

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

MAIARA OLIVEIRA SALLES

**Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico
Para Monitoramento de Chumbo em
Resíduos de Disparos de Armas de Fogo**

Versão corrigida da tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
01/08/2011

MAIARA OLIVEIRA SALLES

**Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Para
Monitoramento de Chumbo em Resíduos de Disparos de
Armas de Fogo**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti

São Paulo

2011

*Aos meus pais Julieta e Sergio
Aos meus irmãos Laura e Rodrigo
À minha vó Elisia (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti pela orientação, pelos ensinamentos, pela paciência dispensada e pela amizade.

Aos Prof. Dr. Lucio Angnes e Prof. Dr. Jairo Pedrotti pelas críticas e sugestões fornecidas durante não só o exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro pelas longas conversas no laboratório que me ensinaram muito.

Aos Prof. Dr. Roberto M. Torresi e Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira por permitir a utilização de seus equipamentos e espaço do seu laboratório assim como pelas discussões e interpretações dos resultados.

Aos Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão, Prof. Dr. Tiago Luiz Ferreira e Prof. Dra. Juliana Naozuka pela amizade e ensinamentos.

A todos os docentes do Instituto de Química pelos ensinamentos oferecidos durante toda a graduação e pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Salvatore Daniele por me acolher em seu laboratório em Veneza e propiciar momentos de grande aprendizado.

Aos colegas em Veneza Prof. Dra. Maria Antonieta, Dario, Alberto, Daniele e Carlo pela ajuda e acolhimento durante toda a minha estadia.

Aos amigos do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEME) Alex, Ana, Aurea, Gabriel (Capeta), Luiza, Pollyana e Roselyn pelas ajudas e momentos de risadas.

Aos amigos do Laboratório de Automoção Instrumentação Analítica (LAIA) pelas conversas e momentos de descontração e em especial ao Pop.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos, em especial ao Vitor por ter me auxiliado com os experimentos na microbalança.

Às técnicas Cristina e Lúcia por todas as ajudas e conversas.

Aos amigos conquistados ao longo de todos esses anos Amira, Ana, Juliana, Bahr, Evelyn, Nelson, Helena, Tati, Zé, Angerson e Sidnei pelas ajudas, conversas e momentos de descontração.

Aos amigos de Campinas Bug, Débz, Mamá e Fer por permanecerem amigos durante tantos anos.

Ao perito João Carlos Dias de Freitas e Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis pelas amostras cedidas.

Ao Delegado da Polícia Civil do Estado de São Paulo Carlos Meni, perito Jefferson Moura e auxiliar de papiloscopia Célio Bezerra de Souza Durante da Academia de Polícia "Dr.

Coriolano Nogueira Cobra” (ACADEPOL) pela disponibilização de espaço, tempo e no auxílio da coleta de amostras.

Ao clube de tiro Centaurus[®] pela disponibilização de espaço, tempo e no auxílio da coleta de amostras.

A todos os voluntários que se propuserem a me auxiliar na coleta das amostras.

Ao meu namorado André pelo constante apoio, pelas inúmeras conversas e discussões ao longo desses anos e pelo carinho que foram cruciais para que eu chegasse até esse momento.

À Marlene, Moacir e Tuli por me acolherem em sua família.

À minha tia Leinad e tio Reinaldo que permitiram que eu morasse com eles.

Aos meus avós.

Ao Oscar, Bia, Fábio e Laurinha.

Em especial a toda a minha família que sempre me apoiou.

Aos meus pais e irmãos que sempre estiveram ao meu lado incondicionalmente.

A todas as pessoas que me ajudaram durante todos esses anos de alguma forma seja ela direta ou indiretamente.

À FAPESP, CNPq, CAPES e ao Instituto de Química pelo suporte financeiro.

Muito Obrigada!

RESUMO

Salles, M.O. **Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Para Monitoramento de Chumbo em Resíduos de Disparo de Armas de Fogo**. 2011. 136p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Duas metodologias distintas foram desenvolvidas para a determinação de chumbo em Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (RDAF) utilizando microeletrodo de ouro. Na primeira delas, a superfície eletródica foi modificada com filme de bismuto em meio alcalino ($\text{pH} = 13$) e na outra as análises foram realizadas com microeletrodo não modificado em meio ácido com cloreto.

Os RDAF foram coletados do alvo atingido pela bala e das mãos do atirador. Dos alvos, foi recortada uma região próxima ao orifício feito pela bala. Já para remoção dos RDAF das mãos do atirador, foi utilizado um algodão embebido em solução de EDTA 2% (m/v). Os resíduos foram submetidos a um processo de extração que consistiu em adicionar 10 mL de solução de HNO_3 10% (m/m) ao frasco contendo o alvo ou o algodão com os RDAF. Em seguida, a mistura foi submetida ao ultrassom por 2 horas a uma temperatura de 60°C .

As amostras provenientes dos alvos foram analisadas com o microeletrodo de ouro modificado com bismuto em meio alcalino por voltametria de redissolução anódica. Com essa metodologia, obteve-se um limite de detecção (3σ /sensibilidade) de $12,5 \text{ nmol L}^{-1}$, uma faixa linear entre 40 e 6700 nmol L^{-1} e um desvio padrão relativo de 3,4% ($n = 12$). Foi possível analisar amostras provenientes de duas armas diferentes (pistola 9 mm e revólver 0.38 polegadas) e três munições distintas (normal, spl[®] e CleanRange[®]). Constatou-se um aumento

da quantidade de chumbo presente nos resíduos à medida que o atirador se aproxima do alvo e que os valores dependem da arma e munição utilizadas.

Com a outra metodologia as análises foram realizadas na própria solução extratora, com adição de cloreto, sem qualquer modificação da superfície eletródica. Neste caso, o limite de detecção (3σ /sensibilidade) encontrado foi de $1,7 \text{ nmol L}^{-1}$, a faixa linear ficou entre 10 e 100 nmol L^{-1} e o desvio padrão relativo de 10 medidas foi 2,5%. Foram analisados resíduos provenientes das mãos dos atiradores de quatro diferentes armas (revólver 0.38 polegadas, espingardas calibre 12, 22 e 38) e de seis diferentes munições (CleanRange[®], normal, semi-enjaquetada, 3T[®], Eley[®] e CBC[®]). Os resultados obtidos com a metodologia proposta foram comparados com aqueles oriundos de análise por espectroscopia de absorção atômica e houve concordância em um nível de confiança de 95%. Foi também realizada uma análise quimiométrica das soluções contendo os RDAF. Os resultados mostraram a possibilidade de discriminação em relação à arma e munição utilizadas.

Os filmes formados nas superfícies eletródicas foram estudados utilizando o Microscópio Eletroquímico de Varredura (SECM), a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A deposição dos filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo em meio alcalino ocorre de forma heterogênea e esses filmes reagem com oxigênio e ferricianeto. Em meio ácido, a presença do cloreto na solução de depósito do filme de chumbo provoca aumento na rugosidade do filme, com consequente melhoria no sinal analítico. Também se observou que o cloreto facilita o processo de redissolução do filme de chumbo.

Palavras-chave: Chumbo, Microeletrodo de ouro, Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (RDAF), Microscópio Eletroquímico de Varredura, Bismuto, *Stripping*.

ABSTRACT

Salles, M.O. **Development of an Electrochemical Sensor for Lead Analysis in Gunshot Residues**. 2011. 136p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Two different methodologies were developed to analyze lead from gunshot residues (GSR) with a gold microelectrode: modification of the electrode surface with a bismuth film in alkaline solution (pH = 13) and use of an unmodified gold microelectrode in acidic media with chloride.

GSR were collected from cloth targets and shooters' hand after test firing. From the targets, a region close to the bullet hole was cutted off. GSR were removed from the shooters' hand using a cotton swab embedded in a 2% (m/v) EDTA solution. The target and the cotton swab were placed in a steril vial containing 10 mL of a 10% (m/m) HNO₃ solution to extract the GSR. Then, all vials were placed in the ultrasound for 2 hours at 60°C.

Samples from the targets were analyzed with a gold microelectrode modified with a bismuth film in alkaline solution by anodic stripping voltammetry with a detection limit of 12.5 nmol L⁻¹ (3σ/slope), linear range between 40 and 6700 nmol L⁻¹ and a relative standard deviation of 3.4% (n = 12). Two different handguns (pistol 9 mm and a revolver 0.38 inches) and tree different ammunition (normal, spl[®] and CleanRange[®]) were analyzed and the lead amount was dependent on the gun and ammunition used in the tests. An increase in the amount of lead from the GSR was observed as the distance between the shooter and the target decreased.

Lead analyses were also performed in the extraction solution with bare gold microelectrodes in the presence of chloride ions. In this case, the detection limit was 1.7 nmol L⁻¹ (3σ/slope), the linear range lied between 10 and 100 nmol L⁻¹ and the relative standard

deviation for 10 measurements was 2.5%. GSR residues from four different guns (revolver 0.38 inches, 12 caliber pump, a repeating rifle 0.38 and a semi automatic .22 caliber rifle) and six different ammunitions (CleanRange[®], normal, semi jacketed, 3T[®], Eley[®] and CBC[®]) were analyzed. The results obtained with the proposed methodology were compared with those from atomic absorption spectroscopy analysis and the paired t-test student indicated that there was no significant difference between the results obtained with both methods at a 95% confidence level.

A chemometric analysis was also performed and the results showed the possibility to discriminate the guns and the ammunitions used.

Metallic films formed onto the electrode surface were studied by using Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The deposition of bismuth, lead and bismuth/lead films in alkaline solution is heterogeneous and the films react with oxygen and ferricyanide. In acidic media, the presence of chloride ions in the depositing solution causes an increase in the film roughness and facilitates the lead film dissolution.

Key-words: Lead, Gold microelectrode, Gunshot residues (GSR), Scanning Electrochemical Microscopy, Bismuth, Stripping.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (RDAF) | 13 |
| 1.2 Métodos analíticos para a determinação dos RDAF | 16 |
| 1.3 Sensores eletroquímicos para a análise de RDAF | 18 |
| 1.4 Estudos a cerca da eletrodeposição de filmes de bismuto e chumbo | 22 |
| 1.5 Quimiometria..... | 25 |
| 2. OBJETIVOS..... | 26 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 27 |
| 3.1 Reagentes | 27 |
| 3.2 Instrumentação..... | 28 |
| 3.3 Fabricação de eletrodos..... | 29 |
| 3.3.1 <i>Eletrodo convencional.....</i> | <i>29</i> |
| 3.3.2 <i>Microeletrodos.....</i> | <i>30</i> |
| 3.4 Deposições realizadas no eletrodo de tamanho convencional | 30 |
| 3.4.1 <i>Deposição de chumbo</i> | <i>31</i> |
| 3.4.2 <i>Deposição de bismuto</i> | <i>31</i> |
| 3.4.3 <i>Modificação da superfície eletródica para determinações de Pb(II).....</i> | <i>32</i> |
| 3.5 Deposição do Bi(III) e do Pb(II) em microeletrodo de ouro e parâmetros da voltametria de onda quadrada..... | 33 |
| 3.5.1 <i>Deposição ex situ em meio de NaOH.....</i> | <i>33</i> |
| 3.5.2 <i>Deposição in situ em meio de NaOH.....</i> | <i>33</i> |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 3.5.3 | <i>Deposição in situ em meio de ácido acético/acetato</i> | 34 |
| 3.6 | Coleta e preparação das amostras de RDAF | 34 |
| 3.6.1 | <i>Coleta das amostras</i> | 34 |
| 3.6.2 | <i>Extração das amostras</i> | 37 |
| 3.7 | Análise do chumbo em amostras de RDAF e parâmetros da voltametria de onda quadrada na determinação de Pb(II)..... | 37 |
| 3.8 | Experimentos com Microscópio Eletroquímico de Varredura | 38 |
| 3.9 | Experimentos com Microscópio Eletrônico de Varredura..... | 38 |
| 3.10 | Experimentos com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) | 39 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 4.1 | Experimentos preliminares: Macroeletrodo..... | 40 |
| 4.1.1 | <i>Familiarização com a voltametria de onda quadrada.....</i> | 40 |
| 4.1.2 | <i>Comparação entre os diferentes tipos de deposição de bismuto em eletrodo de ouro de tamanho convencional para análise de Pb(II).....</i> | 47 |
| 4.2 | Desenvolvimento de metodologia: microeletrodos | 48 |
| 4.2.1 | <i>Cálculo do raio dos microeletrodos.....</i> | 49 |
| 4.2.2 | <i>Deposição ex situ e in situ do Bi(III) e Pb(II) em microeletrodo de ouro</i> | 50 |
| 4.2.3 | <i>Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM).....</i> | 55 |
| 4.2.3.1 | <i>Microeletrodo (Tip)</i> | 55 |
| 4.2.3.2 | <i>Experimento preliminar</i> | 57 |
| 4.2.3.3 | <i>Estudo do filme de bismuto</i> | 59 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 80 |
| 4.2.5 Otimização dos parâmetros de deposição in situ em NaOH..... | 81 |
| 4.3 Amostras de RDAF..... | 85 |
| 4.3.1 Amostras provenientes de alvos..... | 86 |
| 4.3.2 Amostras provenientes das mãos dos atiradores..... | 92 |
| 4.3.3 Estudo do efeito do Cl ⁻ | 110 |
| 4.3.4 Análises quimiométricas..... | 117 |
| 5. CONCLUSÕES | 124 |
| 6. REFERÊNCIAS | 127 |
| 7. ANEXO | 137 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (RDAF)

No caso de infrações penais envolvendo armas de fogo, o estudo das condições em que o delito ocorreu é de suma importância para o melhor entendimento do crime cometido. Além das circunstâncias normais envolvendo o delito (motivo, local, horário, modo, etc.), a balística forense assume papel importante na resolução de infrações com armas de fogo. Cabe ressaltar que o termo “balística” tem relação com o estudo da arma de fogo, da munição e dos efeitos causados pelos tiros; “forense” é utilizado, pois a finalidade é jurídica e penal. A balística forense, além de servir como prova, pode ser crucial na absolvição ou condenação do acusado (Toccheto, D., 2005).

Diversos tipos de exames podem ser feitos para investigar o que ocorreu na cena do crime, podendo ser realizados com a arma, com a munição (cartucho, estojo, projétil, pólvora e espoleta) e com os resíduos de tiro (Toccheto, D., 2005). Abaixo são mostrados desenhos simplificados dos componentes de uma arma de fogo e de um cartucho.

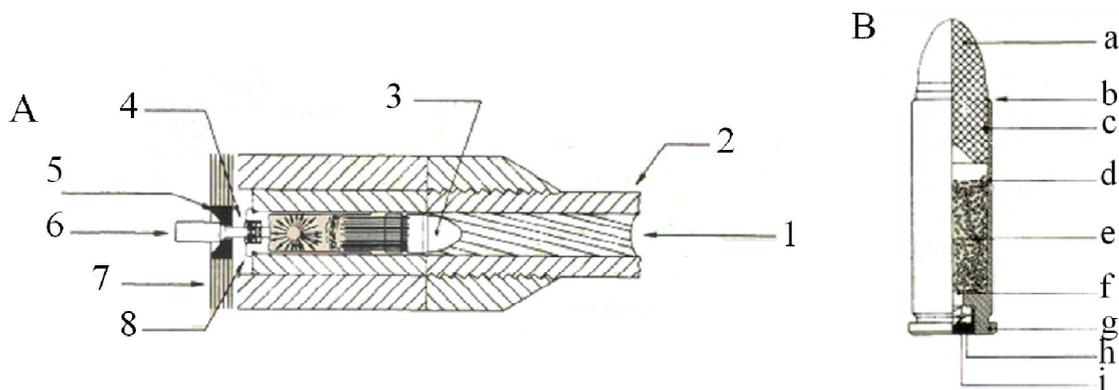


Figura 1: (A) Alguns elementos de uma arma: 1 – raizamento do cano, 2 – cano, 3 – projétil, 4 – espoleta, 5 – placa de obstrução, 6 – percutor, 7 – culatra, 8 – cartucho. (B) Componentes do cartucho: a – projétil, b – fechamento, c – ranhura de lubrificação, d – estojo, e – pólvora, f – evento, g – culote ou bordo, h – mistura iniciadora, i – espoleta. (Toccheto, D., 2005).

Dentre os exames relacionados à arma, destacam-se a determinação da marca, calibre nominal, número de série, condições de funcionamento e possíveis alterações em suas características originais (troca de peças, por exemplo). Os exames feitos com a munição englobam determinação do tipo, da marca, do calibre e eventuais alterações dos cartuchos e dos estojos, determinação do tipo e calibre do projétil, possíveis deformações nos projéteis em decorrência de impactos, exame microscópico para identificação da arma usada (cada arma tem em seu cano raias específicas que marcam a bala quando esta é expelida), identificação do calibre do cartucho pelo exame na bucha, determinação do tipo de pólvora e sua composição química e o tipo de espoleta (Toccheto, D., 2005).

As investigações acima descritas só podem ser realizadas no local do crime se qualquer um desses elementos for encontrado. Como diversas vezes isto não ocorre, resta como procedimento a análise dos Resíduos de Disparos de Armas de Fogo (RDAF ou GSR em inglês). Os RDAF consistem em vapores e materiais expelidos pelo cano e outros orifícios da arma e são gerados em questão de milissegundos após o disparo. A espoleta (Figura 1 A 4 e 1 B i) é detonada quando comprimida pelo percutor da arma (Figura 1 A 6) e a temperatura aumenta acima da temperatura de vaporização dos componentes inorgânicos do sistema, como por exemplo: chumbo, antimônio e bário. Os gases formados e as partículas aquecidas difundem e levam a pólvora à ignição. Esta, por sua vez, se decompõe e forma mais produtos gasosos como dióxido e monóxido de carbono, vapor d'água e óxidos de nitrogênio, além de partículas de carbono pulverizado, sulfatos e outros sais. Esses produtos se expandem e comprimem a bala em sentido axial, resultando em uma expansão radial da própria bala. Esta é empurrada pelo cano da arma (Figura 1 A 2) devido ao aumento da pressão e as raias do cano (Figura 1 A 1) causam estiramentos na bala, liberando pequenos fragmentos vaporizados ou fundidos. Todos esses vapores formados se condensam em partículas depositadas nas mãos, roupas, cabelo e chão. Vale ressaltar que os componentes inorgânicos do sistema

quando resfriados formam partículas compostas por um ou mais elementos na forma de óxidos (Zeichner, A., 2003, Toccheto, D., 2005).

Tendo em vista o exposto, pode-se concluir que os resíduos de disparos de armas de fogo provêm da pólvora (propelente), da espoleta, do tambor (ou carrossel), do cano da arma, do projétil e do cartucho. Sendo assim, a análise desses resíduos pode oferecer informações sobre a arma e/ou munição utilizadas. As armas ou pelo menos parte delas são produzidas a partir do aço, que pode ter composição diferente de uma arma para a outra. As munições podem apresentar composições de pólvora e mistura iniciadora diferentes, podendo essa diferença ser simplesmente na proporção entre os ingredientes ou na própria composição das mesmas.

Como exemplo, existem três tipos de pólvora, a preta, a química de base simples e a química de base dupla. A pólvora preta é usada há séculos e é composta por aproximadamente 73% salitre, 13% carvão vegetal e 12% enxofre. As pólvoras químicas surgiram em 1845 e tem como ingredientes ativos a nitrocelulose (base simples) ou uma mistura de nitrocelulose e nitroglicerina (base dupla). Além disso, estabilizantes e aditivos são também adicionados na preparação da pólvora química (Toccheto, D., 2005).

A mistura iniciadora (Figura 1 B h), que fica reservada na espoleta, pode ter como principais componentes o estifinato de chumbo ($Pb_2H(NO_2)_3$), nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2$) e trissulfeto de antimônio (Sb_2S_3), que atuam como comburente, combustível e oxidante, respectivamente. Há ainda a adição de tetrazeno e alumínio atomizado (Toccheto, D., 2005). Nos anos 2000, foi desenvolvido um tipo de munição chamada *CleanRange*[®], que em teoria não apresenta chumbo, bário e antimônio em sua composição, sendo composta de diazol, tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio, vidro e alumínio (Toccheto, D., 2005).

Por fim, a análise dos RDAF pode ainda fornecer informações sobre a distância do disparo, identificação de orifícios formados pelo projétil, possível confirmação de culpa/inocência e discriminação entre homicídio e suicídio.

1.2 Métodos analíticos para a análise dos RDAF

Em 1933 foi criado o primeiro teste para analisar resíduos de disparos de armas de fogo, denominado *dermal nitrate* ou *parafin test* (Romolo, F. S.; Margot, P., 2001). Esse teste consistia em, através de uma reação colorimétrica, analisar a presença de nitratos e nitritos nas mãos do atirador, provenientes principalmente da combustão da pólvora. Esse teste, no entanto, se mostrou pouco confiável já que a existência de nitritos e nitratos nas mãos de um indivíduo pode ter inúmeras outras fontes, como por exemplo, fertilizantes, urina, cinzas de cigarros, alimentos enlatados e remédios (Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, Toccheto, D., 2005).

Harrison e Giroy desenvolveram em 1959 o primeiro teste para os resíduos inorgânicos dos RDAF (chumbo, antimônio e bário). O teste criado se baseava em reações colorimétricas para cada um dos três principais componentes inorgânicos (Romolo, F. S.; Margot, P., 2001). Com esse teste, a incidência de falsos positivos caiu significativamente e a partir desse momento, diversas técnicas começaram a ser empregadas para a detecção de resíduos de disparos de armas de fogo.

Atualmente, a microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (MEV-EDX ou SEM-EDX em inglês) é a técnica mais empregada por permitir a visualização de determinadas partículas, denominadas únicas ou associadas, sendo compostas de dois ou mais dos componentes inorgânicos do sistema (Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, Toccheto, D., 2005, Dalby, O., *et al.*, 2010). Tais partículas só são formadas devido ao rápido esfriamento que ocorre logo após os componentes terem

vido submetidos a altas temperaturas e pressões durante o disparo (Basu, S., 1982, Toccheto, D., 2005).

