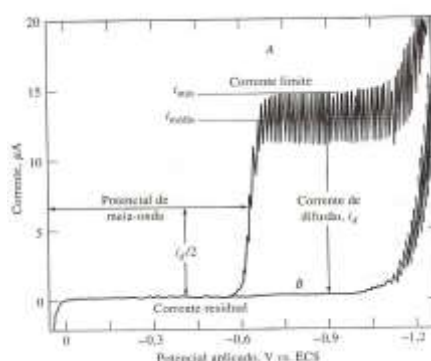
Figura 6- Perfil de corrente em função do tempo de formação e queda da gota de mercúrio no DME.



Fonte: (KOUNAVES, 1997).

A Figura 7 apresenta dois polarogramas – um referente a uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl) e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} (curva A) e o outro referente a uma solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (curva B) (SKOOG, et al. 2009).

Figura 7- Polarogramas para A, uma solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} e B, uma solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: (KOUNAVES, 1997).

A onda polarográfica da curva A corresponde à reação $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd(Hg)}$, na qual Cd(Hg) representa o Cd elementar amalgamado ao Hg. O aumento brusco de corrente que ocorre em aproximadamente $-1,0 \text{ V}$ em ambas as curvas é provocado pela redução dos íons hidrogênio para formar o gás hidrogênio (H_2). A análise da curva B para o eletrólito de suporte revela apenas a presença de uma pequena corrente denominada corrente residual (corrente observada na ausência de uma espécie eletroativa).

As correntes limites são observadas quando a grandeza da corrente é limitada pela velocidade de condução do analito à superfície do eletrodo. Como o mecanismo de transporte de massa na polarografia é a difusão, suas correntes limites são denominadas correntes de

difusão (i_d). A corrente de difusão é a diferença entre a máxima (ou média) corrente limite e a corrente residual. A corrente de difusão (i_d) é diretamente proporcional à concentração (c) do analito na solução, de acordo com a equação de Ilkovic:

$$(i_d)_{\text{máx}} = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \quad \text{Equação 4}$$

a qual leva em consideração a velocidade de crescimento do eletrodo de mercúrio, que está relacionada ao tempo da gota em segundos, t ; à velocidade do fluxo de mercúrio no capilar m (em mg.s^{-1}) e ao coeficiente de difusão D do analito, em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

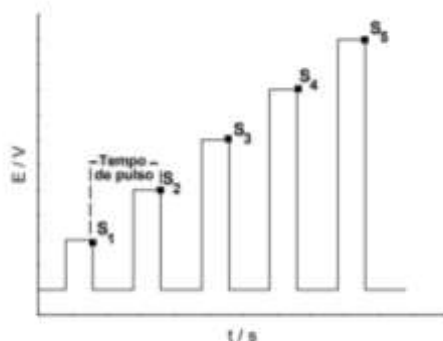
2.5.3.2 Métodos de Pulso

Com o objetivo de aumentar a velocidade e a sensibilidade, muitas formas de modulação de potencial foram estudadas ao longo do tempo (KOUNAVES, 1997).

As técnicas de pulso mais amplamente utilizadas são: a voltametria de pulso normal (NPV, do inglês *Normal Pulse Voltammetry*), a voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês *Differential Pulse Voltammetry*) e a voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *Square-Wave Voltammetry*).

A Voltametria de Pulso Normal (NPV) utiliza pulsos de potenciais de amplitudes crescentes (Figura 8). A corrente é medida próximo do final de cada pulso. É realizada normalmente em uma solução sem agitação em DME ou eletrodos sólidos.

Figura 8- Sinal de excitação em NPV.



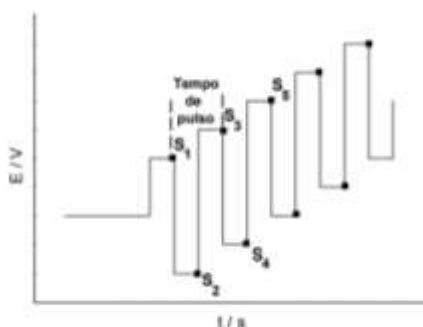
Fonte: (SOUZA, et al. 2003).

A Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) difere da NPV porque cada pulso de potencial aplicado é fixo, de pequena amplitude e sobreposto a uma mudança lenta de

potencial de base. A corrente é medida em dois pontos para cada pulso, o primeiro ponto, pouco antes da aplicação do pulso e o segundo, no final do pulso. Essas correntes são subtraídas, uma vez que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica e, então, o gráfico é obtido a partir dessa diferença versus o potencial da rampa linear, gerando um voltamograma com a forma de uma curva gaussiana (SOUZA, et al. 2003).

Na Voltametria de Onda Quadrada (SWV), o sinal de excitação consiste de um pulso de onda quadrada simétrico de amplitude sobreposto a um sinal em forma de escada (Figura 9).

Figura 9- Sinal de excitação em SWV.



Fonte: (KOUNAVES, 1997).

A SWV tem diversas vantagens, dentre elas estão a velocidade, sua excelente sensibilidade e a rejeição das correntes capacitivas (KOUNAVES, 1997).

2.5.3.3 Pré-concentração e as técnicas de redissolução

A eletroquímica de redissolução consiste na remoção oxidativa ou redutiva de átomos, íons ou compostos da superfície de um eletrodo. Geralmente, esses átomos, íons ou compostos são preliminarmente imobilizados na superfície de um eletrodo inerte como resultado de uma etapa de pré-concentração, enquanto os produtos da redissolução serão dissolvidos na solução eletrolítica (LOVRIC, 2005).

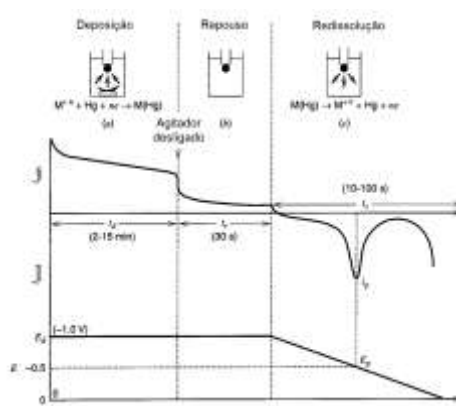
Métodos eletroanalíticos de redissolução compreendem três etapas: a primeira consiste na acumulação de um analito dissolvido sobre um eletrodo de trabalho após a aplicação de um potencial (etapa de deposição ou pré-concentração), seguida por uma etapa de repouso e, logo após, uma terceira etapa que é a subsequente redissolução da substância acumulada.

Na voltametria de redissolução deve haver duas relações lineares independentes: a primeira entre a atividade da substância acumulada e a concentração do analito na amostra e a segunda entre a máxima corrente de redissolução e a atividade da substância acumulada. Assim, existe uma relação linear cumulativa entre a máxima resposta e a concentração do analito. Entretanto, a capacidade do eletrodo para a acumulação do analito é limitada e a condição de linearidade é satisfeita somente bem abaixo da saturação do eletrodo. Por este motivo, a voltametria de redissolução é usada apenas em análises de traço (LOVRIC, 2005).

As técnicas de redissolução têm limites de detecção menores do que as técnicas eletroanalíticas comumente usadas. As três variações mais usadas são a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*), a voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês *Cathodic Stripping Voltammetry*), e a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*).

A ASV é a técnica voltamétrica mais amplamente utilizada para a determinação de traços metálicos. Ela consiste na aplicação de um potencial (E_d) suficientemente negativo (-1,0 V) por um determinado tempo (t_d), que permita a acumulação dos íons metálicos, que estão em solução, na superfície de um eletrodo de mercúrio segundo a reação $M^{n+} + Hg + ne^- \rightleftharpoons M(Hg)$ (etapa de deposição ou pré-concentração). Após um período de repouso (t_r), esses metais amalgamados são então re-oxidados para a solução, pela varredura do potencial aplicado na direção positiva (etapa de redissolução). As correntes de pico resultantes (i_p) são proporcionais à concentração de cada metal na solução de amostra, com um potencial de pico (E_p) específico para cada metal (Figura 10).

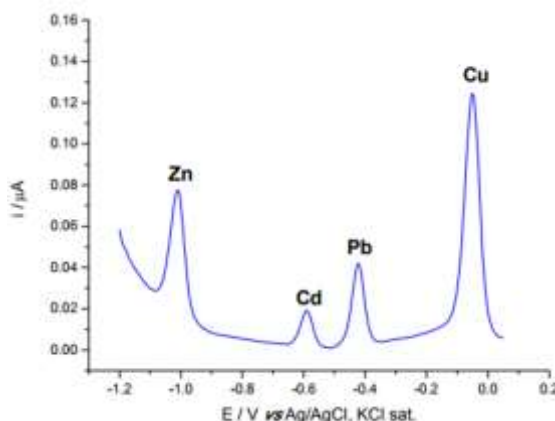
Figura 10- Etapas da ASV. (a) Deposição, (b) Repouso, (c) Redissolução.



Fonte: (LOVRIC, 2005).

Um típico voltamograma de ASV pode ser observado na Figura 11. Cada pico de redissolução está associado a um potencial específico para cada metal. Na figura são mostrados os picos de redissolução referentes ao Zn, Cd, Pb e Cu.

Figura 11- Resposta típica de ASV.



Fonte: (LOVRIC, 2005).

A CSV pode ser usada para determinar substâncias que formam sais insolúveis com o íon mercuroso. A aplicação de um potencial relativamente positivo a um eletrodo de mercúrio em uma solução contendo tais substâncias resulta na formação de uma película insolúvel sobre a superfície do eletrodo de mercúrio. Uma varredura de potencial na direção negativa, então, reduz o filme depositado para a solução.

A AdSV é muito semelhante às técnicas de redissolução anódica e catódica. A principal diferença é que a etapa de pré-concentração do analito é realizada por adsorção sobre a superfície do eletrodo ou por reações específicas em eletrodos quimicamente modificados, ao invés da eletrodeposição.

