BIBLIOTECA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

z. 19 315

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO, COMPARAÇÃO E APLICAÇÃO FORENSE DE
SISTEMAS DE INJEÇÃO EM BANHO E INJEÇÃO EM FLUXO, COM
DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CHUMBO EM ELETRODO DE
MERCÚRIO**

ADRIANA DE DONATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR

PROF. DR. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ

SÃO PAULO

10/08/2001

(Nota da BCQ: Não foi possível capturar fielmente a imagem das figuras desta dissertação)

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004167

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

D299d De Donato, Adriana
Desenvolvimento, comparação e aplicação forense de sistemas
de injeção em banho e injeção em fluxo, com detecção voltamétrica
de chumbo em eletrodo de mercúrio / Adriana de Donato. --
São Paulo, 2001.
99p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Voltametria : Química analítica 2. Química forense
I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

543.0871 CDD

*“Desenvolvimento, Comparação e Aplicação Forense de
Sistemas de Injeção em Banho e Injeção em Fluxo, com
Detecção Voltamétrica de Chumbo em Eletrodo de Mercúrio”*

ADRIANA DE DONATO

*Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área:
Química Analítica.*

Aprovado por:

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. MARIA INÊS COSTA CANTAGALLO
IPEN - SP

Prof. Dr. JAIR JOSÉ PEDROTTI
MACKENZIE

SÃO PAULO
10 DE AGOSTO 2001.

May the Force be with you

"Viver é afinar o instrumento
De dentro pra fora, de fora pra dentro.
A toda hora, a todo momento
De dentro pra fora, de fora pra dentro.
Tudo é uma questão de manter
A mente quieta, a espinha ereta
E o coração tranqüilo..."

(*Serra do Luar*, Walter Franco)

"Respeito muito minhas lágrimas
E ainda mais minha risada
Escrevo assim minhas palavras
Na voz de uma mulher sagrada
Vaca profana, põe teus cornos
Pra fora e acima da manada"

(*Vaca Profana*, Caetano Veloso)

"Polícia para quem precisa,
polícia para quem precisa de polícia..."

(*Polícia*, Tony Bellotto)

"Meu coração não se cansa
De ter esperança
De um dia ser tudo o que quer..."

(*Coração Vagabundo*, Caetano Veloso)

"Eu hoje represento a cigarra
Que ainda vai cantar
Nesse formigueiro, quem tem ouvidos
Vai poder escutar meu grito!"

(*Luz del Fuego*; Rita Lee)

"...mas pelo fato de poder ter sempre estado oculto,
quando terá sido o ÓBVIO."

(*Um índio*, Caetano Veloso)

À minha mãe, Joana, e ao meu pai, Pascoal,
pelo apoio e carinho sempre e por terem me proporcionado
a chance de seguir em frente.

Ao Prof. Gutz,
que, desde o início, proporcionou-me não apenas
orientação acadêmica ou científica, mas que me ensinou
a observar cada detalhe de um experimento
e a procurar uma causa para cada efeito.
Que demonstrou que a inventividade e alguns objetos comuns
podem gerar conhecimento
e simplificar os eventos.
Com meu respeito e profunda admiração.

**Agradecimentos ao
Instituto de Criminalística da Polícia Científica do Estado de São Paulo
pelo apoio e pela coleta de amostras.**

Agradecimentos

Aos meus amigos Marcelo (ao qual não me referirei aqui como Pompom, pois ele iria ficar bravo!...), Gi, Andy Cavicchioli, Renato e Beirute (também conhecido, porém por poucos, como Fabiano), pelo apoio, carinho e amizade sincera sempre.

Ao Flávio *because di quê* tenho grande respeito e admiração. Ao Eduardo pela ajuda sempre e ao Carlos, pelas fotos contidas nesta dissertação. A todo pessoal do laboratório, pelo ambiente divertido: Zé Maria, Carlos, Carol, Dosil, Osmar, Jairo, Márcio, Robinson, Adalgiza, Zé Geraldo, Heron, Alberto, Vítor, Renato, Ricardo e todo mundo!

Aos velhos amigos dos outros laboratórios: Luis e Adriana, Erik, Karem, Darilena e Gilson, Marcone, Zé Roberto, Luís Kosminsky, Denise, ente outros. Aos novos amigos que conheci mais tarde, Tedra, Débora, Luciana, Patty, Lisanne, Danielle, Marcel, Mulli, Márcia, Cyntia, Wilza, Juliana, Douglas, Cléber e a todos que ainda virão.

Agradeço também a Caetano Veloso, Freddy Mercury, Tom Jobim, Gilberto Gil, Renato Russo, Maria Bethânia, Axl Rose, Vivaldi, Gal Costa, Rita Lee, Chico Buarque, Bizet, Roger Waters, John Bon Jovi, Alceu Valença, Humberto Gessinger, Titãs, Marina Lima, Chico César, Marisa Monte, Carl Orff, Elis Regina, Edson Cordeiro, Leila Pinheiro, Belô Velloso, Cazuza, Zizi Possi e Mozart entre muitos outros pela companhia e inspiração por todos esses anos.

ÍNDICE

I. RESUMO.....	i
II. ABSTRACT.....	ii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	01
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	02
3.1. Análise por injeção em banho	02
3.2. Resíduos de disparo de armas de fogo	13
4. METODOLOGIA	28
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
5.1. Soluções, reagentes e técnicas de amostragem.....	30
5.1.1. Lavagem da mão do voluntário com solução extratora.....	31
5.1.2. Retirada dos resíduos pela fricção de gaze de algodão na superfície da mão do voluntário.....	31
5.1.3. Amostragem com auxílio de fitas adesivas.....	32
5.2. Equipamentos.....	34
5.2.1. Instrumentação analítica.....	34
5.2.2. Dispositivo para viabilizar a análise por injeção em banho.....	35
5.2.3. Armas utilizadas.....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1. BIA.....	39
6.1.1. Potencial de eletrodeposição	39
6.1.2. Desempenho do adaptador.....	39
6.1.3. Escolha do volume de amostra.....	42
6.1.4. Comparação entre os métodos de coleta.....	46
6.1.5. Aperfeiçoamento dos métodos de coleta - fita adesiva.....	53
6.1.6. Avaliação da presença de efeito de matriz.....	58

6.1.7. Análise de amostras reais.....	60
6.2. Extensão ao sistema FIA.....	68
6.2.1. Sistema de análise por injeção em fluxo.....	68
6.2.2. Dispositivo desoxigenador.....	71
6.2.3. Dispositivo para viabilizar a análise em fluxo.....	74
6.2.4. Definição dos parâmetros experimentais para FIA.....	77
6.2.4.1. Escolha da vazão.....	77
6.2.4.2. Escolha do volume de amostra.....	78
6.2.5. Aplicação a amostras reais.....	82
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO	
Algumas informações sobre armas de fogo, residuografia e legislação brasileira	92
A. Evolução das armas de fogo.....	92
B. Breve introdução à residuografia forense.....	94
C. Informações sobre legislação brasileira	96
CURRICULUM VITAE.....	98

RESUMO

Para determinar baixas concentrações de chumbo, oriundo de resíduos de disparo de armas de fogo, aplicou-se a voltametria de redissolução anódica, ASV, com pulso diferencial, PD, para detecção do metal em eletrodo de gota pendente de mercúrio, EGPM. A etapa de redução se dava a $-0,6\text{ V vs. Ag/AgCl}$, durante 25s, com imediata varredura até $-0,3\text{V vs. Ag/AgCl}$. O pico de reoxidação do chumbo surgia a $-0,42\text{V vs. Ag/AgCl}$. A injeção de amostras foi bastante facilitada pela aplicação do sistema de análise por injeção em banho, BIA, onde um pequeno volume de amostra é injetado, com o auxílio de um micropipetador automático, diretamente sobre um detector imerso em um volume várias vezes maior que aquele da amostra. Com o intuito de estender a técnica ao EGPM comercial, um adaptador simples, em forma de J, foi desenvolvido e aplicado, o qual dirige o fluxo descendente do micropipetador para cima, diretamente sobre a gota de mercúrio. Foi encontrada a presença de chumbo, da ordem de 1 ppm, quando se amostrava as mãos de voluntários, do Instituto de Criminalística da Polícia Científica do Estado de São Paulo, com tiras de fita crepe antes e depois de um conjunto de disparos. A extração do chumbo foi feita através da agitação de cada tira de fita crepe, apoiada em tela de Nylon®, com uma mistura de clorofórmio e HCl 0,1 M, com a fase aquosa sendo levada a posterior análise. Outros métodos de coleta também foram testados. Nota-se, também, que é possível determinar o mesmo analito em sistema de injeção em fluxo, após desoxigenação do eletrólito suporte. Com o uso da técnica de pulso reverso, a desoxigenação pode se tornar desnecessária.

ABSTRACT

In order to determine low concentrations of lead, originated from gunshot residues, anodic stripping voltammetry, ASV, with differential pulse, DP, was applied to detect the metal in a hanging mercury drop electrode, HMDE. The reduction step was done at -0.6 V vs. Ag/AgCl, for 25s, followed by the immediate scan up to -0.3 V vs. Ag/AgCl. The reoxidation current peak appeared at -0.42 V vs. Ag/AgCl. The injection of samples was greatly facilitated by the application of the batch injection analysis system, BIA, where a small sample volume is injected, with the aid of an automatic micropipettor, directly onto the detector, which is immersed in a volume many times larger than the sample. Aiming the application of the technique with commercial HMDE, a simple J-shaped adapter was developed and applied, which directs upwards the descending flow of the micropipettor, rightly over the mercury drop surface. The presence of lead was observed at around 1 ppm, after sampling the hands of volunteers, from the Institute of Criminalistics of the Scientific Police of São Paulo State, with strips of adhesive tapes before and after a set of gunshots. Lead extraction was performed shaking each strip, over a Nylon® screen, in a mixture containing chloroform and HCl 0.1M, with the posterior analysis of the aqueous phase. Other collection methods were also tried. It is also possible to determine the same analyte in a flow injection system, after the deoxygenation of the supporting electrolyte. With the aid of the reverse pulse technique, the deoxygenation may become unnecessary.

1. INTRODUÇÃO

O principal intuito desta dissertação é o desenvolvimento de um sistema de injeção em banho, ou *batch injection analysis* (BIA), compreendendo detecção voltamétrica de traços de metais em eletrodo de gota pendente de mercúrio e sua comparação com sistema similar de injeção em fluxo, *flow injection analysis* (FIA), com ênfase à aplicação em química forense, particularmente, à determinação de resíduos de disparo de arma de fogo, RDAF, também conhecida como residuografia forense¹.

2. OBJETIVOS

De maneira geral, pode-se distinguir os seguintes objetivos principais:

- desenvolver um adaptador que possibilite a aplicação do sistema BIA em eletrodo de gota pendente de mercúrio, direcionando o jato da solução diretamente sobre a mesma;
- aplicar a voltametria de *stripping anódico*, ASV, ou de redissolução anódica, com pulso diferencial, possibilitando a quantificação do chumbo advindo dos RDAF, os quais incrustam-se nas mãos do atirador na ocasião do disparo;
- reavaliar e adaptar os métodos de coleta de amostra existentes em literatura, de forma a favorecer a utilização de uma técnica eletroanalítica. Testar o uso da

lavagem das mãos de voluntários com soluções extratoras, bem como da fricção de tecidos embebidos com tais soluções. Além disso, comparar os resultados obtidos àqueles observados após a coleta dos resíduos com fita adesiva, com posterior extração do analito por solvente.

Em suma, buscar uma metodologia completa para análise de resíduos de disparo de armas de fogo que seja simples, de fácil compreensão e aplicação, aceita judicialmente, de modo que possa ser aplicada em uma situação real.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Análise por injeção em banho

A técnica da análise por injeção em banho foi introduzida por *J. Wang² et al.*, na década de 90. Prima pela simplicidade e, apesar de ser menos abrangente que a análise por injeção em fluxo, apresenta potencialidades a serem melhor exploradas. Um pequeno volume de amostra é reprodutivelmente injetado diretamente por sobre o detector, o qual se encontra imerso em um volume várias vezes maior do que aquele da amostra. A passagem da zona de amostra na superfície do detector resulta em picos agudos reprodutíveis, com boa sensibilidade, rapidez e simplicidade, seguidos de rápido decaimento em virtude da dispersão do analito no banho.

As características de lavagem de BIA permitem experimentos consecutivos, sem efeito de memória. A ausência de bombas peristálticas, válvulas de injeção e células de fluxo reduz grandemente os custos da instrumentação. A **Figura 1** mostra o diagrama esquemático da primeira célula eletroquímica para BIA².

Figura 1. Diagrama esquemático da célula *wall-jet* de grande volume para BIA: A) eletrodo de pasta de carbono; B) eletrodo auxiliar de platina; C) eletrodo de referência; D) ponteira do micropipetador; E) orifício; F) barra para agitação; G) dreno.

Pipetadores automáticos, como aqueles da série EDP PlusTM da Rainin, Woburn, MA, rapidamente tomaram o lugar das micropipetas manuais no desenvolvimento de métodos BIA, por possibilitarem velocidade de injeção constante e independente do operador. A alta precisão observada com pequenos volumes é atribuída ao movimento reprodutível do pistão interno, regido pelo mini painel de controle presente no equipamento. Se o propósito do experimento em BIA consistir simplesmente no rápido transporte das amostras ao detector,

então os modos normais de dispensa (*Pipette* ou *Multiple Dispense Mode*) devem ser empregados, podendo a velocidade de adição ser programada dentro de uma ampla faixa. Picos bastante agudos e reprodutíveis são observados, refletindo a precisão da injeção e do transporte da zona de amostra pela superfície do sensor³. Para possibilitar uma exposição mais prolongada do transdutor à amostra, pode-se recorrer ao modo *Titrate*, com o qual sucessivos volumes menores são ejetados pelo pipetador.

Vários métodos de BIA vêm sendo divulgados na literatura, recorrendo a diferentes detectores, especialmente os espectrofotométricos e os eletroanalíticos. Entre estes últimos, servem como exemplos pioneiros a detecção amperométrica com eletrodos de pasta de carbono² ou de carbono vítreo. Medidas potenciométricas de valores de pH foram efetuadas ao ritmo de 720 análises por hora, sem efeito de memória, com precisão entre 1 a 2%. Também, medidas de cloreto e fluoreto com o uso de eletrodos íon-seletivos foram ilustradas⁴.

Ensaio ópticos, de alta velocidade, para amostras de volumes da ordem de microlitros também já foram realizados em BIA⁵. O método baseia-se na passagem da zona definida de amostra através de um caminho óptico, originando picos agudos de absorbância, decorrentes do padrão reprodutivo das amostras intactas. Para tanto, um compartimento de amostras de um espectrofotômetro convencional foi modificado, convertendo-se em um grande

reservatório contendo solução carregadora. As amostras eram injetadas por um micropipetador através do feixe de radiação, sendo rapidamente dispersas e diluídas no banho, levando a picos agudos. Medidas ópticas reprodutíveis a altas taxas, de 360 a 1800 amostras por hora, apresentaram desvio padrão relativo da ordem de 0,3 a 0,7%. Tais características de desempenho, acopladas à simplicidade e ao baixo custo, consistem em grande auxílio para ensaios automatizados de rotina.