Além da microscopia eletrônica de varredura, são também utilizadas técnicas espectroscópicas (Goleb, J. A.; Midkiff, C. R., 1975, Berendes, A., *et al.*, 2006, Sarkis, J. E. S., *et al.*, 2007, Rosenberg, M. B.; Dockery, C. R., 2008), eletroanalíticas (Briner, R. C., *et al.*, 1985, Woolever, C. A., *et al.*, 1999, De Donato, A.; Gutz, I. G. R., 2005), de separação (Cascio, O., *et al.*, 2004, Morales, E. B.; Vazquez, A. L. R., 2004) e colorimétricas (Tschirhart, D. L., *et al.*, 1991). A Figura 2 apresenta uma visão geral dos artigos publicados sobre a análise de resíduos de disparos de armas de fogo ao longo das últimas décadas bem como as técnicas utilizadas.

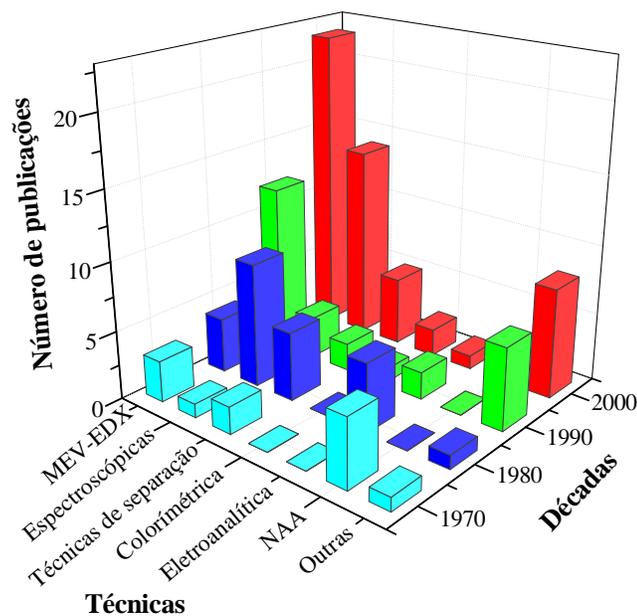


Figura 2: Resultado da pesquisa realizada no site ISI Web of Knowledge utilizando as seguintes palavras chaves: gunshot residue, gunshot residues, GSR. Total de artigos encontrados: 114. Data: 24/03/2011.

1.3 Sensores eletroquímicos para a análise de RDAF

As análises de resíduos de disparos de armas de fogo que empregam técnicas eletroanalíticas se baseiam principalmente na determinação dos compostos inorgânicos do sistema. A determinação de antimônio e chumbo em RDAF, por exemplo, já foi objeto de estudo anteriormente (Briner, R. C., *et al.*, 1985, Woolever, C. A., *et al.*, 1999, De Donato, A.; Gutz, I. G. R., 2005).

Métodos de pré-concentração são utilizados nesses casos, já que os analitos estão em quantidades baixas. Métodos eletroquímicos corriqueiramente recorrem a esta possibilidade concentrando o analito na superfície do eletrodo, em etapa prévia à aplicação do transiente de potencial ou corrente. Essa operação analítica é comumente designada de análise por varredura de redissolução (*stripping*). Dentre as diversas opções, destacam-se aquelas relacionadas à redução de espécies metálicas (dentre elas, o Pb(II)) em diferentes tipos de eletrodos com posterior aplicação de potencial no sentido de valores positivos, obtendo-se picos de corrente anódica proporcionais a: concentração do analito na solução, regime de transporte da espécie eletroativa do seio da solução para a superfície do eletrodo e tempo de eletrólise (Brainina, K. Z., 1974, Bard, A. J.; Faulkner, L. R., 2001).

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a obtenção de resultados analíticos de maneira rápida e simples consiste em área de crescente interesse em função de algumas características favoráveis destes dispositivos. Dentre algumas se podem citar: portabilidade; facilidade de automação; possibilidade de miniaturização; baixo custo; viabilidade de medições em campo, regiões remotas ou pouco acessíveis; e obtenção de dados em tempo real. Ao se fabricar sensores com área reduzida (chamados de microeletrodos ou nanoeletrodos), vantagens adicionais são conferidas ao sensor como a possibilidade de se trabalhar em pequenos volumes (Abdelsalam, M. E., *et al.*, 2002, Billon, G.; Van Den Berg, C. M. G., 2004, De Souza, A. P. R., *et al.*, 2010) e a alta razão entre sinal faradaico e ruído,

permitindo diminuir o limite de detecção para a determinação de vários analitos. O uso de sensores com área reduzida possibilita ainda o monitoramento de reações com cinética rápida e de espécies instáveis com velocidades de varreduras altas, sem provocar distorção significativa no sinal voltamétrico (Wehmeyer, K. R.; Wightman, R. M., 1985, Montenegro, M. I., *et al.*, 1990, Bertotti, M.; Pletcher, D., 1997, Silva, S. M.; Bond, A. M., 2003, Billon, G.; Van Den Berg, C. M. G., 2004) e a realização de análises em meios com baixa condutividade sem adicionar eletrólito, permitindo assim a utilização de solventes orgânicos não polares, e sistemas em fase gasosa (Abdelsalam, M. E., *et al.*, 2002, Silva, S. M.; Bond, A. M., 2003, Billon, G.; Van Den Berg, C. M. G., 2004).

Por fim, o transporte de massa das espécies eletroativas para a superfície eletródica é extremamente eficiente devido ao pequeno tamanho da camada de difusão, que é função direta do raio do eletrodo. Essa última vantagem tem efeito direto no melhoramento da repetibilidade das medidas, já que o transporte de massa efetivo elimina a necessidade de agitar a solução durante a realização das medidas.

Nesse contexto, a utilização de microeletrodos em análises por *stripping* se torna uma ótima opção, já que durante a etapa de pré-concentração do analito se faz necessário um transporte de massa eficiente, que no caso de eletrodos de tamanho convencional é obtido agitando a solução. Em contrapartida, no caso de microeletrodos essa agitação não é necessária, como explicado anteriormente, diminuindo assim uma importante fonte de erros.

A Figura 3 evidencia de forma mais clara o efeito da agitação da solução durante a etapa de pré-concentração. Com um macroeletrodo (Figura 3A), ao agitar a solução há um aumento significativo na corrente de redissolução (curva vermelha), sendo resultado direto de uma deposição mais efetiva do analito. Já a Figura 3B mostra claramente que ao utilizar o microeletrodo com agitação, a corrente medida pelo mesmo não é afetada de forma significativa.

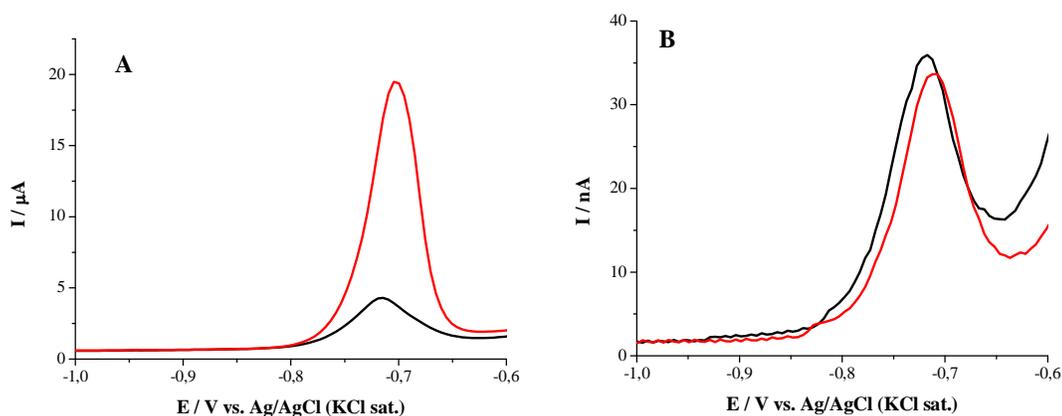


Figura 3: Voltamogramas de onda quadrada registrados com macroeletrodo ($r = 1,0 \text{ mm}$) (A) e microeletrodo ($r = 12,5 \mu\text{m}$) (B) de ouro em solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III) } 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{Pb(II) } 1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Curvas vermelhas: solução com agitação. Curvas pretas: solução sem agitação. Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 500 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz , $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Eletrodos de mercúrio são a opção mais comum nas análises por *stripping* (Abdelsalam, M. E., *et al.*, 2002, Baldo, M. A., *et al.*, 2004, Cserey, A., 2004, Pizeta, I., *et al.*, 2005) em função de algumas propriedades eletroquímicas, tais como a elevada sobretensão para a redução de prótons e a formação de amalgamas com diversos metais. Os eletrodos de mercúrio têm ainda a vantagem da possibilidade de uma renovação contínua da superfície eletródica com elevada repetibilidade. Entretanto, aspectos ambientais relativos às propriedades tóxicas do mercúrio direcionam as pesquisas com o objetivo de estudar materiais menos prejudiciais ao meio ambiente para sua substituição. Nesse sentido, eletrodos sólidos têm sido usados, como por exemplo, ouro (Bryce, D. W., *et al.*, 1995, Richter, E. M., *et al.*, 2003, East, G. A.; Marinho, E. P., 2005, Laschi, S., *et al.*, 2006, Noh, M. F. M.; Tothill, I. E., 2006) e carbono (Honeychurch, K. C., *et al.*, 2000, Honeychurch, K. C., *et al.*, 2002, Stozhko, N. Y., *et al.*, 2008b, a).

É sabido que a deposição de metais, tais como o chumbo, diretamente em substratos metálicos, ocorre por meio de dois processos diferentes, o primeiro em regime de subtensão (DRS ou UPD em inglês) e o segundo chamado de *bulk deposition* (Kirova-Eisner, E., *et al.*,

2003). A deposição em regime de subtensão ocorre em potenciais mais positivos e é resultado da maior força de ligação entre o metal sendo depositado e o substrato quando comparada com a força de ligação entre os átomos do próprio metal sendo depositado (Shen, H., *et al.*, 1997, Kirowa-Eisner, E., *et al.*, 2003). Após a formação da primeira camada do metal depositado, a deposição passa a ser por meio da *bulk deposition*, formando assim sucessivas camadas do metal. (Kirowa-Eisner, E., *et al.*, 2003).

Outra vertente na substituição do mercúrio nas análises por *stripping* é a utilização de filmes de diferentes materiais, no qual se destaca a utilização do bismuto, que apresenta resultados comparáveis aos obtidos com mercúrio no que se refere à sensibilidade e repetibilidade (Economou, A., 2005, Wang, J., 2005, Kokkinos, C.; Economou, A., 2008). Essa semelhança se deve ao fato de que o bismuto forma uma “liga fundida” com metais, similar à amálgama formada ao se empregar mercúrio (Economou, A., 2005).

A substituição dos eletrodos de mercúrio por bismuto vem aumentando significativamente nos últimos anos, resultando em uma gama de possibilidades no que se refere aos diferentes procedimentos que podem ser utilizados para a deposição do filme de bismuto. Um exemplo disso é a variedade de substratos que são utilizados, como carbono e suas diversas formas alotrópicas (fibra de carbono, pasta de carbono, grafite com estrutura de diamante, carbono impresso, carbono vítreo e grafite pirolítico) (Economou, A., 2005, Wang, J., 2005, Svancara, I., *et al.*, 2010), platina (Hocevar, S. B., *et al.*, 2002, Casella, I. G., *et al.*, 2004, Svancara, I., *et al.*, 2010), ouro (Baldrianova, L., *et al.*, 2006, Salles, M. O., *et al.*, 2009, Svancara, I., *et al.*, 2010) e cobre (Legeai, S., *et al.*, 2006, Svancara, I., *et al.*, 2010).

Cabe também citar que, comumente, a deposição do bismuto é realizada em meio de tampão ácido acético/acetato (Economou, A., 2005, Wang, J., 2005, Svancara, I., *et al.*, 2010), mas também são encontrados trabalhos nos quais a deposição é realizada em meios

extremamente alcalinos (Economou, A., 2005, Svancara, I., *et al.*, 2006, Salles, M. O., *et al.*, 2009) e ácidos (De Carvalho, L. M., *et al.*, 2007, Kadara, R. O.; Tothill, I. E., 2008).

1.4 Estudos relacionados à eletrodeposição de filmes de bismuto e chumbo

Diversas técnicas podem ser utilizadas para se obter informações a respeito da deposição de filmes sobre diferentes tipos de superfícies. Tais informações podem auxiliar na compreensão dos processos que estão ocorrendo durante e após deposição do filme. As técnicas microscópicas, como por exemplo, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia de Força Atômica (AFM em inglês) podem fornecer informações a respeito da morfologia e homogeneidade do filme, enquanto que técnicas eletroquímicas como a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ) e a Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM em inglês) podem fornecer informações adicionais, tais como, ocorre a deposição do filme e a reatividade do filme frente a diferente espécies durante e após a deposição. Como exemplo, a deposição de metais como chumbo, cádmio, cobre e bismuto sobre diferentes superfícies eletródicas foram estudadas por AFM, MEV e MECQ (Deakin, M. R.; Melroy, O., 1988, Hutton, L. A., *et al.*, 2011). A resposta de filmes de bismuto frente a diferentes espécies e suas peculiaridades foram recentemente avaliadas acoplando medidas voltamétricas com análises superficiais dos filmes depositados. Em particular o efeito de agentes complexantes (Hocevar, S. B., *et al.*, 2007, Nunes, L. M. S.; Faria, R. C., 2008) e a formação de intermetálicos (Grinciene, G., *et al.*, 2009) foram estudados usando a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica. A reatividade e a estabilidade do filme de bismuto eletrodepositado em carbono vítreo também foram avaliadas utilizando a microscopia eletroquímica de varredura (Hocevar, S. B., *et al.*, 2007).

A microscopia eletroquímica de varredura é uma técnica na qual monitora-se a corrente limite de um microeletrodo posicionado próximo à superfície de um substrato imerso

em uma solução, possibilitando assim a obtenção de informações localizadas sobre as propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas da interface em estudo. Superfícies sólidas como ouro, platina, polímeros ou membranas biológicas podem ser empregadas como substrato. A corrente monitorada pelo microeletrodo, quando operado no modo amperométrico, é resultante de processos faradaicos que ocorrem com espécies eletroativas deliberadamente adicionadas à solução ou provenientes do substrato, assim como da distância entre o microeletrodo e as características do substrato (Bard, A. J., *et al.*, 1994, Mirkin, M. V., 1996, Barker, A. L., *et al.*, 1999, Bard, A. J.; Mirkin, M. V., 2001).

O princípio de funcionamento do microscópio eletroquímico consiste em movimentar controladamente um microeletrodo (também chamado de *tip*) nas direções *x*, *y* e *z*, com velocidade constante na ordem de micrometros/s. O deslocamento do microeletrodo é feito em relação a uma superfície que pode estar polarizada ou não, dependendo do tipo do substrato (isolante ou condutor) e da natureza do experimento.

A microscopia eletroquímica de varredura pode ser utilizada em diferentes modos de operação: *feedback mode*, *generator/collection*, *collector/generation* e *redox competition* (Kwak, J.; Bard, A. J., 1989, Lu, X., *et al.*, 2007). O modo mais utilizado é o *feedback*, no qual um microeletrodo é polarizado em um potencial adequado para que ocorra uma reação e posicionado próximo a um substrato e ambos são imersos em solução contendo um mediador redox escolhido conforme o substrato e o microeletrodo utilizados e o tipo de informação que se quer obter. Para se trabalhar no modo *feedback* é necessário aproximar o microeletrodo de uma superfície (que se quer estudar) de forma controlada e monitorar a corrente do microeletrodo. Os valores de corrente durante esse processo podem ser medidos em função da posição do eletrodo na direção *z* com relação à superfície do substrato. Essa relação é denominada curva de aproximação e fornece informações sobre o perfil de concentração, condutividade do substrato e reatividade da superfície. Inicialmente, quando o microeletrodo

está afastado do substrato, a corrente limite monitorada é função somente das espécies eletroativas presentes no meio e, portanto, é independente da natureza do substrato. Ao aproximar o microeletrodo de um substrato condutor, o produto formado na superfície do microeletrodo difunde para a superfície do substrato, onde ocorre a reação reversa. O fenômeno proporciona uma retroalimentação devido aos inúmeros ciclos redox, gerando assim um aumento na corrente mensurada. Esse fenômeno é denominado de *feedback* positivo (Yogeswaran, U., *et al.*, 2007, Pellissier, M., *et al.*, 2008, Santos, L. M., *et al.*, 2008). Contrariamente, quando o microeletrodo é aproximado de uma superfície isolante, o fluxo das espécies eletroativas que chegam à superfície do microeletrodo é dificultado, acarretando assim em um decréscimo nos valores de corrente monitorada. Esse fenômeno é denominado de *feedback* negativo (Wipf, D. O.; Bard, A. J., 1991).

Vale ressaltar que as curvas de aproximação são em geral exibidas com os valores de corrente e distância normalizados, com o intuito de facilitar a comparação entre diferentes curvas de aproximação. A normalização da corrente é realizada dividindo o valor medido pelo microeletrodo (I) pelo valor de corrente registrada no seio da solução (I_{∞}), longe de qualquer interferência do substrato a ser estudado. Já a normalização da distância é feita dividindo a distância medida pelo aparelho (d) pelo raio do microeletrodo (r).

A obtenção de imagens no modo *feedback* consiste em manter o microeletrodo próximo a uma superfície (podendo esta ser condutora ou isolante) a uma altura constante e movimentar esse microeletrodo nos eixos x e y , registrando os valores de corrente medidos pelo microeletrodo. As imagens obtidas podem fornecer informações no que diz respeito à reatividade, topografia e possíveis modificações do substrato estudado (Bard, A. J.; Mirkin, M. V., 2001).

1.5 Quimiometria

Recentemente, sensores têm sido utilizados com o intuito de extrair uma grande quantidade de informações quantitativas ou qualitativas da composição de uma determinada amostra. Para se obter essa grande quantidade de informações, pode-se usar sensores pouco seletivos que respondam a um grande número de espécies em solução. Tais sensores são chamados de narizes eletrônicos, que usam gases como analitos, (Gardner, J. W.; Bartlett, P. N., 1994, Kramer, K. E., *et al.*, 2007, Micone, P. G.; Guy, C., 2007) ou línguas eletrônicas, que são usadas em soluções (Winqvist, F., *et al.*, 1997, Pioggia, G.; Di Francesco, F.; Marchetti, A.; Ferro, A., *et al.*, 2007, Pioggia, G.; Di Francesco, F.; Marchetti, A.; Ferro, M., *et al.*, 2007, Winqvist, F., *et al.*, 2008, Paixao, T. R. L. C.; Bertotti, M., 2009).

O funcionamento das línguas eletrônicas utiliza o mesmo conceito da língua humana, conhecido como seletividade global (Toko, K., 1996), ou seja, o sistema biológico não identifica uma substância específica, mas agrupa toda a informação em padrões que o cérebro decodifica. Assim, o ser humano reconhece o sabor do café, mas não compreende que ele é composto por mais de mil moléculas diferentes. O sensor eletrônico trabalha da mesma forma, fornecendo uma resposta global, impressão digital, para caracterizar e reconhecer determinada amostra (Mattoso, L. H. C., 2001).

A aplicação das línguas eletrônicas, por não ser seletiva e poder ser usada com diferentes técnicas, é muito vasta, podendo-se analisar desde cervejas (Kikkawa, Y., *et al.*, 1993, Toko, K., *et al.*, 1994), suco de tomate (Kikkawa, Y., *et al.*, 1993), água mineral (Hayashi, K., *et al.*, 1995, Iiyama, S., *et al.*, 1995), leite (Paixao, T. R. L. C.; Bertotti, M., 2009) até fármacos (Legin, A., *et al.*, 2004) e bactérias (Karasinski, J., *et al.*, 2005).

2. OBJETIVOS

- Desenvolver metodologias para a quantificação de chumbo em resíduos de disparos de armas de fogo;
- Analisar resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de armas de pequeno e grande porte com diferentes munições.
- Correlacionar a quantidade de chumbo nos resíduos de disparos de armas de fogo com a munição e/ou arma utilizada;
- Estudar o processo de deposição de filmes de bismuto e chumbo em superfícies de ouro e a reatividade eletroquímica frente a diferentes espécies;
- Estudar a adição de cloreto na análise de chumbo com microeletrodo de ouro não modificado.
- Analisar quimiometricamente os voltamogramas obtidos em soluções contendo os resíduos de disparos de armas de fogo de diferentes armas e munições.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

As soluções de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, KCl , NaCl , EDTA , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, NaOH , $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (metil viologênio – MV^{2+}), KNO_3 , $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{O}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas dissolvendo os respectivos sais em água deionizada. A solução de $\text{Bi}(\text{III})$ foi primeiro preparada dissolvendo o sal $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em ácido nítrico aproximadamente 18% (v/v), para posterior ajuste até a concentração desejada com água deionizada.

A solução tampão ácido acético/acetato foi preparada misturando o sal de acetato de sódio com ácido acético (sem diluição) com posterior adição de água deionizada de forma que o pH da solução resultante fosse 4,5. As soluções de ácido nítrico e clorídrico utilizadas foram preparadas diluindo a solução concentrada conforme fosse necessário. A solução de limpeza do eletrodo de tamanho convencional foi preparada misturando 3 mL de HNO_3 65% (m/v) com 1 mL de H_2O_2 30% (m/v).

O modificador químico empregado nas análises por espectrometria de absorção atômica foi preparado com soluções super puras de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10 g L^{-1} e de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10 g L^{-1} em HNO_3 15 % (v/v).

Todos os reagentes utilizados tinham procedência Merck (Darmstadt, Alemanha), com exceção do acetato de sódio e do hidróxido de sódio, adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil), do cloreto de hexaminrutênio (III), obtido da Alfa Aesar (Massachusetts, EUA), do metil viologênio ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$) e do $\text{Hg}_2(\text{N}_2\text{O}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha).