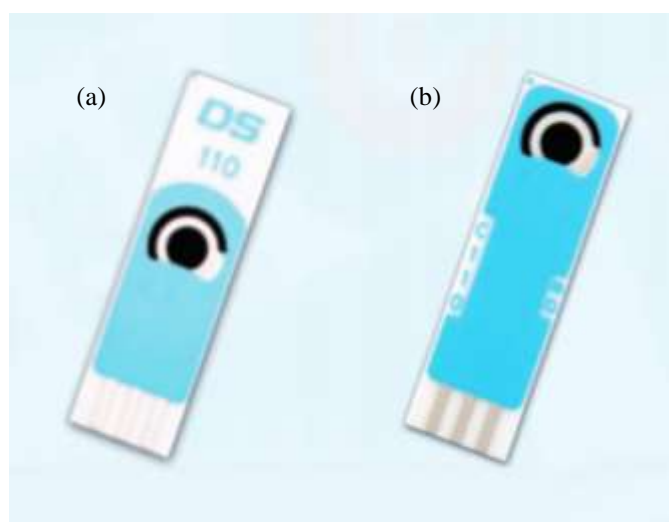
2.5.4 Eletrodos Impressos

O advento da tecnologia de impressão de eletrodos abriu novas oportunidades de aplicação de técnicas eletroquímicas para análises fora do ambiente de um laboratório. Os eletrodos impressos (SPE, do inglês *Screen-printed electrode*) podem ser os sensores eletroquímicos mais adequados para análise *in situ* já que necessitam de baixa potência, além de possuírem uma resposta rápida, alta sensibilidade e capacidade de operar à temperatura ambiente.

Existem muitas fontes comerciais de SPE com diferentes configurações. Contudo é possível a fabricação no laboratório com o auxílio de impressoras, o que pode ser conveniente. Os tipos de SPEs são variáveis em relação aos requisitos para um determinado analito. Além disso, a superfície dos SPEs pode ser facilmente modificada para atender a um propósito específico.

A Figura 12 exemplifica duas configurações de utilização possíveis para SPEs com eletrodo de trabalho de 4 mm de diâmetro confeccionados em carbono.

Figura 12- Exemplos de SPEs para utilização com volumes reduzidos (a) e para imersão em solução (b)⁴.



Fonte: O autor (2018).

2.6. Métodos Eletroquímicos para Análise de GSR

A necessidade atual dos laboratórios forenses para detecção de GSR requer técnicas sensíveis, específicas e de baixo custo. Métodos não destrutivos também são bastante interessantes nas investigações.

As técnicas tradicionais tais como AAS e MEV são demoradas e exigem treinamento qualificado, além do fato de que os custos operacionais da instrumentação analítica estão fora do alcance de laboratórios pequenos. Portanto, uma alternativa de baixo custo seria extremamente vantajosa.

⁴ Disponível em: < http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html > Acesso em jan. 2018

Nos últimos anos, dispositivos eletroquímicos foram utilizados na identificação de traços de metais devido à sua velocidade, especificidade, portabilidade e baixo custo, oferecendo grandes oportunidades para diversas aplicações forenses *in situ* (WANG, 2002).

O desenvolvimento tecnológico na área de eletroanalítica superou os obstáculos anteriores, permitindo a produção de equipamentos portáteis, uma gama de eletrodos, capacidade de identificar diversos analitos e métodos de amostragem que permitem ensaios em uma variedade de ambientes (WANG, 2006).

Os sensores eletroquímicos e a instrumentação associada puderam ser miniaturizados utilizando microfabricação e microeletrônica, o que levou a dispositivos analíticos poderosos, compactos e fáceis de usar em locais abertos e fechados (WANG, 2002).

A análise voltamétrica é um método excelente para análise em campo, por tratar-se de um método rápido e robusto para a detecção de GSR. A Voltametria de Redissolução Anódica (ASV), é um método simples, rápido, sensível e seletivo no que se refere à análise de diferentes componentes do GSR e que pode ser conduzido por pessoas minimamente treinadas, reduzindo os custos operacionais (VUKI et al, 2012).

A elevada sensibilidade na ASV é obtida através da técnica de pré-concentração, onde os íons presentes na solução são reduzidos em potencial catódico e concentrados na superfície do eletrodo de trabalho. A concentração da espécie reduzida no eletrodo é de 2-3 ordens de grandeza maior que o íon metálico em solução (WANG et al, 1999).

O início do interesse na voltametria para a detecção de GSR ocorreu no final dos anos 1970 (KONANUR et al, 1977).

2.6.1 Métodos Eletroquímicos para Análise de IGSR

Como visto anteriormente, as partículas metálicas mais prevalentes observadas no GSR contém principalmente os elementos Pb, Ba e Sb, sendo portanto o foco da detecção eletroquímica de componentes inorgânicos do GSR.

O antimônio é um elemento sub-explorado eletroanaliticamente quando comparado a outros metais pesados, como Pb, Cd ou Cu (LU et al, 2013). O trabalho pioneiro sobre o antimônio em eletrodos de mercúrio foi conduzido por Stromberg e a maioria das análises voltamétricas foram realizadas em eletrodos de mercúrio (TOGHILL et al, 2011). O antimônio foi bastante estudado como alvo para detecção de GSR, porém apresenta algumas dificuldades em amostras reais, já que o pico de remoção de cobre pode sobrepor-se ao pico de antimônio (WOOLEVER et al, 1999).

J. Heyrovsky (1948) mostrou que o bário (II) pode ser determinado pela polarografia. No entanto, o bário não é adequado para a detecção eletroquímica simultânea de metais, tendo em vista que sua redissolução ocorre em potenciais bastante negativos, resultando na hidrólise do solvente aquoso (KOVALEVA et al, 2001). Esta é uma grande limitação desta abordagem, pois na interpretação de GSR, a combinação de Ba e Sb é muitas vezes mais confiável como indicador do que o Pb e o Sb apenas. A detecção simultânea de Pb, Cu e Sb foi obtida em uma única análise voltamétrica e a detecção do bário foi realizada separadamente utilizando AAS (BRINER et al, 1985). A análise voltamétrica de Ba em GSR também foi realizada (VUKI et al.) apesar de ser difícil devido à evolução do hidrogênio, sendo mais convenientemente identificado em um eletrodo de mercúrio.

Outros constituintes inorgânicos de GSR incluem Cu, Zn, Sn, Ni, Bi e Hg (THORNTON, 1994). Pb e Cu, juntamente com metais pesados adicionais, foram medidos simultaneamente em uma única análise em diferentes eletrodos de trabalho, começando com os eletrodos clássicos de gota de mercúrio (WANG et al, 1999).

Estojos de cartucho de munição são tipicamente de latão, com uma composição básica de 70% de cobre e 30% de zinco, embora ligas de alumínio e níquel também tenham sido relatadas (THORTON, 1994). O projétil também pode conter um núcleo principal de Pb, coberto com uma jaqueta composta por uma liga de cobre com 5 a 10% de zinco (MENG et al, 1997). Traços de níquel, chumbo, bismuto e estanho também foram descritos para munição com revestimento em aço (THORTON, 1994). Zn e Sn são encontrados em algumas munições sem chumbo, assim como munições comuns tchecas e russas (ROMOLO et al, 2001).

Cu e Zn foram medidos eletroquimicamente de forma simultânea com outras substâncias inorgânicas e orgânicos presentes no GSR (VUKI et al, 2012).

As primeiras abordagens na detecção voltamétrica dos componentes metálicos do GSR foram realizados em eletrodos mercúrio. Um dos primeiros exemplos disso foi desenvolvido em 1977 pelo grupo Vanloon da Queens University, Ontário, usando a ASV para a determinação de Pb e Sb em GSR com um eletrodo de grafite revestido com um filme de Hg (KONANUR et al, 1977). As amostras foram obtidas a partir dos resíduos depositados por uma pistola Smith & Wesson .357 magnum. O método de coleta empregado foi uma lavagem ácida da mão do atirador em uma bolsa de polietileno, sendo as amostras posteriormente transferidas para garrafas de nalgene para evitar contaminação até o momento da análise. Os voltamogramas foram obtidos por um analisador polarográfico tendo como eletrólitos HNO_3 e HCl , que foram desaerados durante 10 minutos com N_2 antes da análise. Os tempos de

deposição para a detecção de Pb e Sb variaram de 180 a 280 s. O pico de chumbo ocorreu a - 0,50 V e o pico de cobre em - 0,29 V. O pico de antimônio ocorreu em - 0,24 V. O tempo total para a determinação de Pb e Sb no GSR foi inferior a 2 horas e não foram necessárias técnicas de separação ou pré-concentração. Este trabalho constitui o primeiro de muitos outros para o uso da voltametria para a detecção sensível e seletiva do GSR.

O uso de eletrodos revestidos com uma película de Hg continuou a ganhar popularidade para a detecção dos componentes metálicos do GSR durante a década de 1980. Trabalhos posteriores realizaram a co-deposição do filme de Hg *in situ* com os analitos metálicos.

Em 1985, Briner et al. co-depositou um filme de Hg em um eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *glassy carbon electrode*) para a detecção de Sb no GSR. Amostras de GSR obtidas sob procedimentos controlados em laboratório foram utilizadas neste trabalho, assim como evidências reais apresentadas pelas autoridades policiais provenientes de armas de fogo, incluindo uma calibre 0,38 Smith & Wesson e uma Magnum de 0,357.

O método de coleta utilizado foi esfregaço com suabe embebido em solução 5% de HNO_3 . Os voltamogramas foram obtidos tendo como eletrólitos de suporte, uma mistura de HCl e sulfato de hidrazina, previamente desoxigenada com N_2 durante 180 segundos antes da análise. A co-deposição do filme de Hg e do analito foi implementada no eletrodo de carbono vítreo por 540 segundos com agitação, e o limite de detecção do Sb foi observado como sendo de 10 ng de amostra. O tempo de análise foi de 26 minutos e os níveis de detecção foram comparáveis com a AAS. O sinal do antimônio foi observado a - 0,18 V e a presença de pequenas quantidades de chumbo apareceu em - 0,54 V, juntamente com o cobre a - 0,30 V. A presença de grandes quantidades de cobre e chumbo no voltamograma de GSR fornecem o típico padrão de três picos, dando indicações de que a amostra poderia realmente ser GSR. Isto apresenta o primeiro exemplo de detecção simultânea de vários componentes do GSR usando ASV.