Todavia, nem sempre uma grande diluição é necessária para medidas amperométricas em BIA, pois a solução constituinte do banho não é ativa sob as condições hidrodinâmicas em células tipo *wall-jet*. Logo, o analito acumulado na célula por um tempo prolongado de operação não contribui para a resposta. Por outro lado, medidas potenciométricas em BIA, efetuadas em células pequenas, estão sujeitas à efeitos de memória. Uma célula, criada por *J. Wang* e *L. Chen*⁶, com 40 mL de capacidade, diferentemente das primeiras tentativas de BIA, com células de 700 mL de volume², permite a troca fácil e rápida entre sensores amperométricos e potenciométricos, mantendo as características atraentes do sistema em banho. Tal célula facilitaria o desenvolvimento de sistemas BIA portáteis e compactos, minimizando o desperdício e riscos relacionados ao descarte de grandes volumes de solução.

Um sistema BIA que utiliza um eletrodo automático de mercúrio (EAM)⁷ como detector amperométrico também foi desenvolvido^{8,9}. O capilar do EAM

foi direcionado verticalmente para cima, inserido pelo fundo de uma célula eletroquímica acrílica, para que pudesse gerar gotas sésseis estáveis, garantido livre acesso da ponteira do micropipetador automático pela parte superior do sistema. O arranjo foi avaliado utilizando-se a oxidação eletroquímica do ácido L-ascórbico (AA) a ácido deidroascórbico, numa região em que não ocorre interferência de oxigênio, no eletrodo de gota sésil de mercúrio, na presença de tampão acetato, pH 4,5. A célula eletroquímica é simples, versátil e de fácil fabricação, podendo ser visualizada na **Figura 2**.

Figura 2. Célula para BIA com eletrodo de gota sésil de mercúrio (volume interno = 150mL): a) frasco de polietileno; b) anel de neopreno; c) tampa acrílica; d) adaptador acrílico rosqueável; e) ponteira do micropipetador automático; f) mini eletrodo de referência Ag/AgCl; g) tubo de polietileno; h) capilar de vidro; i) tubo de silicone; j, k) suportes de acrílico; l) tubo de silicone; m) gota de mercúrio; n) eletrodo auxiliar de aço-inox em espiral.

O efeito da velocidade de dispensa da amostra, da variação do volume da mesma, da distância entre a gota de mercúrio e a ponteira descartável do micropipetador, bem como o nível da solução na célula foram avaliados. Injeções de 50 μL foram viáveis para atingir um limite de detecção de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (450 ppb). Um desvio padrão relativo de 1,6% ($n=35$), com injeções de AA $50 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ foi alcançado, independentemente da ocorrência de renovação de gotas. Uma frequência de 300 análises por hora pôde ser atingida.

O novo método BIA foi aplicado na determinação de AA em sucos de frutas tropicais em embalagens Tetra-Pak e enlatados, com auxílio de adição de padrão em casos que apresentassem efeito de matriz. A seletividade foi garantida por medidas diferenciais da corrente de pico antes e após a exposição das amostras à *ascorbato oxidase*, presente em abobrinhas.

As potencialidades da detecção amperométrica e voltamétrica também foram examinadas através do estudo da oxidação de ferrocianeto e ácido ascórbico em eletrodo de platina¹⁰. Injeções consecutivas durante uma lenta varredura de potencial linear permitiam o registro ponto a ponto de uma curva voltamétrica do estado pseudo-estacionário, levando à avaliação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, bem como à determinação da concentração. Estudos mecanísticos podiam ser beneficiados pela voltametria cíclica durante ou após a injeção.

A voltametria de redissolução também já foi utilizada em conjunto com o sistema BIA para determinação de traços de metais, utilizando-se eletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de mercúrio. A voltametria *stripping* de adsorção com onda quadrada (SWAdSV), em conjunto com a técnica BIA, foi investigada sobre este tipo de eletrodo, utilizando a análise de íons níquel e cobalto, em níveis menores que ppb, com o ligante nioxima como exemplo¹¹. Os experimentos foram conduzidos em meio tamponado (HEPES), viável para análise de fluidos biológicos. A sensibilidade era maximizada pela acumulação adsorptiva continuada após o final da injeção, a qual era efetuada com a menor velocidade do micropipetador. Traços de zinco, cádmio, chumbo e cobre em eletrodo de filme de mercúrio foram determinados por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) em sistema BIA¹². Procedimentos otimizados foram apresentados para a formação do filme de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo, bem como dados sobre a influência do tempo de pré-concentração, velocidade e volume de injeção. Eletrodos de filme de mercúrio recobertos com Nafion também já foram utilizados, em conjunto com voltametria de redissolução anódica (ASV), em BIA¹³. As vantagens de eletrodos cobertos por Nafion na redução de possíveis contaminações foram combinadas à análise de pequenos volumes de amostra. Aplicações em amostras ambientais foram consideradas, levando em conta a influência de surfactantes.

Em meados de 1995, aspectos teóricos das correntes transientes do sistema BIA amperométrico, comparados a eletrodos do tipo *wall-jet* e fluxo contínuo, foram demonstrados na literatura¹⁴. Boa concordância foi encontrada com altas velocidades de injeção, com as diferenças relativas a baixas velocidades de injeção atribuídas a efeitos radiais de difusão. A importância da distância entre a ponteira do micropipetador e do volume de injeção foi avaliada, demonstrando-se que a distância ótima gira em torno de 3mm e que a sensibilidade máxima requer um volume mínimo de injeção de 14µL. O analito utilizado no estudo foi ferrocianeto de potássio.

Vários revestimentos poliméricos foram investigados para a proteção de eletrodos de filme de mercúrio em voltametria de redissolução anódica por onda quadrada no uso de BIA^{15,16}. Recentemente, um eletrodo de filme de mercúrio, recoberto com ácido poliéster sulfônico, foi utilizado para análise de traços de metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cu) por este método. Apesar de as correntes apresentarem-se cerca de 30 a 70% menores no eletrodo recoberto com o poliéster, quando comparadas ao eletrodo com o filme de mercúrio simples, a influência de surfactantes na resposta é bastante pequena. O efeito da dispersão da composição do filme modificador em curvas de calibração é considerado, atingindo limites de detecção da ordem de $5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Este eletrodo consiste em uma alternativa para aqueles recobertos com Nafion para a análise

de traços de metais em matrizes complexas, particularmente útil na presença de altas concentrações de detergentes não-iônicos¹⁶.

Eletrodos modificados por poli(azul de metileno) foram utilizados, com sucesso, na determinação de hemoglobina através de sua oxidação em um potencial fixo, em sistema de análise por injeção em banho¹⁷. Amostras de sangue diluídas em tampão fosfato ou acetato, eram injetadas diretamente sobre o eletrodo modificado imerso em eletrólito inerte, gerando respostas rápidas, estáveis e reprodutíveis. O sangue de doadores saudáveis apresentou uma boa correlação linear entre os resultados advindos de análises pelo método eletroquímico de injeção e o método clínico espectrofotométrico convencional. O sangue de doadores potencialmente doentes apresentaram desvios na correlação linear, sugerindo que este possa ser um bom método para a detecção de problemas hematológicos.

A aplicação de um arranjo de microeletrodos na análise eletroquímica em BIA também já foi investigada, com o auxílio de um arranjo aleatório de eletrodos de microdiscos de fibras de carbono¹⁸. Experimentos preliminares envolvendo a oxidação de hexacianoferrato(II), utilizando-se amperometria a potencial controlado e voltametria cíclica, demonstraram a menor dependência esperada da velocidade da injeção e das características das correntes do estado estacionário do arranjo de eletrodos. A determinação da concentração de metais pesados (Zn, Cd, Pb) foi feita por voltametria de redissolução anódica de onda

quadrada em BIA. O tempo de eletrodeposição tinha grande influência sobre a resposta do sistema, o qual apresentou bons limites de detecção. Tendências semelhantes foram observadas após a cobertura do arranjo com um filme fino de Nafion. A combinação de microeletrodos ao sistema BIA permite medidas em meios altamente resistivos com grandes velocidades de varredura, sendo bastante útil em situações extremas.

A detecção termométrica de sacarose em sistema de análise por injeção em banho baseada na hidrólise do composto pela enzima *invertase*, imobilizada em um termistor, também já foi investigada¹⁹. Picos agudos bem definidos, com desvio padrão relativo de 1 a 4%, foram obtidos, sem efeito de memória. A análise da garapa, turbida e verde, foi viabilizada sem qualquer pré-tratamento da amostra. Os valores de concentração da sacarose presente na garapa obtidos pelo método BIA foram comparados ao método colorimétrico enzimático, apresentando concordância geral.

Por fim, uma forma inovadora de análise de nanolitros de amostra é a análise por injeção em banho capilar (CBIA), com o auxílio de uma seção de capilar de sílica fundida²⁰. A operação do CBIA caracteriza-se pela dispensa de nanolitros de amostra na superfície de um microeletrodo imerso em 1 mL de eletrólito. Os efeitos de vários parâmetros (volume de injeção, distância entre o eletrodo e a saída do capilar, velocidade de injeção, influência da agitação no banho, dimensões eletrodo/capilar) foram avaliados, indicando condições ótimas

para a aplicação de CBIA. Desvio padrão relativo de 1,1% em injeções de hexacianoferrato(II) foi alcançado. Também foram feitas análises por voltametria de onda quadrada. O aumento da seletividade é demonstrado através da determinação simultânea de ferroceno e ácido ferrocenomonocarboxílico. Em comparação com outras técnicas analíticas capilares, uma das vantagens do CBIA é a simplicidade do arranjo experimental, o que melhora a aceitação do método na prática, além de ser mais rápido do que FIA capilar e eletroforese capilar. Porém, métodos seletivos de detecção são necessários quando se trata de amostras complexas. A **Figura 3** traz um esquema do sistema CBIA.

Figura 3. Representação esquemática do arranjo para CBIA: 1) capilar de sílica fundida; 2) micro-seringa; 3) equipamento para dispensa EDOS 5221; 4) eletrodo de microdisco; 5) eletrodo auxiliar/referência; 6) motor conectado a um cilindro rotativo; 7) equipamento para posicionamento x/y; 8) encaixe de vidro; 9) rosca para posicionamento-z; 10) vials de amostras.

Em suma, apesar da abrangência das aplicações descritas para a BIA, somente o supra citado trabalho envolvendo a criação de uma célula em acrílico específica, com a avaliação dos parâmetros hidrostáticos, para análise de AA, faz uso de eletrodo de gota de mercúrio. Como se viu na **Figura 2**, a injeção de amostras ficou facilitada pelo uso de eletrodo de gota sésil⁷⁻⁹. Todavia, nem todos os usuários interessados têm condições de construir eletrodos deste tipo, não disponíveis no mercado. Nos eletrodos comerciais, o capilar é orientado verticalmente para baixo, permitindo operação no modo de eletrodo de gota pendente de mercúrio, HMDE, mas dificultando a injeção da amostra diretamente sobre ele. Daí a necessidade de desenvolvimento de um adaptador simples e efetivo para compatibilizar a operação dos pipetadores automáticos da Rainin com HMDEs populares como, por exemplo, o que acompanha o 663VA StandTM da Metrohm. Como aplicação prática relevante, propõe-se a análise de metais pesados oriundos de resíduos de disparo de armas de fogo, por ASV, com o auxílio de um sistema de injeção em banho com detecção eletroanalítica em eletrodo de mercúrio.

3.2. Resíduos de disparo de armas de fogo

Na investigação de ocorrências criminais envolvendo disparos de armas de fogo, seguidos de lesão corporal culposa ou morte, as evidências mais

importantes para indicição do suspeito estão relacionadas ao fato de o indivíduo ter realmente efetuado o disparo e a este em si. Crimes associados a armas de fogo são particularmente graves, requerendo grande esforço investigativo. Frequentemente é possível recuperar balas ou cartuchos e associá-los a uma arma em particular. Contudo, o elo de ligação remanescente é a associação do suspeito ao disparo em questão.

Quando uma arma de fogo é descarregada, um sortimento de vapores e material particulado é expelido na região próxima ao artefato. Tais produtos são denominados Resíduos de Disparo de Armas de Fogo (RDAF), tendo grande importância em Criminalística para estimativas de distâncias de disparo, identificação de orifícios formados por atravessamento de projéteis e, mais importante, determinação de culpabilidade de realização de um disparo por um indivíduo. A informação advinda da análise destes é utilizada como auxílio investigativo para confirmação de álibis, detenção de suspeitos, indução a confissões, discriminação entre homicídio e suicídio e decisão entre vários suspeitos.

Provas relacionadas a estes resíduos têm sido de auxílio substancial na investigação de muitos casos reais. Métodos de detecção baseiam-se na análise de resíduos químicos produzidos pela descarga da arma. Normalmente, quantidades traço se depositam na região posterior da mão, cabelos e vestuário

do atirador e este material pode ser utilizado para determinar se a pessoa realmente efetuou o disparo²¹.

Na ocorrência de um disparo, resíduos surgem da espoleta, do propelente, do lubrificante e de metais encontrados nas balas, bem como do tambor (ou carrossel) e do cano da arma. A espoleta é detonada quando a mesma é comprimida pelo percussor (cão) da arma, quando numa fração de milissegundos, sua temperatura ultrapassa a temperatura de vaporização do chumbo (1620°C), antimônio (1380°C) e bário (1140°C), os três componentes inorgânicos mais importantes do sistema²². Então, gases e partículas aquecidos se difundem pelo propelente, levando à sua ignição num período de milionésimos de segundo, decompondo-o, com conseqüente formação de produtos gasosos.

Os gases que se expandem da pólvora em combustão inicialmente comprimem a bala axialmente, de forma que ela se expande radialmente. A bala "alargada" é então empurrada pelo cano da arma pela pressão que aumenta rapidamente, resultando em forte aquecimento por fricção do projétil nas raia internas do cano da arma. O estiramento rasga pequenos fragmentos da bala, os quais são em parte vaporizados e em parte fundidos. Os vapores dos metais da bala se misturam com os vapores dos compostos orgânicos da espoleta e do propelente, sendo direcionados à saída em alta velocidade. No trajeto, os vapores condensam-se em partículas, que são impingidas nas mãos do atirador,

onde muitas delas se cravam²³. Em circunstâncias ideais, seria esperado que todo o propelente se consumisse no processo de aquecimento e se convertesse em gases. Contudo, na prática isto não ocorre, pois nem todo propelente sofre combustão. A **Figura 4** demonstra os componentes de um cartucho completo, bem como o corte longitudinal do cano de uma arma, viabilizando a visualização das raia internas.

Figura 4. A: Representação de um cartucho completo: 1) projétil; 2) estojo; 3) propelente 4) espoleta. B: Corte longitudinal de um cano de arma de fogo, demonstrando as raia internas.