3.2 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram em sua maioria realizados utilizando um bipotenciostato da Autolab PGSTAT30 (Eco Chimie, Utrecht, Holanda), conectado a um microcomputador. Outros experimentos voltamétricos foram também executados utilizando um potenciostato da Autolab PGSTAT128N (Eco Chimie, Utrecht, Holanda), um potenciostato portátil da PalmSens (Palmsens BV, Houten, Holanda) e um bipotenciostato CH760B (CH instruments, Texas, EUA). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com sistema de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de ouro (eletrodo convencional, $r = 1$ mm ou microeletrodo, $r = 12,5$ μm), o de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ e o auxiliar de platina. Para os experimentos realizados com o macroeletrodo e com a voltametria de onda quadrada, a solução foi agitada durante a etapa de pré-concentração com uma barra magnética.

Os experimentos com o microscópio eletroquímico, foram realizados com dois aparelhos diferentes, um aparelho da Sensolytics GmbH Bochum (Alemanha), empregando-se um sistema de quatro eletrodos: um microeletrodo de platina utilizado como *tip* ($r = 12,5$ μm), um substrato de ouro (eletrodo convencional, $r = 1$ mm ou cd de ouro), um eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$) e um auxiliar (platina) e um aparelho da CH instruments SECM CHI920B (Texas, EUA), empregando também um sistema de quatro eletrodos, sendo utilizado um microeletrodo de platina ($r = 12,5$ μm), ora modificado com filme de mercúrio ora não, como *tip*, um substrato de ouro (eletrodo convencional, $r = 250\mu\text{m}$), e os mesmos eletrodos de referência e auxiliar.

Os experimentos utilizando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) foram realizados com um instrumento QCM-D de Q-Sense (Göteborg, Sweden), módulo eletroquímico (QEM 401) modificado, em uma célula eletroquímica de teflon[®] com abertura para contra eletrodo e eletrodo de referência e com volume de 2 mL. O eletrodo de

trabalho utilizado foi um cristal de quartzo AT-cut (frequência fundamental de 4.95 MHz) coberto com uma camada fina de 100 nm de ouro (QSX301) de Q-Sense e área eletroquimicamente ativa de 0,785 cm², o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl_(KCl sat.) e o auxiliar de platina. É importante ressaltar que para evitar que cloreto proveniente do eletrodo de referência vazasse na solução, este foi inserido em uma ponteira com um separador de baterias na ponta contendo HNO₃ 0,1% (m/m). Os experimentos foram realizados em um potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Eco Chimie, Utrecht, Holanda). As mudanças de frequência ao longo do experimento foram medidas pelo software Q-Soft e o software Q-Tools foi usado para as análises. A mudança da frequência de ressonância foi transformada em massa pela equação de Sauerbrey ($\Delta f = -K \Delta m$), utilizando-se o valor de 17,7 Hz ng⁻¹ para a sensibilidade integral teórica, K.

Os experimentos da microscopia eletrônica de varredura foram realizados em um microscópio FESEM, JSM-7401F (JEOL).

Nas análises por absorção atômica foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite modelo SIMAA 6000, com sistema de corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, um arranjo óptico Echelle, um detector no estado sólido, um tubo de grafite com aquecimento transversal com uma plataforma pirolítica integrada (Perkin-Elmer, Norwalk, CT). Uma lâmpada de catodo de Pb (283,3 nm, 4 mA, largura de banda 0,8 nm) foi usada na determinação do Pb(II). As soluções foram injetadas dentro do tubo de grafite via um AS-72 autosampler.

3.3 Fabricação de eletrodos

3.3.1 Eletrodo convencional

Para alguns experimentos realizados com o microscópio eletroquímico, um eletrodo de ouro de tamanho convencional foi construído para ser utilizado como substrato. Um fio de

500 μm foi selado dentro de um capilar de vidro, cuja ponta foi lixada até que o fio de ouro fosse exposto.

A superfície do eletrodo foi polida com lixa d'água e depois com alumina. Em seguida, a superfície do eletrodo foi lavada com água.

3.3.2 *Microeletrodos*

Uma fibra de ouro (25 μm de diâmetro, Goodfellow Cambridge Limited, Cambridge, Inglaterra) foi conectada a um fio de Ni/Cr com cola de prata (Joint Metal Comércio LTDA, São Paulo, Brasil) e inserida em uma pipeta de Pasteur, cuja ponta foi fundida no bico de Bunsen.

Para o uso no microscópio eletroquímico, o microeletrodo foi construído encapsulando uma fibra de platina de diâmetro igual a 25 μm em um capilar de borosilicato utilizando um puxador de pipetas (P-2000, Sutter Instrument Co., Califórnia, EUA). O programa de aquecimento foi variado primeiro para estrangular o capilar e depois para selá-lo, sempre mantendo o mesmo conectado em uma bomba de vácuo. Após a selagem, um fio de índio foi inserido dentro capilar, seguido por um fio de cobre. Por aquecimento, o fio de índio fundiu fazendo assim o contato entre a fibra e o fio de cobre.

A superfície de todos os microeletrodos foi polida com lixa d'água e depois com alumina. Em seguida, a superfície do eletrodo foi lavada com água. O raio dos microeletrodos foi obtido medindo a corrente limite de difusão em uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ de concentração conhecida.

3.4 Deposições realizadas no eletrodo de tamanho convencional

Antes do início das medidas, o eletrodo de ouro era previamente limpo inserindo-o em uma solução contendo três partes de ácido nítrico 65% (m/v) e uma parte de peróxido de

hidrogênio 30% (m/v) e em seguida sua superfície era polida com suspensão de Alumina (1 μ m, Alfa Aesar (Massachusetts, EUA)) e lavada com água destilada sucessivas vezes.

Os testes realizados com o eletrodo de tamanho convencional consistiram em primeiramente estudar o comportamento do Pb(II) e do Bi(III) em uma superfície de ouro e em outra etapa foram avaliadas diferentes formas de depositar o Bi(III) e determinar o Pb(II).

3.4.1 Deposição e stripping do chumbo

O chumbo foi concentrado na superfície do eletrodo utilizando o programa de voltametria de onda quadrada descrito a seguir: $t_{\text{deposição}}$: 350 s, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 30 Hz, E_{step} : 10 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV. O potencial de deposição e o potencial final utilizados variaram conforme o eletrólito usado: em NaOH 0,1 mol L⁻¹ os potenciais usados foram -1,1 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) e 0,1 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) respectivamente, e em tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5), -0,4 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) foi o potencial de deposição e 1,0 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) o potencial final.

3.4.2 Deposição e stripping do bismuto

A deposição do bismuto foi também realizada em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e em tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5). Respectivamente os parâmetros usados para cada uma das deposições foram: $E_{\text{deposição}}$: -1,1 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.), E_{final} : 0,1 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) $t_{\text{deposição}}$: 350 s, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 30 Hz, E_{step} : 10 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV; $E_{\text{deposição}}$: -0,8 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.), E_{final} : 0,4 V *vs.* Ag/AgCl(KCl sat.) $t_{\text{deposição}}$: 500 s, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 10 Hz, E_{step} : 5 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV.

3.4.3 Modificação da superfície eletródica para determinações de Pb(II)

Foram realizados quatro diferentes tipos de deposição do filme de bismuto em eletrodo de ouro, sendo que foram feitas modificações em relação ao eletrólito e ao tipo de deposição. Os dois eletrólitos usados foram tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5) e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os dois tipos de deposição foram *in-situ* e *ex-situ*.

Na deposição *in-situ*, o bismuto e o chumbo são depositados simultaneamente utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, enquanto que na deposição do tipo *ex-situ*, o bismuto é primeiro eletrodepositado a potencial constante e em seguida o Pb(II) é analisado por voltametria de onda quadrada. Os parâmetros utilizados em cada deposição estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais dos diferentes tipos de deposição realizados no eletrodo de ouro de tamanho convencional.

| Tipo de deposição | | <i>In situ</i> | <i>In situ</i> | <i>Ex situ</i> | <i>Ex situ</i> |
|---|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Meio da deposição | | ácido | alcalino | ácido | alcalino |
| Parâmetros deposição Bi(III) | $E_{\text{deposição vs. Ag/AgCl(KCl sat.)}}$ | - | - | -0,8 V | 0,1 V |
| | $t_{\text{deposição}}$ | - | - | 300 s | 300 s |
| Parâmetros voltametria de onda quadrada | $E_{\text{deposição vs. Ag/AgCl(KCl sat.)}}$ | -0,8 V | -1,1 V | -0,8 V | -1,1 V |
| | $t_{\text{deposição}}$ | 300 s | 300 s | 300 s | 300 s |
| | E_{final} | -0,15 V | 0,5 V | 0,0 V | 0,1 V |
| | $t_{\text{equilíbrio}}$ | 15 s | 15 s | 15 s | 15 s |
| | frequência | 20 Hz | 20 Hz | 20 Hz | 20 Hz |
| | E_{step} | 5 mV | 5 mV | 5 mV | 5 mV |
| | $E_{\text{amplitude}}$ | 25 mV | 25 mV | 25 mV | 25 mV |
| Solução de depósito | [Bi(III)] $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ [Pb(II)] $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ | | | | |

3.5 Deposição do Bi(III) e do Pb(II) em microeletrodo de ouro e parâmetros da voltametria de onda quadrada

Antes da deposição do filme, a superfície do microeletrodo era sempre polida com suspensão de Alumina (1 μ m, Alfa Aesar (Massachusetts, EUA)), e em seguida lavada com água destilada sucessivas vezes.

Analogamente ao eletrodo de tamanho convencional, a deposição do bismuto em microeletrodo foi realizada tanto *in situ* como *ex situ*. Os parâmetros de cada um dos tipos de deposição realizados são descritos a seguir.

3.5.1 Deposição *ex situ* em meio de NaOH

Na deposição *ex situ*, o bismuto foi primeiro depositado na superfície eletródica aplicando um potencial de 0,1 V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.) por 300 segundos em uma solução contendo NaOH 0,1 mol L⁻¹ e Bi(III) 10 μ mol L⁻¹ e em seguida o Pb(II) foi analisado por voltametria de onda quadrada utilizando os seguintes parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1$ V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.), $t_{\text{dep}} = 500$ s, $E_{\text{final}} = 0,15$ V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.), frequência = 25 Hz, $E_{\text{step}} = 10$ mV, $E_{\text{amplitude}} = 25$ mV.

3.5.2 Deposição *in situ* em meio de NaOH

Na deposição *in situ* em meio alcalino, o microeletrodo de ouro foi inserido em uma solução contendo NaOH 0,1 mol L⁻¹, Bi(III) 10 μ mol L⁻¹ e Pb(II) 1 μ mol L⁻¹. Os parâmetros otimizados do programa de voltametria de onda quadrada foram: $E_{\text{deposição}}: -1,1$ V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.), $E_{\text{final}}: 0,5$ V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.), $t_{\text{deposição}}: 500$ s, $t_{\text{equilíbrio}}: 15$ s, frequência: 10 Hz, $E_{\text{step}}: 5$ mV, $E_{\text{amplitude}}: 25$ mV.

3.5.3 Deposição *in situ* em meio de ácido acético/acetato

Na deposição *in situ* em meio ácido, o microeletrodo de ouro foi inserido em uma solução contendo tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5), Bi(III) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e Pb(II) 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os parâmetros do programa de voltametria de onda quadrada foram: $E_{\text{deposição}}$: -1,1 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), E_{final} : 0,15 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), $t_{\text{deposição}}$: 500 s, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 25 Hz, E_{step} : 10 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV.

3.6 Coleta e preparação das amostras de RDAF

3.6.1 Coleta das amostras

As amostras de RDAF foram coletadas em três momentos diferentes:

1) Com o ex-aluno de mestrado do Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) João Carlos Dias de Freitas, orientado na época pelo Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis;

2) Durante e após uma aula de tiro realizada na Academia de Polícia “Dr. Coriolano Nogueira Cobra” (ACADEPOL), com o auxílio do Delegado da Polícia Civil do Estado de São Paulo Carlos Meni, do perito Jefferson Moura e do auxiliar de papiloscopia Célio Bezerra de Souza;

3) No estande de tiro Centaurus[®] localizado na rua Moncorvo Filho, 383, próximo à Universidade de São Paulo.

Para obter as amostras, foram utilizadas quatro armas de cano curto, sendo duas pistolas (9 mm e 0.380 polegadas) e dois revólveres (0.38 e 0.40 polegadas) e três espingardas (calibre 0.12 polegadas, .22 e 0.38 polegadas). Para as armas de cano curto foram utilizadas as seguintes munições: CleanRange[®], spl[®], exp 158[®], normal, semi-enjaquetada e enjaquetada, enquanto que para as espingardas foram usadas munições do tipo normal, semi-enjaquetada, CBC[®], Eley[®] 3T[®] e especial 24 g[®]. As Figuras 4 e 5 mostram algumas armas e munições utilizadas durante as coletas.



Figura 4: Foto de diferentes armas: pistola 0.380 polegadas (A), revólver 0.38 polegadas (B), espingarda calibre 12(C),espingarda calibre .22 (D) e espingarda calibre 0.38 polegadas (E).



Figura 5: Foto de diferentes munições: calibre .22 (A), calibre 0.380 polegadas não enjaquetada (B), calibre 0.380 polegadas enjaquetada (C), calibre 0.38 polegadas não enjaquetada (D), calibre 0.38 polegadas semi-enjaquetada (E), calibre 12 3T[®] (F) e calibre 12 especial 24g (G).

Foram coletadas amostras de alvos e das mãos dos atiradores. A coleta dos resíduos dos alvos foi realizada da seguinte forma: pedaços de tecido 100% algodão foram colocados (apoiados) em um suporte de caixa de papelão contendo estopa, para simular o corpo atrás do tecido. Os disparos foram então realizados contra o pedaço de pano a distâncias diferentes utilizando a mesma arma, como mostra a Figura 6. Após os disparos os tecidos foram embalados em saco plástico limpo.



Figura 6: Foto do procedimento adotado para a coleta de resíduos de disparo de armas de fogo em anteparos.

O procedimento utilizado para a coleta de resíduos nas mãos dos atiradores foi baseado no artigo de Reis E.L.T. *et. al.* (Reis, E. L. T., *et al.*, 2003a). Um algodão embebido em solução de EDTA 2% (m/v) foi esfregado na mão direita de cada atirador antes e após os disparos terem sido efetuados e cada algodão foi colocado em um tubo estéril para posterior análise. A foto a seguir mostra uma coleta sendo realizada.



Figura 7: Foto do procedimento adotado para a coleta de resíduos de disparo de armas de fogo na mão do atirador.

3.6.2 Extração das amostras

As amostras de RDAF foram submetidas a um processo de extração que consistiu em primeiro adicionar 10 mL de solução de HNO_3 10% (m/m) ao frasco contendo o algodão embebido em uma solução de EDTA 2% (m/v) usado na coleta dos resíduos das mãos do atirador ou um pedaço do alvo de aproximadamente 1 cm^2 de uma região próxima ao orifício feito pela bala. Em seguida os frascos foram submetidos ao ultrassom a uma temperatura de aproximadamente 60°C por 2 horas.

3.7 Análise do chumbo em amostras de RDAF e parâmetros da voltametria de onda quadrada na determinação de Pb(II)

Antes de cada análise, a superfície do microeletrodo foi polida com suspensão de Alumina ($1 \mu\text{m}$, Alfa Aesar (Massachusetts, EUA)), e em seguida lavada com água destilada sucessivas vezes.

Na análise com filme de bismuto, os parâmetros da voltametria de onda quadrada usados foram os otimizados: $E_{\text{deposição}}: -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}}: 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl})}$

sat.), $t_{\text{deposição}}$: 500 s, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 90 Hz, E_{step} : 5 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV. Para realizar as análises, o microeletrodo de ouro foi inserido em uma solução contendo a amostra e volumes apropriados de soluções de NaOH e Bi(III) de forma a se obter uma concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente e então a eletrodeposição foi realizada.

Para a análise em meio ácido em eletrodo de ouro limpo, os parâmetros do programa de voltametria de onda quadrada foram: $E_{\text{deposição}}$: $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, E_{final} : $0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s, frequência: 500 Hz, E_{step} : 5 mV, $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV. O tempo de deposição variou de 10 até 1600 segundos. Para efetuar as análises, o microeletrodo foi inserido em uma solução contendo a amostra e $\text{KCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.8 Experimentos com Microscópio Eletroquímico de Varredura

Nos experimentos com o microscópio eletroquímico foram utilizados três diferentes tipos de mediador redox: cloreto de hexaminrutênio(III), ferrocianeto de potássio e metil viologênio. Ao microeletrodo foi aplicado o potencial necessário para ocorrer a reação de redução ou oxidação do mediador redox utilizado. Foram estudados filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo e as deposições foram realizadas conforme será descrito na seção Resultados e Discussão.

A modificação do microeletrodo de platina com mercúrio foi feita conforme descrito por Daniele S. *et al.* (Daniele, S., *et al.*, 1989).

3.9 Experimentos com Microscópio Eletrônico de Varredura

Para obter as imagens, fibras de ouro com diâmetro igual a 100 e 126 μm foram modificadas com filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo. As modificações que foram realizadas em meio alcalino aplicou-se à microfibras $-1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos e foram depositados filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo. Já para as

deposições em meio ácido, aplicou-se $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ à micro fibra por 480 segundos e foram depositados filmes de chumbo na ausência e presença de cloreto.

3.10 Experimentos com a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de cloreto no *stripping* do chumbo em meio ácido sem qualquer modificação da superfície eletródica, experimentos foram conduzidos com a MECQ adicionando o cloreto tanto durante a deposição do chumbo como imediatamente antes da redissolução anódica do filme.

A deposição do filme de chumbo foi realizada aplicando um potencial igual a $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. A deposição do filme de chumbo foi realizada ora fixando o tempo em 300 segundos e ora fixando a carga final de deposição em -23 ou -135 mC . Foram avaliadas concentrações finais de cloreto iguais a $25, 50, 75$ e 100 mmol L^{-1} . A redissolução do filme de chumbo foi realizada aplicando-se um potencial igual a $0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimentos preliminares: Macroeletrodo

4.1.1 Familiarização com a voltametria de onda quadrada

A análise por *stripping* requer uma etapa de pré-concentração do analito na superfície eletródica para posterior redissolução. Algumas técnicas comumente utilizadas para realizar esse tipo de análise são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (Bard, A. J.; Faulkner, L. R., 2001). A voltametria de onda quadrada é uma técnica que reúne algumas das melhores características de diferentes técnicas de pulso, tornando-a assim uma poderosa ferramenta na análise de analitos em baixas concentrações (Bard, A. J.; Faulkner, L. R., 2001).

A fase inicial do trabalho consistiu na familiarização com a técnica de voltametria de onda quadrada. Para tanto, experimentos com um macroeletrodo de ouro em meio de tampão ácido acético/acetato ($\text{pH} = 4,5$) e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de Pb(II) e Bi(III) foram realizados. Essa fase inicial também serviu para estudar tanto o comportamento dos filmes de chumbo e de bismuto eletrodepositados na superfície eletródica nos meios supracitados.

Vale ressaltar que em soluções alcalinas ocorre a formação de óxidos de ouro quando o potencial aplicado é mais positivo do que $0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. A redução desses óxidos ocorre quando o potencial é varrido no sentido negativo (Figura 8). O primeiro pico em $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ é referente à redução das camadas mais externas de óxido e o segundo pico em $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ é referente à redução dos óxidos presentes nas camadas mais internas. Ambos os picos formados tendem a aumentar sua corrente e se deslocar no sentido de potenciais mais negativos conforme o potencial é varrido para valores mais positivos (Wen, T. C.; Li, Y. J., 1997). Sendo assim, os experimentos realizados em

meio alcalino não foram aplicados potenciais mais positivos que 0,2 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ para evitar a formação de óxidos de ouro.

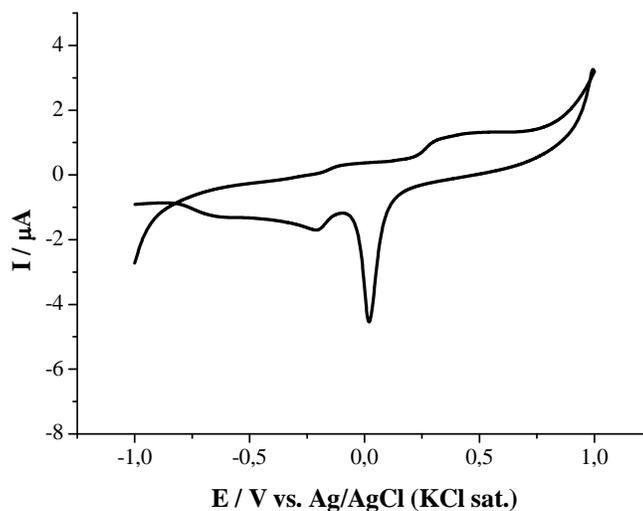


Figura 8: Voltamograma cíclico registrado com eletrodo de ouro em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O primeiro dos dois íons a ser estudado foi o Pb(II) . Em ambos os casos, a concentração final de Pb(II) foi igual a $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ainda nessa etapa, com o intuito de verificar a repetibilidade, as determinações de Pb(II) foram realizadas em triplicata sem nenhuma etapa de limpeza do eletrodo entre os experimentos.

Vale ressaltar que em meio alcalino ($\text{pH} = 13$), cerca de 42% do Pb(II) presente em solução encontra-se complexado, sendo a maior contribuição a da espécie Pb(OH)^+ (35%). O restante encontra-se livre em solução. Esses valores podem ser obtidos pela curva de distribuição mostrada na Figura 9, que foi construída a partir das constantes de estabilidade dos complexos formados entre Pb(II) e OH^- retirados do *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry* (Kotrly, S.; Sucha, L., 1985).