Mais recentemente, um filme Hg em eletrodo de carbono vítreo foi utilizado em dois trabalhos diferentes para a detecção simultânea de Pb e Sb (WOOLEVER et al, 1999), e para a detecção simultânea de Ba e Pb (WOOLEVER et al, 2001). As amostras foram obtidas em cenários controlados utilizando suabes depois de 15 minutos do disparo, que foram embebidos em solução ácida por 12-16 horas antes da análise. O calibre das pistolas utilizadas para a detecção simultânea de Pb e Sb foram 0,22; 0,38 e 0,357 com diferentes munições (WOOLEVER et al, 1999). Os voltamogramas foram obtidos com o auxílio de uma solução de KNO_3 e sulfato de hidrazina que foi desoxigenada durante 180 segundos antes da análise.

Um potencial de deposição foi então aplicado durante 180 segundos com agitação para co-depositar o filme de Hg juntamente com os analitos metálicos. Este menor tempo de deposição diminuiu o tempo necessário para uma única corrida em cerca de 50% em comparação com o trabalho anterior. Uma única varredura detectou ambos os metais em baixas concentrações (ng/mL) sem interferências visíveis de Cu. Um pico de chumbo foi observado a - 0,45 V e um pico de antimônio a - 0,15 V. A ausência de um pico de Cu permitiu um pico de Sb intenso e distinguível. O uso de uma matriz de KNO₃/sulfato de hidrazina permitiu a produção deste efeito, que não é visto para uma matriz HCl. As amostras de GSR para detecção simultânea de Ba e Pb foram obtidas a partir de uma pistola calibre 0,357 com dois tipos diferentes de munição (WOOLEVER et al, 2001). Voltamogramas foram obtidos em uma solução de LiClO₄ para a qual adicionou-se Hg(NO₃)₂, borbulhado com N₂. O potencial de deposição de - 2,4 V foi implementado para assegurar a pré-concentração do Ba na superfície do eletrodo. Isso resultou em um alto nível de evolução do hidrogênio no eletrodo de trabalho. Os voltamogramas resultantes mostraram um pico de redissolução para o Pb e um pico menor para o Ba, provando que a detecção de traços de Ba em amostras reais de GSR poderia ser alcançado. A detecção de Ba abaixo de 200 ng foi realizada a partir de uma amostra real de GSR.

O uso do eletrodo de gota pendente de mercúrio (HDME, do inglês *hanging drop mercury electrode*) foi avaliado em vários estudos para a detecção das espécies metálicas encontradas no GSR. Em 1980, houve a descrição do uso de um polarógrafo de baixo custo para a detecção simultânea de múltiplos metais utilizando HMDE em tampão acetato, bem como a detecção de Sb, Pb, Cu e Zn em amostras GSR (LIU et al, 1980). Essas amostras foram obtidas a partir de um revólver Smith & Wesson calibre 0,38. O procedimento de amostragem envolveu uma lavagem ácida da mão do atirador em 70 mL de HCl em um saco plástico, sendo a mão testada posteriormente enxaguada aproximadamente 60 vezes através do movimento da mão e do saco plástico (LIU et al, 1980). O eletrólito do tampão de acetato foi borbulhado com N₂ durante 10 minutos, e então um potencial de deposição foi mantido durante 10 minutos sob agitação. Os níveis médios de Sb, Zn, Pb e Cu foram 0,0; 1,26; 1,21 e 3,74 mg, respectivamente. Em geral, os níveis de resíduos recuperados da mão após o disparo foram maiores do que aqueles obtidos da mão que não efetuou o disparo, conforme esperado. Os autores examinaram a eficiência de recuperação do GSR após várias lavagens, e relataram que os níveis de Pb e Sb detectados foram comparáveis a outras técnicas de análise relatadas na literatura, embora dados relacionados aos níveis de detecção de Zn e Cu não estivessem disponíveis.

Na sequência deste trabalho, foi realizada a combinação da detecção de Pb e Sb no GSR, que foi coletado com a técnica de esfregaço, utilizando suabes, para a aquisição de amostras (BRIHAYE et al 1982). Essas amostras foram obtidas a partir de uma pistola de calibre 7,65 e um revólver magnum 0,357 usando suabes embebidos em solução de HNO_3 , e recuperação de amostra foi realizada com solução concentrada de HCl durante a noite. A Recuperação do GSR nos suabes feita com secagem a seco em oxigênio ativado sob pressão reduzida, também foi avaliada, mas foram percebidas perdas significativas de Sb. O intervalo de detecção para Pb e Sb situou-se entre 0,1 e 0,6 μg , com limites semelhantes de detecção para ambas as espécies (0,008 μg). Os autores compararam seus limites de detecção com outras obras e atribuíram quaisquer discrepâncias significativas nos níveis de recuperação ao método de amostragem (KONANUR et al, 1977).

Em 2005, o exame do componente Pb do GSR foi conduzido no HMDE usando uma nova técnica de análise de injeção por batelada (DONATO et al, 2005). Este foi o primeiro passo em direção a uma técnica de análise automatizada para a caracterização do GSR. Um adaptador proposto em forma de “J” foi construído, instalado e operado, funcionando de forma confiável sem ajustes ou manutenção, e abriu caminho para a eletroanálise automatizada em fluxo em eletrodos de gota pendente de mercúrio. Este foi o primeiro exemplo de detecção de componentes metálicos do GSR sem a necessidade de desoxigenação. Uma elevada taxa de transferência também permitiu até 20 amostras por hora, podendo ser inclusive aumentada através da modificação dos parâmetros voltamétricos. Isto representa uma melhoria significativa no tempo de análise da amostra. O limite de detecção para Pb em amostras GSR foi observado como 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os autores mencionam que este método não se limita à detecção de Pb, no entanto, se a detecção de Sb e Ba fosse implementada, isso retardaria significativamente o processo. Diversos métodos de amostragem também foram examinados usando estes procedimentos: lavagem com ácido; método de esfregaço assistido por ácido; método da fita adesiva. Este trabalho também foi o primeiro exemplo da utilização de fitas adesivas em conjunto com a voltametria de redissolução.

O uso de HMDE para análise GSR combinado à voltametria de redissolução catódica adsorptiva (CAdSV, do inglês *cathodic adsorptive voltammetry*) para a determinação simultânea de Sb e Pb também foi avaliado (ERDEN et al, 2011). A adsorção cumulativa de Sb e Pb na presença de catecol foi realizada na superfície do HMDE em soluções de Britton-Robinson em diferentes valores de pH, com pré-oxigenação prévia usando argônio. Neste trabalho, a voltametria da amostra de GSR foi realizada e seguida por adições de padrões de Pb ou Sb para obter a concentração de cada espécie na amostra. O intervalo linear para a

detecção de Sb foi de 2×10^{-9} a 7×10^{-7} mol L⁻¹ com um limite de detecção (LOD) de 7×10^{-10} mol L⁻¹. O intervalo linear para a detecção de Pb foi de 2×10^{-9} a 3×10^{-7} com LOD de 6×10^{-10} mol L⁻¹. A forma de onda escolhida foi onda quadrada. A quantificação destes cátions mostrou-se viável por estes métodos nos respectivos limites de detecção mencionados acima. Os resultados estavam de acordo com os dados do AAS.

Até 2009, o material do eletrodo utilizado para a detecção de componentes metálicos do GSR era o mercúrio. No entanto, devido à sua toxicidade, o uso de mercúrio diminuiu nos últimos anos. A determinação de Pb em amostras de GSR utilizando um eletrodo tubular Bi-filme foi testada como uma alternativa atrativa ao mercúrio, utilizando a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV, do inglês *differential pulse adsorptive stripping voltammetry*) (RODRIGUEZ et al, 2009). Neste trabalho, Bi foi co-depositado em um eletrodo de pasta de carbono com os analitos das amostras de GSR. A purga de N₂ não foi implementada na solução eletrolítica, pois o eletrodo Bi-filme é menos suscetível à interferência de fundo em relação ao O₂, e o tempo de deposição de 60 s reduziu significativamente o tempo global de análise. Este eletrodo foi instalado em uma célula eletroquímica em fluxo de pequeno volume, permitindo a regeneração do Bi-filme a cada ciclo analítico. O intervalo linear para o Pb em GSR foi observado como sendo 0,8-40 mg L⁻¹, com um limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹. No entanto, a presença de outras espécies além do Pb nas amostras de GSR causou um desvio no sinal proveniente da redissolução. O método de amostragem utilizado para este trabalho foi o esfregaço com suabe e sonicação com uma solução tampão. Este trabalho foi um avanço significativo na detecção dos componentes metálicos do GSR.

Mais recentemente, eletrodos de outros materiais foram examinados para a detecção de espécies metálicas no GSR. A viabilidade da utilização de um microeletrodo de Au para a detecção de Pb no GSR foi examinada (SALLES et al, 2012). O uso de um microeletrodo apresenta várias vantagens para a detecção voltamétrica, incluindo o aumento da eficiência do transporte de massa. A determinação de Pb foi examinada no eletrodo Au em solução ácida na presença de íons cloreto produzindo um LOD de 1,7 mol L⁻¹. O GSR foi examinado usando este sistema a partir de amostras coletadas de 4 armas de fogo (1 pistola e 3 rifles) usando o método do esfregaço na coleta de amostras. Os suabes foram embebidos em EDTA, e depois colocados em frascos contendo solução de HNO₃ e submetidos a um banho de ultrassom durante 2 h a 60 °C. Os níveis de Pb foram determinados a partir de cada amostra, e quando comparado com a análise por AAS, não foram observadas variações significativas.

Para atender às necessidades de detecção de GSR em campo, é necessário evitar eletrodos e células volumosas tradicionais (comumente utilizados em laboratórios de pesquisa). A exploração de técnicas avançadas de micro fabricação permitiu a substituição de técnicas convencionais por eletrodos impressos fáceis de usar (WANG, 1992), com detecção eletroanalítica rápida e portátil, com baixos volumes de eletrólitos, e, devido à sua natureza descartável, cada medição eletroquímica pode ser realizada em uma superfície limpa. O uso desses sensores associados à eletroanálise de GSR foi examinada em eletrodos impressos de carbono com superfície modificada com Au em tampão acetato (O'MAHONY et al, 2012). Uma nova técnica de amostragem denominada "*swipe and scan*" foi utilizada, evitando etapas intermediárias na coleta. Estes sensores foram utilizados com sucesso para a detecção de Pb e Cu a partir das mãos de atiradores em uma variedade de cenários, incluindo: não contato com o GSR; contato secundário; e posterior ao disparo de armas de fogo. A voltametria resultante mostrou boa discriminação entre os vários cenários de controle para quatro indivíduos examinados. A aplicação da ASV para a detecção de amostras de GSR em um eletrodo impresso parece promissora em relação às limitações associadas à coleta efetiva de resíduos.