Projéteis encamisados são aqueles cujo núcleo, constituído de chumbo praticamente puro, o qual confere o peso necessário e o desempenho balístico, é revestido por uma capa externa, denominada camisa ou jaqueta. Esta, freqüentemente, é constituída por ligas metálicas como Cu/Ni, Cu/Ni/Zn, Cu/Zn/Sn ou aço. Estes projéteis podem ter sua capa externa aberta na base e fechada na ponta (projéteis sólidos) ou o inverso (projéteis expansivos). Os primeiros têm destino militar, defesa pessoal ou competições esportivas, com maior capacidade de penetração e alcance. Os expansivos destinam-se à defesa

peçoal, pois ao atingir um alvo humano, amassam-se e aumentam em diâmetro, gerando maior capacidade lesiva. Esse tipo de projétil teve seu uso proibido para fins militares pela Convenção de Genebra. Os projéteis expansivos podem ser classificados em totalmente encamisados (a camisa recobre todo o corpo do projétil) e semi-encamisados (a camisa recobre parcialmente o corpo, deixando sua parte posterior exposta). A **Figura 5** traz um exemplo de projétil encamisado.

Figura 5. Projétil encamisado, núcleo de chumbo e camisa de cobre.

A morfologia da partícula, combinada com a composição elementar, faz com que os resíduos de disparo sejam distintos de partículas ambientais, incluindo-se partículas ocupacionais como chumbo advindo de aerossóis ou escapamentos de motores. Diferentemente de muitos vapores de sólidos que crescem como prismas, dendritos ou outras formas de cristais, os resíduos de disparo formam gotas antes de se solidificarem. Um exemplo pode ser observado na **Figura 6**.

Figura 6. Micrografia eletrônica de varredura de RDAF (μm).

O primeiro procedimento criado para a análise de resíduos de disparo foi o *teste da parafina*, introduzido na década de trinta, o qual recebeu este nome pelo uso da parafina para retirada de substâncias da pele para um teste subsequente com difenilamina e N,N'-difenilbenzidina para detecção qualitativa de nitratos e nitritos, componentes dos resíduos, através de observação visual de mudança de cor²⁴. Também recebeu os nomes *de teste de Gonzalez* ou *teste dérmico de nitrato*. Logo após a inserção deste teste nos EUA, o FBI alegou que o mesmo não ratificava a origem dos nitratos e nitritos como sendo de resíduos de disparo. Mas mesmo assim, o teste continuou a ser utilizado, pois uma metodologia laboratorial confiável era urgentemente necessária e não haviam dados que desmerecessem o teste.

Os primeiros a notar a deposição de chumbo, bário e antimônio nas mãos de indivíduos que realizavam disparos com armas de fogo foram Harrison e

Gilroy²⁵, em 1959. Estes desenvolveram um processo de detecção química qualitativa dos metais mais freqüentemente encontrados ou dos componentes contentores de metais de resíduos de disparo, criando o *teste do rodizonato de sódio*, substância satisfatória para detecção de chumbo e bário, mesmo na presença um do outro ou na dos outros constituintes dos resíduos de disparo de armas de fogo.

Para realização de um estudo da distribuição espacial dos resíduos nas mãos dos indivíduos, estes autores desenvolveram um método de remoção dos mesmos, habilitando-os ao teste químico. Com finos pedaços de tecido de algodão, umedecidos com $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, as várias regiões das mãos eram esfregadas e as amostras expostas ao rodizonato de sódio. A distribuição do depósito de chumbo na superfície pôde ser mapeada pela observação visual da coloração característica azul-violeta, precedida por uma coloração escarlate que se desenvolve no local que contém chumbo ou uma partícula que o contenha²⁶. A **Figura 7** traz um exemplo da aplicação do teste, bem como a estrutura química do rodizonato.

Rodizonato

Figura 7. Teste padrão com rodizonato de sódio, demonstrando um depósito bastante concentrado de resíduos de chumbo fuliginosos. Ao lado, tem-se a estrutura química do composto.

Descobriu-se que as regiões das mãos mais contaminadas são aquelas que tem maior contato com a arma. Para revólveres, o modelo de contaminação segue um padrão geral, com alguma variação dependente do tamanho e tipo de revólver e o grau de vazamento de gases da arma. Para pistolas semi-automáticas, não há padrão de contaminação. Em geral, a área por sobre o polegar, superfície dorsal, é a área com maior concentração de resíduos seguida pela área abaixo do polegar, superfície palmar. Por apenas segurar a arma, mãos foram contaminadas somente na região palmar. Resultados negativos são obtidos se ocorrer lavagem meticulosa e repetida das mãos e se o indivíduo utilizar luvas ou um lenço em volta da mão. Pistolas semi-automáticas raramente fornecem quantidades suficientes de resíduos para testes positivos. Fertilizantes,

materiais fotográficos, tabaco, urina, saliva e cosméticos entre outros materiais não interferem na análise²⁵.

Todavia, a instabilidade inerente ao reagente analítico em questão (tanto na forma sólida ou em solução) e a conseqüente tendência ao rápido desaparecimento de sua coloração fazem com que o método apresente limitações²⁶.

Como a quantidade de resíduos de cada elemento é da ordem de microgramas ou submicrogramas, o método de análise deve ser bastante sensível e seletivo. A primeira tentativa instrumental que encontrou ampla utilização foi a análise por ativação de nêutrons (AAN), um dos métodos mais sensíveis para detecção da maioria dos elementos da tabela periódica. Em 1973, a ativação de nêutrons de Sb e Ba presentes na espoleta da maioria das munições já era um método bem estabelecido, sendo aplicado em análises rotineiras nos EUA²⁷⁻²⁹. A AAN também foi bastante utilizada na determinação de distâncias de disparo, com base na distribuição dos resíduos metálicos depositados ao redor dos buracos de bala, dependente do espaço físico entre a saída do cano e o alvo³⁰. Além disso, é importante estabelecer, para propósitos de julgamento, se um orifício foi ou não gerado através de um disparo³¹. Em 1974, Pillay *et alli* criaram um filme de acetato de celulose altamente purificado, acetona e plastificante para coleta de amostras. A sensibilidade alcançada era da ordem de nanogramas, sendo mais sensível para bário³².

Todavia, a marcha analítica global requer grande período de tempo, além de exigir acesso a um reator ou a outra fonte de nêutrons e, em qualquer caso, não pode ser utilizada para a determinação de chumbo. Pode-se utilizar um método como a absorção atômica (AA) em conjunto, quando chumbo e cobre poderiam ser tratados por esta última e o antimônio, por AAN^{33,34}. Além de ser empregada como técnica única^{35,36}, a AA também já foi utilizada em conjunto com fotoluminescência e AAN, quando se comparou o efeito de muitas variáveis no nível de bário e antimônio em mãos que não efetuaram disparos, o qual depende da atividade do indivíduo, da área das mãos e da lavagem das mesmas³⁷. A técnica de fotoluminescência também demonstrou-se rápida, conveniente, sensível e quantitativa para detecção de chumbo e antimônio nas mãos³⁸.

A técnica de emissão atômica por ICP-AES também já foi reportada na literatura, bem como seu uso em conjunto com AA e análises por raio X^{39,40}. Quando o projétil atravessa a roupa da vítima, o perfil da entrada pode ser analisado por microfluorescência de raio-X. Varreduras qualitativas e mapas elementares ao redor da entrada da bala revelam os elementos de interesse e sua distribuição relativa e intensidades, fornecendo espectros de raio-X e mapas elementares que mostram claramente os elementos presentes, sua concentração relativa e distribuição ao redor do ferimento⁴¹.

Combinando-se a informação sobre a morfologia de resíduos de disparo de armas de fogo e sobre a análise elementar das partículas individuais, obtidas por análise de raio-X, com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), torna-se possível distinguir os resíduos de mera contaminação ambiental⁴²⁻⁵⁰. A desvantagem do emprego desta técnica consiste no grande intervalo de tempo requerido para análise.

Em 1996, um levantamento feito em 80 laboratórios forenses em 44 estados e 2 províncias do Canadá demonstrou que 44% utilizavam AA, 26% MEV, 29% AA e MEV e 2% AAN⁵¹.

Atualmente, a técnica de espectrometria de massas, ICP-MS, tem sido bastante utilizada para análise de traços e ultra-traços de uma variedade de amostras líquidas, gasosas ou sólidas com aplicações industriais, ambientais, médicas, nucleares, etc. Para a análise de resíduos de disparo apresenta algumas vantagens como, por exemplo, pouca interferência dos constituintes da extração com tecido, baixo limite de detecção, ampla faixa linear, curto período de tempo, boa precisão e exatidão. Muitos isótopos de cada elemento podem ser utilizados para monitorar e corrigir interferências espectrais. Para os três elementos, chumbo, antimônio e bário, tanto a intensidade dos íons como a razão dos íons e seus padrões internos (In e Bi) exibem excelentes respostas lineares na faixa de concentração encontrada em resíduos de disparo. Os limites

de detecção observados foram $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ de chumbo; $0,05\mu\text{g.L}^{-1}$ de antimônio e $0,02\mu\text{g.L}^{-1}$ de bário. Os resultados têm sido aceito em julgamentos⁵².

Especificamente, métodos eletroquímicos são capazes de detectar tanto metais como não-metais (íons e compostos orgânicos) numa única amostra, com sensibilidade extremamente alta. Sua aplicação é bastante rápida e simples e a instrumentação necessária é de baixo custo. Uma desvantagem da aplicação de métodos eletroquímicos para a análise de RDAF, por exemplo, reside na dificuldade de detecção do bário, na ordem de microgramas, devido ao fato de seu potencial de redução ser extremamente negativo, sobrepondo-se ao limite catódico da água⁵³.

A coleta de resíduos de disparo das mãos do suspeito constitui um ponto crítico de todo o processo. Como a amostra geralmente é coletada pelos oficiais, o procedimento deve ser simples, rápido e de fácil execução, não exigindo conhecimento específico por parte do operador. Como resultados quantitativos devem ser obtidos, deve-se evitar qualquer tipo de contaminação e, além disso, a coleta deve ser reprodutiva⁵⁴.

O método de coleta com parafina, citado acima, mostrou-se inconveniente para uso rotineiro por requerer razoável período de tempo para sua aplicação, facilitando contaminações externas. Além disso, repetidas amostragens por este método demonstraram que três ou quatro aplicações são necessárias para

remoção completa dos elementos traço, ratificando que uma única coleta não é quantitativa³⁴.

A técnica mais comum para coleta de compostos das mãos de um indivíduo consiste no uso de pequenos tecidos de algodão, umedecidos em solvente apropriado, geralmente um ácido, os quais são repetidamente friccionados por sobre a superfície de interesse. É um método simples, de baixo custo e de fácil utilização. Todavia, pode não ser totalmente eficiente para retirada da amostra e, além disso, a quantidade coletada varia conforme a pressão aplicada⁵⁴.

Também é possível utilizar fitas adesivas para coleta da amostra, pois o material é prontamente disponível e de baixo custo^{22,36,43,45,47,48,50,55,56}. Em qualquer meio adesivo usado, o número de partículas coletadas é diretamente relacionado à sua habilidade de adesão. O adesivo deve manter esta propriedade mesmo após colado várias vezes em várias superfícies. Por exemplo, quando coletando resíduos de disparo de armas de fogo, grandes áreas da pele podem estar umedecidas, devendo ser sistematicamente amostradas com aplicações contínuas. Também, quando a situação requer a remoção de amostras de roupas, o tecido pode conter impurezas ou fibras soltas, as quais também cobrem a superfície do adesivo. O meio adesivo ideal deve reter sua capacidade de adesão na presença de umidade, não sendo agressivo de forma a forçar a saída de fibras, podendo ser utilizado para aplicações repetidas. Deve ser quimicamente estável

para evitar ressecamento, perda da capacidade de adesão e rachaduras em sua superfície. Se ocorrer a cura do adesivo antes da amostragem, este deve ser descartado. Isto pode ser facilmente notado por descoloração da superfície e perda de viscosidade. O adesivo curado pode ser dissolvido em clorofórmio e a amostra pode ser aproveitada. No caso de adesivo líquido, a quantidade deste em contato com as partículas é menor do que em fitas, diminuindo a retenção das mesmas. Porém, com espessuras maiores, pode envolver as partículas, inabilitando a análise subsequente, como por exemplo, o teste do rodizonato ou MEV⁵⁷.

Por fim, tem-se ainda a coleta através de lavagem da mão do suspeito, ou com o auxílio de uma pisseta ou mergulhando toda a mão em um saco plástico contendo um volume apropriado de solvente, o qual pode ser uma solução de HCl ou HNO₃ diluídos ou apenas água. Desta forma, pode-se remover mais de 95% e 80% do analito, respectivamente. A vantagem deste método está em sua simplicidade, necessitando de menos de um minuto para sua aplicação, minimizando a probabilidade de contaminação. Contudo, esse método de coleta não pode determinar a distribuição relativa dos resíduos nas mãos, mas isso não acarreta grandes desvantagens⁵⁴.

Uma das primeiras publicações referentes a este tipo de análise para amostras destes resíduos defendia o método de lavagem, com solução 1 mol.L⁻¹ de HCl, para coleta de amostras e posterior análise. Utilizando o método de

adição de padrão, foi possível determinar chumbo na ordem de microgramas e antimônio, de nanogramas⁵⁸. Os limites de detecção da ASV para estes dois metais são muito próximos, todavia, nas amostras em questão, chumbo apresentava-se em maior concentração, não sendo necessária maior sensibilidade.

Em 1985, Briner aplicou esta técnica de coleta com determinação por ASV, utilizando eletrodo de filme de mercúrio em carbono vítreo, para detectar chumbo, antimônio e cobre, simultaneamente, em amostras de resíduos de disparo⁵⁹. Após observar um certo padrão de proporcionalidade dos três elementos, pôde deduzir que qualquer mudança significativa no perfil obtido poderia ser uma indicação da inexistência dos resíduos de interesse. No mesmo ano, o autor e seus colaboradores publicaram um estudo sobre a determinação quantitativa de antimônio em amostras semelhantes, chegando a um limite de detecção da ordem de 10ng para este elemento⁶⁰.

Em 1991, Bohannon e Van Galen descreveram um método eletroquímico para análise de nitrito e metais presentes nas amostras de resíduos de disparo, colhidos com tecido embebido em acetona. O nitrito era quimicamente convertido a sal de diazônio, sendo detectado por polarografia de pulso diferencial (PPD), com o auxílio de um eletrodo de gota pendente de mercúrio, HMDE. Na mesma varredura, os íons chumbo, oriundos da oxidação do chumbo metálico durante uma coleta com ácido nítrico 5%, também eram reduzidos em

potenciais característicos, fornecendo picos de corrente proporcionais à sua concentração na amostra. Com a adição de HCl de concentração 6 mol.L^{-1} antimônio era detectado por voltametria de acumulação ou de redissolução anódica, *anodic stripping voltammetry* (ASV), por pulso diferencial. Com o intuito de prevenir a adsorção do sal de diazônio ou óleos das mãos, todos os voltamogramas daquele experimento foram obtidos na presença de 60 ppm de brometo de cetiltrimetilamônio, um surfactante que se adsorve fortemente no eletrodo de mercúrio, prevenindo a adsorção de outras espécies. Os picos para nitrito sem o surfactante não eram reprodutíveis. O limite de detecção para nitrito era da ordem de 1ppb. A quantidade de chumbo e antimônio presente nas amostras pôde ser determinada por este método, estando o primeiro elemento presente nos resíduos na faixa de microgramas e, o segundo, de nanogramas⁶¹.