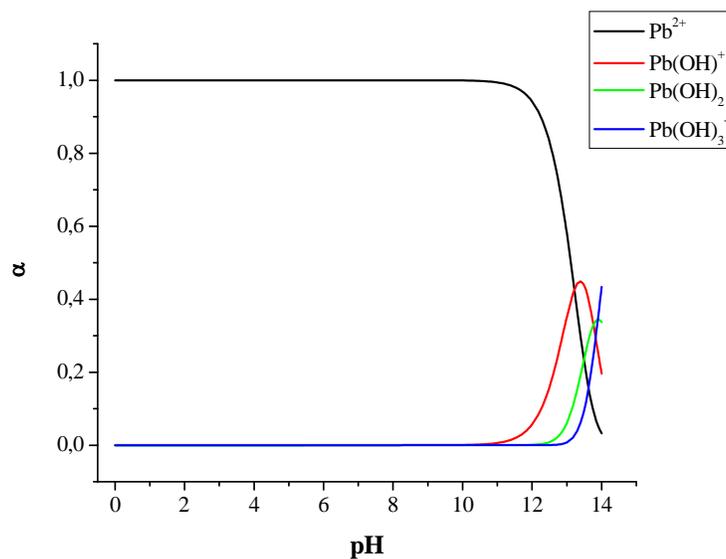


Figura 9: Diagrama de distribuição dos complexos formados entre Pb(II) e OH em função do pH.

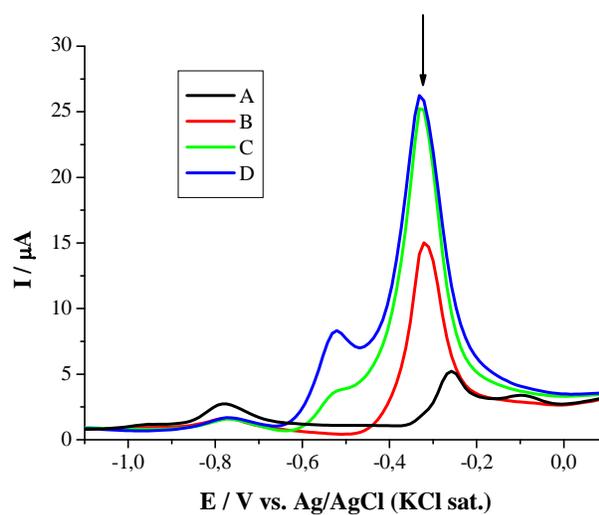


Figura 10: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em eletrodo de ouro em tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5) na ausência (A) e na presença (B, C e D) de Pb(II) $1 \mu mol L^{-1}$. Parâmetros: $E_{deposição}$: -0,4 V vs. $Ag/AgCl_{(KCl sat.)}$, E_{final} : 1,0 V vs. $Ag/AgCl_{(KCl sat.)}$, $t_{deposição}$: 350 s, $t_{equilíbrio}$: 15 s, frequência: 30 Hz, E_{step} : 10mV, $E_{amplitude}$: 25 mV. Pico de redissolução anódica do chumbo destacado pela flecha.

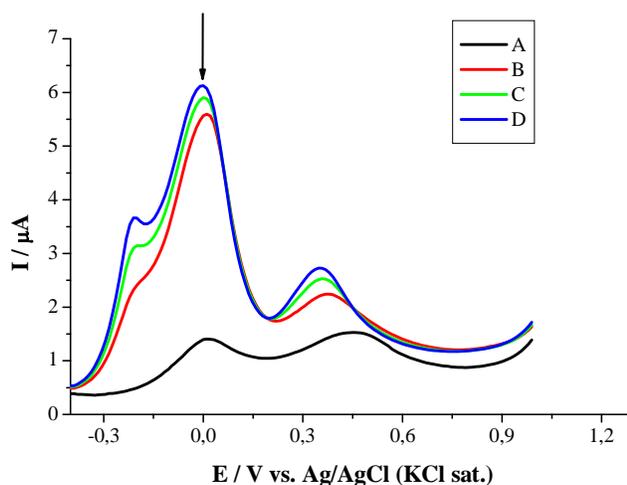


Figura 11: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em eletrodo de ouro em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (A) e na presença (B, C e D) de Pb(II) $1 \mu \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros: $E_{\text{deposição}}: -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}}: 0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{deposição}}: 350 \text{ s}$, $t_{\text{equilíbrio}}: 15 \text{ s}$, frequência: 30 Hz , $E_{\text{step}}: 10 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}}: 25 \text{ mV}$. Pico de redissolução anódica do chumbo destacado pela flecha.

Como pode ser observado nas Figuras 10 e 11, em nenhum dos casos o sinal referente ao chumbo (indicado por setas) se manteve constante. Pode-se ainda notar que em ambos os casos com as varreduras consecutivas, um segundo pico começa a aparecer em potenciais mais negativos do que o pico inicialmente atribuído à redissolução anódica do chumbo. Beni V. et al (Beni, V., et al., 2004) reportaram uma explicação para a ocorrência desse fenômeno em meio ácido. O pico em $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ é referente à redissolução do chumbo depositado em regime de subtensão (DRS) na superfície de ouro, enquanto que o pico com potencial mais negativo é resultado da redissolução do chumbo que se depositou em cima do chumbo já depositado, não havendo nenhum contato com o ouro. Por isso, o segundo pico só começou a aparecer no segundo voltamograma, quando provavelmente nem todo o chumbo depositado na superfície eletródica havia sido redissolvido. Essa explicação pode ser estendida aos experimentos realizados em meio alcalino.

Com os resultados mostrados nesse item, percebeu-se que a análise de chumbo não se torna muito viável nas condições estudadas, já que o sinal referente à oxidação anódica do chumbo não foi reprodutível.

Em seguida, o comportamento do Bi(III) foi avaliado nas mesmas condições experimentais empregadas no estudo com o Pb(II). As primeiras tentativas de deposição do bismuto em ouro foram realizadas em meio de tampão ácido acético/acetato ($\text{pH} = 4,5$), tendo em vista que, como já dito na introdução, a maioria das análises de chumbo feitas com eletrodo modificado com filme de bismuto são realizadas nesse meio (Economou, A., 2005, Wang, J., 2005, Svancara, I., *et al.*, 2010). Como pode ser visto na Figura 12, o pico referente à oxidação anódica do bismuto começa a aparecer em $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$.

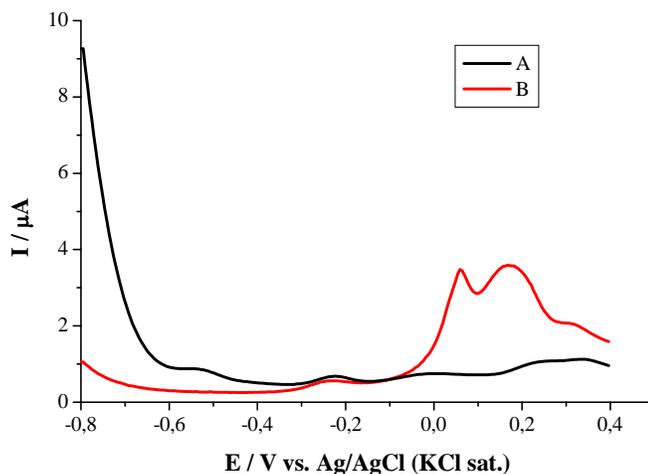


Figura 12: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em eletrodo de ouro em solução de tampão ácido acético/acetato ($\text{pH} = 4,5$) na ausência (A) e na presença de Bi(III) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B). Parâmetros: $E_{\text{deposição}}$: $-0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, E_{final} : $0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{deposição}}$: 350 s , $t_{\text{equilíbrio}}$: 15 s , frequência: 10 Hz , E_{step} : 5 mV , $E_{\text{amplitude}}$: 25 mV .

Como já dito na introdução, na literatura encontram-se alguns artigos reportam sobre a deposição de filmes de bismuto em meio alcalino (Wittstock, G., *et al.*, 1998, Casella, I. G., *et al.*, 2004, Salles, M. O., *et al.*, 2009, Li, D. Y., *et al.*, 2010). No entanto, são raras as citações deste tipo de deposição com a finalidade de analisar metais (Salles, M. O., *et al.*, 2009, Li, D. Y., *et al.*, 2010). A deposição de bismuto nesse meio só é possível se for realizada em meio extremamente alcalino, já que nessas condições o Bi(III), assim como o Pb(II), forma complexos solúveis com o OH⁻.

A partir das constantes de estabilidade dos complexos formados entre Bi(III) e OH⁻ retirados do *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry* (Kotrly, S.; Sucha, L., 1985) foi possível construir o diagrama de curvas de distribuição das espécies formadas em função do pH (Figura 13).

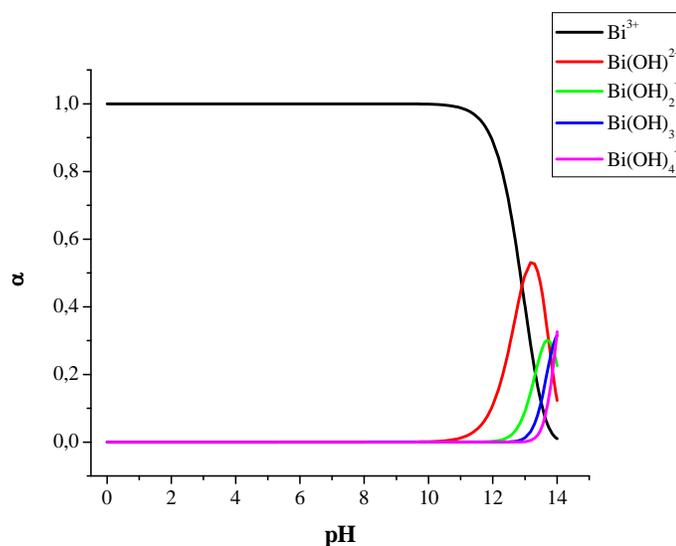


Figura 13: Diagrama de distribuição dos complexos formados entre Bi(III) e OH⁻ em função do pH.

Trabalhando em um pH igual a 13 (valor escolhido para realizar os experimentos), há uma mistura de complexos e do íon metálico não complexado presentes em solução, sendo que o complexo Bi(OH)^{2+} está em maior quantidade (49,4%), como já reportado na literatura (Economou, A., 2005).

A Figura 14 mostra o voltamograma de onda quadrada registrado em solução alcalina na presença de Bi(III). Pode-se observar o aparecimento de um pico em $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ (curva vermelha), que foi atribuído à oxidação anódica do bismuto.

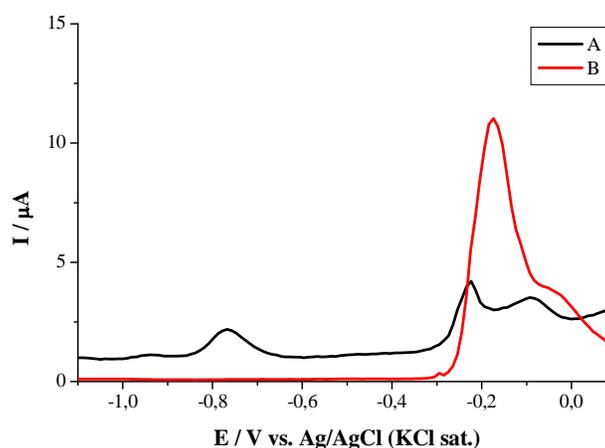


Figura 14: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em eletrodo de ouro em solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (A) e na presença de $\text{Bi(III)} 1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B). Parâmetros: $E_{\text{deposição}}: -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}}: 0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{deposição}}: 350 \text{ s}$, $t_{\text{equilíbrio}}: 15 \text{ s}$, frequência: 30 Hz , $E_{\text{step}}: 10 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}}: 25 \text{ mV}$.

Após esses estudos preliminares, optou-se por realizar a análise do chumbo modificando o eletrodo de ouro com filme de bismuto. Duas formas distintas podem ser utilizadas para a realização da deposição de filme de bismuto. Na primeira delas, o bismuto e o chumbo são depositados simultaneamente (*in-situ*) e na segunda a deposição do filme de bismuto é realizada anteriormente à análise do chumbo (*ex-situ*). Com o intuito de comparar essas duas formas diferentes de deposição nos dois eletrólitos anteriormente estudados, uma série de experimentos foi conduzida avaliando a repetibilidade dos sinais referentes à oxidação anódica do chumbo, uma curva analítica foi construída em cada meio e o limite de

detecção foi determinado para cada tipo de deposição e meio. O item a seguir resume os resultados obtidos.

4.1.2 Comparação entre os diferentes tipos de deposição de bismuto em eletrodo de ouro de tamanho convencional para análise de Pb(II).

Para avaliar e comparar a repetibilidade, a curva analítica e o limite de detecção de cada tipo de deposição, os parâmetros experimentais utilizados foram os mesmos para cada deposição, conforme descrito na parte experimental item 3.4.3. Nos experimentos de repetibilidade, medidas sucessivas de Pb (II) foram realizadas sempre com uma etapa de limpeza entre cada voltamograma. A etapa de limpeza consistia em aplicar um potencial de 0,0 V *vs.* Ag/AgCl_(KCl sat.) por 30s antes de cada deposição. É importante ressaltar que em todos os experimentos durante a pré-concentração a solução foi agitada com uma barra magnética.

As curvas de calibração não resultaram em dados suficientes para poder indicar qual é o melhor tipo de deposição, já que como pode ser visto na Tabela 2, as respostas lineares obtidas foram muito parecidas. Já os valores de repetibilidade e de limite de detecção puderam ser utilizados para determinar qual a melhor forma de depositar o filme de bismuto e analisar o chumbo utilizando um eletrodo de ouro de tamanho convencional. Os menores valores obtidos tanto de repetibilidade como de limite de detecção foram para a deposição *ex situ* em meio alcalino.

Tabela 2: Faixa linear e valores de repetibilidade e limite de detecção para Pb(II) de cada uma das formas de deposição realizadas com o eletrodo de ouro de tamanho convencional.

| Método | Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$ | Repetibilidade (DPR / %) | Limite de detecção (3σ /sensibilidade) / $\mu\text{mol L}^{-1}$ |
|--|--|-----------------------------|--|
| <i>In situ</i> tampão ácido acético/acetato | 0,5 - 5 | 22,89 | 0,50 |
| <i>In situ</i> NaOH | 0,5 - 5 | 36,92 | 0,50 |
| <i>Ex situ</i> tampão ácido acético/acetato | 0,5 - 5 | 3,13 | 0,31 |
| <i>Ex situ</i> NaOH | 0,2 - 5 | 1,12 | 0,08 |

Uma grande discrepância foi observada em relação à repetibilidade dos quatro tipos de deposição avaliados, sendo que as deposições *ex situ* se mostraram muito mais reprodutíveis do que as deposições *in situ*. Uma possível explicação pode residir no fato de que é muito difícil controlar a agitação da solução de forma a torná-la uniforme tanto ao longo da análise como entre elas. Na deposição *ex situ*, em que o filme de bismuto é formado anteriormente à análise do Pb(II), pode-se supor que praticamente todo o Pb(II) será depositado sobre o filme de bismuto formado previamente. Já na deposição *in situ*, o bismuto é depositado concomitantemente ao chumbo e esse processo pode não ser reprodutível pelo fato de a agitação da solução não ser sempre uniforme (p. ex. mais chumbo sendo depositado no ouro do que no bismuto).

4.2 Desenvolvimento de metodologia: microeletrodos

Após todos os estudos realizados com o eletrodo de tamanho convencional, passou-se a utilizar microeletrodos. Uma das importantes características dos microeletrodos, já destacadas na introdução, é a eficiência com que o analito chega à superfície eletródica. Esse

transporte de massa efetivo faz com que não seja necessária a agitação da solução durante a etapa de pré-concentração do analito, diminuindo consideravelmente uma importante fonte de erros, como já ressaltado no item anterior.

4.2.1 Cálculo do raio dos microeletrodos

A primeira etapa dos experimentos envolvendo os microeletrodos foi a construção dos mesmos. Foram construídos três microeletrodos de disco utilizando uma fibra de 25 μm de diâmetro de ouro (o procedimento adotado na construção desses microeletrodos está descrito na parte experimental no item 3.3.2) e os voltamogramas registrados em solução de ferricianeto de potássio são mostrados na Figura 15.

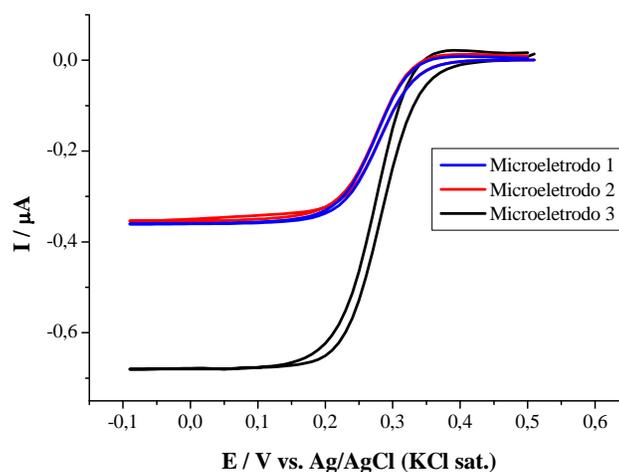


Figura 15: Voltamogramas cíclicos registrados com diferentes microeletrodos de ouro em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Pela equação de corrente limite para microeletrodos, mostrada a seguir, é possível calcular o raio dos mesmos.

$$I_L = 4nFDcR \quad \text{Equação (1)}$$

I_L = corrente limite

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday

D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa

C = concentração da espécie eletroativa

r = raio do microeletrodo

Substituindo as variáveis temos que o microeletrodo 1 tem raio 12,5 μm , o microeletrodo 2 tem raio 12,1 μm e o microeletrodo 3 tem raio 23,1 μm . Com esses valores pode-se inferir que a fibra do microeletrodo 3 dobrou durante o encapsulamento. Sendo assim, a extremidade exposta foi maior do que a dos microeletrodos 1 e 2. Após a construção dos microeletrodos, o microeletrodo 1 foi escolhido para realizar os experimentos.

4.2.2 Deposição *ex situ* e *in situ* do Bi(III) e Pb(II) em microeletrodo de ouro

Para realizar a transição entre macroeletrodo e microeletrodo, primeiramente verificou-se se o comportamento do Pb(II) utilizando microeletrodo de ouro modificado com filme de bismuto em meio alcalino era semelhante ao comportamento observado com eletrodo de tamanho convencional. Para tanto, o Bi(III) foi depositado por amperometria a partir de uma solução contendo NaOH 0,1 mol L⁻¹ e Bi(III) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e em seguida sucessivas adições de Pb(II) foram feitas em uma solução contendo apenas NaOH 0,1 mol L⁻¹. A Figura 16 mostra os resultados obtidos.

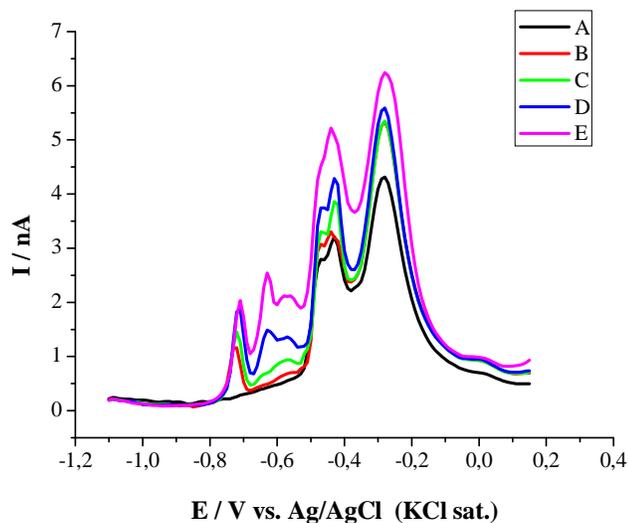


Figura 16: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) previamente modificado com bismuto (*ex situ*) em solução contendo $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (A), $\text{Pb(II) } 1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B), $\text{Pb(II) } 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (C), $\text{Pb(II) } 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (D), $\text{Pb(II) } 4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (E). Parâmetros de deposição do Bi(III) : $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$. Parâmetros da voltametria de onda quadrada $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 25 Hz , $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Analisando a Figura 16, observa-se o aparecimento de novos picos com o aumento da concentração de Pb(II) , o que dificulta tanto a atribuição de um dos picos ao processo de oxidação do chumbo quanto análises em soluções mais complexas (p.ex. amostras). O resultado obtido com microeletrodo diverge dos resultados obtidos anteriormente com eletrodo de tamanho convencional. Com o intuito de tentar explicar essa diferença, um novo experimento foi realizado com o eletrodo de tamanho convencional (nas mesmas condições experimentais da Figura 16), variando a velocidade com que a barra magnética era agitada. A finalidade desse experimento era fazer com que o transporte de massa fosse mais efetivo no eletrodo de tamanho convencional, tentando simular as condições experimentais ao se utilizar o microeletrodo. A Figura 17 mostra os resultados obtidos. Pode-se observar que quanto mais efetivo é o transporte de massa (maior velocidade de rotação da barra magnética), mais picos aparecem no voltamograma, indicando assim que o aparecimento de picos está provavelmente

relacionado à eficiência da chegada do material eletroativo à superfície do eletrodo durante a etapa de pré-concentração.

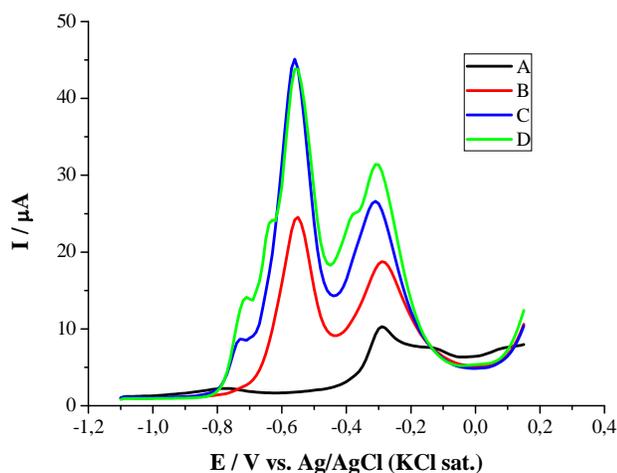


Figura 17: Voltamogramas de onda quadrada registrados com eletrodo de ouro de tamanho convencional modificado com bismuto em solução contendo $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e $\text{Pb(II) } 4 \mu\text{mol L}^{-1}$ com velocidade de rotação da barra magnética de aproximadamente 160 rpm (B), 480 rpm (C) e 800 rpm (D). Parâmetros de deposição do Bi(III) : $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$. Parâmetros da voltametria de onda quadrada $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 25 Hz, $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Tendo em vista o resultado não satisfatório obtido com a deposição *ex situ*, decidiu-se mudar o tipo de deposição para *in situ*, mantendo o eletrólito. Uma vez que com o microeletrodo a agitação é dispensada na etapa de pré-concentração, os altos valores de desvio padrão observados com o macroeletrodo (seção 4.1.2), podem não ocorrer com o microeletrodo. A deposição do Bi(III) passou então a ser realizada simultaneamente à deposição do Pb(II) e os resultados obtidos são mostrados na Figura 18. A decisão de manter o eletrólito foi baseada no fato de que filmes eletrodepositados a partir de espécies livres de complexos solúveis são mais aderentes e menos irregulares quando comparados com filmes obtidos da solução do sal do metal (Lingane, J. J., 1958), esperando-se assim obter melhores resultados com o meio alcalino do que com o meio ácido.