Embora os principais componentes metálicos do GSR tenham sido analisados, incluindo metais importantes, como o Sb e o Pb, a detecção de Ba ainda está fora das capacidades de eletroanálise devido ao seu potencial de redissolução altamente negativo. Por isso, são necessários critérios adicionais para minimizar a identificação de falsos-positivos de que uma pessoa efetuou disparos de arma de fogo. Além da análise de espécies metálicas no GSR, alguns trabalhos na detecção de componentes orgânicos do GSR também foram conduzidos. A presença de componentes metálicos por si só parece insuficiente para deduzir com certeza, se um sujeito descarregou uma arma de fogo ou não, devido à abundante presença desses componentes em uma variedade de atividades laborais e fontes ambientais. Portanto, a detecção das espécies orgânicas e inorgânicas aumenta a certeza com que o GSR é caracterizado.

2.6.2 Métodos Eletroquímicos para Análise de OGSR

A análise eletroquímica do GSR foi predominantemente direcionada para a determinação de espécies de traços metálicos. A desvantagem disto, como anteriormente observado, é que existem potenciais contaminantes em uma variedade de ocupações e ambientes. Portanto, existe a necessidade de critérios adicionais para análise de GSR.

Apesar da presença de compostos orgânicos eletroativos nas munições, poucas tentativas de detecção eletroquímica de GSR são encontradas na literatura. Contudo, a detecção voltamétrica de compostos nitro-explosivos são comumente examinadas usando detecção voltamétrica para triagem de segurança e aplicações forenses (WANG, 2007). Como estes analitos possuem grupos nitro facilmente redutíveis, a análise voltamétrica é bem conhecida (BRATIN et al, 1981). Existem poucos artigos tratando da detecção destas substâncias em GSR por voltametria como técnica de escolha. Ao invés disso, são normalmente analisados usando técnicas de separação cromatográfica ou eletroforética. No entanto, alguns trabalhos sobre a caracterização voltamétrica dessas espécies foram realizados para o exame forense do GSR.

Um estudo de uma variedade de constituintes orgânicos mais comuns do GSR, utilizando voltametria cíclica em um eletrodo de Au com filme de Hg, bem como em eletrodo de carbono vítreo foi realizado (BRATIN et al, 1981). Dentre as amostras caracterizadas estavam o trinitrotolueno, dinitrotolueno (DNT), DPA, NG, cicltrimetilenetrinitramina e ciclotetrametileno-tetranitramina. DPA, NG e DNT estão listados como três entre os cinco principais componentes voláteis geralmente encontrados em pólvoras sem fumaça. DPA é particularmente um analito importante, pois é o estabilizante mais utilizado na pólvora sem fumaça. NG também é um analito interessante do GSR, pois a elevada especificidade de compostos reduz a preocupação com a contaminação ocupacional ou ambiental (BRATIN et al, 1981). Embora nenhuma amostra real de GSR tenha sido utilizada para análise de componentes orgânicos, foi possível relacionar as assinaturas voltamétricas das espécies orgânicas com o GSR.

Um outro estudo foi realizado na caracterização voltamétrica dos estabilizantes acardite II, centralite I e DPA em relação à vida útil da pólvora da munição (BERGENS e al, 1985). Novamente, não foram utilizadas amostras reais; apenas estudos com padrões foram realizados com o intuito de examinar o comportamento redox destas espécies. Isso foi realizado em um eletrodo de carbono vítreo em matriz de acetonitrila/metanol utilizando voltametria cíclica e de pulso diferencial. Este trabalho contribuiu ainda mais para o banco de dados de propriedades redox de espécies comumente encontradas em GSR com potencial para serem incluídas em futuras investigações.

Apesar do conhecimento da presença de componentes orgânicos e metálicos no GSR, nenhuma tentativa de detecção simultânea voltamétrica dessas espécies foi feita até recentemente. O trabalho inicial examinou a detecção de componentes orgânicos e inorgânicos usando dois métodos analíticos separados (DAHL et al, 1987). A Análise dos

estabilizantes de pólvora incluindo a DPA e o etil centralite foram realizados por HPLC com detecção eletroquímica oxidativa seguida por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite para determinação de traços de metais Sb, Ba e Pb. O acoplamento da detecção tanto de componentes orgânicos como de componentes inorgânicos produziu evidência substancial quanto à presença de GSR.

O primeiro trabalho descrevendo a detecção eletroquímica simultânea das espécies orgânicas e metálicas encontradas em GSR proporcionava uma quantidade maior de informação dessa impressão digital eletroquímica inorgânica/orgânica permitindo o aumento da confiabilidade das investigações forenses do GSR (VUKI et al, 2012). Neste trabalho, a voltametria cíclica e a voltametria de onda quadrada (em forma cíclica) foram utilizadas para detectar, em uma única análise, propelentes orgânicos comuns e metais pesados em GSR. Misturas de Pb, Sb, DNT, NG e misturas de Zn, Pb, Sb e DPA foram examinadas em solução tampão com eletrodo de carbono vítreo; e uma mistura de Ba e DNT foram examinados em um eletrodo GCE com filme Hg (depositado *in situ*) em solução de LiClO₄. A análise combinada de ambos os grupos aumentam a confiabilidade das investigações forenses de GSR. Uma assinatura voltamétrica clara para as diferentes misturas foi alcançada utilizando uma forma de onda voltamétrica ‘quadrada cíclica’. Isso foi realizado ao se reverter o potencial para a direção anódica após completar a detecção redutora dos nitro-componentes, e um breve tempo de pré-concentração dos metais, para permitir as redissoluções posteriores. O tempo de análise foi de aproximadamente 3 min, incluindo a deposição das espécies metálicas. Esta detecção simultânea de componentes metálicos do GSR não foi implementada com amostras reais neste trabalho, mas foi o primeiro exemplo de análise em um único instrumento para componentes-chave do GSR. Embora ainda não seja possível incorporar eletroquimicamente Ba, a combinação de propelentes, estabilizantes e metais melhorou a especificidade do método, minimizando falsos-positivos provenientes de contaminações ocupacionais e ambientais.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Desenvolver um método eletroanalítico focado na praticidade e confiabilidade na determinação dos GSRs nos laboratórios forenses e nas análises em campo.

3.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer uma metodologia analítica para determinação dos principais componentes dos GSRs;
- Verificar a possibilidade de detecção dos GSRs provenientes de amostras reais através do método previamente estabelecido;
- Avaliar diferentes formas de coleta de GSRs, considerando a praticidade e o favorecimento da adesão dos suspeitos de terem efetuados disparos, para que concordem que o procedimento seja realizado;
- Avaliar os resultados após adição de nanopartículas de Au sobre o eletrodo de trabalho;
- Investigar a composição dos GSRs em amostras reais de munições tradicionais e “não tóxicas”;
- Estudar os padrões analíticos em eletrodos impressos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados obedeceram aos padrões analíticos de pureza necessários ao experimento. A acetonitrila, o éter etílico, o ácido acético, o acetato de sódio, o nitrato de chumbo, o nitrato de antimônio, a DPA, e as soluções em acetonitrila de DNT e NG foram adquiridas da Sigma-Aldrich (Millwaukee, USA).

4.2 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas através do analisador portátil PalmSens (PalmSens, Holanda), figura 13.

Figura 13- Analisador portátil PalmSens.



Fonte: O autor (2018).

Os dados foram coletados com auxílio do software PSTrace 1.2. A voltametria de onda quadrada foi empregada através de dois tipos de sistema eletroquímico com arranjo de três eletrodos, em meio de solução tampão acetato pH 4,5: (1) Cella tradicional com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata; e (2) Eletrodo impresso, este último apresentado na figura 14.

Figura 14- Analisador portátil PalmSens (a), conector (b) e eletrodo impresso (c).



Fonte: O autor (2018).

Foram examinadas respostas eletroquímicas utilizando três eletrodos impressos: DRP 110 (eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono, eletrodo de referência de prata) e DRP 150 (eletrodo de trabalho de carbono, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata), ambos da DropSens (Astúrias, Espanha) e IS-1 Graphite Sensor (eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono, eletrodo de referência de prata) da Italsens (Pinerolo, Itália).

Os SPEs DRP 110 também foram submetidos a um processo de modificação da superfície com a adição de 50 μL de solução de nanopartículas de ouro estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP) ou apenas em meio aquoso, sendo posteriormente submetido à secagem.

4.3 Preparo das soluções

As soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas por meio da diluição de soluções aquosas de nitrato de chumbo 10000 ppm e nitrato de antimônio 1000 ppm, além de padrões analíticos comerciais (em acetonitrila) de NG 1000 ppm, DNT 1000 ppm e DPA 1000 ppm.

Para elaboração da solução tampão acetato pH 4,5 foram utilizados 25 mL de solução ácido acético 0,2 M e 30 mL de solução de acetato de sódio 0,2 M. A solução tampão foi preparada sob monitoramento no pHmetro HI 221 Calibration Check pH/ORP Meter da Hanna instruments. A água utilizada no preparo das soluções foi purificada pelo sistema Direct-Q[®] Milli-Q (Type 1) (resistividade 18,2 M Ω).

4.4 Produção de amostras de GSR

Os disparos foram efetuados por profissional habilitado nas dependências do setor de balística forense do Instituto de Criminalística de Pernambuco, figura 15.

Figura 15- Local onde foram efetuados os disparos.



Fonte: O autor (2018).

Revólveres calibre 38 da marca Taurus (São Leopoldo, Brasil) foram utilizados nos experimentos. As munições tradicionais e “não-tóxicas”, ambas com calibre 38 SPL, foram adquiridas da Companhia Brasileira de Cartuchos (Ribeirão Pires, Brasil).

4.5 Eletroanálise

A voltametria de onda quadrada foi o método de escolha para todas as análises, sendo o tampão acetato pH 4,5 utilizado como eletrólito de suporte. Os parâmetros voltamétricos foram estabelecidos com base na revisão da literatura e em observações experimentais preliminares: E_{step} , 4 mV; amplitude, 25 mV; frequência, 2 Hz; t_{eq} , 5 s; E_{start} , -0.95 V; E_{stop} 1.15 V; $E_{\text{start accum}}$, -0.95 V; e t_{accum} 120 s.