Fica evidente na revisão acima que, apesar das técnicas voltamétricas já terem sido consideradas para amostras de RDAF, não foram exploradas exaustivamente, de modo que a sua combinação com técnicas em fluxo para proporcionar obtenção mais rápida e reprodutível de resultados é bastante, viável, promissora e inovadora.

4. METODOLOGIA

A voltametria de acumulação ou de redissolução é uma técnica eletroquímica extremamente sensível para análise de traços de metais, atingindo

concentrações de até 10^{-10} mol.L⁻¹, requerendo instrumentação de baixo custo⁶². O limite de detecção, l.d., depende principalmente do grau com que se pode minimizar a contaminação. A forma mais utilizada é a ASV, voltametria de *stripping* anódico ou redissolução anódica, quando os metais são pré-concentrados por eletrodeposição em eletrodo de mercúrio de pequeno volume (eletrodo de gota pendente). A pré-concentração é feita por deposição catódica a potencial e convecção controlados. Os íons metálicos alcançam o eletrodo por difusão e convecção, onde são reduzidos e concentrados em forma de amálgama:

Após um período de tempo determinado (vários segundos a vários minutos, dependendo do l.d. que se deseja alcançar), faz-se parar a convecção forçada e aplica-se uma rampa de potencial de forma linear ou pulsada, em sentido positivo. Com isso, os metais amalgamados são re-oxidados e deixam o eletrodo (numa ordem que é função do potencial formal de cada metal), acarretando numa passagem de corrente, a qual é quantificada, sendo proporcional à concentração de cada analito na solução:

Para tanto, necessita-se somente de um potenciostato capaz de realizar as etapas de eletrodeposição e redissolução, encontrado comercialmente, contendo um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho (gota de mercúrio); eletrodo de referência (prata/cloreto de prata ou calomelano) e eletrodo auxiliar (fio de platina ou aço-inox).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Soluções, reagentes e técnicas de amostragem

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (sistema Nanopure). Soluções-padrão de chumbo foram feitas a partir de solução estoque de Pb^{2+} $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, preparada pela dissolução de massa apropriada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, da marca Riedel-de Hæn, em ácido nítrico 0,5%, diluído a partir do ácido comercial (Merck) com densidade igual a $1,4 \text{ g.mL}^{-1}$, prevenindo a precipitação de sais de chumbo. A padronização foi feita por titulação amperométrica. Para a confecção dos padrões, volume adequado da solução estoque foi diluído em HCl (por sua vez, também diluído do ácido comercial - Merck - com densidade igual a $1,18 \text{ g.mL}^{-1}$), ora 1 mol.L^{-1} ora $1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, alcançando a ordem de micromolar. O mercúrio utilizado foi bidestilado sob vácuo, após tratamento químico com ácido nítrico e NaOH.

Vários métodos de coleta de amostra foram testados com base na pesquisa bibliográfica, sendo discernidos abaixo. A descrição dos materiais, soluções e reagentes utilizados será efetuada em cada caso.

5.1.1. Lavagem da mão do voluntário com solução extratora

De forma a retirar o metal encrustado na mão do voluntário, a mesma era inserida em um saco plástico de polietileno, do tipo utilizado para armazenamento de alimentos em congeladores, contendo 50mL de HCl 1 mol.L⁻¹. O meio extrator já servia como eletrólito suporte para a determinação eletroanalítica, não exigindo posterior tratamento.

O mesmo procedimento foi levado a cabo utilizando-se tampão acetato com pH 4,75 (ácido acético 50×10^{-3} mol.L⁻¹ e acetato de sódio 50×10^{-3} mol.L⁻¹), para efeito de comparação.

5.1.2. Retirada dos resíduos pela fricção de gaze de algodão na superfície da mão do voluntário

Compressas de gaze Thaluan (7,5cm²), 100% algodão, embebidas em HCl 1 mol.L⁻¹, eram friccionadas na superfície da mão contaminada e inseridas em

50 mL da solução ácida, acomodada no mesmo tipo de saco plástico, de onde eram retiradas as alíquotas para análise.

5.1.3. Amostragem com auxílio de fitas adesivas

Para contornar a amostragem relativamente agressiva com solução de HCl e tornar possível o mapeamento da superfície, avaliou-se também procedimento experimental similar àquele atualmente mais utilizado na rotina policial. Tiras de esparadrapo impermeável Cremer (2,5cm x 9m), com tecido em 100% algodão e resina acrílica e adesivo a base de borracha natural e resina, foram empregadas. Uma tira de cerca de 13cm de comprimento servia para amostrar a superfície da mão, sendo colada e removida consecutivas vezes na região dos dedos e da palma.

Dificuldades com a extração dos metais de tiras de esparadrapo conduziram às seguintes inovações: utilização de tiras de fita crepe na coleta dos resíduos, colagem das fitas sobre tela de Nylon antes da extração e, entre outros sistemas testados, extração com o sistema solução de HCl/clorofórmio (1:1 v/v). Cada tira de fita crepe, com 2,5cm de largura e, tipicamente, 10cm de comprimento, colada sobre tela de Nylon, era cortada em pequenos pedaços (<1cm) e inserida em recipiente contendo 10mL de clorofórmio e 10mL de ácido clorídrico $1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. O meio orgânico dissolvia a cola da fita crepe, deixando em suspensão as partículas metálicas. Posterior agitação manual trazia

estes metais até a interface, onde eram oxidados ao contato com a solução ácida, resultando em sua extração e solubilização na fase aquosa, aproveitada na posterior determinação analítica. Um esquema simplificado do método pode ser visto na **Figura 8**.

Figura 8. Esquema simplificado para retirada da amostra com fita crepe Tartan, marca 3M, ($A = 19 \text{ cm}^2$), a qual é apoiada em tela de Nylon e imersa em 10 mL de clorofórmio, para dissolução do adesivo. A agitação permite que o metal reduzido, Pb^0 , presente na fase orgânica, alcance a interface, onde, na presença de íons H^+ , ocorre a oxidação a íons Pb^{2+} , que migram para a fase aquosa.

Dois tipos de fita crepe foram avaliados, ambos da marca 3M. O primeiro, fita crepe Highland, apresentou elevada quantidade de cola (mesmo sendo inferior à do esparadrapo), inviabilizando a solubilização/extração com pequeno volume de solvente orgânico. O segundo, fita crepe Tartan, forneceu bons resultados.

5.2. Equipamentos

5.2.1. Instrumentação Analítica

O eletrodo de gota pendente utilizado foi o multimode modelo 663 VA Stand™, no modo HMDE, em conjunto com o Polarecord E 626, ambos da Metrohm (área da gota $\sim 1,8\text{mm}^2$). Como eletrodo de referência tinha-se o de Ag/AgCl, servindo como eletrodo auxiliar um fio de platina. Para as determinações em BIA, utilizou-se o micropipetador EDP Plus™, da marca Rainin, no modo *titrate*, efetuando-se injeções de $100\mu\text{L}$, a $4\mu\text{L.s}^{-1}$. Aplicou-se a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (50mV por 60ms), com potencial de eletrodeposição igual a -0,60V vs. Ag/AgCl, durante 25s (tempo da injeção de $100\mu\text{L}$ de amostra). A rampa de potencial iniciava-se aos -0,60V, atingindo os -0,30V, para análises exclusivas de chumbo, ou atingindo os -0,050V quando se queria simplesmente demonstrar a presença de cobre, a -0,22V. A varredura era feita a uma velocidade de 2mV/s. As determinações foram feitas sem eliminação do oxigênio dissolvido nas soluções.

A **Figura 9** traz uma foto do sistema BIA adaptado ao eletrodo de mercúrio. Nela, pode-se visualizar o micropipetador em conjunto com o eletrodo, demonstrando o aspecto do sistema.

Figura 9. BIA em eletrodo comercial de mercúrio.

5.2.2. Dispositivo para viabilizar a análise em banho

Conforme previamente mencionado, o fato dos eletrodos comerciais possuírem capilares orientados verticalmente para baixo, dificultando o acesso da ponteira do micropipetador, levou à construção de um adaptador que dirigisse o jato de amostra advindo do pipetador por sobre a gota de mercúrio. A **Figura 10** traz o desenho da célula eletroquímica desprovida e provida do adaptador em questão. Uma foto do detalhe mais importante do adaptador pode ser vista na **Figura 11**.

Figura 10. Adaptação do sistema BIA a eletrodo comercial. A: Célula eletroquímica: vista frontal. B: Célula eletroquímica: vista lateral – HMDE com dispositivo para análise em banho.

Figura 11. Detalhe: dispositivo simples para viabilizar análise em banho em células estacionárias.

Este dispositivo foi construído com materiais simples como ponteiras descartáveis de micropipetas e pequenas seções de tubos de silicone e Tygon, de modo a garantir a ausência de vazamentos e reforçar as junções.

Neste ponto, cabem algumas observações sobre o HMDE. O capilar do eletrodo de mercúrio apresentava, eventualmente, problemas de queda precoce das gotas ou mesmo entupimento parcial. Lavagem com ácido nítrico 1:1 era, em geral, suficiente para remediar a situação. Por vezes, era necessário extrair microbolhas do interior do capilar, o que se conseguia fazendo vácuo em sua extremidade e abrindo a válvula. Em última instância, substituíam-se o capilar. Após longos períodos, o contato elétrico entre a agulha metálica da válvula e a coluna de mercúrio tornava-se deficiente, devido à acumulação de óxidos. Limpeza, com troca do mercúrio (posteriormente reciclado por bidestilação), restabelecia a operação.

5.2.3. Armas utilizadas

Para a geração das amostras foram empregadas duas armas de fogo: um revólver e uma pistola semi-automática, com munição encamisada, cujas características estão presentes na **Figura 12**.

Revólver de aço inoxidável

marca TAURUS

calibre nominal .38s special

carga por deslocamento lateral

tambor de 6 câmaras

cano de 4 polegadas

raimento interno: 5 raia dextrógira

Pistola semi-automática

marca TAURUS

calibre nominal .380 ACP

carga por carregador (pente)

capacidade para 12 cartuchos

cano de 4 polegadas

raimento interno: 6 raia dextrógira

Figura 12. Armas utilizadas e suas características.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. BIA

6.1.1. Potencial de Eletrodeposição

Para definir os parâmetros experimentais da voltametria de redissolução, colocou-se na célula eletroquímica (não modificada), solução de Pb(II) em eletrólito de HCl 1 mol.L⁻¹ e aplicou-se potencial de -1,0 V, bem mais negativo que o necessário para a deposição de chumbo sobre a gota de mercúrio. Após alguns minutos de agitação, foi efetuada a varredura no sentido positivo do potencial, sendo o pico de reoxidação do chumbo ao redor de -0,4 V. O mesmo foi feito para cobre, que é reoxidado ao redor de -0,22V. Assim, sendo, para diminuir o tempo de varredura, escolheu-se o potencial de -0,6 V para realizar a eletrodeposição.

6.1.2. Desempenho do adaptador

A distância entre a saída da amostra injetada e a gota de mercúrio foi ajustada em, aproximadamente, 3 mm. Distâncias menores levam ao deslocamento da gota devido ao fluxo do pipetador, impedindo a determinação

analítica. Por outro lado, quanto maior tal distância, menor o sinal obtido devido ao menor rendimento da convecção do analito até o sensor. Estes efeitos também foram observados quando da utilização do eletrodo de gota sésil de mercúrio^{8,9}.

Através da injeção de cromóforo (azul de bromotimol), pôde-se visualizar a chegada do analito na gota de mercúrio, bem como sua dispersão no banho. O que se observa é um jato que atinge a gota, formando uma nuvem de amostra ao redor da mesma durante o resto da injeção. Como pode ser observado na **Figura 13**, esta nuvem se dissipa com boa velocidade após o término do procedimento, permitindo nova injeção sem efeito de memória.

A distância escolhida, de 3 mm, está em concordância com as análises matemáticas apresentadas em literatura¹⁴ para BIA com eletrodo distinto do HMDE.

A. Comportamento da
solução no início da injeção.

B. Comportamento da
solução durante a injeção

C. Comportamento da
solução ao final da injeção.

Figura 13. Injeção de cromóforo para avaliação da dispersão. A: no início da injeção. B: durante a injeção. C: no final da injeção. Distância da saída do adaptador à gota: 3mm. Volume injetado: 100 μ L. Velocidade de injeção: 4 μ L.s⁻¹.

6.1.3. Escolha do volume de amostra

Por fim, avaliou-se o modo pelo qual a variação do volume de amostra influenciava a determinação analítica por ASV. Volumes crescentes de uma solução $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ foram injetados no sistema. É sabido que quanto mais longo o tempo de eletrodeposição, maior o sinal de corrente obtido, pois maior quantidade dos íons metálicos pode se reduzir sobre a gota de mercúrio. Por este motivo, o modo *titrate* do micropipetador foi escolhido por apresentar a menor velocidade de injeção, constante em $4 \mu\text{L.s}^{-1}$ (nos modos comuns de injeção, tem-se outras três velocidades disponíveis: 23, 45 e $77 \mu\text{L.s}^{-1}$). Logicamente, quanto maior o volume de amostra injetado, maior o tempo de eletrodeposição. A **Figura 14** traz os valores dos picos de corrente registrados.

Figura 14. Variação dos valores de corrente de pico conforme volume de amostra injetado.

Pot. eletrodep.: $-0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$; vazão: $4 \mu\text{L.s}^{-1}$; eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pode-se observar que, na faixa acessível experimentalmente, os sinais crescem com o aumento de volume. Assim sendo, preferiu-se adotar o maior volume de amostra disponível no micropipetador, de 100 μL , por proporcionar o tempo máximo de eletrodeposição (cerca de 25s).

Através da extrapolação da linha de regressão, pode-se observar a presença de volume morto, relativo ao adaptador utilizado, da ordem de 10 μL . Apesar deste valor representar 10% do volume total injetado, não traz consigo maiores complicações para o método. Na prática, são desconsideradas as duas primeiras injeções de uma mesma solução, para garantir que a lavagem interna do injetor se complete, impedindo a interferência de outras soluções.

Pôde-se detectar concentrações da ordem de $2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} com o sistema BIA proposto. Este valor poderia ser reduzido com a retirada do oxigênio presente em solução, o qual ainda é eletroativo neste potencial. Todavia, para o analito em questão, esta sensibilidade atinge as expectativas, não exigindo pré-tratamento das amostras ou outra etapa no procedimento.