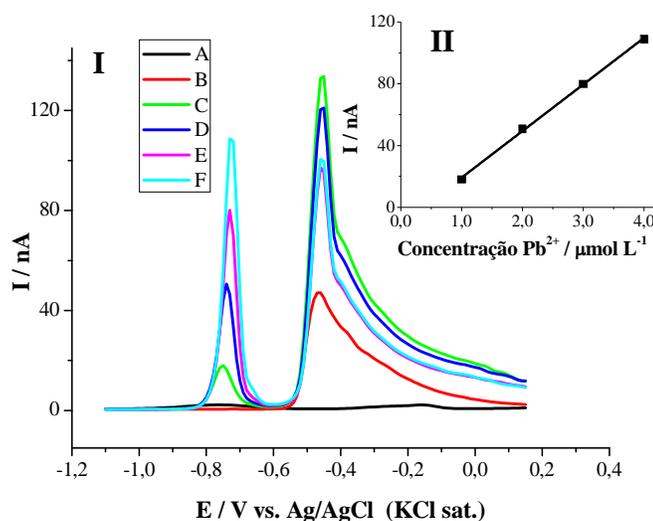


Figura 18: (I) Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em solução contendo NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (A), Bi(III) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B) Pb(II) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (C), Pb(II) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (D), Pb(II) $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (E), Pb(II) $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (F). Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 25 Hz , $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$. (II) Curva analítica construída a partir dos voltamogramas mostrados.

Como pode ser visto, os voltamogramas obtidos mostram apenas 2 picos. O pico em $-0,73 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ pode ser atribuído à oxidação anódica do chumbo por dois motivos: i) no voltamograma registrado na ausência do Pb(II) (curva B) o pico em $-0,73 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ não aparece e ii) a corrente aumentou proporcionalmente conforme mais chumbo foi adicionado à solução. É importante ressaltar que a resposta do chumbo foi linear no intervalo estudado como é mostrado em destaque na Figura 18. Destaca-se ainda que o pico em $-0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ é referente à oxidação anódica do bismuto. Optou-se, desta forma, por seguir os experimentos realizando a deposição do bismuto *in situ* e em meio alcalino. Como os resultados obtidos com microeletrodo diferiram dos resultados obtidos com eletrodo de tamanho convencional, uma otimização dos parâmetros teve que ser realizada, e é descrita no item 4.2.6.

Uma breve comparação entre a deposição *in situ* em meio alcalino e em meio de tampão ácido acético/acetato foi realizada. A Figura 19 mostra essa comparação. Mudando do meio ácido para o meio alcalino, o potencial de pico correspondente à oxidação anódica do

bismuto muda de 0,01 para -0,45 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.). Essa mudança indica que a oxidação do bismuto é facilitada em altos valores de pH e isto pode ser explicado pela complexação do íon metálico em meio alcalino, como já descrito na seção 4.1.1. Deste modo, a formação dos complexos justifica o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos (Svancara, I., *et al.*, 2006).

Analogamente ao pico do bismuto, o potencial de pico correspondente à oxidação anódica do chumbo também se desloca para potenciais mais negativos (de -0,47 para -0,74 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)) em meio alcalino, confirmando que a transferência de elétrons é facilitada nessas condições experimentais pela formação do complexo de Pb(II) com OH⁻. Pb(II) também forma complexos solúveis em meio altamente alcalino, como já descrito anteriormente. Por fim, os voltamogramas da Figura 19 mostram que o pico correspondente à oxidação anódica do chumbo é mais pronunciado e estreito em meio alcalino do que em meio ácido, agregando mais uma vantagem de se realizar as deposições nesse meio.

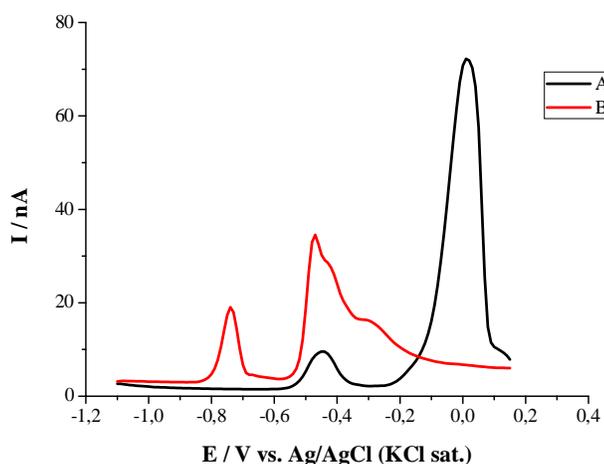


Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em uma solução contendo Bi(III) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Pb(II) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ em dois eletrólitos diferentes: tampão ácido acético/acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4.5) (A) e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B). Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 25 Hz, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

4.2.3 Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

Após a definição de como analisar o Pb(II), decidiu-se estudar os filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo formados na superfície de ouro. Para tanto, diversos experimentos com o microscópio eletroquímico de varredura foram realizados e estes são descritos nos itens a seguir.

4.2.3.1 Microeletrodo (Tip)

Como descrito na introdução, SECM é uma técnica na qual monitora-se a corrente limite de um microeletrodo posicionado próximo à superfície de um substrato imerso em uma solução. Sendo assim o primeiro passo para realizar experimentos com o microscópio eletroquímico, é construir o microeletrodo que será utilizado como *tip* e caracterizá-lo.

A construção do microeletrodo usado nos experimentos descritos a seguir foi realizada com um puxador de pipetas, conforme descrito no item 3.3.2. O microeletrodo deve ser estruturalmente pequeno e ter a ponta em escala micrométrica para ser melhor acoplado ao microscópio e não limitar a resolução lateral da técnica.

A primeira parte da caracterização envolveu o registro de um voltamograma cíclico em uma solução contendo uma espécie eletroativa a fim de determinar o raio do microeletrodo. Da mesma forma como foi feito no item 4.2.1, o raio do microeletrodo foi calculado pela equação 1.

A Figura 20 mostra um voltamograma típico registrado em uma solução contendo ferricianeto de potássio e cloreto de potássio.

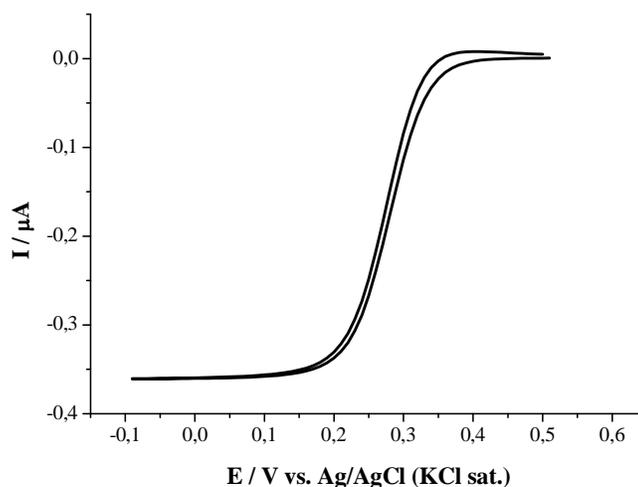


Figura 20: Voltamograma cíclico registrado com um microeletrodo de platina em solução de $K_3Fe(CN)_6$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Na segunda parte da caracterização do microeletrodo, é necessário determinar o RG do mesmo. O RG é a relação entre o raio do vidro que envolve a fibra (a) e o raio da mesma (r), como mostra a Figura 21. Comumente um RG próximo a 10 é utilizado (Bard, A. J.; Mirkin, M. V., 2001), e para se obter esse valor o capilar de vidro que envolve a fibra deve ser polido até que se chegue à relação desejada.

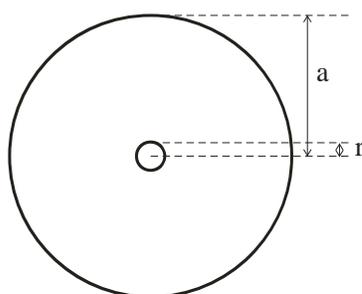


Figura 21: Representação esquemática do RG do microeletrodo.

A fim de determinar o RG eletroquimicamente, deve-se aproximar o microeletrodo de um substrato, preferencialmente isolante, registrando a corrente medida pelo microeletrodo durante toda a aproximação. O gráfico obtido de corrente x distância é chamado de curva de

aproximação. A curva de aproximação deve então ser comparada com curvas obtidas teoricamente - cada uma com diferentes valores de RG - e determinar a qual se assemelha mais.

É importante ressaltar que a curva de aproximação para definir o RG do microeletrodo deve ser feita no modo *feedback* negativo. Isso porque a dimensão da parte isolante, que é a responsável por bloquear a difusão da espécie eletroativa para a superfície eletródica, e faz parte do cálculo do RG, afeta muito mais o perfil da curva de aproximação do *feedback* negativo do que do *feedback* positivo. A Figura 22 mostra curvas de aproximação teóricas no modo de *feedback* negativo (Figura 22A) e no modo de *feedback* positivo (Figura 22B).

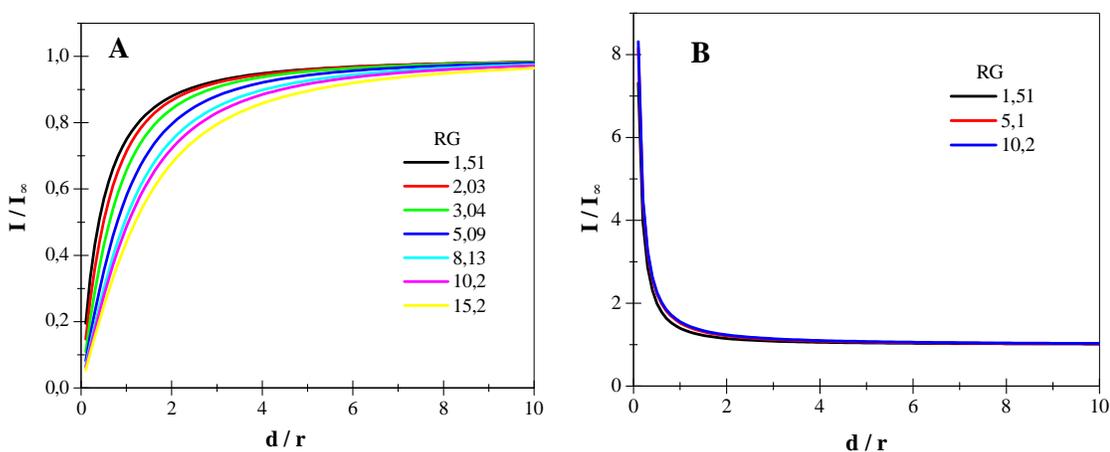


Figura 22: Curvas de aproximação teóricas para o *feedback* negativo (A) e *feedback* positivo (B).

4.2.3.2 Experimento preliminar

Com o objetivo de se familiarizar com o aparelho, foi feito um experimento usando como substrato uma placa de policarbonato com um fino filme de ouro (cd de ouro) com uma máscara de toner depositada em sua superfície (Figura 23A), como *tip* um microeletrodo de platina de raio 12,5 μm e como mediador redox uma solução de ferricianeto de potássio 15 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} .

A aquisição da imagem foi realizada posicionado o microeletrodo polarizado em -100 mV vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ a uma altura de $10\ \mu\text{m}$ da região onde o toner foi depositado. Este procedimento foi adotado para evitar a quebra do microeletrodo e esta distância foi mantida fixa no decorrer do experimento. Nessas condições, o microeletrodo foi deslocado nos eixos x e y e foi possível obter a imagem mostrada na Figura 23B.

É de suma importância ressaltar que o posicionamento do microeletrodo em relação ao substrato a uma dada altura é realizado da seguinte forma: o microeletrodo é aproximado do substrato e quando o primeiro encosta no segundo (condição na qual a corrente medida pelo microeletrodo não se altera, mesmo este estando muito próximo do substrato) a aproximação cessa e a partir desse ponto, com o motor de passo, o microeletrodo é movido no sentido contrário alguns micrometros determinados pelo operador.

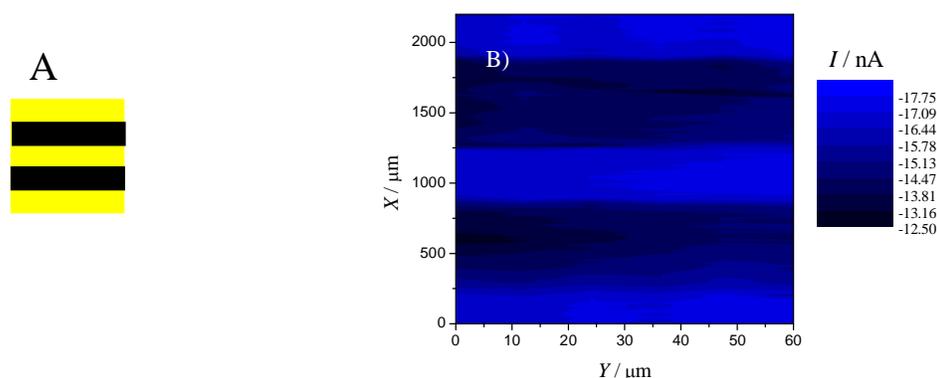


Figura 23: Representação esquemática do substrato utilizado no experimento (A) e imagem obtida (B). Distância micro-substrato: $10\ \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: -0,1\ \text{V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aquisição da imagem: $10\ \mu\text{m s}^{-1}$.

Analisando a Figura 23B, observa-se uma diferença nítida no valor da corrente registrada quando o microeletrodo estava sobre a máscara de toner (regiões mais escuras) e quando ele estava sobre o filme de ouro (regiões mais claras), evidenciando assim o efeito da natureza do substrato na resposta do microeletrodo. Na região onde o toner foi depositado ocorre uma diminuição da corrente, pois a menor separação entre o substrato e o

microeletrodo dificulta a chegada da espécie eletroativa à superfície eletródica. Além disso, como o toner é um material isolante, não ocorre o efeito de retroalimentação, diminuindo assim a corrente limite monitorada pelo microeletrodo. Em contrapartida, onde não foi depositado o toner, a corrente aumenta, pois existe o efeito de retroalimentação e a distância entre o substrato e o microeletrodo aumenta.

4.2.3.3 Estudo do filme de bismuto

Após a familiarização com o microscópio eletroquímico, a reatividade e a morfologia dos filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo depositados em uma superfície de ouro em uma solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ foram avaliadas. Foram escolhidos três diferentes mediadores redox para estudar os filmes acima citados. A escolha de cada mediador levou em consideração o tipo de informação a ser obtida e para isso o potencial padrão de redução foi o parâmetro utilizado para a escolha do mediador redox. A Tabela 3 mostra os valores de potenciais de redução das espécies envolvidas em todos os experimentos realizados com o microscópio eletroquímico.

Tabela 3: Potenciais redox das espécies envolvidas nas medidas com SECM.

| Par redox | E° / V vs. NHE | Referência |
|--|----------------|--|
| MV ^{2+/+} (metil viologênio) | -0,45 | (Bard, A. J., <i>et al.</i> , 1989) |
| Pb ^{2+/0} | -0,1262 | (Handbook of Chemistry and Physics, 2009-2010) |
| Ru(NH ₃) ₆ ^{3+/2+} | 0,10 | (Handbook of Chemistry and Physics, 2009-2010) |
| Bi ^{3+/0} | 0,308 | (Handbook of Chemistry and Physics, 2009-2010) |
| Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} | 0,358 | (Handbook of Chemistry and Physics, 2009-2010) |

O primeiro mediador redox escolhido foi o cloreto de hexaminrutênio, e o crescimento do filme de bismuto foi avaliado. Para realizar as análises com SECM, os filmes tiveram que ser depositados de forma ex-situ em um cd de ouro, cuja área de deposição foi delimitada com uma máscara de toner (Figura 24). O microeletrodo de platina foi aproximado na região onde o toner foi depositado até uma distância de 10 μm , sendo que a altura do microeletrodo não foi modificada ao longo dos experimentos. Ao registrar a curva de aproximação, como esperado foi observado um *feedback* positivo, já que estava sendo usado um substrato condutor e um mediador redox reversível.

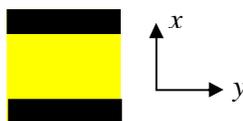


Figura 24: Representação esquemática do substrato utilizado no experimento e direções x e y das imagens obtidas.

O objetivo do experimento foi avaliar como ocorria o crescimento do filme de bismuto. Para tanto, três imagens foram registradas: uma com a superfície de ouro sem modificar (Figura 25A), uma segunda imagem com o eletrodo modificado por 5 minutos (Figura 25B) e uma última imagem com o tempo de modificação sendo 15 minutos (Figura 25C).

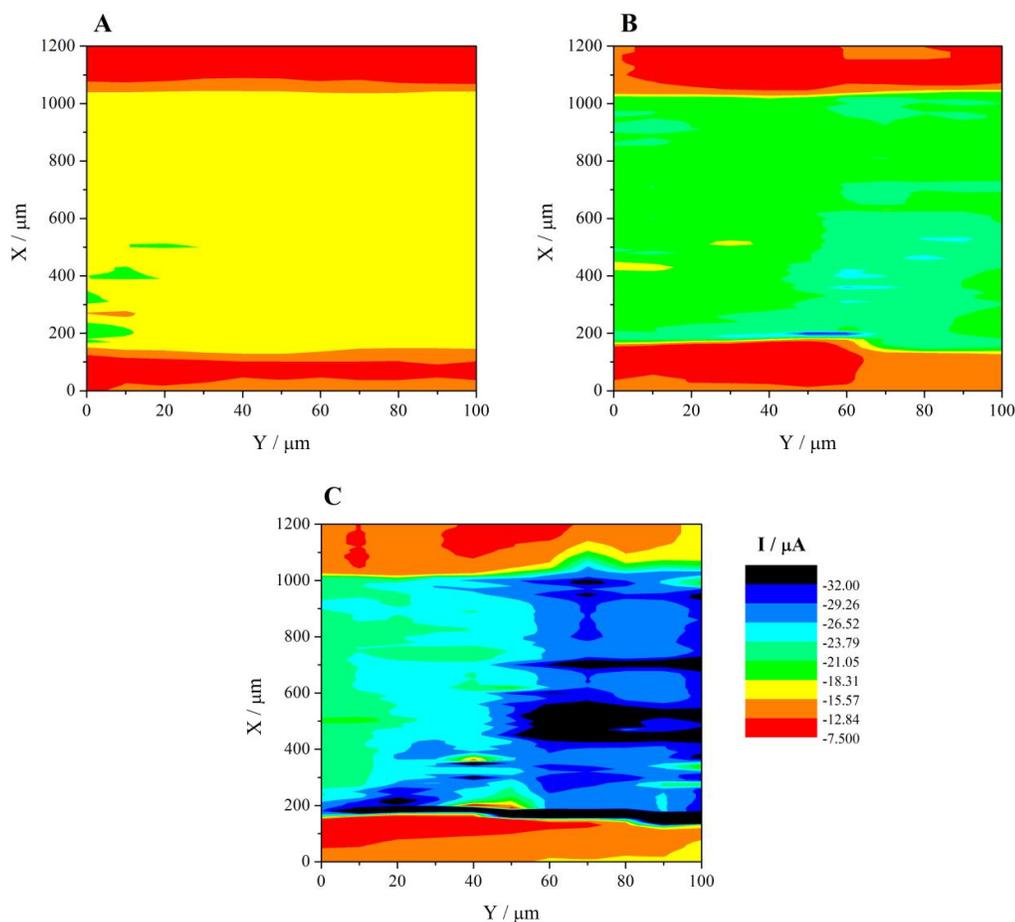


Figura 25: *Imagens 2D obtidas com o SECM usando um microeletrodo de platina como tip, um eletrodo de ouro sem modificar (A) e modificado com filme de bismuto por 5 (B) e 15 minutos (C) como substrato e uma solução de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ como mediador redox. Distância micro-substrato: 10 μm , $E_{microeletrodo}$: 0,5 V vs. $Ag/AgCl_{(KCl sat.)}$, velocidade de aquisição da imagem: 10 $\mu m s^{-1}$.*

Observa-se claramente que houve um aumento de corrente conforme mais bismuto foi depositado na superfície do eletrodo (a escala de corrente mostrada na Figura 25C vale para todas as imagens), como já foi reportado anteriormente (Hocevar, S. B., *et al.*, 2007). Esse aumento provavelmente ocorre devido a um aumento da reatividade do substrato frente ao mediador redox utilizado, ou seja, nas regiões do substrato onde mais bismuto foi depositado a regeneração do mediador redox ocorreu com maior intensidade, resultando no aumento de corrente medida pelo microeletrodo.

A representação 3D da Figura 25, mostrada na Figura 26 evidencia o crescimento preferencial do filme de bismuto em alguns pontos, principalmente quando a deposição é realizada por mais tempo (Figura 25C – tempo de deposição de 15 minutos). Tal resultado foi posteriormente confirmado e mostrado a seguir. É importante ressaltar que na Figura 26 a linha base das imagens B e C foi alterada propositalmente a fim de se obter uma figura mais clara.