4.6 Coleta das amostras de GSR

Em todas as análises com amostras reais de GSR, o branco foi obtido através da coleta das mãos de servidores do Instituto de Criminalística de Pernambuco que não estavam envolvidos com disparos de arma de fogo.

Os diferentes tipos de coleta de amostras de GSR foram estabelecidos de forma a garantir praticidade, sem interferir na obtenção dos sinais eletroquímicos das espécies de interesse. Antes da coleta das amostras pós-disparos, as mãos do atirador foram lavadas com detergente neutro e água em abundância. Todas as amostras coletadas foram analisadas utilizando SPEs.

Sete tipos de coleta pós-disparos foram desenvolvidos, avaliados e realizados com no mínimo três repetições cada para garantir a reprodutibilidade do estudo.

Coleta tipo 1. Um suabe estéril foi embebido com solução tampão acetato pH 4,5 e esfregado na região da mão que efetuou o disparo, entre o polegar e o indicador. Em seguida, a extremidade do suabe foi cortada e colocada em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido pela adição de 1 mL da mesma solução e agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada deste recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta tipo 2. Um suabe estéril foi embebido com éter etílico e passado na região da mão entre o polegar e o indicador. Em seguida, a extremidade do suabe foi cortada e colocada em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido pela adição de 1 mL de tampão acetato pH 4,5 e agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada deste recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta tipo 3. Um suabe estéril foi embebido em acetonitrila e passado na região da mão entre o polegar e o indicador. Em seguida, a extremidade do suabe foi cortada e colocada em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido da adição de 1 mL de tampão acetato pH 4,5 e agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada desse recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta tipo 4. Um suabe estéril foi embebido em solução de acetonitrila:tampão acetato pH 4,5 1:1 e passado na região da mão entre o polegar e o indicador. Em seguida, a extremidade do suabe foi cortada e colocada em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido de adição de 1 mL de tampão acetato pH 4,5 e agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada deste recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta tipo 5. Nesse procedimento um lenço comercial umedecido com álcool isopropílico 70% foi friccionado na região da mão entre o polegar e o indicador. Em seguida, o lenço umedecido foi cortado em pequenos pedaços, que foram introduzidos em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido de adição de 1 mL de tampão acetato pH 4,5 e

agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada deste recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta tipo 6. Um fragmento de fita dupla face foi colocada no fundo de um béquer, para facilitar a aplicação da superfície adesiva sobre a região da mão entre o polegar e o indicador. Após a coleta a fita foi removida e inserida em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguido de adição de 1 mL de tampão acetato pH 4,5 e agitação vigorosa por 30 segundos. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada desse recipiente e colocada na superfície do SPE para realização da análise.

Coleta do Tipo 7. Foi realizada uma abrasão do eletrodo na mão de quem efetuou o disparo. Essa abrasão se deu com 10 movimentos uniformes na superfície da mão (na região entre o polegar e o indicador), seguida da aplicação de um suabe estéril embebido por tampão acetato pH 4,5 na mesma região. Em seguida, a extremidade do suabe foi cortada e colocada em um frasco de vidro com capacidade para 2 mL, seguida pela adição de 1 mL do mesmo tampão. Uma alíquota de 50 μ L foi retirada desse recipiente e colocada na superfície do mesmo eletrodo utilizado na abrasão para realização da análise.

Todos os tipos de coleta descritos anteriormente também foram realizados na mão de um indivíduo que não efetuou disparos (“brancos”).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

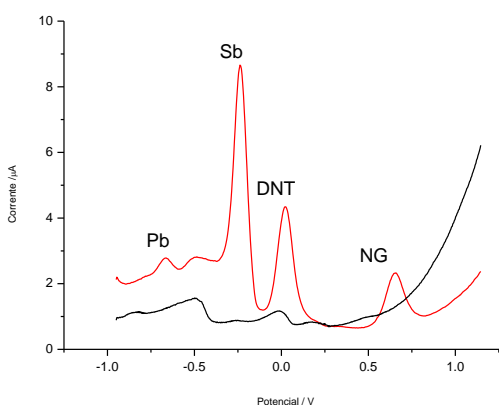
As espécies químicas elencadas para as análises voltamétricas de onda quadrada preliminares com soluções padrões foram Pb, Sb, DNT, NG e DPA. Foram obtidos voltamogramas através do uso de célula eletroquímica tradicional com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl em meio de solução tampão acetato pH 4,5, numa frequência de 8 Hz (voltamogramas não apresentados aqui). O uso da cela tradicional teve por finalidade a identificação, a obtenção do perfil eletroquímico das espécies e a realização de treinamento para esse tipo de ensaio.

Após a identificação dos sinais referentes às substâncias anteriormente descritas, iniciaram-se os estudos com os SPEs.

5.1 Comportamento dos padrões analíticos nos SPEs

A figura 16 apresenta o voltamograma referente aos padrões de Pb, Sb, DNT e NG obtido através da análise em cela eletroquímica tradicional com eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

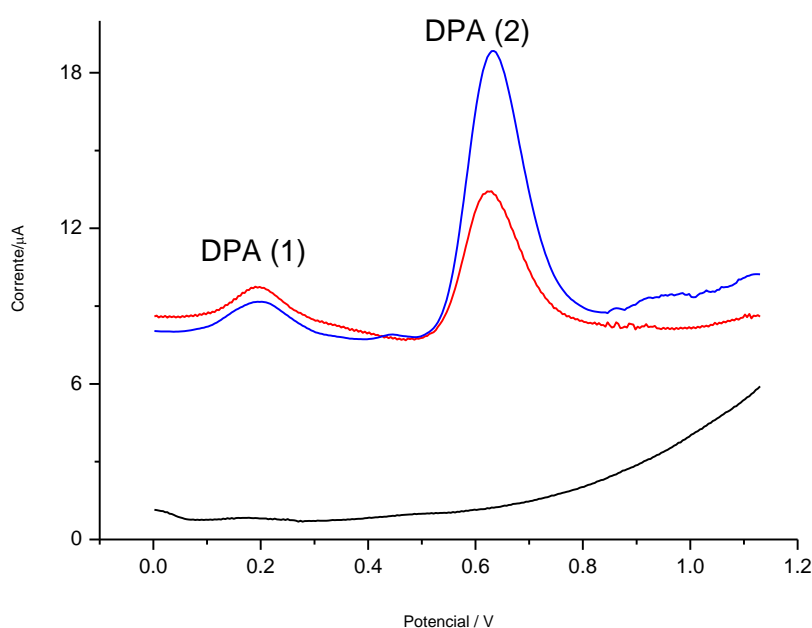
Figura 16- Resposta voltamétrica com célula eletroquímica tradicional (eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de platina), 1 ppm de Sb, 50 ppm de Sb e DNT e 100 ppm de NG em tampão acetato pH 4,5, 50 mV.s^{-1} (velocidade efetiva). Padrões (linha vermelha) e o branco (linha preta).



Fonte: O autor (2018).

A figura 17 apresenta o voltamograma referente ao padrão de DPA em eletrodo de carbono vítreo.

Figura 17- Voltamogramas com padrões de DPA 80 (linha vermelha) e 200 ppm (linha azul) com seus dois picos de oxidação, e o Branco (linha preta) em tampão acetato pH 4,5.

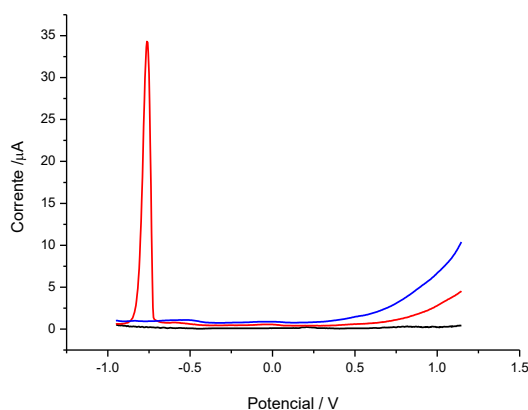


Fonte: O autor (2018).

Os resultados apresentados nas figuras 16 e 17 demonstraram que a metodologia utilizada na identificação das substâncias selecionadas que compõem os GSRs (Pb, Sb, DNT, NG e DPA) era promissora, pois é possível visualizar claramente os picos de oxidação de todas os padrões analisados. Contudo o sistema tradicional não possui praticidade analítica para análises em campo devido principalmente a sua configuração e à necessidade de limpeza do eletrodo de trabalho após cada análise.

A figura 18 apresenta os voltamogramas referentes aos brancos obtidos em cada um dos 3 tipos de eletrodos impressos utilizados inicialmente.

Figura 18- Voltamogramas na presença de solução tampão acetato pH 4,5 dos três SPEs utilizados. IS-1 (linha preta), DRP 150 (linha vermelha) e DRP-110 (linha azul).



Fonte: O autor (2018).

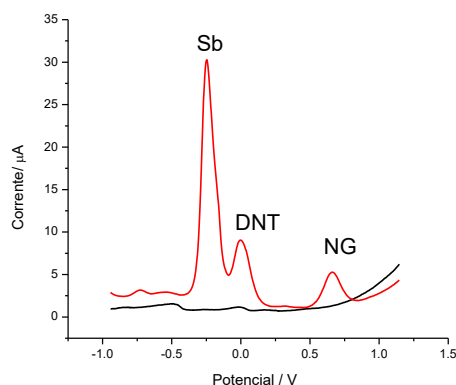
O DRP 150 (linha vermelha) apresentou um pico de grande intensidade em potencial em torno de $-0,75$ V, atribuído a impurezas existentes no eletrodo. O ensaio com este eletrodo foi repetido confirmando o mesmo resultado. Como o potencial deste pico proveniente do SPE surge exatamente na região de redução do chumbo, o emprego do DRP 150 nas análises posteriores foi desconsiderado.

Apesar do eletrodo IS-1 (linha preta) ter apresentado uma linha de base melhor que aquela apresentada pelo eletrodo DRP 110 (linha azul), não foram visualizados sinais na presença dos padrões analíticos. Por tal motivo, o IS-1 foi também desconsiderado para o prosseguimento do estudo.