Aqui reside uma das vantagens do sistema BIA, o qual torna possível a análise de metais em baixas concentrações ainda na presença de oxigênio. Este interferiria em determinações convencionais por voltametria de redissolução anódica, as quais são efetuadas em células de grande volume, na presença de convecção forçada, com conseqüente intervalo de tempo mais longo para ocorrência da eletrodeposição de quantidades detectáveis dos metais. A

similaridade às células *wall-jet* facilita grandemente as determinações, em período de tempo reduzido, sem exigir, neste caso, que outras etapas sejam cumpridas, como, por exemplo, o borbulhamento do eletrólito com nitrogênio. Desvio padrão relativo de 1,8% foi encontrado após 15 injeções de uma solução padrão $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Com isto, foi possível definir os parâmetros de trabalho no sistema BIA para aplicação de ASV, os quais estão expressos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Parâmetro de trabalho do sistema BIA

Parâmetro	Especificação / Unidade
eletrodo de trabalho	HMDE
eletrodo de referência	Ag/AgCl
eletrodo auxiliar	Pt
potencial aplicado	-0,6V
tempo de eletrodeposição	25s
velocidade de injeção	$4\mu\text{L.s}^{-1}$
volume injetado	100 μL
distância da saída do adaptador à gota de mercúrio	3 mm
volume da célula (inerente à instrumentação)	15 mL

A **Figura 15** demonstra um exemplo dos picos observados quando da análise de Pb^{2+} e Cu^{+2} em sistema BIA por ASV. A -0,44V observa-se o sinal de

corrente referente a oxidação do chumbo metálico amalgamado na gota de mercúrio. Ainda, a $-0,22\text{V}$, observa-se a presença de cobre na mesma solução analisada. Em virtude da proporção chumbo/cobre variar conforme a amostra analisada, considerou-se, quando da análise de amostras reais, apenas os sinais referentes à oxidação do chumbo.

Figura 15. Exemplo de voltamograma obtido na análise de resíduos de disparo (revólver).

Pot. eletrodep.: $-0,60\text{V}$ vs Ag/AgCl ; tempo de eletrodep.: 25s; volume de amostra: $100\mu\text{L}$; vazão: $4\mu\text{L.s}^{-1}$; eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Um exemplo de curva de calibração obtida em condições ideais está na **Figura 16**, a qual indica boa linearidade (coeficiente de correlação = 0,993).

Figura 16. Calibração. Valores de corrente para $[Pb^{2+}]$ de 1 a $18 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Pot. eletrodep.: $-0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$; tempo de eletrodep.: 25s; volume de amostra: $100 \mu\text{L}$; vazão: $4 \mu\text{L/s}$; eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.1.4. Comparação entre os métodos de coleta

O método BIA desenvolvido para a quantificação de chumbo mostrou-se perfeitamente apropriado à aplicação prática investigada. Porém, alguns cuidados devem ser tomados no momento da coleta de amostras reais para evitar contaminações e tomada infundada de decisões.

O primeiro procedimento de coleta testado, com base em literatura⁵⁸, foi aquele baseado na lavagem da mão do atirador com uma solução extratora de $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme descrito no item 5.1.1. Para garantir que o chumbo detectado seja somente aquele de origem relacionada ao disparo, as mãos do

atirador devem ser cuidadosamente lavadas não apenas com água e sabão, mas também com a solução extratora, de forma a garantir que todo e qualquer resíduo advindo de contaminações prévias por manuseio ou disparos prévios não sejam percebidos na análise dos disparos.

Além disso, a arma utilizada deve ser previamente limpa, preferencialmente com a mesma solução extratora (pouco recomendável, no caso de HCl, que pode corroer as partes metálicas), com maior atenção para as regiões com maior contato com as mãos, ou seja, cabo e região do gatilho e cão. Alguns testes indicaram grandes quantidades de chumbo quando alguns destes cuidados não foram tomados ou quando se contaminava a mão do voluntário propositadamente, como na ocasião de carregamento da arma (quer fosse revólver ou pistola). Em suma, pode-se concluir que a faixa de concentração do metal pode indicar que o indivíduo tenha efetuado um disparo ou apenas se contaminado com chumbo em algum outro momento. Porém, somente o enredo dos fatos poderá precisar se o indivíduo realizou o disparo após carregar a arma, por exemplo.

Quanto à metodologia de amostragem, a exposição da mão de suspeitos ou voluntários a um ácido forte como o HCl, em concentração considerável (1 mol.L^{-1}), poderia vir a ser considerada por alguns, agressiva ou mesmo inaceitável, apesar de os voluntários não terem registrado qualquer efeito colateral (irritação, queimadura, ressecamento, ardor) mesmo após uma dezena

de exposições consecutivas. Por esta razão, decidiu-se experimentar, alternativamente, um ácido fraco, em menor concentração. Escolheu-se o tampão acetato $50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,75, por ser menos agressivo e por se assemelhar ao vinagre, produto encontrado em qualquer residência, que não acarreta receios para o indivíduo, especialmente no que tange à breve exposição das mãos.

Todavia, a utilização do tampão de ácido fraco em baixa concentração é ineficiente para a amostragem em pauta, vez que os valores de concentração do chumbo advindo de disparos com revólver eram muito inferiores àqueles obtidos a partir da extração com ácido forte. Isso se dá pela diferença da força e de concentração dos ácidos. Para explicar a falta de eficiência na liberação do resíduo pode-se argumentar que o ácido fraco ($[\text{H}^+] \sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) é pouco efetivo em viabilizar a oxidação do chumbo e pode ter dificuldades também em atacar a camada de gordura e suor presente na mão. Nas amostras coletadas após disparos com pistola, a quantidade de chumbo ficou abaixo do limite de detecção do método BIA empregado.

Naturalmente que cada disparo é único, pois muitas variáveis estão envolvidas, como os tipos de espoleta e de munição, a linearidade entre o tambor e o cano da arma, o alinhamento entre o percussor e a espoleta, posição da mão do atirador, etc.. Porém, o teste indica que, com a metodologia proposta, é possível avaliar a presença de chumbo oriundo dos disparos de ambos os tipos

de arma avaliados e, como não poderia deixar de ser, a arma de câmara fechada (pistola), ejeta menos resíduos na mão do usuário, dificultando a determinação analítica.

Comparou-se nas mesmas condições, a lavagem das mãos a extrações pela fricção de gaze embebida em solução ácida, $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, na superfície da mão do indivíduo bem como à utilização de adesivos, como o esparadrapo, atualmente utilizado para coletas pela Polícia Científica do Estado de São Paulo.

Para não ter que recorrer, nesta etapa, ao Instituto de Criminalística, onde eram efetuados os disparos de armas de fogo, a mão de um voluntário foi contaminada em laboratório, mediante fricção de cartuchos de revólver em sua superfície. A comparação dos métodos está resumida na **Figura 17**, que apresenta a concentração de chumbo em função do número da amostragem sucessiva após uma única contaminação.

Figura 17. Comparação dos métodos de coleta. Pot. eletrodep.: -0,60 V vs Ag/AgCl; tempo de eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100μL; vazão: 4μL.s⁻¹; eletrólito: HCl 1 x 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Os dados referentes à lavagem com HCl foram obtidos da seguinte forma: após a etapa de contaminação, efetuaram-se cinco lavagens consecutivas imergindo a mão em saquinhos de polietileno contendo 50mL de HCl 1 mol.L⁻¹. Os resultados demonstram que, já na primeira lavagem, fração preponderante (90%) dos resíduos de chumbo foi retirada, conforme desejado no método.

A coleta pela fricção de gaze molhada com HCl apresenta a mesma tendência da lavagem, com a maioria dos resíduos saindo também na primeira

extração, porém em proporção menor. Mesmo sendo menos satisfatório, este método poderia ser aceitável, não fosse a irritação da pele observada após extensiva fricção com a solução ácida. Outra ressalva decorre do maior número de etapas envolvidas (molhar a gaze com HCl, friccioná-la segurando-a com a mão e introduzi-la num recipiente), além de maior tendência à contaminação. Por estes motivos, o método foi abandonado.

A coleta de amostras com material adesivo, como o esparadrapo, remonta à rotina policial, que precede a aplicação do teste do rodizonato de sódio²⁵ e foi investigada nas mesmas condições acima expostas. Uma tira de esparadrapo com cerca de 32cm² de área foi utilizada para amostrar toda a superfície da mão, ao longo do comprimento dos dedos e palma. Em seqüência, a mesma tira era imersa e agitada em cinco alíquotas consecutivas de 50 mL de HCl 1 mol.L⁻¹. Quando se fazia as análises sem troca de gota entre as mesmas, praticamente nenhum sinal era observado, dando indícios de que material orgânico solubilizado do esparadrapo desencadeia o bloqueio do eletrodo de mercúrio. Fazendo-se a troca de gotas entre as análises, as determinações se tornavam possíveis, revelando tendência de extração semelhante à lavagem direta com ácido. Dentre estes três tipos de coleta, a lavagem permanecia como melhor escolha.

Posteriores tentativas com volumes menores de ácido, apoio do esparadrapo em tela de nylon, conforme a **Figura 8**, para facilitar a manipulação

e evitar que uma camada aderisse à outra, constantes trocas de gota e exposição do sistema ao ultrassom por três minutos não levaram a melhorias significativas. Visando aumentar a capacidade de oxidação do chumbo, em substituição do ácido clorídrico, tentou-se imergir as tiras de esparadrapo em ácido nítrico 1 mol.L^{-1} , mistura de HCl:HNO_3 3:1 (proporção similar à água régia) ou HCl com peróxido de hidrogênio, sem que houvesse avanços significativos. Como, na extração direta da pele, o HCl se mostrou efetivo, concluiu-se que o principal problema estava no encapsulamento dos resíduos dentro do material adesivo, não solúvel em ácido. Daí a necessidade de utilização de um solvente orgânico como coadjuvante.

Entre os solventes disponíveis em laboratório (clorofórmio, benzeno, tolueno, tetracloreto de carbono, éter etílico, THF e cicloexanona), o clorofórmio mostrou-se o mais eficiente para dissolver o adesivo do esparadrapo. Tiras do mesmo eram usadas para colher a amostra do metal de interesse de mãos contaminadas por contato com chumbinhos de espingarda de pressão. Nos primeiros testes, eram utilizados 6 chumbinhos, que liberavam muito mais chumbo que disparos reais.

Várias proporções entre o volume de clorofórmio e o de ácido foram tentadas (1:7; 1:4; 1:1; 2:1 em clorofórmio e ácido, respectivamente), bem como agitação manual e por ultrassom. Em geral, havia muita irreprodutibilidade das respostas e baixos sinais de corrente, independentemente da troca de gotas.

Apreciáveis quantidades de solvente orgânico eram necessárias para garantir a total dissolução do adesivo, nem sempre conseguida. Tentativas com tampão acetato $50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em lugar do HCl também foram efetuadas, porém a fase aquosa apresentava alguma turvação, provavelmente advinda da dissolução/emulsão de componentes do adesivo nesta fase, auxiliada pela molécula de ácido acético, que possui uma extremidade menos polar, inexistente no HCl.

Em resumo, o esparadrapo possui uma quantidade de adesivo muito elevada, a qual engloba as partículas de chumbo dificultando sua extração por solventes inorgânicos e exigindo exageradas quantidades de solvente orgânico para dissolução do adesivo com liberação das partículas de chumbo (e/ou óxidos), transporte à interface aquosa, oxidação e dissolução na fase aquosa.

6.1.5. Aperfeiçoamento da coleta com fita adesiva

A efetividade da coleta por lavagem com solução de HCl, em conexão com a BIA, foi demonstrada acima, permitindo quantificação de chumbo e, se necessário, de cobre. Todavia, a disseminação de traços de chumbo em ambientes internos e externos ocasiona o risco de serem obtidos falsos resultados positivos para pessoas que se contaminaram de outras maneiras que

não efetuando disparos, o que, em última análise, pode levar à penalização de inocentes.

Um estudo efetuado em Parma, Itália, em 1999, analisou, por MEV-EDX, a contaminação por partículas ambientais e ocupacionais do interior de automóveis, de mãos de motoristas que trabalharam no motor do carro, de baterias e pneus, de fogos de artifício e de muitos outros⁶³. Embora o estudo confirme que, na maioria dos casos, amostras ocupacionais não podem ser confundidas com RDAF, pois partículas compostas por Pb, Ba e Sb referem-se, exclusivamente, a resíduos de disparo, as pessoas são constantemente expostas aos três elementos principais de RDAF.

Se, sob o olhar do MEV, tal discernimento é possível, o mesmo não ocorre quando se usa técnicas eletroanalíticas, por sua vez, mais acessíveis e baratas. Todavia, esta discriminação poderia ser alcançada se a amostragem compreendesse um mapeamento da mão do indivíduo e as concentrações correlacionadas com a região da mão, mais ou menos exposta aos resíduos ejetados pela arma. Assim, a ratificação da autoria de disparo poderia ser feita com maior segurança, com base na distribuição dos contaminantes examinados.

A persistência das pesquisas com fitas adesivas contendo menor carga orgânica possibilitou uma aproximação da idealidade, como se verá mediante a aplicação de fita crepe como meio extrator dos resíduos encrustados na mão do atirador. A escolhida foi a fita crepe Tartan, da marca 3M, a qual apresenta uma

quantidade de adesivo 78% menor do que aquela encontrada no esparadrapo. Tal fita viabiliza a extração por clorofórmio, transferência do chumbo para a fase aquosa e determinações sem necessidade de trocas de gota freqüentes. Várias proporções foram testadas, concluindo-se que 10mL de clorofórmio e 10mL de ácido clorídrico constituíam o melhor sistema quando se analisava tiras da ordem de 25cm² (10cm de fita, com 25mm de largura). Em resumo, 1mL de clorofórmio e 1mL de ácido para cada centímetro (em comprimento) de fita crepe.

Com relação à concentração do ácido utilizado na extração, deve-se considerar que existe uma variedade de fitas Tartan no mercado. Algumas resistem a ácidos mais concentrados, porém aquela que foi utilizada no estudo, conveniente por ser de baixo custo e sua relativa facilidade de compra, apresentou interferentes quando exposta a HCl 1 mol.L⁻¹. A diluição de dez vezes do ácido ainda apresentou bons resultados, como se vê na **Figura 18**, ao contrário do que ocorre em concentrações mais baixas.

Figura 18. Eficiência da extração dos resíduos da fase orgânica por HCl em diferentes concentrações. Pot. eletrodep.: -0,60 V vs Ag/AgCl; tempo de eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100 μ L; vazão: 4 μ L.s⁻¹.