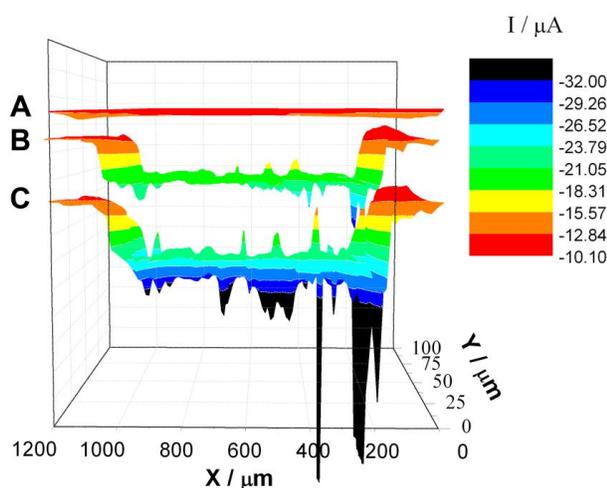
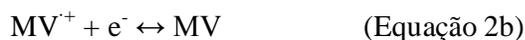


Figura 26: Representação 3D das imagens mostradas na Figura 25. Eletrodo de ouro sem modificar (A) e modificado com filme de bismuto por 5 (B) e 15 minutos (C) como substrato e uma solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ como mediador redox. Distância micro-substrato: $10 \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}$: $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aquisição da imagem: $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

O passo seguinte foi o estudo dos filmes de bismuto e chumbo depositados tanto separadamente como concomitantemente. Para tanto, decidiu-se utilizar dois mediadores redox diferentes: metil viologênio e ferrocianeto de potássio. Novamente, o microscópio eletroquímico (SECM) foi empregado no modo de *feedback*, como *tip* foi usado um microeletrodo de platina e como substrato um eletrodo de ouro de raio $250 \mu\text{m}$.

Primeiramente foi utilizado o metil viologênio que, segundo os potenciais padrões de redução mostrados na Tabela 4, não reage nem com o bismuto e nem com o chumbo presentes

nos filmes. O metil viologênio é primeiro reduzido a um radical e em seguida a uma espécie neutra, como é mostrado nas reações a seguir (Sheffer, M.; Mandler, D., 2008).



Para iniciar os experimentos utilizando o metil viologênio como mediador redox, primeiro foi necessário registrar uma curva de aproximação. No entanto, ao começar a registrar a curva de aproximação um comportamento distinto foi notado: inicialmente ($d/r = 8$) observou-se que a curva de aproximação apresentava a forma típica de um *feedback* negativo e só a partir de $d/r = 1$ que foi observado o *feedback* positivo esperado (Figura 27).

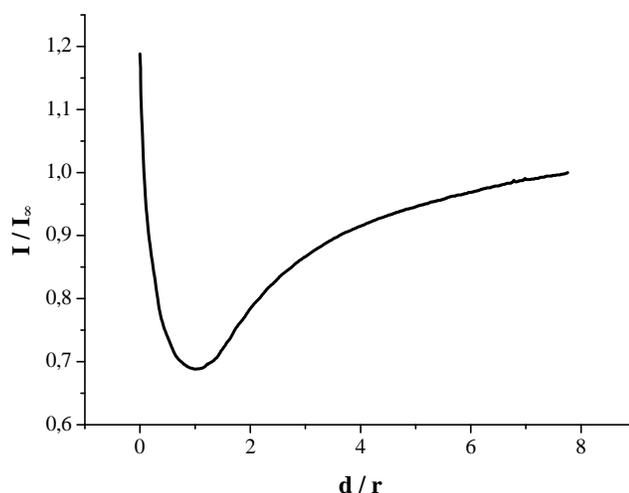
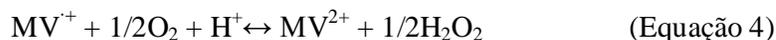


Figura 27: Curva de aproximação obtida com um microeletrodo de platina ($r = 12,5 \mu\text{m}$) como tip, um eletrodo de ouro como substrato e uma solução de metil viologênio 1 mmol L^{-1} como mediador redox. $E_{\text{microeletrodo}} = -0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. Velocidade de aproximação: $2,5 \mu\text{m s}^{-1}$.

O comportamento observado se deu devido ao fato de que na verdade o *feedback* observado foi uma contribuição da corrente de redução do oxigênio e do metil viologênio. No potencial aplicado ($E = -0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$) tanto o oxigênio (equação 3) como o metil

viologênio (equação 2a) são reduzidos (como mostrado na Figura 28), e nas condições experimentais a corrente de redução limite devido ao oxigênio é maior do que aquela devido ao metil viologênio (vide cálculos a seguir). Sendo assim, quando o microeletrodo está longe do substrato, a maior contribuição para a corrente de *feedback* é do oxigênio (*feedback* negativo) e conforme o microeletrodo se aproxima do substrato a maior contribuição na corrente de *feedback* passa a ser da regeneração do metil viologênio que ocorre tanto na superfície do microeletrodo (equação 2a) quanto da reação entre o radical metil viologênio e o próprio oxigênio (equação 4), observando-se assim um *feedback* positivo.



Considerando a equação 1 já mostrada anteriormente, é possível calcular a corrente limite para determinadas concentrações de oxigênio e metil viologênio presentes em solução.

- Corrente limite observada em uma solução saturada com oxigênio

$$I_L = 4.n.F.D.C.r$$

Nesse caso: $n = 2$, $F = 96500 \text{ C}$, $D = 2.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 2.10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $r = 0,0015 \text{ cm}$

$$I_L = 4,6 \text{ nA}$$

- Corrente limite observada em uma solução desaerada de metil viologênio 1 mmol L^{-1} :

$$I_L = 4.n.F.D.C.r$$

Nesse caso: $n = 1$, $F = 96500 \text{ C}$, $D = 6,5.10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 1.10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $r = 0,0015 \text{ cm}$

$$I_L = 3,8 \text{ nA}$$

Os cálculos mostrados confirmam que a corrente limite que seria observada em uma solução saturada de oxigênio é maior do que a corrente limite de uma solução desaerada contendo 1 mmol L^{-1} de metil viologênio.

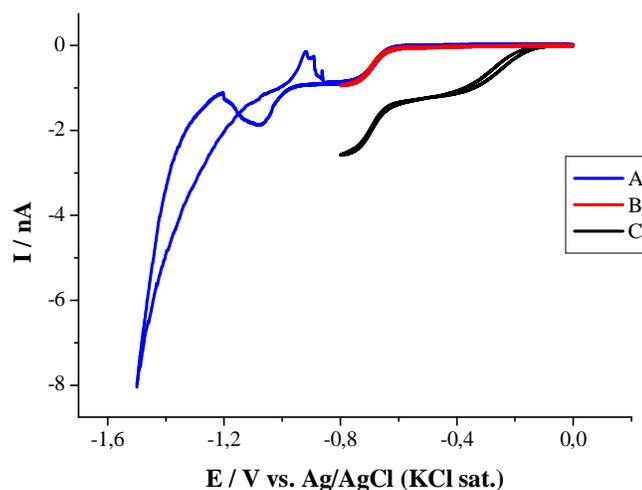


Figura 28: Voltamogramas cíclicos registrados com um microeletrodo de platina ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em uma solução contendo metil viologênio $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (A e B) e na presença (C) de oxigênio.

A Figura 28 mostra o processo de redução do metil viologênio em um microeletrodo de platina. Na curva A é possível observar as duas reações do metil viologênio citadas anteriormente na ausência de oxigênio, a primeira delas ocorrendo em $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ e a segunda em $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. As curvas B e C mostram apenas o primeiro processo de redução do metil viologênio, que foi usado no registro das curvas de aproximação e imagens. Na curva B o voltamograma foi registrado na ausência de oxigênio e na curva C na presença de oxigênio.

De forma a confirmar a explicação anterior, alguns experimentos foram realizados. O primeiro deles consistiu em aumentar a concentração de metil viologênio em dez vezes. A Figura 29 mostra que com uma solução de metil viologênio 10 mmol L^{-1} , o *feedback* negativo é quase inexistente, já que nesse caso, a corrente limite de redução do metil viologênio se tornou muito maior do que a do oxigênio.

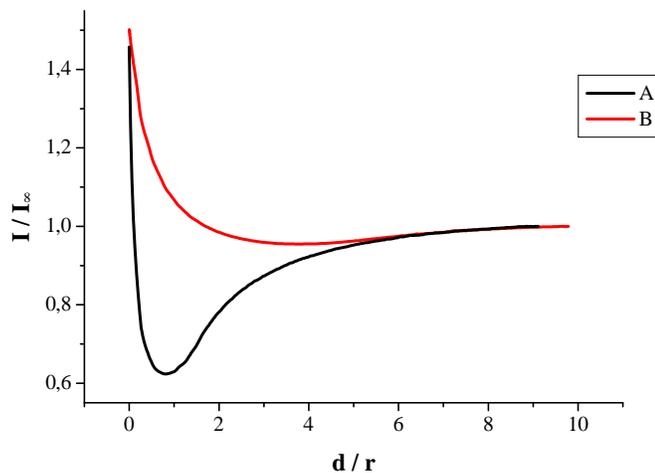


Figura 29: Curvas de aproximação obtidas com um microeletrodo de platina como tip, um eletrodo de ouro como substrato e uma solução de metil viologênio 1 mmol L^{-1} (A) e 10 mmol L^{-1} (B) como mediador redox. $E_{\text{microeletrodo}} = -0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aproximação: $2,5 \mu\text{m s}^{-1}$.

Em um segundo experimento, usando uma solução 10 mmol L^{-1} de metil viologênio, o oxigênio foi removido purgando por 5 minutos a solução com nitrogênio. Como pode ser visto na Figura 30, o *feedback* negativo foi completamente suprimido.

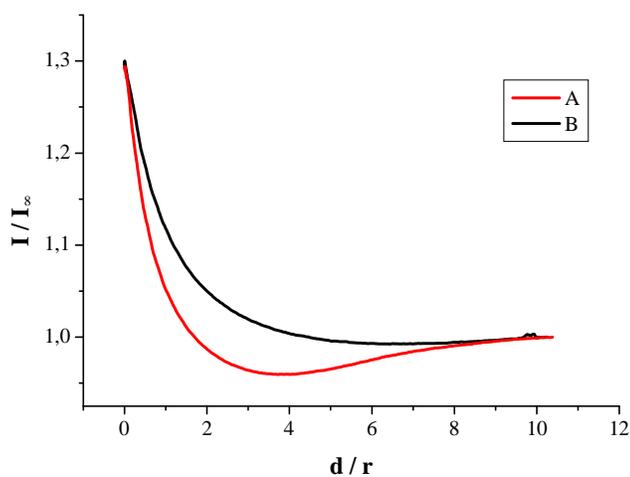


Figura 30: Curvas de aproximação obtidas com um microeletrodo de platina como tip, um eletrodo de ouro como substrato e uma solução de metil viologênio 10 mmol L^{-1} como mediador redox na presença (A) e na ausência (B) de oxigênio. $E_{\text{microeletrodo}} = -0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aproximação: $2,5 \mu\text{m s}^{-1}$.

Os dois experimentos realizados confirmaram o efeito do oxigênio no formato da curva de aproximação. Por motivos instrumentais, ao invés de remover o oxigênio da solução decidiu-se trabalhar com uma solução de metil viologênio de concentração igual a 20 mmol L^{-1} .

O metil viologênio foi usado para comparar o substrato de ouro não modificado e modificado somente com filme de bismuto e com filme de bismuto/chumbo. A Figura 31 mostra curvas de aproximação obtidas com os três diferentes substratos. Nenhuma diferença significativa foi observada entre os substratos modificados, mas quando as curvas são comparadas àquela obtida com o substrato não modificado, observa-se uma diferença significativa. Mantendo-se fixa a distância, maiores correntes são observadas com os substratos modificados, indicando superfícies mais reativas no que diz respeito à redução do metil viologênio.

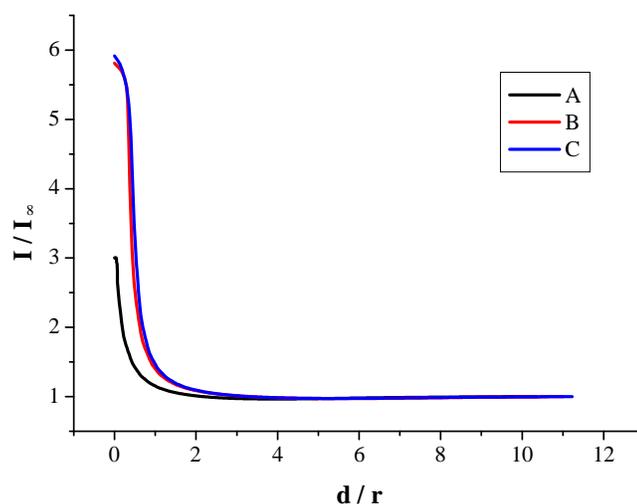


Figura 31: Curvas de aproximação obtidas com um microeletrodo de platina como tip, uma solução de metil viologênio 20 mmol L^{-1} como mediador redox e um eletrodo de ouro (A) modificado com filmes de bismuto (B) e de bismuto/chumbo (C) como substrato. A deposição foi realizada em uma solução contendo $\text{Bi(III)} 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) ou $\text{Pb(II)} 5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ Pb^{2+} , $\text{Bi(III)} 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) em condições controladas ($E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ $t_{\text{dep}} = 500$ segundos). $E_{\text{microeletrodo}} = -0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aproximação: $2,5 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

A comparação entre os três substratos diferentes foi também realizada registrando imagens dos mesmos. A Figura 32 mostra algumas dessas imagens obtidas.

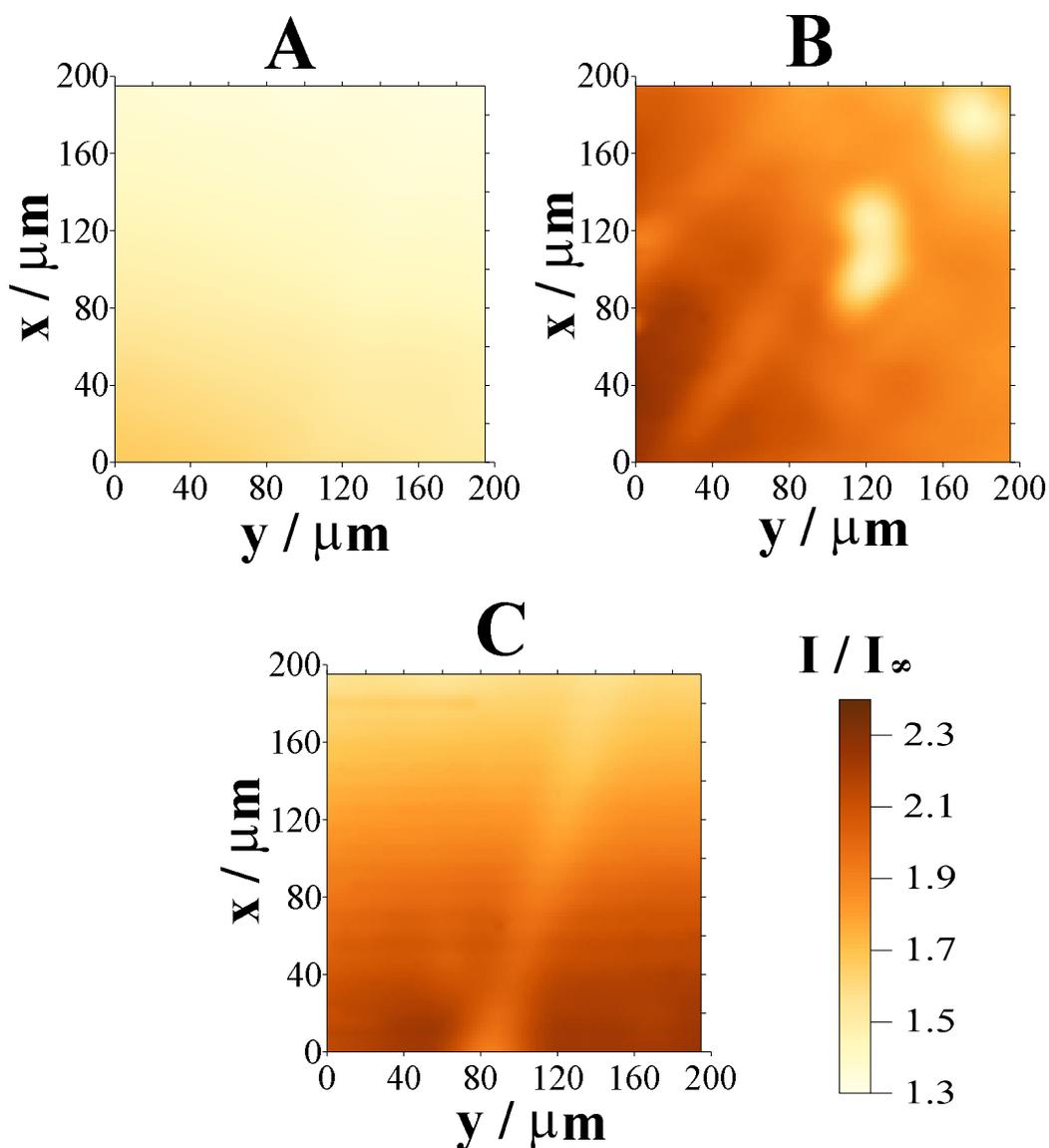


Figura 32: Imagens obtidas com um microeletrodo de platina como tip, uma solução de metil viologênio 20 mmol L^{-1} como mediador redox e um eletrodo de ouro (A) modificado com filmes de bismuto (B) e de bismuto/chumbo (C) como substrato. A deposição foi realizada em uma solução contendo $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) ou $\text{Pb(II)} 5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) em condições controladas ($E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 500 \text{ segundos}$). Distância micro-substrato: $10 \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: -0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aquisição da imagem: $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

Resultados similares às curvas de aproximação foram encontrados no registro de imagens das superfícies antes e após a deposição dos filmes.

A maior reatividade dos substratos modificados frente ao metil viologênio, pode ser explicada pelo fato de que o oxigênio presente na solução pode atuar como um oxidante natural dos metais depositados (Jagner, D., 1979, Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A., 2000). Sendo assim, quando o eletrodo modificado é transferido para a célula do microscópio eletroquímico e a solução contendo o mediador redox é adicionada, localmente são formados os íons Pb(II) e Bi(III) que eventualmente podem difundir para o seio da solução. O potencial aplicado ao microeletrodo (-0,75V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)) para que o metil viologênio seja reduzido é também suficiente para reduzir os íons Pb(II) e Bi(III) (vide Tabela 3). Sendo assim conforme o microeletrodo se aproxima do substrato além da contribuição da reciclagem do mediador redox no aumento da corrente, há também a contribuição da redução dos íons metálicos gerados no substrato. Vale ressaltar que esse aumento de corrente devido à redução dos íons provenientes da oxidação do filme pelo oxigênio, provavelmente é dependente do tempo que o substrato está imerso na célula do microscópio, já que quanto maior é o tempo que o eletrodo fica em solução maior será a quantidade de chumbo e bismuto dissolvidos.

Além desse fator, a oxidação dos metais pelo oxigênio presente na solução pode produzir H₂O₂ (Jagner, D., 1979, Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A., 2000), que é também reduzido no microeletrodo de platina, aumentando ainda mais a corrente medida pelo microeletrodo.

Com o intuito de confirmar a formação dos íons Pb(II) e Bi(III) na interface substrato/solução, alguns experimentos foram realizados utilizando um microeletrodo de platina modificado com um filme de mercúrio. Analogamente ao experimento anterior, após a modificação do eletrodo de ouro, o mesmo foi colocado na célula do microscópio, no entanto ao invés de adicionar uma solução contendo o mediador redox, foi adicionado tampão ácido

acético/acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$) e o microeletrodo modificado com um filme de mercúrio foi utilizado como *tip*.

O microeletrodo foi posicionado a $5 \mu\text{m}$ do substrato, utilizando como mediador o oxigênio dissolvido em solução (Daniele, S., *et al.*, 2003). Após a aproximação, aplicou-se $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ no microeletrodo por 300 segundos de forma a reduzir os íons presentes em solução. A Figura 33 mostra um dos voltamogramas obtidos nessas condições. Fica clara a presença de dois picos, um em $-0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ e o outro em $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, que foram atribuídos respectivamente à oxidação anódica de chumbo e bismuto ao comparar esse voltamograma com outro obtido utilizando o mesmo microeletrodo, o mesmo eletrólito suporte e na presença de concentrações conhecidas de Pb(II) e Bi(III) (Figura 34).

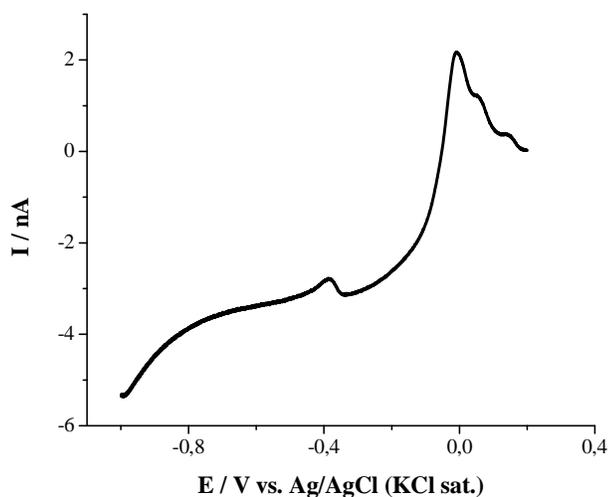


Figura 33: Voltamograma de onda quadrada obtido com um microeletrodo de mercúrio em uma solução tampão ácido acético/acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$), posicionado a $5 \mu\text{m}$ do eletrodo de ouro modificado com filme de bismuto/chumbo. $E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ segundos}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

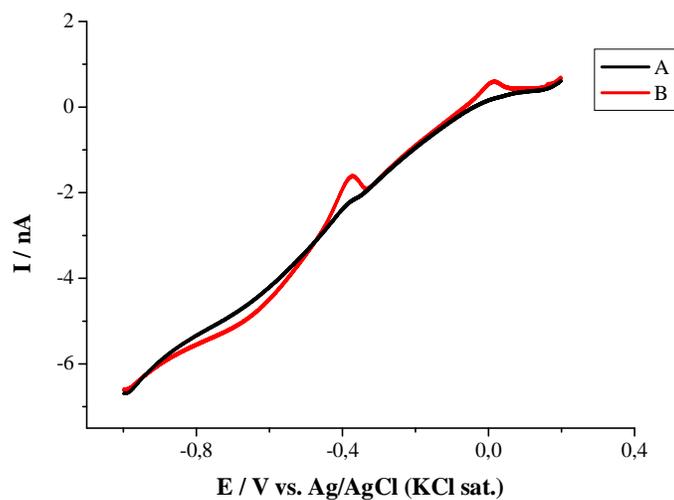


Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada obtidos com um microeletrodo de mercúrio em uma solução tampão ácido acético/acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$) (A) e após a adição de Pb(II) $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Bi(III) $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B). $E_{\text{dep}} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300 \text{ segundos}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Em seguida, uma série de voltamogramas foram registrados em diferentes locais do substrato modificado. Observou-se uma mudança na altura dos picos referentes tanto ao chumbo quanto ao bismuto, indicando uma possível heterogeneidade do filme.