Em contrapartida, o DRP 110 apresentou uma excelente resposta eletroquímica para a determinação dos padrões analíticos e uma linha de base para o branco satisfatória e sem necessidade de processos adicionais de limpeza da superfície antes do uso. Por este motivo, este SPE foi escolhido para o prosseguimento dos estudos.

A figura 19 apresenta os sinais eletroquímicos de 50 ppm de Sb, DNT e NG em tampão acetato pH 4,5, usando eletrodo impresso DRP 110 em potenciais de $-0,25$ V, 0 V e 0,65 V, respectivamente. Foi realizado um branco contendo apenas o tampão acetato pH 4,5 puro.

Figura 19- Resposta voltamétrica com SPE DRP 110, de 50 ppm de Sb, DNT e NG em tampão acetato pH 4,5, 50 mV.s^{-1} (velocidade efetiva). Padrões (linha vermelha) e branco (linha preta).

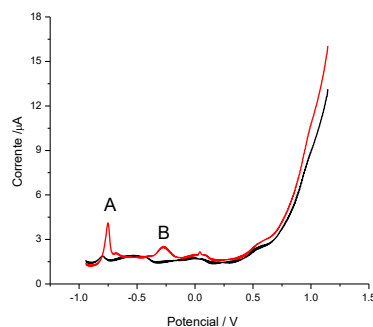


Fonte: O autor (2018).

5.2 Análise dos GSRs de munições tradicionais

A Figura 20 apresenta os voltamogramas da amostra de GSR coletada pelo processo Tipo 1 e seu referido branco após disparos realizados em tonel no Setor de Balística Forense do Instituto de Criminalística de Pernambuco.

Figura 20- Respostas voltamétricas com eletrodo impresso DRP 110, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).

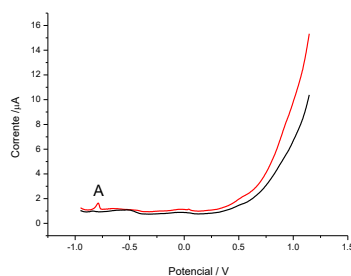


Fonte: O autor (2018).

O voltamograma apresentado na figura 20 apresenta um pico A em cerca de $-0,75$ V e um pico B em torno de $-0,25$ V, que não estão presentes no branco. Após repetições dos ensaios, constatou-se que o valor da corrente do pico B decaía continuamente até o sinal desaparecer completamente, indicando possível interferência de disparos anteriores e contaminando as mãos do atirador. Para garantir que os sinais obtidos provinham exclusivamente do GSR obtido naquele momento, os disparos começaram a ser efetuados em uma câmara de Bischoff ou em um tanque balístico, equipamentos utilizados para coleta de

projéteis após o disparo. O novo voltamograma obtido com a forma de coleta tipo 1 está apresentado na figura 21.

Figura 21- Voltamogramas obtidos pelo tipo de coleta 1, disparo efetuado em câmara, tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).

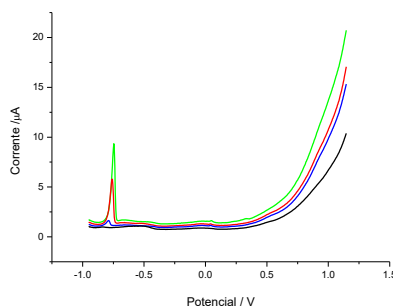


Fonte: O autor (2018).

Através da comparação das figuras 20 e 21, é possível perceber de forma clara a questão da contaminação proveniente do disparo realizado em tonel, onde se observa a diminuição da intensidade do sinal A e a ausência do sinal B.

Estudos com adição de diferentes volumes de solução padrão de Pb 10.000 ppm à amostra original (100 µL; linha azul e 200 µL; linha verde), expressos na figura 22, demonstraram que o sinal A ($E \sim -0,75$ V) descrito anteriormente é devido a presença de Pb.

Figura 22- Voltamogramas de adições de diferentes volumes de solução padrão de Pb 10.000 ppm à amostra original em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta), amostra original (linha azul), amostra original + 100 µL de padrão (linha vermelha) e amostra original + 200 µL de padrão (linha verde).

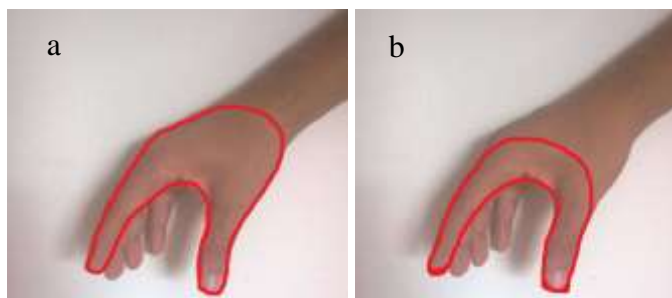


Fonte: O autor (2018).

Outra observação pertinente com relação ao processo de coleta é o local da mão onde ele deve ser efetuado preferencialmente. Quando a coleta foi realizada na região da mão

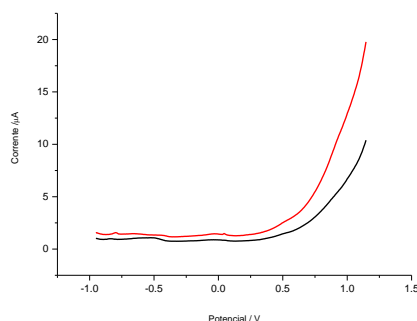
destacada na figura 23 (a), o voltamograma apresentado na figura 22 foi obtido. Entretanto, quando a coleta foi realizada apenas na região da mão destacada na figura 23 (b), o voltamograma obtido é aquele representado na figura 24.

Figura 23- Área delimitada pela linha vermelha indica o local de coleta e que gerou o voltamograma apresentado na figura 22 (a) e na figura 24 (b).



Fonte: O autor (2018).

Figura 24- Voltamograma da amostra obtido pela coleta na área representada na figura 24, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



Fonte: O autor (2018).

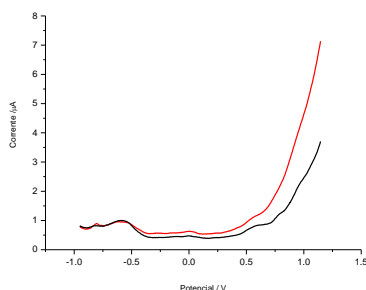
É possível observar na figura 24, que o sinal referente ao Pb ($E \sim -0,75$ V) está praticamente imperceptível. Por tal motivo e diante das observações constatadas anteriormente, todos os disparos seguintes foram realizados em câmara de Bischoff ou tanque balístico, e as amostras foram coletadas das mãos do atirador na área delimitada demonstrada na figura 23 (a).

Aparentemente, não houve manifestações de sinais provenientes de compostos orgânicos dos GSRs no processo de coleta tipo 1. A partir desta constatação, foi desenvolvido outro processo de coleta utilizando suabe embebido com éter etílico (coleta tipo 2). Esta

substância foi escolhida por sua rápida evaporação após a coleta e por seu caráter solvente de grande parte dos compostos orgânicos.

O voltamograma resultante da análise de amostras obtidas com a coleta tipo 2, apresentado na figura 25, demonstra que não há sinais visíveis em potenciais correspondentes ao DNT e ao NG, além da obtenção de sinal significativamente menos intenso referente ao Pb quando comparado ao obtido quando da ocasião do procedimento de coleta 1.

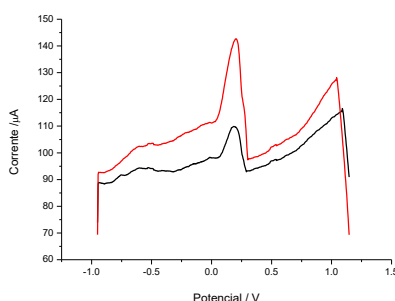
Figura 25- Respostas voltamétricas com eletrodo impresso DRP 110, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, após processo de coleta tipo 2. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



Fonte: O autor (2018).

Como os resultados obtidos com a coleta tipo 2 foram insatisfatórios, foi avaliada a substituição do éter etílico por acetonitrila no processo de coleta. O voltamograma resultante do processo de coleta tipo 3 encontra-se expresso na figura 26.

Figura 26- Voltamograma obtido através da forma de coleta tipo 3 em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



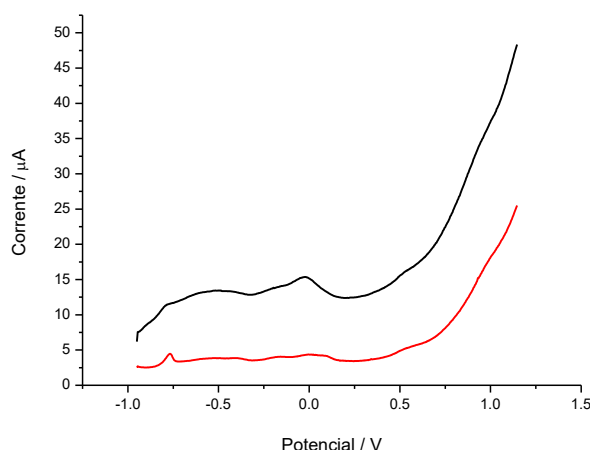
Fonte: O autor (2018).

Pode-se observar no voltamograma da figura 26 que a presença da acetonitrila mascarou a visualização de uma possível presença de Pb e Sb na amostra. Além disso, não

apresentou diferenças significativas em relação ao voltamograma do branco e mudou significativamente a superfície do SPE, inviabilizando o processo de coleta 3 na continuação dos estudos.

O uso de solventes orgânicos isoladamente para as coletas com suabe não se mostraram eficientes, seja pela diminuição dos sinais correspondentes aos metais ou pelas mudanças na linha de base das curvas. Por tal motivo, foi utilizada uma solução de acetonitrila:tampão acetato pH 4,5 1:1 (procedimento de coleta tipo 4), cujo voltamograma resultante é apresentado na figura 27.

Figura 27- Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 4 em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



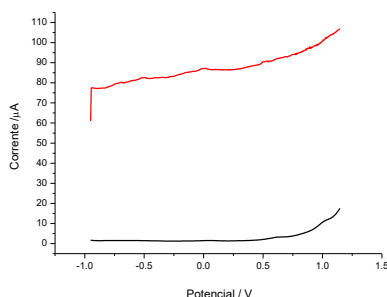
Fonte: O autor (2018).