Quando do uso de HCl 1×10^{-3} mol.L⁻¹, mesmo para simulação com três chumbinhos, que levam a uma concentração de metais muito mais elevada do que aquela referente a um disparo, minúsculos sinais de corrente foram observados somente após três horas de extração em repouso, após a agitação manual inicial. Com análises imediatas quando do uso de HCl 10×10^{-3} mol.L⁻¹, sinais desprezíveis foram observados. Apenas com 1×10^{-1} mol.L⁻¹ pode-se constatar o perfil de extração, análogo àqueles da **Figura 17**, dos resíduos da fase orgânica. Mesmo quando se utilizava 1 chumbinho, que fornece sinais da ordem dos resíduos globais da mão após disparo com revólver, esta

concentração se mostrou eficiente. Tentativas com concentrações mais elevadas de ácido, $5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e 1 mol.L^{-1} foram feitas, mas ambas apresentaram interferências. Foi utilizada apenas uma tira de fita crepe nesta etapa do processo.

Antes de partir para as amostras reais, um outro experimento foi realizado, visando estabelecer a eficiência da coleta de chumbo, mediante repetição do processo com novas tiras de fita aplicadas na mesma área da pele da mão. Observa-se que a eficiência da Tartan é muito boa, pois cerca de 78% do total de chumbo determinado em 4 etapas sucessivas, foi recuperado na primeira aplicação, como pode ser constatado na **Figura 19**. Este resultado não se equipara ao obtido pela lavagem com $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Todavia, considerando-se os prós e contras, esta ainda é a melhor alternativa, por ser menos agressiva e prover mais informações, quando se faz o mapeamento com tiras paralelas.

Figura 19. Análise das extrações sucessivas pela fita crepe. Pot. eletrodep.: -0,60 V vs Ag/AgCl; tempo de eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100 μ L; vazão: 4 μ L.s⁻¹; eletrólito: HCl 1 x 10⁻¹ molL⁻¹.

6.1.6. Avaliação da presença de efeito de matriz

Por fim, avaliou-se a eventual presença de efeito de matriz advindo do procedimento escolhido. Os resultados podem ser vistos nas **Figuras 20A e 20B**. Novamente, a curva de calibração apresentou bom coeficiente de correlação. A adição de 100 μ L de amostra, oriunda de coleta mimetizada com 1 chumbinho, a 1mL de cada solução-padrão demonstra a ausência de efeito de matriz. A **Figura 21** une os resultados, promovendo melhor visualização dos mesmos.

A

B

Figura 20. A) Calibração. Valores de corrente para [Pb²⁺] de 1 a 8 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹. B) Padrões adicionados de amostra. Pot. eletrodep.: - 0,60V vs Ag/AgCl; t. eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100µL; vazão: 4µL.s⁻¹; eletrólito: HCl 1 x 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Figura 21. Visão global dos resultados da Figura 20.

6.1.7. Análise de amostras reais

Isto posto, foi possível avaliar o método com amostras reais. Várias amostras foram colhidas, advindas de disparos de revólver e pistola, com a fita crepe Tartan. Cada seção da mão do voluntário foi amostrada separadamente, com o intuito de mapear a superfície.

Para a lavagem prévia da mão do voluntário, foi utilizada solução ácida, HCl 1 mol.L^{-1} , posteriormente à lavagem com água e sabão. Isso garantiu que a mesma estivesse livre dos resíduos. Além disso, as armas foram previamente

limpas com a solução ácida, garantindo a confiabilidade das amostras. Nenhum resíduo foi encontrado nas mãos do indivíduo.

Para coleta das amostras, doze tiras de fita crepe foram dispostas por sobre a superfície das mãos dos voluntários da seguinte forma: cada um dos dedos foi recoberto com uma tira de fita crepe, em ambos os lados, com comprimentos variáveis conforme cada dedo. A palma e o dorso da mão receberam, por sua vez, um pedaço de fita com cerca de 10cm de comprimento. Os resultados obtidos através do mapeamento podem ser visualizados nas **Figuras 22, 23, 24 e 25**.

Inicialmente, efetuou-se a duplicata de um disparo, seguido de grupos de dois e quatro disparos, sempre fazendo-se a limpeza das mãos do voluntário entre os eventos. É digno de nota que as mãos do segundo voluntário que fazia a coleta das amostras também estava livre de contaminação, evitando o depósito de partículas de chumbo advindas do manuseio dos cartuchos durante o carregamento da arma.

Revólver (μg)	
1 disparo	
<p>palma</p> <p>polegar: $0,35 \pm 0,07$ indificador: $0,44 \pm 0,02$ médio: $0,45 \pm 0,04$ anelar: $0,41 \pm 0,03$ mínimo: $0,35 \pm 0,07$ palma: ----- total: $2,00 \pm 0,23$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: ----- indificador: ----- médio: $0,37 \pm 0,08$ anelar: ----- mínimo: ----- dorso: ----- total: $0,37 \pm 0,08$</p>
<p>palma</p> <p>polegar: $1,34 \pm 0,03$ indificador: $0,38 \pm 0,02$ médio: $0,49 \pm 0,02$ anelar: $0,39 \pm 0,02$ mínimo: $0,63 \pm 0,02$ palma: $0,74 \pm 0,09$ total: $3,67 \pm 0,20$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $0,76 \pm 0,13$ indificador: $0,72 \pm 0,08$ médio: $0,68 \pm 0,03$ anelar: $0,63 \pm 0,02$ mínimo: $0,86 \pm 0,07$ dorso: $0,72 \pm 0,05$ total: $4,37 \pm 0,38$</p>

Figura 22. Mapeamento da mão após 1 disparo com revólver (duplicata).

2 disparos	
<p>palma</p> <p>polegar: $1,69 \pm 0,14$ indicador: $1,78 \pm 0,14$ médio: ----- anelar: $1,56 \pm 0,11$ mínimo: $1,74 \pm 0,14$ palma: $0,79 \pm 0,14$</p> <p>total: $7,56 \pm 0,67$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $1,35 \pm 0,06$ indicador: $1,27 \pm 0,14$ médio: $0,86 \pm 0,18$ anelar: $1,22 \pm 0,14$ mínimo: $1,33 \pm 0,13$ dorso: $1,30 \pm 0,12$</p> <p>total: $7,33 \pm 0,77$</p>
4 disparos	
<p>palma</p> <p>polegar: $3,64 \pm 0,14$ indicador: $2,95 \pm 0,14$ médio: $2,46 \pm 0,16$ anelar: $3,37 \pm 0,15$ mínimo: $3,30 \pm 0,17$ palma: -----</p> <p>total: $15,72 \pm 0,76$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $2,25 \pm 0,15$ indicador: $1,90 \pm 0,16$ médio: $1,69 \pm 0,15$ anelar: $2,46 \pm 0,29$ mínimo: ----- dorso: -----</p> <p>total: $8,30 \pm 0,75$</p>

Figura 23. Mapeamento da mão após 2 e 4 disparos com revólver.

Pistola (μg)	
1 disparo	
<p>palma</p> <p>polegar: $1,66 \pm 0,04$ indificador: $0,55 \pm 0,05$ médio: $0,33 \pm 0,08$ anelar: $0,24 \pm 0,01$ mínimo: $0,42 \pm 0,04$ palma: $0,46 \pm 0,07$ total: $3,66 \pm 0,29$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $0,30 \pm 0,01$ indificador: $0,28 \pm 0,02$ médio: $0,31 \pm 0,02$ anelar: $0,34 \pm 0,02$ mínimo: $0,33 \pm 0,02$ dorso: $0,41 \pm 0,04$ total: $1,97 \pm 0,13$</p>
<p>palma</p> <p>polegar: $0,22 \pm 0,02$ indificador: $0,10 \pm 0,02$ médio: $0,16 \pm 0,03$ anelar: $0,19 \pm 0,02$ mínimo: $0,33 \pm 0,03$ palma: $0,18 \pm 0,02$ total: $1,18 \pm 0,14$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $0,26 \pm 0,05$ indificador: $0,19 \pm 0,02$ médio: $0,20 \pm 0,02$ anelar: $0,20 \pm 0,02$ mínimo: $0,24 \pm 0,02$ dorso: $0,30 \pm 0,01$ total: $1,39 \pm 0,14$</p>

Figura 24. Mapeamento da mão após 1 disparo com pistola (duplicata).

2 disparos	
<p>palma</p> <p>polegar: $1,31 \pm 0,06$ indicaor: $0,44 \pm 0,06$ médio: $1,01 \pm 0,06$ anelar: $1,42 \pm 0,06$ mínimo: $0,30 \pm 0,02$ palma: $1,12 \pm 0,05$ total: $5,60 \pm 0,31$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $1,28 \pm 0,06$ indicaor: $0,88 \pm 0,06$ médio: ----- anelar: $1,00 \pm 0,06$ mínimo: $1,35 \pm 0,12$ dorso: $2,38 \pm 0,18$ total: $6,89 \pm 0,48$</p>
4 disparos	
<p>palma</p> <p>polegar: $1,63 \pm 0,09$ indicaor: $1,55 \pm 0,16$ médio: $1,16 \pm 0,07$ anelar: $1,59 \pm 0,13$ mínimo: $0,73 \pm 0,10$ palma: $1,84 \pm 0,22$ total: $8,50 \pm 0,77$</p>	<p>dorso</p> <p>polegar: $1,69 \pm 0,02$ indicaor: $0,65 \pm 0,05$ médio: $0,15 \pm 0,04$ anelar: $0,78 \pm 0,05$ mínimo: $0,14 \pm 0,02$ dorso: $0,24 \pm 0,09$ total: $3,65 \pm 0,27$</p>

Figura 25. Mapeamento da mão após 2 e 4 disparos com pistola.

Como se pode observar, a explosão decorrente do disparo faz com que as partículas se espalhem e alcancem praticamente todas as regiões da mão. Mais uma vez, pôde-se deduzir que armas de fogo com câmara fechada (pistola) liberam uma quantidade de resíduos menor do que aquela relacionada a disparos de armas com câmara aberta (revólver). Todavia, existe uma proporcionalidade entre o número de disparos efetuados e a quantidade de resíduos (chumbo) depositada na mão do indivíduo.

É difícil indicar um padrão de dispersão rígido dos resíduos que leve à determinação precisa do tipo de arma utilizado, o que pode ser notado pela ausência de reprodutibilidade entre os resultados obtidos com 1 disparo com cada arma de fogo. Porém, pode-se inferir que existe maior tendência de depósito de resíduos na região dos dedos polegar e indicador e nas regiões da palma e do dorso da mão.

O cone de dispersão formado pelos resíduos após o disparo acaba por seguir um processo espontâneo de espalhamento. Acredita-se que a explosão espalhe as partículas radialmente, atingindo alguns centímetros de altura e caindo, como chuva, sobre a mão do atirador. Considerando-se que a saída da câmara, quer seja aberta ou fechada, localiza-se próxima à região do polegar e do indicador, tem-se que este local apresenta maior contaminação. A **Figura 26A** exemplifica a formação do cone de dispersão tanto próximo ao local da

explosão quanto na saída do cano da arma. Na **Figura 26B**, pode-se observar a dispersão na saída do cano da arma no momento do disparo.

Figura 26. A: Cones de dispersão após um disparo. B: Foto de um disparo indicando o cone de dispersão na saída do cano da arma.

Dada esta capacidade de espalhamento, não foi necessário considerar disparos efetuados com as duas mãos, casos em que a mão esquerda atua como apoio para a mão direita (voluntário destro), dando firmeza e direcionando com maior precisão a mira em função do alvo. A mão de apoio não seria suficientemente contaminada para indicar qualquer informação realmente relevante. Assim sendo, foram considerados apenas disparos efetuados com a mão direita, com ambas as armas.

Por fim, a detecção eletroanalítica em sistema BIA proporcionou a determinação de resíduos de disparos de armas de fogo de maneira muito satisfatória, promovendo, inclusive, o mapeamento da mão do indivíduo. A

técnica confere grande desenvoltura ao perito, o qual é capaz de determinar inclusive os resíduos de disparo de armas de fogo de câmara fechada com extremo baixo custo, atribuição esta muito peculiar da combinação BIA/ASV/HMDE.

6.2. Extensão ao sistema FIA

Com base nos resultados obtidos com o sistema de injeção em banho, o passo seguinte consistiu, naturalmente, na avaliação da viabilidade do uso do sistema de injeção em fluxo para a entrega do analito ao detector. A flexibilidade deste sistema de injeção é bastante atraente por permitir desde o pré-tratamento de amostras *in line* até a automação total. Resultados interessantes foram observados, indicando que o sistema FIA também pode ser utilizado para a determinação em questão, porém considerando-se algumas observações.

6.2.1. Sistema de análise por injeção em fluxo

Na técnica de análise por injeção em fluxo, a amostra torna-se parte de uma corrente em que as etapas de adição de reagentes, medida e descarte ocorrem durante o trajeto⁶⁴. Conforme descrito em literatura⁶⁵, após a injeção da

amostra ocorre o fenômeno de dispersão, principalmente radial, pois em tubos estreitos a dispersão longitudinal não apresenta grande importância.

A **Figura 27** representa um sistema FIA simples, onde uma bomba peristáltica, C, faz a sucção da solução carregadora B, de modo que a mesma preencha todo o trajeto, e do reagente A. Um injetor manual, D, acoplado a uma seringa plástica, G, permite a entrada da amostra E no circuito, de volume proporcional ao comprimento da alça de amostragem F. Neste exemplo, tem-se que o reagente A se mistura à amostra E na bobina de reação H e o produto da reação fornece um sinal ao detector analítico I. No fim do trajeto, a solução alcança o descarte J.

Figura 27. Exemplo de sistema FIA. A: frasco com reagente; B: frasco com solução carregadora; C: bomba peristáltica; D: injetor; E: frasco com a amostra; F: alça de amostragem; G: seringa; H: bobina de reação; I: detector; J: descarte.

A dispersão é influenciada por três fatores inter-relacionados: o volume da amostra, o comprimento do tubo e a vazão da bomba. Devido à montagem experimental, estes três fatores são constantes, para todas as análises, acarretando dispersão inalterada. Deste modo, existe uma relação entre C , concentração de pico no detector - o que é realmente medido - e C_0 , concentração do analito injetado ($D = C_0 / C$), permitindo o uso de uma reta de calibração, relacionando alturas relativas de pico com as concentrações conhecidas.

Assim, é possível a determinação da concentração de certo analito numa amostra pela medida, nas mesmas condições experimentais, da altura do pico detectado, com auxílio da curva de calibração. Este aspecto é o que fundamenta a análise por injeção em fluxo.

As técnicas de separação em fluxo podem ser classificadas de acordo com o tipo de interface onde ocorre a transferência de massa. Assim sendo, os tipos de separação reportados em literatura subdividem-se em^{66,67}:

- líquido/líquido: extração por solvente e diálise;
- líquido/gás: difusão de gás, geração de hidretos ou de vapor frio;
- líquido/sólido: troca iônica, adsorção, eletrodeposição/eletroredissolução, precipitação/dissolução e co-precipitação/dissolução.