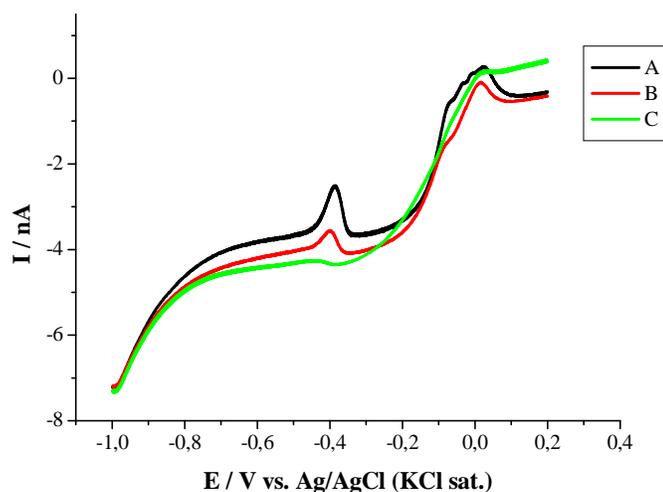
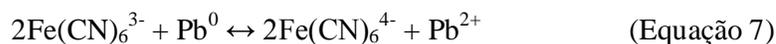
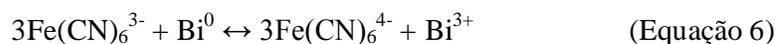
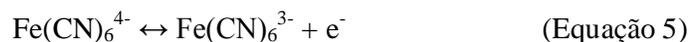


Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada obtidos com microeletrodo de mercúrio em uma solução tampão ácido acético/acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$) em diferentes locais acima do substrato de ouro modificado com filme de bismuto/chumbo. Distância microeletrodo-substrato: $5 \mu\text{m}$. $E_{dep} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(KCl \text{ sat.})}$, $t_{dep} = 300 \text{ segundos}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Após a utilização do metil viologênio como mediador redox, passou-se a utilizar o ferrocianeto de potássio. O ferrocianeto pode ser oxidado a ferricianeto no microeletrodo (equação 5). Pelos potenciais mostrados na Tabela 3, o ferricianeto formado pode reagir tanto com o bismuto como com o chumbo presentes no filme, de acordo com as equações 6 e 7.



Além disso, o $\text{Pb}(\text{II})$ formado em solução pela reação entre o filme e o oxigênio e entre o filme e o ferricianeto, pode reagir com o ferrocianeto e formar um sal insolúvel (equação 8).



A partir das reações mostradas, espera-se um aumento na corrente registrada pelo microeletrodo próximo a um substrato tanto modificado com filme de bismuto como com filme de bismuto/chumbo. As equações 6 e 7 resultam em um efeito catalítico, aumentando assim a corrente de *feedback*. No caso dos filmes com chumbo, esse efeito deveria ser mais acentuado, já que o Pb(II) gerado pela reação do filme com ferricianeto (equação 7) e com oxigênio é consumido pelo ferrocianeto (equação 8), deslocando assim a reação 7 no sentido dos produtos, aumentando portanto a regeneração do ferrocianeto.

A Figura 36 mostra curvas de aproximação registradas com eletrodo de ouro não modificado e modificado com filme de bismuto e de bismuto/chumbo como substrato e os resultados comprovam o esperado.

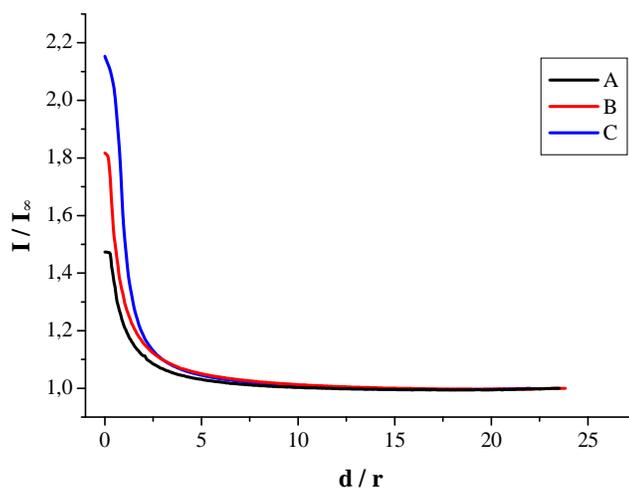


Figura 36: Curvas de aproximação obtidas com microeletrodo de platina como tip, uma solução de ferrocianeto 1 mmol L^{-1} como mediador redox e um eletrodo de ouro (A) modificado com filmes de bismuto (B) e de bismuto/chumbo (C) como substrato. A modificação do eletrodo de ouro foi realizada em uma solução contendo Bi(III) $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) ou Pb(II) $5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, Bi(III) $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) aplicando $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos. $E_{\text{microeletrodo}} = 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aproximação: $2,5 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

Para provar que as equações 6 a 8 descritas anteriormente realmente ocorrem, o seguinte experimento foi realizado: primeiramente o microeletrodo foi aproximado do

substrato modificado (tanto apenas com filme de bismuto como com filme de bismuto/chumbo) e em seguida, com o microeletrodo próximo ao substrato, aplicou-se 0,5 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.) por 60 segundos, de forma que o ferrocianeto fosse oxidado a ferricianeto no microeletrodo e este reagisse com o chumbo e bismuto presentes no filme. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes em locais distintos, e em seguida uma imagem foi registrada com o ferrocianeto como mediador redox. Vale ressaltar que durante a obtenção das imagens o ferricianeto gerado na superfície do microeletrodo reagiu com o filme de bismuto e chumbo. A Figura 37 mostra os resultados obtidos.

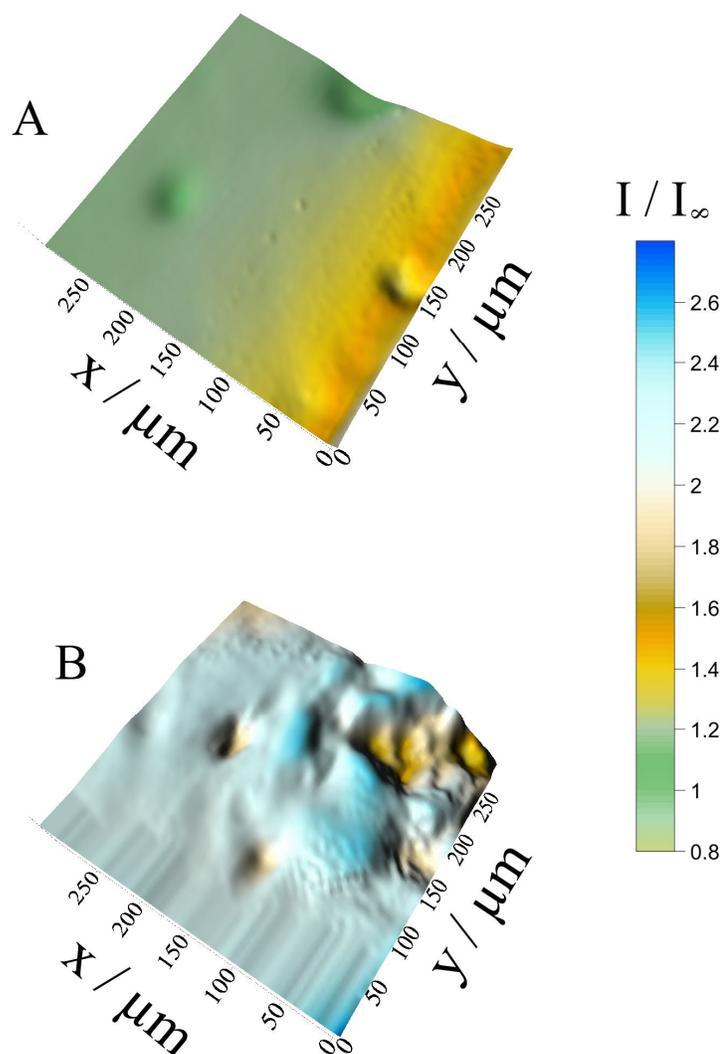


Figura 37: *Imagens obtidas com microeletrodo de platina como tip, uma solução de ferrocianeto 1 mmol L^{-1} como mediador redox e um eletrodo de ouro modificado com filmes de bismuto (A) e de bismuto/chumbo (B) como substrato após etchings. $E_{\text{microeletrodo}} = 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{etching}} = 60\text{s}$. A modificação do eletrodo de ouro foi realizada em uma solução contendo $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) ou $\text{Pb(II)} 5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) aplicando $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos. Distância micro-substrato: $10 \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ velocidade de aquisição da imagem: $10 \mu\text{m s}^{-1}$.*

Nas duas imagens mostradas fica clara a presença de três regiões onde a corrente é menor do que no resto da imagem, indicando assim que nessas áreas tanto o bismuto como o chumbo previamente depositados na superfície eletródica foram removidos. Esses resultados confirmam que o ferricianeto gerado no microeletrodo reage com os metais presentes no

filme. Outro aspecto importante observado na imagem do filme de bismuto/chumbo (Figura 37B) é que a corrente foi maior do que na imagem do filme obtida somente de bismuto (Figura 37A), corroborando o resultado mostrado na Figura 36.

Com esse experimento, pode-se ainda confirmar a ocorrência da reação representada pela equação 8. Na Figura 37B pode-se observar uma saliência no canto direito da figura, que poderia ser atribuída à formação e subsequente deposição do sal insolúvel formado pelo íon chumbo e pelo íon ferrocianeto.

O experimento seguinte consistiu em registrar três imagens com o eletrodo de ouro como substrato antes e após a modificação com os filmes de bismuto e de bismuto/chumbo. É importante ressaltar que as imagens seguintes se referem a toda a área do substrato de ouro, enquanto que as imagens anteriores (Figuras 32 e 37) são de apenas uma região do substrato. Pode-se observar que ambos os filmes não parecem ser muito homogêneos, especialmente o filme de bismuto, que parece ser mais rugoso.

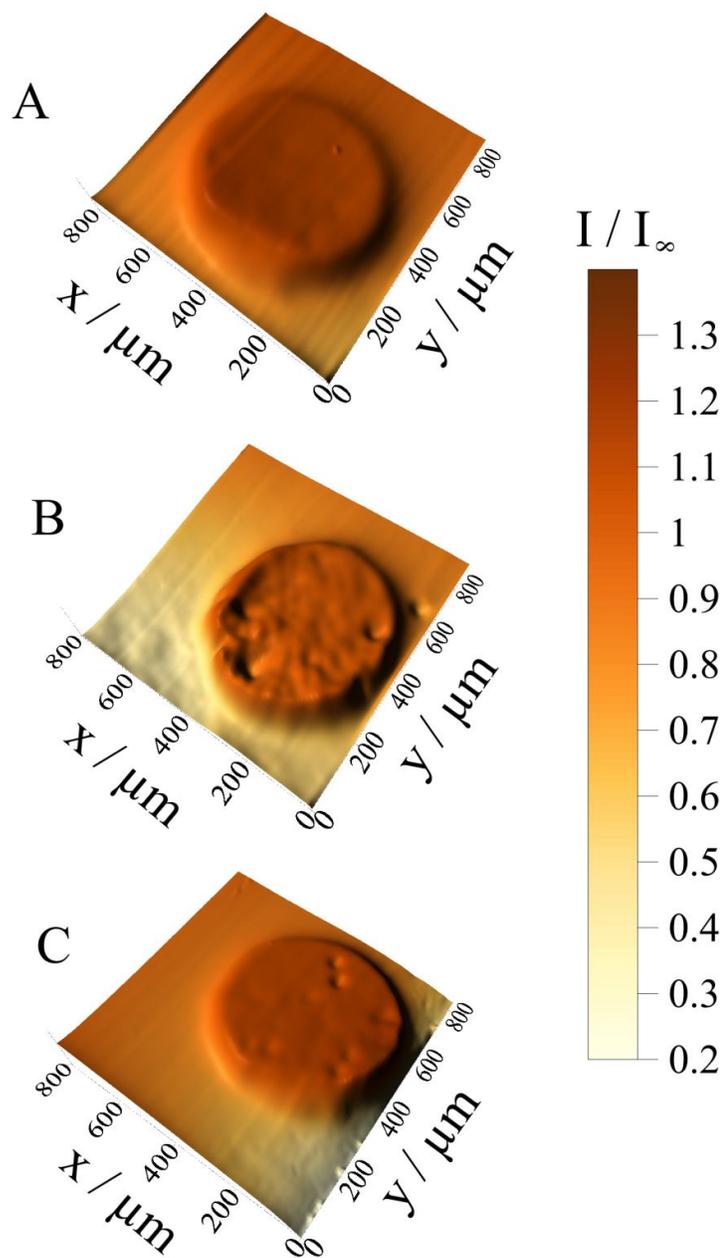


Figura 38: Imagens obtidas com microeletrodo de platina como tip, uma solução de ferrocianeto 1 mmol L^{-1} como mediador redox e um eletrodo de ouro (A) modificado com filmes de bismuto (B) e de bismuto/chumbo (C) como substrato. A modificação do eletrodo de ouro foi realizada em uma solução contendo $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) ou $\text{Pb(II)} 5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) aplicando $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos. Distância micro-substrato: $10 \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aquisição da imagem: $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

Subsequentemente, imagens foram registradas com um substrato de ouro modificado tanto somente com filme de bismuto como com filme de bismuto/chumbo antes e após o filme ter sido retirado da superfície do eletrodo por *stripping*. As Figuras 39 e 40 mostram os resultados obtidos, e fica claro que há uma queda de corrente após o *stripping* de ambos os filmes (Figuras 39B e 40B), indicando que eles realmente são retirados da superfície eletródica após a aplicação de um transiente de potencial no sentido positivo.

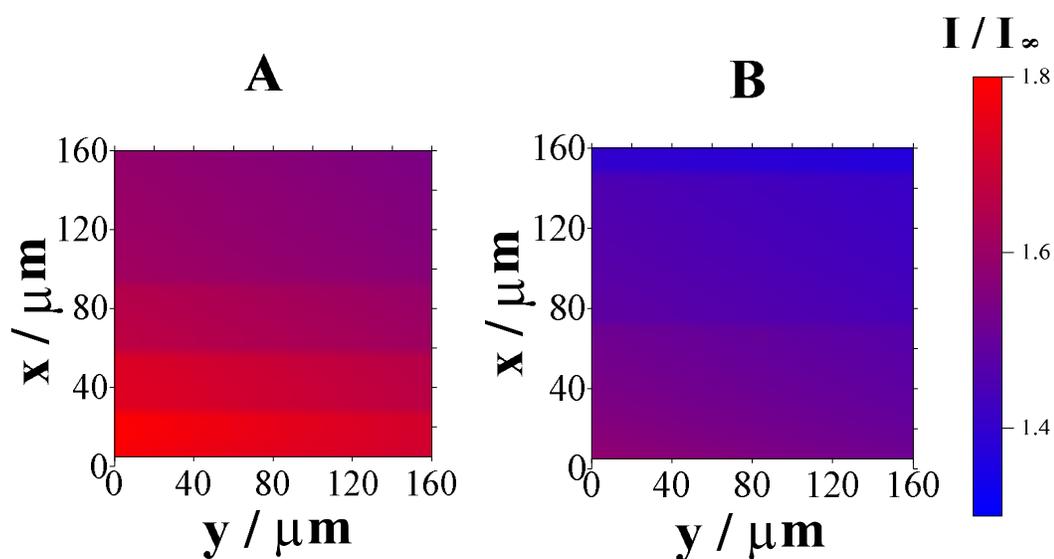


Figura 39: Imagem registrada com microeletrodo de platina como tip, uma solução de ferrocianeto 1 mmol L^{-1} como mediador redox, e um substrato de ouro modificado com filme de bismuto antes (A) e depois (B) do stripping do filme. A deposição foi realizada em uma solução contendo $\text{Bi(III)} 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos. Distância micro-substrato: $10 \text{ } \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, velocidade de aquisição da imagem: $10 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

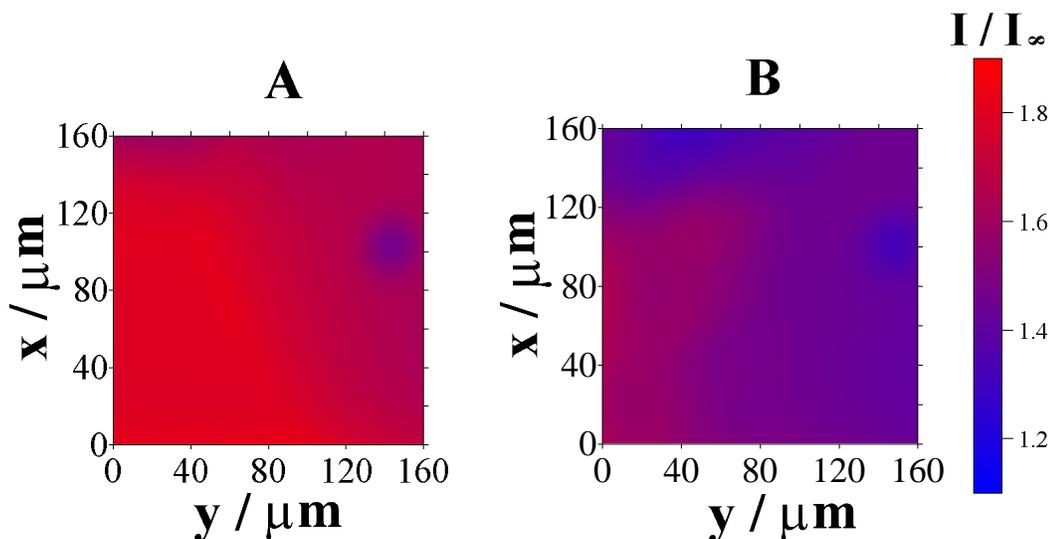


Figura 40: Imagem registrada com microeletrodo de platina como tip, uma solução de ferrocianeto 1 mmol L^{-1} como mediador redox, e um substrato de ouro modificado com filme de bismuto/chumbo antes (A) e depois (B) da retirada do filme. A deposição foi realizada em uma solução contendo $\text{Pb(II)} 5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 500 segundos. Distância micro-substrato: $10 \mu\text{m}$, $E_{\text{microeletrodo}}: 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ velocidade de aquisição da imagem: $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

Por fim, o efeito do tempo de deposição dos filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo foi também estudado com o microscópio eletroquímico (dados não mostrados). Para os três filmes, observou-se um aumento na corrente de *feedback* conforme o tempo de deposição ia aumentando, indicando que mais filme estava sendo depositado na superfície do eletrodo de ouro. Com o filme só de chumbo observou-se esse aumento até um tempo de deposição de 240 segundos, sendo que a corrente de *feedback* permaneceu constante após esse tempo de deposição.

É importante ressaltar que todos os experimentos realizados, as curvas de aproximação registradas em diferentes regiões, seja no substrato não modificado, seja no substrato modificado, não foram muito reprodutíveis (d.p.r. = 20%) indicando novamente a não homogeneidade da superfície. No entanto, quando as curvas de aproximação foram registradas no mesmo local, a reprodutibilidade foi muito melhor.

Tanto as curvas de aproximação quanto as imagens registradas com o SECM mostraram que os filmes são condutivos e reagem localmente tanto com o oxigênio presente na solução como com o ferricianeto gerado na superfície do microeletrodo a partir do mediador ferrocianeto.

Diversas reações foram usadas para explicar os fenômenos que ocorreram na interface substrato/solução, levando à constatação de que tanto o filme de bismuto como o filme de bismuto/chumbo não são depositados uniformemente, com destaque para a formação de “ilhas” de chumbo e bismuto. Esses resultados obtidos foram confirmados comparando-os com imagens obtidas por MEV.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como dito anteriormente, imagens com o microscópio eletrônico de varredura foram tiradas de um microfio de ouro cuja superfície foi modificada com filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo. As condições de deposição foram as mesmas das realizadas com o microscópio eletroquímico.

Observa-se nas imagens que a deposição dos filmes não foi homogênea, corroborando os resultados obtidos com o microscópio eletroquímico. A deposição simultânea de bismuto e chumbo (Figura 41C) resultou em um depósito cuja morfologia tem contribuição da deposição isolada de cada um dos metais. Observa-se também que o depósito de chumbo (Figura 41B) apresenta uma formação com ramificações, resultado já observado anteriormente (Siqueira, J. L. P.; Carlos, I. A., 2007).