É possível perceber na figura 27, a presença de um sinal no voltamograma da amostra, podendo o mesmo ser associado ao Pb, conforme visto anteriormente, mas novamente sem a presença visível de outros sinais.

Em 2016 Taudte e colaboradores realizaram um estudo sobre técnicas de coleta para os GSRs e, figurando entre elas, estavam a utilização de lenços umedecidos com álcool isopropílico e fitas adesivas com dupla face. Naquela ocasião, técnicas como CLAE, espectrometria de massas e MEV-EDX foram utilizadas para a identificação dos compostos.

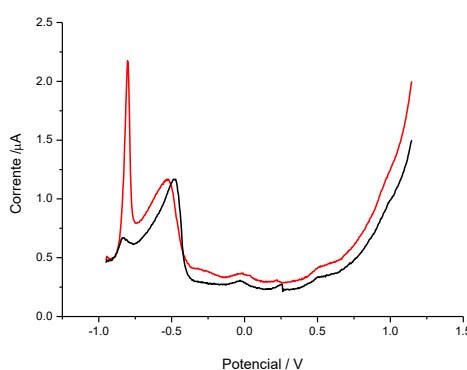
Com base neste estudo, as formas de coleta tipo 5 (lenço umedecido com álcool isopropílico) e tipo 6 (fita adesiva com dupla face) foram avaliadas com base nos voltamogramas correspondentes, que estão apresentados nas figuras 28 e 29 respectivamente.

Figura 28- Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 5 (lenço umedecido com álcool isopropílico) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



Fonte: O autor (2018).

Figura 29- Voltamograma obtido pela forma de coleta tipo 6 (fita adesiva com dupla face) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).

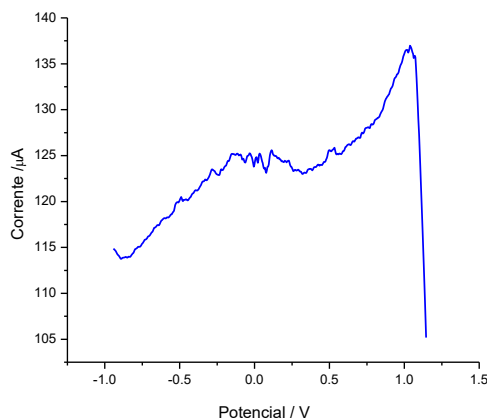


Fonte: O autor (2018).

Como se pode observar na figura 29, o voltamograma obtido não apresenta informações significativas que poderiam estar relacionadas à presença de sinais referentes aos GSRs. Por outro lado, a figura 33 mostra a presença de dois sinais bastante nítidos e intensos. O primeiro ($E \sim -0,75$ V) pode ser atribuído à presença de Pb e o segundo ($E \sim -0,50$ V) possivelmente relacionado a algum componente da superfície da fita, pois ocorre também no voltamograma do branco (linha preta).

Com o intuito de pré-concentrar a amostra obtida após o disparo, intensificando os sinais ao depositar a substância diretamente no local de análise, foi empregada a coleta tipo 7, que se baseia na abrasão do SPE na região da mão do atirador estabelecida anteriormente, apresentada na figura 23 (a). O voltamograma obtido é apresentado na figura 30.

Figura 30- Resposta voltamétrica, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, usando o processo de coleta tipo 7.



Fonte: O autor (2018).

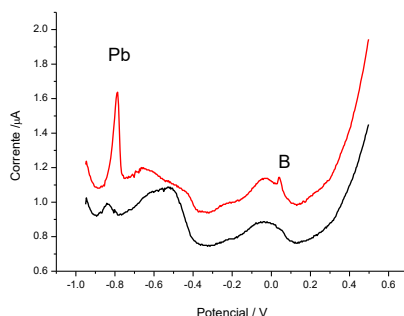
Como se pode observar na figura 30, o voltamograma obtido apresenta uma linha de base muito elevada e não foi observada a presença de picos relativos aos compostos em estudo. A possível causa desse resultado é o dano à superfície do SPE provocado pelo processo de abrasão, inviabilizando o processo de coleta Tipo 7.

O'Mahony e colaboradores realizaram em 2012 um estudo com eletrodos impressos para identificação de metais provenientes dos GSRs. Neste trabalho, eles coletaram as amostras usando um processo de abrasão semelhante ao utilizado no presente trabalho, mas os dados divergiram dos apresentados aqui. No estudo de O'Mahony foi perceptível a presença de dois sinais que poderiam ser associados ao Pb e ao Sb, porém os SPEs utilizados não eram os mesmos descritos neste trabalho.

Dentre os métodos de coleta estudados, os métodos 1 e 6 apresentaram os melhores resultados.

Analisando mais detalhadamente os voltamogramas obtidos pelos processos de coleta 1 e 6, observamos no voltamograma relativo à coleta tipo 1 (figura 31), a presença de um segundo sinal em potencial em torno de 0,05 V (aqui denominado B), que não aparece no seu respectivo branco (linha preta). Contudo, não foi possível se atribuir a identidade química.

Figura 31- Voltamogramas obtidos pelo tipo de coleta 1, tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz, informações eletroquímicas expressas até o potencial de 0,5 V. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).

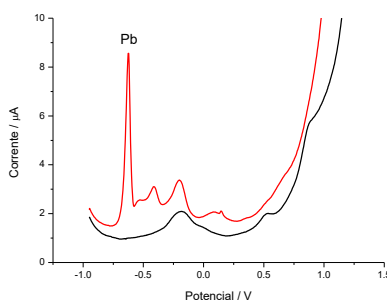


Fonte: O autor (2018).

5.3 Análise dos GSRs em SPEs modificados com nanopartículas de Au

Amostras de GSR foram obtidas através do método de coleta tipo 1 e analisadas em SPEs DRP 110 modificados com nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP e apenas em meio aquoso. Os voltamogramas resultantes são apresentados nas figuras 32 e 33 respectivamente.

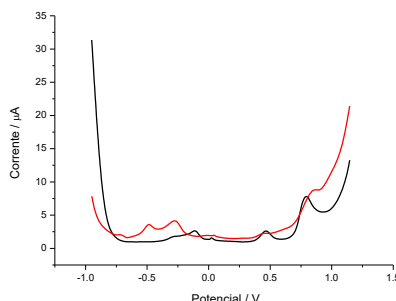
Figura 32- Voltamogramas obtidos com SPE modificado com adição de solução contendo nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAuPVP) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



Fonte: O autor (2018).

Na figura 32 é possível perceber dois sinais analíticos intensos, podendo um deles ser atribuído ao Pb ($E \sim -0,65$ V).

Figura 33- Voltamogramas obtidos em SPE modificado com adição de solução contendo nanopartículas de ouro em meio aquoso (EAu) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).

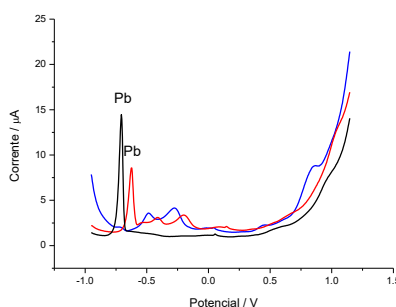


Fonte: O autor (2018).

Pode-se observar na figura 33 que a utilização das nanopartículas de ouro sem a estabilização com PVP não se mostrou interessante por não apresentar o sinal da presença de Pb de forma bem definida como na ocasião da utilização do SPE não modificado. Além disso, como as nanopartículas não estão estabilizadas, sua linearidade fica comprometida o que pode ter resultado na presente assinatura eletroquímica.

Na figura 34 temos a comparação de três voltamogramas: análise com SPE não modificado (E, linha preta), modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas com PVP (EAuPVP, linha vermelha) e modificado com nanopartículas de ouro em meio aquoso (EAu, linha azul).

Figura 34- Voltamogramas obtidos com SPE não modificado (E, linha preta), disparo analisado em eletrodo modificado com solução de nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAuPVP, linha vermelha) e disparo analisado em eletrodo modificado com solução de nanopartículas de ouro em meio aquoso (EAu, linha azul) em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz.

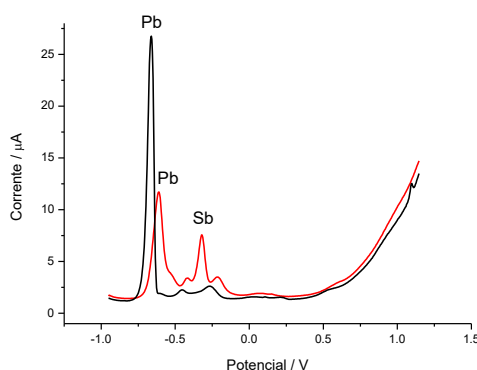


Fonte: O autor (2018).

É possível perceber que ocorre uma diminuição do pico do Pb quando usamos o EAU PVP (linha vermelha) em comparação ao E (linha preta). Por outro lado, outros sinais analíticos são observados no SPE modificado com as nanopartículas de ouro que podem estar relacionados com outras espécies químicas encontradas nos GSRs.

Para verificar a possibilidade da presença de Sb, foi realizada a adição de solução padrão 1000 ppm e realizada a análise. A figura 35 compara os voltamogramas na ausência (linha preta) e presença (linha vermelha) do padrão de Sb.

Figura 35- Voltamogramas da amostra de disparo analisada em eletrodo modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas em PVP (EAU PVP), em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Ausência de antimônio (linha preta) e presença de 5 μ L de solução padrão 1000 ppm de antimônio (linha vermelha).



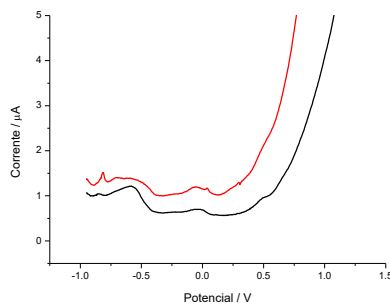
Fonte: O autor (2018).

A comparação dos voltamogramas apresentados na figura 35 descartam a possibilidade de se tratar de Sb.

5.4 Análise dos GSRs das munições “não-tóxicas”

Disparos com munição “não-tóxica” foram realizados no presente trabalho. Contudo, as armas utilizadas nos procedimentos de obtenção dos GSRs apresentavam-se contaminadas com resíduos de disparos anteriores efetuados em munições tradicionais. Tal fato pode ser observado no voltamograma da figura 36 pela presença de sinal analítico compatível com o Pb, metal que não está presente neste tipo de cartucho.