Assim sendo, o sistema proposto se encaixa na denominação separação líquido/sólido. No presente trabalho, a etapa de eletrodeposição do metal não é

feita durante a interrupção do fluxo, *stopped flow*, apesar do sinal analítico ser muito mais elevado. Este procedimento foi abolido por ser difícil garantir que a região do *plug* de amostra em contato com o detector fosse sempre a mesma durante as várias injeções. Deste modo, a eletrodeposição se dava em fluxo contínuo, sem a parada ou a redução da vazão da bomba peristáltica, logo após a injeção da amostra.

6.2.2. Dispositivo desoxigenador

Uma das diferenças mais marcantes entre os sistemas de injeção e banho e em fluxo observadas neste trabalho está na influência do oxigênio dissolvido sobre o sinal analítico observado.

As características de célula *wall jet* do sistema BIA permitem que o sinal analítico advindo da reoxidação do chumbo não sofra influências significativas do sinal da segunda espécie eletroativa neste mesmo potencial, o oxigênio. É possível observar linhas-base sem qualquer sinal analítico ao efetuar as etapas de eletrodeposição e de varredura durante a passagem de eletrólito puro, saturado de ar ($O_2 \sim 0,5 \text{ mM}$) como indica a **Figura 28**.

Figura 28. Linhas-base quando da aplicação do sistema BIA na presença de oxigênio. Pot. eletrodep.: - 0,60V vs Ag/AgCl; t. eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100 μ L; vazão: 4 μ L.s⁻¹, eletrólito: HCl 1 x10⁻¹ mol.L⁻¹.

Entretanto, o mesmo não ocorre no sistema FIA, como pode ser visto na **Figura 29**. A presença do oxigênio impede, nitidamente, a formação da linha-base impedindo a visualização do sinal referente ao analito de interesse.

Figura 29. Sinal observado quando da aplicação do sistema FIA na presença de oxigênio.

Pot. eletrodep.: $-0,60\text{V}$ vs Ag/AgCl; t. eletrodep.: 25s; volume de amostra: $100\mu\text{L}$; vazão: $16,7\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$; eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por este motivo, foi necessária a inclusão de um dispositivo desoxigenador⁶⁸ capaz de retirar este interferente do fluxo. A **Figura 30** mostra o esquema do mesmo. Uma segunda versão que permite a convergência de vasos comunicantes no interior do aparato também já foi demonstrada⁶⁹.

Figura 30. Desoxigenador. A: frasco de vidro, B: Tampa plástica do frasco, C: entrada da solução, D: conexão para bomba de vácuo, E: saída de solução, F: tubos de silicone (d.i. $\sim 0,5\text{mm}$).

Nesta versão, um frasco de vidro A, com vedação hermética, e capacidade para 100 mL, contém cerca de 3 metros de mangueira de silicone, F, de mesmo calibre que a tubulação externa. A tampa, B, apresenta duas perfurações, para entrada, C, e saída, E, do tubo, permeável à passagem de gases. O terceiro orifício, D, completa o sistema, conectando-se à bomba de vácuo.

6.2.3. Dispositivo para viabilizar a análise em fluxo

Da mesma forma que a orientação do capilar do eletrodo de gota pendente de mercúrio dificulta a aplicação do sistema de análise por injeção em banho em

eletrodos comerciais, o mesmo se dá quando se deseja aplicar o sistema FIA em conjunto com o mesmo equipamento.

Por este motivo, foi também necessário o uso de outro adaptador, desenvolvido em laboratório⁶⁹, capaz de direcionar o fluxo diretamente sobre a gota de mercúrio. O dispositivo é montado a partir de seções de tubos de silicone e partes de ponteiros descartáveis de micropipetas, apresentando pequeno volume morto. A retenção de bolhas de ar, que causam o deslocamento da gota de mercúrio, não ocorre. A **Figura 31** traz um desenho e uma foto do adaptador.

Figura 31. A) Foto do dispositivo para análise em fluxo. B) Detalhamento: A: tubo de silicone, B: eletrodo de mercúrio, C: perfuração do tubo de silicone, D: conexão com o sistema em fluxo, E: saída do fluxo, Fonte: corte da ponteira.

O tubo de silicone, A, é conectado ao capilar de vidro, B, sob pressão. Dois orifícios, C e D, proporcionam a entrada e a saída do fluxo,

respectivamente, dependentes dos limites impostos pela secção chanfrada, E, de ponteira descartável de micropipetador. O capilar de vidro se ajusta à secção da ponteira, impedindo que a gota de mercúrio, F, seja deslocada.

A **Figura 32** mostra o sistema de análise por injeção em fluxo utilizado. Deve-se ressaltar que o desoxigenador liga-se ao adaptador através de um capilar de sílica fundida, do tipo utilizado em determinações cromatográficas, o qual impede a recontaminação do fluxo.

Figura 32. Sistema FIA utilizado. A: frasco com eletrólito; B: bomba peristáltica; C: injetor; D: frasco com a amostra; E: seringa; F: desoxigenador; G: detector; H: descarte.

É interessante notar que a todo instante a gota de mercúrio está submetida ao fluxo do sistema, diferentemente do que ocorre no sistema por injeção em banho. Neste, a gota encontra-se em repouso e, repentinamente, um jato de amostra, com velocidade bastante considerável, é expelido sobre sua superfície.

Daí a influência da distância entre a gota e saída do fluxo sobre a estabilidade do detector e o sinal analítico medido. Já no sistema em fluxo, esta distância não traz grandes implicações, pois a gota já está perfeitamente adaptada ao fluxo, não percebendo qualquer mudança física quando da injeção da amostra.

6.2.4. Definição dos parâmetros experimentais para FIA

6.2.4.1. Escolha da Vazão

Uma solução 1×10^{-6} mol.L⁻¹ de Pb²⁺ foi utilizada para determinar a vazão ótima do sistema em fluxo em questão. Como eletrólito suporte, era utilizada uma solução 1×10^{-1} mol.L⁻¹ de HCl. Injeções de 100 µL do analito, em vazões diferentes, indicaram que quanto maior a velocidade do fluxo, menor o sinal analítico detectado.

Isto pode ser facilmente explicado pelo intervalo de tempo de contato entre o analito e o detector, o qual é reduzido conforme a vazão da bomba peristáltica aumenta.

Pode-se observar na **Figura 33** que o sinal analítico de maior intensidade ocorre a 35rpm, ou 1,0 mL.min⁻¹ (16,7 µL.s⁻¹). Este valor foi escolhido para as determinações não apenas por oferecer sinal maior e por exigir menor esforço por parte dos vasos comunicantes, os quais sofrem desgaste principalmente na região em contato com a bomba peristáltica, mas também por fornecer os

resultados em um intervalo de tempo viável para o operador. Não foi observada qualquer influência advinda da pulsação da bomba peristáltica sobre o sinal analítico em qualquer das velocidades de fluxo.

Figura 33. Correntes de pico em função da velocidade da bomba em sistema FIA. Pot. eletrodep.: -0,60V vs Ag/AgCl; t. eletrodep.: 25s; volume de amostra: 100 μ L; analito: Pb^{2+} 1×10^{-6} mol.L $^{-1}$, eletrólito: HCl 1×10^{-1} mol.L $^{-1}$.

6.2.4.2. Escolha do volume de amostra

Escolhida a vazão de 1,0mL.min $^{-1}$ (16,7 μ L.s $^{-1}$, 35rpm), partiu-se para a determinação do volume de amostra mais apropriado para o sistema. Analogamente ao procedimento acima descrito, volumes de 25, 50, 100, 200 e

300 μL de uma solução $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} foram injetados no sistema em fluxo, contendo $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Para variar o volume de amostra, alças de amostragem correspondentes eram inseridas no sistema. Como esperado, maiores volumes de amostra fornecem sinais analíticos mais elevados, como pode ser observado na **Figura 34**. Escolheu-se o volume de 200 μL por contrabalançar os valores de corrente e o tempo gasto durante a eletrodeposição.

Figura 34. Correntes de pico em função do volume de amostra em sistema FIA. Pot. eletrodep.: -0,60V vs Ag/AgCl; t. eletrodep.: 60s; vazão: $16,7 \mu\text{L.s}^{-1}$; analito: $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Assim sendo, os parâmetros utilizados pelo sistema em fluxo para análise de resíduos de disparos de armas de fogo, estão resumidos na **Tabela 2**, onde são comparados aos parâmetros utilizados em BIA.

Tabela 2. Parâmetro de trabalho do sistema FIA em comparação aos do sistema BIA.

Parâmetro	Especificação / Unidade	
	BIA	FIA
eletrodo de trabalho	HMDE	HMDE
eletrodo de referência	Ag/AgCl	Ag/AgCl
eletrodo auxiliar	Pt	Pt
potencial de acumulação	-0,6V	-0,6V
duração da aplicação do potencial	30s	60s
velocidade de injeção	4 μ L.s ⁻¹	16,7 μ L.s ⁻¹ (1mL.min ⁻¹)
volume injetado	100 μ L	200 μ L
distância da saída do adaptador à gota de mercúrio	3mm	3mm
volume da célula (inerente à instrumentação)	15 mL	15 mL

A Figura 35 traz um exemplo de curva de calibração obtida para FIA nas condições acima.

Figura 35. Calibração. Valores de corrente para $[\text{Pb}^{2+}]$ de 1 a $16 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Pot. eletrodep.: $-0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$; tempo de eletrodep.: 60s; volume de amostra: $200 \mu\text{L}$; vazão: $16,7 \mu\text{L/s}$; eletrólito: $\text{HCl } 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Verifica-se boa linearidade e excelente coeficiente de correlação. Todavia, a sensibilidade, avaliada pelo coeficiente angular, é cerca de 4 vezes menor que a observada em BIA, mesmo usando o dobro de volume de amostra. Entre os fatores que contribuem para este comportamento tem-se o menor tempo de exposição da gota ao analito (desprezada a dispersão, somente 12s contra 25s em BIA) e menor convecção. Isto porque o adaptador para BIA aproxima-se da

operação em regime de *wall jet*, comprimindo a camada de difusão, enquanto que o adaptador cônico usado para FIA facilita a passagem da solução ao redor da gota, ou seja, a espessura da camada de difusão sofre redução menor. Todavia, como o oxigênio é eliminado previamente no FIA (onde interfere mais) mas não no BIA, a corrente residual mais baixa e estável permite trabalhar com escala mais sensível de corrente, de modo que, no final, o limite de detecção se torna até um pouco mais favorável, a saber, $5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. A repetibilidade relativa dos picos registrados é de 2,1% (n=12) para concentração de chumbo de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.2.5. Aplicação a amostras reais

Após a definição dos principais parâmetros para análise de chumbo no sistema em fluxo, examinou-se sua aplicação a amostras reais. Para possibilitar a comparação direta com os resultados obtidos por BIA, preferiu-se amostras remanescentes da coletada pelo procedimento de lavagem das mãos dos voluntários com solução extratora. A **Figura 36**, reúne os resultados obtidos pelas duas técnicas.

Figura 36. Comparação de resultados obtidos por BIA e FIA para amostras reais coletadas por lavagem das mãos com HCl. Condições experimentais similares às das figuras 20 e 35, respectivamente.

Verifica-se que não há diferença significativa dos resultados, quer seja para disparos efetuados com revólver, que deixam mais resíduos, ou por pistola, indicando que ambos as aplicações estão dentro do alcance do método.

Futuramente, comparação similar deveria ser realizada para o procedimento de amostragem com fita crepe, havendo boas razões para acreditar que também possa ser utilizada com sucesso comparável.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O adaptador proposto viabilizou a prática de BIA com detecção voltamétrica em eletrodos de gota pendente mercúrio comerciais. O dispositivo é simples e barato, podendo ser adaptado facilmente ao capilar de vidro do

eletrodo. Assim pela primeira vez em BIA, foi possível combinar as propriedades insuperáveis destes eletrodos – elevada sobretensão de hidrogênio e facilidade de renovação (em caso de contaminação) com excelente repetibilidade – à seletividade e à sensibilidade da voltametria com acumulação. Na etapa de pré-concentração, a própria convecção proporcionada pelo jato impingente na gota de mercúrio durante o período de 25s de injeção da amostra é suficiente, sendo dispensável o uso de agitador mecânico.

O sistema FIA com detecção voltamétrica após acumulação pode, igualmente, ser utilizado para determinação de resíduos de chumbo em disparos de armas de fogo. Além do adaptador para operar em fluxo com eletrodos comerciais de mercúrio, é imprescindível a desoxigenação em linha, conseguida com dispositivo anteriormente desenvolvido. O equipamento necessário é mais complexo mas a introdução de amostra é facilitada, por não ser necessário manipular o pipetador automático para fazer a injeção.

Dentre as técnicas de amostragem, a lavagem das mãos com solução extratora é bastante eficiente. Porém, o mapeamento da superfície das mãos só é possível através do uso de fitas adesivas. A fita Tartan utiliza materiais adesivos, em menor quantidade (20% em massa), diferentes daqueles do esparadrapo, sendo mais apropriada para a coleta, por possibilitar extração semi-quantitativa do metal aderido com o auxílio de pequena quantidade de solvente orgânico (clorofórmio). Além disso, o uso desta fita não promove envenenamento da gota

de mercúrio, oferecendo ainda a possibilidade de mapeamento das mãos do indivíduo. Todavia, não é possível detectar cobre por provável complexação no meio orgânico.

Disparos consecutivos da mesma arma não resultam em padrão constante de distribuição dos resíduos, principalmente por causa da variabilidade no posicionamento da(s) mão(s) do operador, acentuada quando a arma é usada por diferentes indivíduos. Adicionalmente, pode haver variações nos projéteis (mesmo quando de mesma fabricação), do alinhamento do tambor ou do pente da arma, do toque do cão na espoleta, entre outras. Assim, cada disparo é único e, dependendo do caso, praticamente qualquer região da mão pode apresentar maior ou menor contaminação pelos resíduos, costumando ser mais afetados o polegar e o indicador, bem como a palma e o dorso da mão. Disparos consecutivos sem limpeza das mãos devem levar a um acúmulo de resíduos, nem sempre fácil de comprovar por possíveis deficiências da amostragem.

Em suma, o sistema BIA-ASV-HMDE combinado à amostragem com fita adesiva oferece nova e atraente alternativa para análise de resíduos de chumbo de disparos de armas de fogo com equipamento e métodos simples e acessíveis, permitindo inclusive o mapeamento da mão do indivíduo. Para aplicação rotineira de alta demanda, a amostragem em solução extratora combinada com determinação por FIA-ASV-HMDE, algo mais complexa, proporciona maior rapidez e comodidade de operação.

Alcançado o objetivo de encontrar uma metodologia viável, de baixo custo, prática e rápida para análise de chumbo advindo de resíduos de disparo de armas de fogo, abre-se a perspectiva de amostrá-los em diferentes matrizes como paredes, roupas, pele humana, em placas de metal (mimetizando um disparo em um automóvel, por exemplo) e onde mais houver necessidade. O mapeamento dos resíduos pode auxiliar também na avaliação da distância entre a arma e o ponto de colisão do projétil. Comparação com armas de grosso calibre, como as espingardas e escopetas também seria interessante. Como os canos destes tipos de arma são mais longos, possivelmente os resíduos nas mão do atirador ou nos alvos possa permitir a sua distinção de armas de pequeno calibre.