Figura 36- Voltamograma obtido na análise de disparo realizado com munição “não tóxica”, em tampão acetato pH 4,5, frequência de 2 Hz. Branco (linha preta) e amostra (linha vermelha).



Fonte: O autor (2018).

A presença de componentes característicos de GSRs de munições tradicionais utilizadas em armas de fogo podem dificultar a caracterização de disparos utilizando a munição “não tóxica”.

6 CONCLUSÃO

Dentre os eletrodos impressos estudados, o DRP 110 foi aquele que apresentou as melhores respostas em soluções padrão e em GSRs.

Em relação aos métodos de coleta desenvolvidos, o método 1 foi aquele que conseguiu detectar a presença de Pb, fundamental na detecção de GSRs de munições tradicionais, além de ser uma forma de coleta de fácil adesão por parte do suspeito de ter efetuado disparos com arma de fogo no sentido de permitir que o procedimento seja realizado.

O uso da metodologia analítica aqui empregada se mostra uma ferramenta interessante para substituição de métodos tradicionais de alto custo para a detecção de GSRs.

A modificação da superfície dos eletrodos com nanopartículas de Au estabilizadas com PVP parece ser uma alternativa promissora na identificação de componentes adicionais dos GSRs.

6.1 Perspectivas

Investigar a utilização de outros tipos de SPEs no intuito de verificar a possível presença de outras espécies químicas eletroativas encontradas nos GSRs

Verificar a possibilidade de identificar sinais analíticos através da adição de padrões de outras substâncias tipicamente encontradas nos GSRs.

Aperfeiçoar a coleta de GSRs obtidos a partir de munições “não-tóxicas”, evitando contaminações com GSRs de munições tradicionais.

Utilizar diferentes tipos de armas e munições para obtenção e caracterização eletroquímica dos GSRs.

REFERÊNCIAS

- BELL, S. Forensic Chemistry. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2006.
- BERGENS, A.; LUNDSTRÖM, K.; ASPLUND, J. Voltammetric determination of the stabilizing additives acardite II, centralite I and diphenylamine in propellants. **Talanta**, v. 32, p. 893-899, 1985.
- BRATIN K., KISSINGER P. T., BRINER R. C., BRUNTLETT C. S. Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 130, p. 295-311, 1981.
- BRIHAYE, C.; MACHIROUX, R.; GILLAIN, G. Gunpowder residues detection by anodic stripping voltammetry. **Forensic Science International**, v. 20, p. 269-276, 1982.
- BRINER, R. C.; CHOUCOIY, S.; WEBSTER, R. W.; POPHAM, R. E. Anodic stripping voltammetric determination of antimony in gunshot residue. **Analytica Chimica Acta**, v. 172, p. 31-37, 1985.
- BRUNI, T. B.; VELHO, J. A.; OLIVEIRA, M. F. Fundamentos de Química Forense: Uma análise prática da química que soluciona crimes. Campinas: Millennium, 2012.
- CASCIO, O.; TRETTE, M.; BORTOLOTTI, F.; MILANA, G.; TAGLIARO F. Analysis of organic components of smokeless gunpowders: high-performance liquid chromatography vs. micellar electrokinetic capillary chromatography. **Electrophoresis**, v. 25, p. 1543-1547, 2004.
- CETÓ, X.; O'MAHONY, A. M.; SAMEK, I. A.; WINDMILLER, J. R.; DEL VALLE, M.; WANG, J. Rapid Identification of Subjects Involved in Firearm-Related Crimes Based on Electroanalysis Coupled with Advanced Chemometric Data Treatment. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 10306-10314, 2012.
- COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS. **Informativo Técnico número 61 - munições NTA – non toxic ammunition**: informativo técnico. Ribeirão Pires, 2013.
- DAHL, D. B.; LOTT, P. F. Gunshot residue determination by means of gunpowder stabilizers using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection and analysis of metallic residues by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Microchemical Journal**, v. 35, p. 347-359, 1987.
- De DONATO, A.; GUTZ, I. G. R. Fast Mapping of Gunshot Residues by Batch Injection Analysis with Anodic Stripping Voltammetry of Lead at the Hanging Mercury Drop Electrode. **Electroanalysis**, v. 17, p. 105-112, 2005.
- DeGAETANO, D.; SIEGEL, J. A.; KLOMPARENS, K. L. A comparison of 3 techniques developed for sampling and analysis of gunshot residue by scanning electron-microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEMEDX). **Journal of Forensic Sciences**, v. 37, p. 281-300, 1992.

ERDEN, S.; DURMUS, Z.; KILIÇ, E. Simultaneous Determination of Antimony and Lead in Gunshot Residue by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetric Methods. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1967-1974, 2011.

HEARD, B.J. Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpret Forensic Evidence. Chichester: Willey-Blackwell, 2008.

HEYROVSKY, J. Polarographishes Praktikum. Berlin: Springer, 1948.

HOPPER, K. G., McCORD, B. R. A comparison of smokeless powders and mixtures by capillary electrophoresis. **Journal of Forensic Sciences**, v. 50, p. 19, 2005.

KATZ, E.; HALÁMEK, J. Forensic Science: A Multidisciplinary Approach. Wiley-VCH. Weinheim, 2016.

KONANUR, N. K.; vanLOON, G. W. Determination of lead and antimony in firearm discharge residues on hands by anodic stripping voltammetry, **Talanta**, v. 24, p. 184-187, 1977.

KOONS, R. D. Analysis of gunshot primer residue collection swabs by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of Forensic Sciences**, v. 43, p.748-754, 1998.

KOUNAVES, S. P. Voltammetric Techniques. Em: SETTLE, F. A. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Arlington: Prentice Hall, 1997.

KOVALEVA, S. V.; GLADYSHEV, V. P.; CHIKINEVA, N. V. Determination of Barium by Stripping Voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, p. 449-452, 2001.

LAZA, D.; NYS, B.; KINDER, J. D., MESMAEKER, A. K. D., MOUCHERON, C. Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residue. **Journal of Forensic Sciences**, v. 52, p. 842-850, 2007.

LIU, J. H.; LIN, W-F.; TAYLOR, L. The application of anodic stripping voltammetry to forensic science I. The construction of a low-cost polarography. **Forensic Science International**, v. 16, p. 43-52, 1980.

LIU, J. H.; LIN, W-F.; NICOL, J. D. The application of anodic stripping voltammetry to forensic science. II. Anodic stripping voltammetric analysis of gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 16, p. 53-62, 1980.

LU, M.; TOGHILL, K. E.; PHILLIPS, M. A.; COMPTON, R. G. Anodic stripping voltammetry of antimony at unmodified carbon electrodes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, p. 213-227, 2013.

MENG, H.; CADDY B. Gunshot residue analysis—a review. **Journal of Forensic Sciences**, v. 42, p. 553-570, 1997.

O'MAHONY, A.M.; WINDMILLER, J. R.; SAMEK, I. A.; BANDODKAR, A. J.; WANG, J. "Swipe and Scan": Integration of sampling and analysis of gunshot metal residues at screen-printed electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 23, p. 52-55, 2012.

REARDON, M. R.; MacCREHAN, W. A.; ROWE, W. F. Comparing the additive composition of smokeless gunpowder and its handgun-fired residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 45, p. 1232-1238, 2000.

RODRIGUEZ, J. A.; IBARRA, I. S.; GALAN-VIDAL, C. A.; VEGA, M.; BARRADO, E. Multicommutated Anodic Stripping Voltammetry at Tubular Bismuth Film Electrode for Lead Determination in Gunshot Residues. **Electroanalysis**, v. 21, p. 452-458, 2009.

ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Science International**, v. 119, p. 195-211, 2001.

SALLES, M. O.; NAOZUKA, J.; BERTOTTI, M. A forensic study: Lead determination in gunshot residues. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 49-53, 2012.

SCHWOEBLE, A. J.; EXLINE, D. L. Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

SCHOLZ, F. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications. Berlin: Springer, 2005.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SOUZA, D., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada: primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 82, 2003.

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BLANES, L.; HORDER, M.; KIRKBRIDE, P.; BEAVIS, A. The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, p. 2567-2576, 2016.

THORNTON, J. I. The chemistry of death by gunshot. **Analytica Chimica Acta**, v. 288, p. 71-81, 1994.

TOGHILL, K. E.; LU, M.; COMPTON, R. G. Electroanalytical Determination of Antimony. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 3057-3076, 2011.

TWIBELL, J. D.; HOME, J. M.; SMALLDON, K.W.; HIGGS, D. G.; HAYES, T. S. Assessment of solvents for the recovery of nitroglycerine from the hands using cotton swabs. **Journal of Forensic Sciences**, v. 27, p. 792-800, 1982.

VUKI, M.; SHIU, K-K; GALIK, M.; O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues. **Analyst**, v. 137, p. 3265-3270, 2012.

WALLACE, J. S. International Forensic Science and Investigation Series: Chemical Analysis of Firearms, Ammunition and Gunshot Residue. Boca Raton: CRC Press, 2008.

WANG, J. Analytical Electrochemistry. Hoboken: Wiley-VCH, 2006.

WANG, J. Electrochemical Sensing of Explosives. **Electroanalysis**, v. 19, p. 415-423, 2007.

WANG, J. Portable electrochemical systems. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 226-232, 2002.

WANG, J.; TIAN, B. Screen-printed stripping voltammetric/potentiometric electrodes for decentralized testing of trace lead. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 1706-1709, 1992.

WANG, J.; TIAN, B.; LU, J.; OLSEN, C.; YARNITZKY, C.; OLSEN, K.; HAMMERSTROM, D.; BENNETT, W. Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Analytica Chimica Acta**, v. 385(1-3), p. 429-435, 1999.

WHITE, R.S., OWENS A.D. Automation of gunshot residue detection and analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). **Journal of Forensic Sciences**, v. 32, p. 1595–1603, 1987.

WOOLEVER, C. A.; DEWALD, H. D. Differential pulse anodic stripping voltammetry of barium and lead in gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 117, p. 185-190, 2001.

WOOLEVER, C. A.; STARKEY, D. E.; DEWALD, H. D. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 102, p. 45-50, 1999.