Naturalmente, esta é apenas uma das potenciais aplicações de BIA com detecção voltamétrica em eletrodo de gota de mercúrio. Diversas outras espécies eletroativas orgânicas e inorgânicas estudadas por polarografia ou voltametria poderão beneficiar-se desta combinação, especialmente quando a presença de oxigênio puder ser tolerada, no que parece vantajosa a técnica de onda quadrada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zarzuela, José Lopez; *O Laudo*, Porto Alegre, **1985**, 6 (11), 35.
2. Wang, J., Taha, Z.; *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1053.
3. Wang, J.; Chen, L.A.; Angnes, L.; Tian, B.M; *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 267, 171.
4. Wang, J., Taha, Z.; *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 252, 215.
5. Wang, J., Angnes, L.; *Anal. Lett.*, **1993**, 26, 2329.
6. Wang, J., Chen, L.; *Analyst*, **1994**, 119, 1345.
7. Pedrotti, J.J., Angnes, L., Gutz, I.G.R.; *Electroanalysis*, **1992**, 4, 635.
8. De Donato, A., Pedrotti, J.J., Gutz, I.G.R., XXXVI Congresso Brasileiro de Química, Livro de Resumos, **1996**, QA13.
9. De Donato, A., Pedrotti, J.J., Gutz, I.G.R., *Electroanalysis*, **1999**, 11, 1124.
10. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Mitoseriu, L.C.; *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 3145.
11. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Tugulea, L.; *Electroanalysis*, **1996**, 8, 639.
12. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Tugulea, L.; *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 322, 151.
13. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Matysik, F.M., Matysik, S, Kumbhat, S.; *Talanta*, **1996**, 43, 2015.

-
14. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Mitoseriu, L.C.; *Electroanalysis*, **1995**, 7, 225.
15. Brett, C.M.A., Fungaro, D.A., Morgado J.M., Gil, M.H.; *J. of Electroanal. Chem*, **1999**, 468, 26.
16. Brett, C.M.A., Fungaro, D.A.; *Talanta*, **2000**, 50, 1223.
17. Brett, C.M.A., Inzelt, G, Kertesz, V; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 119.
18. Fungaro, D.A, Brett, C.M.A.; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 257.
19. Thavarungkul, P., Suppapitnarm, P, Kanatharana, P., Mattiasson, B; *Biosensors & Bioelectronics*, **1999**, 14, 19.
20. Backofen, U, Hoffmann, W., Matysik, F.M.; *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 362, 213.
21. Meng, H., Caddy, B.; *J. of Forensic Sci.*, **1997**, 42, 553.
22. Basu, S.; *J. of Forensic Sci.*, **1982**, 27, 72.
23. Wolten, G.M., Nesbitt, R.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1980**, 25, 533.
24. Cowan, M.E., Purdon, P.L.; *J. of Forensic Sci.*, **1967**, 12, 19.
25. Harrison, H.C., Gilroy, R.; *J. of Forensic Sci.*, **1959**, 4, 184.
26. Bartsch, M.R., Kobus, H.J., Wainwright, K.P.; *J. of Forensic Sci.*, **1996**, 41, 1046.
27. Rudzitis, E., Kopina, M., Wahlgren, M.; *J. of Forensic Sci.*, **1973**, 18, 93.
28. McFarland, R.C., McLain, M.E.; *J. of Forensic Sci.*, **1973**, 18, 226.
29. Kilty, J.W.; *J. of Forensic Sci.*, **1975**, 20, 219.

-
30. Krishnan, S.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1967**, 12, 471.
31. Krishnan, S.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1967**, 12, 112.
32. Pillay, K.K.S., Jester, J.A., Fox, H.A.; *J. of Forensic Sci.*, **1974**, 19, 768.
33. Krishnan, S.S., Gillespie, K.A., Anderson, E.J.; *J. of Forensic Sci.*, **1971**, 16, 144.
34. Krishnan, S.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1974**, 19, 789.
35. Koons, R.D., Havekost, D.G., Peters, C.A.; *J. of Forensic Sci.*, **1987**, 32, 846.
36. Goleb, J.A., Midkiff, C.R.; *J. of Forensic Sci.*, **1975**, 20, 701.
37. Havekost, D.G., Peters, C.A., Koons, R.D.; *J. of Forensic Sci.*, **1990**, 35, 1096.
38. Jones, P.F., Nesbitt, R.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1975**, 20, 231.
39. Koons, R.D., Havekost, D.G., Peters, C.A.; *J. of Forensic Sci.*, **1988**, 33, 35.
40. Stone, I.C., Petty, C.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1974**, 19, 784.
41. Brazeau, J., Wong, R.K.; *J. of Forensic Sci.*, **1997**, 42, 424.
42. Nesbitt, R.S., Wessel, J.E., Jones, P.F.; *J. of Forensic Sci.*, **1976**, 21, 595.
43. Andrasko, J., Maehly, A.C.; *J. of Forensic Sci.*, **1977**, 22, 279.
44. Matricardi, V.R., Kilty, J.W.; *J. of Forensic Sci.*, **1977**, 22, 725.
45. Basu, S., Ferriss, S., Horn, R.; *J. of Forensic Sci.*, **1984**, 29, 843.
46. Tillman, W.L.; *J. of Forensic Sci.*, **1987**, 32, 62.
47. Zeichner, A., Levin, N., Springer, E.; *J. of Forensic Sci.*, **1991**, 36, 1020.
48. Zeichner, A., Levin, N.; *J. of Forensic Sci.*, **1993**, 38, 571.

-
49. Wrobel, H.A., Millar, J.J., Kijek, M.; *J. of Forensic Sci.*, **1998**, 43, 324.
50. Zeichner, A., Schechter, B., Brener, R.; *J. of Forensic Sci.*, **1998**, 43, 493.
51. Singer, R.L., Davis, D., Houck, M.M.; *J. of Forensic Sci.*, **1996**, 41, 195.
52. Koons, R.D.; *J. of Forensic Sci.*, **1998**, 43, 748.
53. Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, **1980**, Wiley, New York.
54. Krishnan, S.S.; *J. of Forensic Sci.*, **1977**, 22, 304.
55. Tassa, M., Adan, N., Zeldes, N., Leist, Y.; *J. of Forensic Sci.*, **1982**, 27, 671.
56. Basu, S., Boone, C.E., Denio Jr., D.J., Miazga, R.A.; *J. of Forensic Sci.*, **1997**, 42, 571.
57. Wrobel, H.A., Millar, J.J., Kijek, M.; *J. of Forensic Sci.*, **1998**, 43, 178.
58. Konanur, N.K., vanLoon, G.W.; *Talanta*, **1977**, 24, 184.
59. Briner, R.C.; *J. of Forensic Sci.*, **1985**, 30, 945.
60. Briner, R.C., Chouchoiy, S., Webster, R.W.; *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 172, 31.
61. Bohannan, E.W., Van Galen, D.A.; *J. of Forensic Sci.*, **1991**, 36, 886.
62. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; VCH, 1994.
63. Garofano, L., Capra, M., Ferrari, F., Bizzaro, G.P., Tullio, D. Di, Dell'Olio, M., Ghitti, A.; *Forensic Sci. Int.*, **1999**, 103, 1.
64. Ruzicka, J., Hansen, E.H., *Flow Injection Analysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1988.

-
65. Skoog, D. A. & Leary, J. J. - *Principles of Instrumental Analysis* - 4th ed. , 1992; Saunders College Publishing, 681.
66. Fang, Z., *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH, 1993.
67. Kalrberg, B., Pacey G.E., *Flow Injection Analysis - A practical guide*, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, volume 10, Elsevier, 1989.
68. Pedrotti, J., Angnes, L., Gutz, I.G.R., *Anal. Chem. Acta*, 1994, 298, 393.
69. Rocha, F.R., *Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Eletroanalíticos em Fluxo para Determinação de Traços de H_2O_2 , HSO_3^- e hidroximetanossulfonato na Fase Líquida da Atmosfera*, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1999.

ANEXO

Algumas informações sobre armas de fogo, residuografia e legislação brasileira

A. Evolução das armas de fogo

Reproduzido, em parte, de <http://www.sdnet.com.br/~vivipi/revolver.htm>

Oficialmente, o primeiro revólver prático e funcional foi desenvolvido por Samuel Colt, em 1836, com o seu modelo *Paterson*. Colt teve a idéia de criar uma arma onde diversas câmaras dispostas num tambor eram automaticamente alinhadas para disparo pela rotação do mesmo. O sistema de municiamento ainda era a antecarga e o disparo se efetuava por intermédio de espoletas colocadas em "ouvidos" aparafusados no fundo das câmaras. Mas, o usuário de um revólver do tipo criado por Samuel Colt, pela maior capacidade de fogo oferecida pelo alinhamento automático das câmaras, não mais ficaria restrito a apenas 1 ou 2 tiros, fato muito apreciado numa época em que o combate geralmente era corpo a corpo. Com o pleno advento da munição metálica, por volta de 1865, muitas firmas, hoje grandes e sólidas companhias, começaram a conquista de um vasto mercado ávido por armas curtas, práticas e confiáveis para emprego principalmente na defesa pessoal. Smith & Wesson, Colt, Remington e Melvin & Huebert, entre outras, foram empresas que muito

floresceram nesse período e concorreram fortemente para oferecer cada vez mais produtos que conquistassem maior parcela de consumidores.

Na virada do século XX, o revólver como Arma Curta de uso pessoal começou a sentir os efeitos de uma crescente concorrência de outro tipo de armamento com princípios mecânicos mais elaborados e complexos: a pistola semi-automática. Por outro lado, as armas curtas começavam a ser empregadas em outras atividades tais como tiro ao alvo e a caça de pequeno e médio porte. Assim, o revólver teve de sofrer aprimoramentos, não somente para atender a evolução tecnológica, mas também para obedecer aos novos empregos que as armas curtas teriam com seus consumidores.

No advento da geração Magnum, com o lançamento do .357 Magnum pouco antes do início da 2ª Guerra Mundial, o revólver teve grande fortalecimento em sua posição perante às pistolas, pois a potência de sua munição era algo extraordinário para a época e difícil de ser empregada em mecanismos do tipo semi-automático. Assim, os revólveres novamente tomavam a dianteira na preferência do mercado, principalmente após a criação de outras munições de nível Magnum, tais como o .44 Magnum e .41 Magnum. A partir dos anos 80 essa hegemonia de emprego de calibres Magnum seria ameaçada pelo aparecimento de pistolas especialmente desenvolvidas para receber munições de grande potência. Ao revólver, restaria a simplicidade de manuseio e a versatilidade de poder operar normalmente com uma mesma munição em

diferentes níveis de potência, algo problemático para as armas semi-automáticas, pois estas dependem da energia de recuo de sua munição para operarem.

B. Breve introdução à residuografia forense¹

Residuografia é o estudo do somatório de corpúsculos não-metálicos e metálicos arremessados, simultaneamente com o projétil, tanto pela culatra quanto pela boca do cano da arma de fogo, por ocasião do disparo, expelidos pela expansão dos gases oriundos da combustão dos explosivos contidos na unidade de munição.

De acordo com este conceito, é possível distinguir dois tipos ou modalidades de residuografia:

- a) *não-metálica*: quando interessa a pesquisa de corpúsculos provenientes da combustão dos explosivos iniciador e propelente, isto é, nitritos, nitratos, estífnatos, bário, cálcio, etc., precedentes de compostos que constituem as misturas explosivas;
- b) *metálica*: quando interessa a pesquisa de corpúsculos provenientes da abrasão do projétil na alma do cano, seja do projétil de chumbo nu, constituído de uma liga de chumbo e antimônio, ou do projétil revestido por uma camisa, geralmente constituída de liga de cobre e zinco.

Tanto as partículas metálicas como as não-metálicas têm dimensões microscópicas. Pode-se afirmar que a residuografia estuda a gênese e a dinâmica de processos físicos e químicos que permitam revelar a existência material dos projéteis secundários que acompanham o projétil propriamente dito. A revelação e identificação física ou química dos projéteis secundários constitui o efeito denominado *residuograma*.

Considerando-se os aperfeiçoamentos introduzidos ao longo dos anos nas técnicas residuográficas, bem como a apreciável sensibilidade destes ensaios, é indispensável que exames desta natureza sejam realizados por peritos qualificados, bem treinados e que a eles caibam todas as operações que a técnica envolve, ou seja, a coleta de material e a interpretação, pois, quando indevidamente ensaiada e particularmente não interpretada, pode conduzir a erros grosseiros, até mesmo insanáveis. Por esta razão, os resultados oferecidos pelo perito deverão apreciar os elementos objetivos que vinculam o material coletado, analisado e interpretado com a natureza do fato, eliminando falsas incriminações de pessoas que não tiveram qualquer espécie de participação na ocorrência. Assim, sendo, não podem ser realizados empiricamente.

Os ensaios residuográficos são realizados na maioria dos Institutos de Criminalística do país, como exame de corpo de delito direto, em ocorrências que envolvem armas de fogo e sempre que se requeira a comprovação material de que pessoas se valeram destes instrumentos na prática de ilícitos penais.

C. Informações sobre legislação brasileira

Reproduzido em parte, de: <http://www.geocities.com/Athens/Oracle/8261/legis01.html>

No Brasil, assim como na maioria dos países, existem regras rigorosas para a aquisição ou porte de armas. A Lei distingue os caçadores, colecionadores, atiradores esportivos, policiais e militares, concedendo-lhes direitos mais amplos, mas mantém um especial controle sobre suas armas.

Ao cidadão comum é permitido possuir 2 armas curtas, 2 carabinas e 2 espingardas, num total de 6 armas. Além disso permite a aquisição de apenas alguns tipos de armas, ficando as outras para uso restrito a casos específicos. Como regra geral, as armas capazes de executar rajadas e os fuzis são armas de uso restrito, além das armas que utilizam munição de maior potência como a pistola em calibre .45"ACP.

De forma simplificada, as principais armas de uso permitido são: revólveres em calibre .22"LR, .32"L e .38"Spl; pistolas em calibre 6,35Browning, 7,65ACP e .380ACP"; carabinas em calibre .22"LR, .38"Spl e .44"Win e espingardas em qualquer calibre. A aquisição de uma arma permite seu uso em residências ou em locais de trabalho dentro das limitações da lei em vigor, mas não permite o porte da arma fora desses locais. Para poder transitar portando uma arma, mesmo que dentro de um veículo, é necessário o Porte de Arma, documento expedido pela Polícia Civil ou Polícia Federal. O Porte de

Arma não é direito de quem compra uma arma. Trata-se de uma concessão especial a maiores de 21 anos que têm emprego e residência fixos, que apresentem um motivo justificado para a solicitação. A aquisição dessas armas segue normas rigorosas e exige registro no órgão fiscalizador.

A nova Legislação, aprovada em 1997, trás uma série de exigências para a obtenção do Porte de Arma, como a participação em um curso de tiro e exames psicológicos.