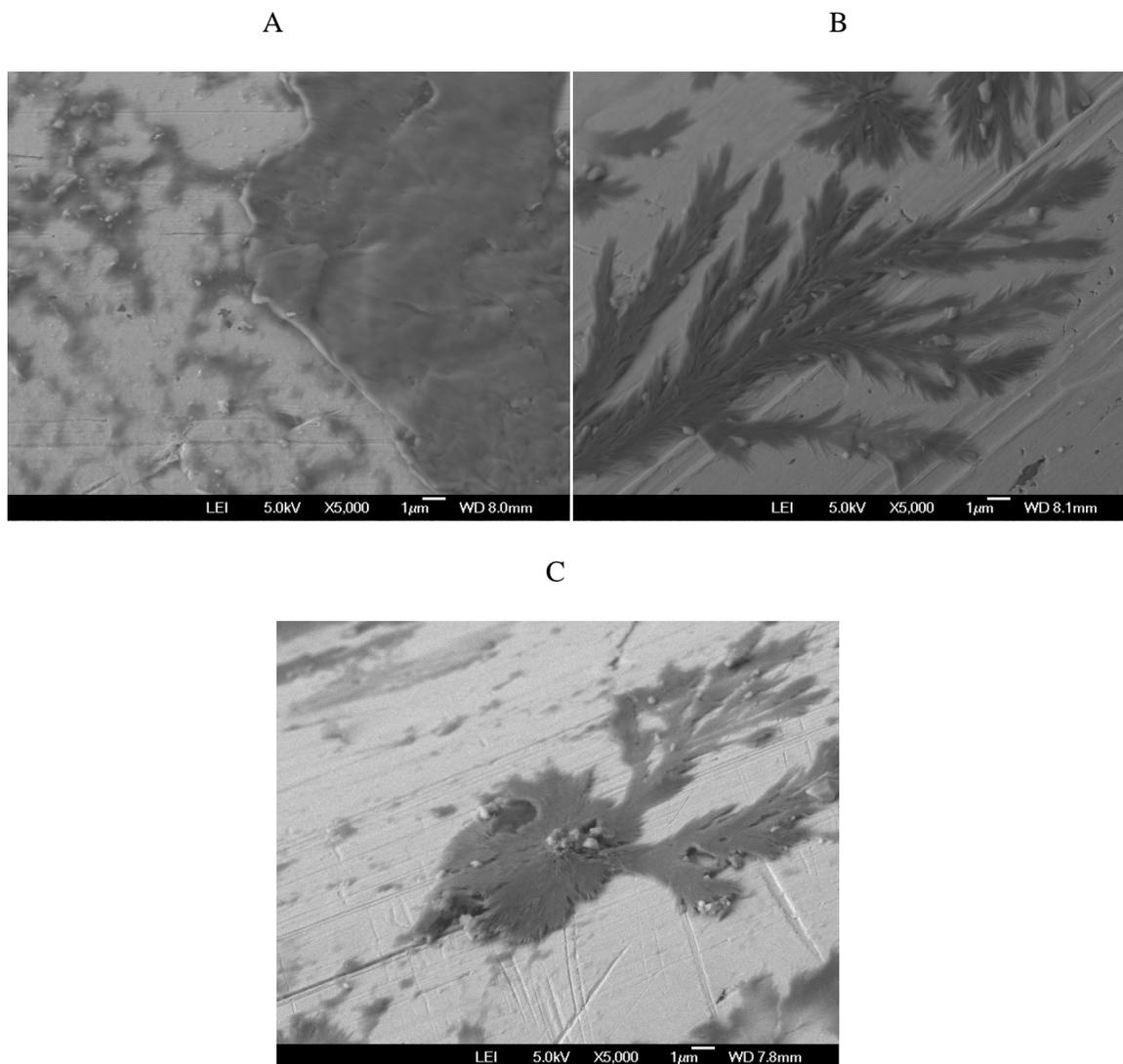


Figura 41: *Imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura de um fio de ouro modificado com filmes de bismuto (A), chumbo (B) e bismuto e chumbo (C).*

4.2.5 Otimização dos parâmetros de deposição *in situ* em NaOH

Após todos os estudos relacionados à formação e estabilidade dos filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo, os parâmetros da voltametria de onda quadrada envolvidos na determinação do Pb(II) foram otimizados.

Primeiramente, tendo em vista que os experimentos estão sempre sujeitos a flutuações de corrente que não podem ser controladas acarretando em possíveis variações indesejadas no sinal do analito, passou-se a usar o sinal do Bi(III) como padrão interno. Deste modo, I_p Pb(II)

I_p Bi(III) foi usado em função da concentração do analito, como já foi reportado por Wang et al. (Wang, J., et al., 2001).

A primeira otimização realizada envolveu a determinação do potencial de deposição, e para tanto, variou-se o potencial de -0,8 até -1,1 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.). Pela Figura 42, observa-se que o maior valor de I_p Pb(II) / I_p Bi(III) ocorre com potencial de deposição igual a -1,1 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), sendo assim este foi o valor utilizado nos experimentos subsequentes. Em potenciais mais negativos a sobretensão do hidrogênio era acentuada.

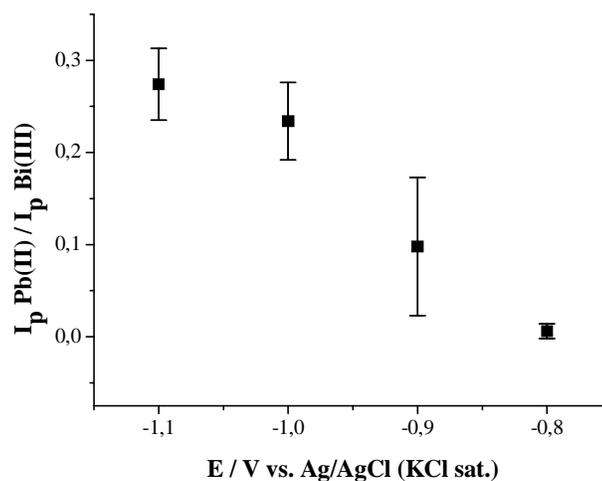


Figura 42: Influência do potencial de deposição no valor de I_p Pb(II) / I_p Bi(III). Solução de depósito: NaOH 0,1 mol L⁻¹, Bi(III) 10 μmol L⁻¹ e Pb(II) 1 μmol L⁻¹. Parâmetros: $t_{dep} = 300$ s, $E_{final} = 0,15$ V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), frequência = 30 Hz, $E_{step} = 5$ mV, $E_{amplitude} = 25$ mV.

Em seguida, o efeito da concentração do bismuto e do tempo de deposição no valor de I_p Pb(II) / I_p Bi(III) foram avaliados simultaneamente. A concentração de Bi(III) foi variada entre 5 e 15 μmol L⁻¹, enquanto que o tempo foi variado entre 100 e 700 segundos. A Figura 43 mostra os resultados obtidos.

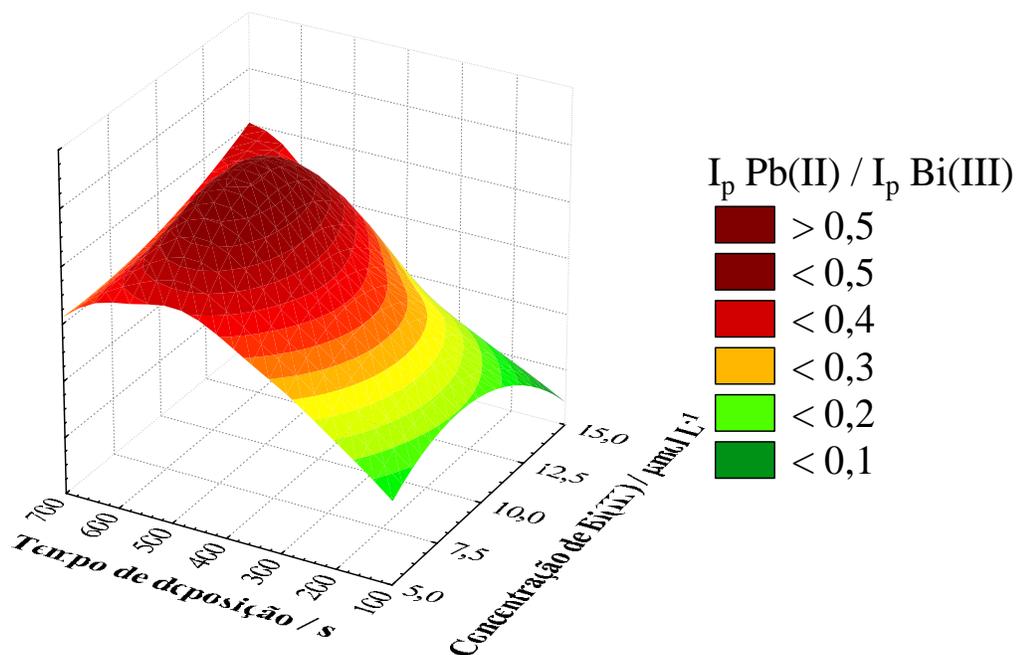


Figura 43: Dependência do valor de $I_p \text{Pb(II)} / I_p \text{Bi(III)}$ em relação a concentração do Bi(III) e o tempo de deposição. Solução de depósito: $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Bi(III) } 5,0 - 15,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{Pb(II) } 1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V}$, frequência = 30 Hz , $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Analisando a Figura 43, pode-se ver que a máxima sensibilidade é obtida com $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi(III) com um tempo de deposição de 500 segundos. Posteriormente, os outros parâmetros da voltametria de onda quadrada (E_{step} , $E_{\text{amplitude}}$ e frequência) foram otimizados com o intuito de determinar a condição ótima para realizar a determinação do Pb(II). A tabela a seguir mostra o intervalo avaliado e os valores escolhidos para cada um dos três parâmetros.

Tabela 4: Intervalo estudado e valor escolhido dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (E_{step} , $E_{amplitude}$ e frequência).

| Parâmetro | Intervalo estudado | Valor escolhido |
|-----------------|--------------------|-----------------|
| E_{step} | 5 – 15 mV | 5 mV |
| $E_{amplitude}$ | 15 – 35 mV | 25 mV |
| Frequência | 10 – 90 Hz | 10 Hz |

Tendo todos os parâmetros otimizados, uma curva analítica foi construída com incrementos sucessivos de Pb(II), como mostrado na Figura 44. Foi obtida uma ampla resposta linear entre 40 e 6700 nmol L⁻¹ segundo a equação $I_p \text{ Pb(II)} / I_p \text{ Bi(III)} = -0,017 + 2,9 \cdot 10^5 \times [\text{Pb(II)}] / \text{mol L}^{-1}$ com R= 0,99. O limite de detecção (3 σ /sensibilidade) foi de 12,5 nmol L⁻¹ (S/N = 3).

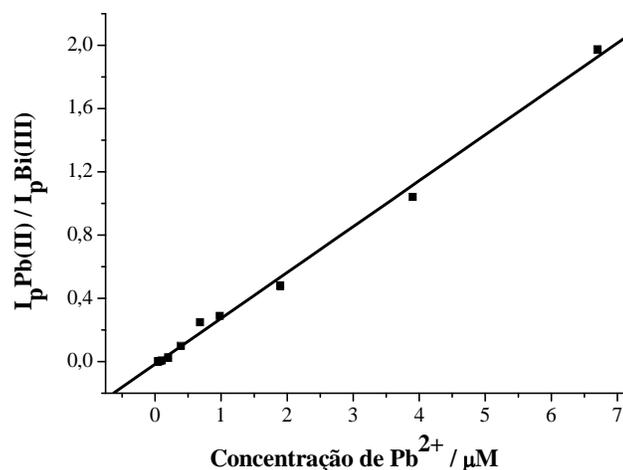


Figura 44: Curva analítica obtida com sucessivos incrementos de Pb(II) utilizando microeletrodo de ouro. Solução de depósito: NaOH 0,1 mol L⁻¹ e Bi(III) 10 μmol L⁻¹. Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), t_{dep} = 500 s, E_{final} = 0,15 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), frequência = 10 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.

A repetibilidade do pico do chumbo em experimentos consecutivos foi avaliada de duas formas diferentes. Na primeira delas, os voltamogramas foram obtidos sem uma etapa de limpeza da superfície do eletrodo, resultando em um desvio padrão relativo de 9,3% (n = 12).

No segundo teste de repetibilidade, antes da etapa de pré-concentração o eletrodo foi polarizado em $-0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ por 15 segundos, obtendo-se assim uma superfície renovada antes de cada experimento. Nesse caso foi observado uma melhora na repetibilidade (d.p.r. = 3,4%, n=12).

4.3 Amostras de RDAF

Conforme relatado na introdução, resíduos provenientes de diferentes armas/munições podem apresentar composições diferentes, já que esta pode variar conforme a pólvora, a espoleta, o tambor da arma, o cano da arma, o projétil e o cartucho (Zeichner, A., 2003). Sendo assim, a análise desses resíduos pode fornecer informações a respeito do tipo de arma e munição utilizadas. A foto a seguir mostra munições calibre 0.45 antes e após disparos.



Figura 45: Foto de munições calibre .45. Projétil e estojo (A); projétil (B); projétil deformado após impacto (C).

Como já exposto na parte experimental, foram coletadas amostras de resíduos de disparos de armas de fogo de alvos e nas mãos dos atiradores. Os itens a seguir descrevem as análises dessas amostras.

4.3.1 Amostras provenientes de alvos

A Figura 46 mostra um alvo após um tiro ter sido disparado à queima-roupa utilizando um revólver 0.38 polegadas com uma munição do tipo spl[®]. Podem ser observadas duas zonas distintas. A primeira delas, a zona de chama, ou também denominada zona de chamuscamento ou zona de queimadura, é resultado da queima provocada pelos gases superaquecidos e inflamados que são expelidos da arma. Já a segunda zona, chamada de zona de esfumaçamento, é formada em grande parte pela fuligem que se forma como resultado da deflagração da pólvora (Toccheto, D., 2005).

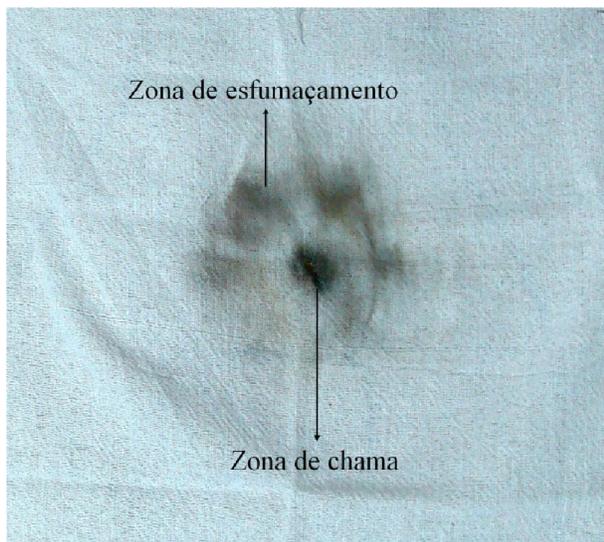


Figura 46: Foto de um alvo após um disparo com um revólver 0.38 polegadas e munição do tipo spl[®].

A Tabela 5 resume as informações de arma, munição e distância do disparo das três primeiras amostras coletadas de alvos.

Tabela 5: Amostras de RDAF coletadas em alvos.

| Amostra | Arma utilizada | Munição utilizada | Distância do disparo |
|----------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1 | Pistola 9mm | Normal | Queima-roupa (zona de chama) |
| 2 | Revólver 0.40 polegadas | Normal | Queima-roupa (zona de chama) |
| 3 | Revólver 0.38 polegadas | Normal | Queima-roupa (zona de chama) |

Inicialmente foram analisados resíduos provenientes de duas armas diferentes (pistola 9 mm e revólver 0.40 polegadas) com um microeletrodo de ouro modificado *in situ* com filme de bismuto em meio alcalino. Conforme descrito na parte experimental (item 3.6.2), o Pb(II) foi extraído do alvo com uma solução ácida utilizando ultrassom e banho maria. Após a adição de Bi(III) e NaOH à solução, foram registrados voltamogramas das amostras (Figura 47). O voltamograma A foi registrado na presença de resíduos provenientes de um disparo de uma pistola 9 mm (amostra 1), enquanto que o voltamograma B foi registrado na presença de resíduos provenientes de um disparo de um revólver 0.40 polegadas (amostra 2). Observa-se que os voltamogramas apresentam picos diferentes, o que indica a existência de diferentes espécies eletroativas em solução. Outra diferença é a altura do pico referente à oxidação anódica do chumbo (picos destacados com flechas), pois se observa claramente que o pico referente à oxidação anódica do chumbo é muito maior no voltamograma A do que no voltamograma B (o pico do voltamograma B encontra-se em destaque na Figura 47II), indicando assim que possivelmente a quantidade de Pb(II) nos RDAF da pistola 9 mm é maior do que nos RDAF do revólver 0.40 polegadas. Essa conclusão pode ser reforçada fazendo a relação entre $I_p \text{ Pb(II)} / I_p \text{ Bi(III)}$, obtendo-se um valor muito maior no voltamograma A (0,31) quando comparado com o valor do voltamograma B (0,04). Como a quantidade de bismuto adicionada às soluções foi a mesma nos dois casos, pode-se dizer que a quantidade de chumbo presente nos RDAF da pistola 9 mm é maior do que nos RDAF do revólver 0.40 polegadas.

Esses dois voltamogramas indicam, portanto, a possibilidade de se diferenciar as armas utilizadas.

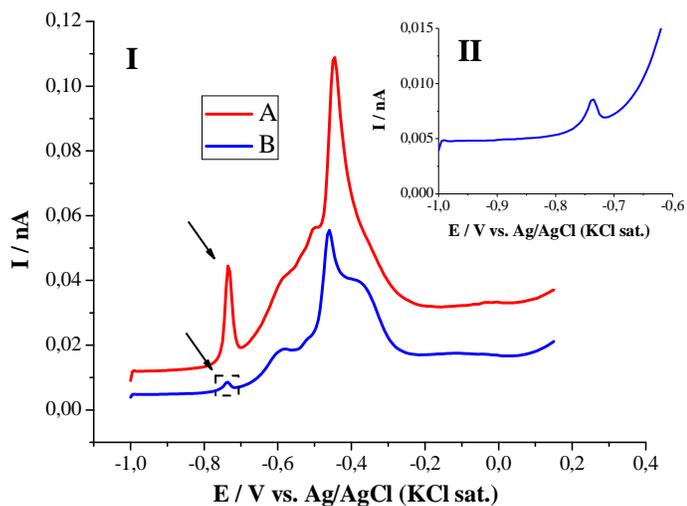


Figura 47: (I) Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro modificado ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em solução contendo $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Bi(III) } 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de resíduos de disparos de armas de fogos provenientes de uma pistola 9 mm (amostra 1) (A) e um revólver 0.40 polegadas (amostra 2) (B). (II) Destaque do pico referente à oxidação anódica do chumbo obtido no voltamograma B. Parâmetros: $E_{\text{dep}}: -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 500 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Com o intuito de quantificar o chumbo presente nesses RDAF, a determinação do Pb (II) foi realizada por adição de padrão. Foi possível quantificar o Pb(II) presente nas amostras obtidas à queima-roupa dos resíduos dos revólveres 0.40 polegadas (amostra 2) e 0.38 polegadas (amostra 3). A análise da amostra 1 não foi reprodutível e por isso não é mostrada. A Figura 48 mostra a curva analítica obtida na análise dos resíduos provenientes do revólver de 0.38 polegadas, sendo a equação da reta $I_p \text{ Pb(II)} / I_p \text{ Bi(III)} = 0,5 + 3,3 \cdot 10^6 \times [\text{Pb(II)}] / \text{mol L}^{-1}$ com $R = 0,98$. A curva analítica obtida com os resíduos do revólver de 0.40 polegadas (não mostrada) segue a seguinte equação: $I_p \text{ Pb(II)} / I_p \text{ Bi(III)} = 1,2 + 2,3 \cdot 10^7 \times [\text{Pb(II)}] / \text{mol L}^{-1}$.

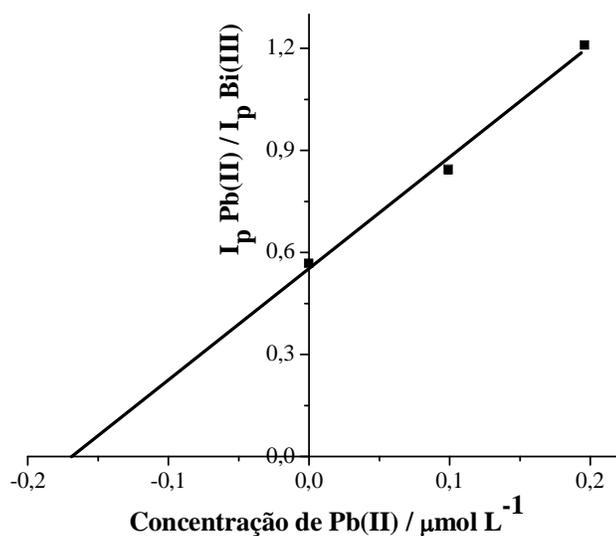


Figura 48: Curva analítica obtida com microeletrodo de ouro modificado ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em solução contendo $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de um revólver 0.38 polegadas (amostra 3) e com sucessivos incrementos de Pb(II) . Solução de depósito: $\text{NaOH } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Bi(III)} 10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 500 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz , $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

A Tabela 6 mostra os valores encontrados de Pb(II) nas duas amostras de RDAF analisadas.

Tabela 6: Valores de quantidade de Pb(II) presente nas amostras de RDAF.

| Amostra | Arma utilizada | Munição utilizada | Distância do disparo | $[\text{Pb}] / \mu\text{g} / \text{cm}^2$ do alvo |
|---------|-------------------------|-------------------|------------------------------|--|
| 2 | Revólver 0.40 polegadas | Normal | Queima-roupa (zona de chama) | 7 |
| 3 | Revólver 0.38 polegadas | Normal | Queima-roupa (zona de chama) | 35 |

N = 3

A existência de correlação entre a quantidade de resíduos presentes em certo anteparo e a distância do disparo pode indicar a posição do atirador quando este efetuou o disparo. Por isso, seguindo o procedimento adotado previamente, análises foram realizadas com o intuito de comparar os resíduos presentes nos alvos provenientes de uma mesma arma, mesma munição, mas a distâncias diferentes. Para tanto, foram realizados disparos com uma pistola 9 mm (amostras 4 e 5) e com um revólver 0.38 polegadas (amostras 6 a 12). O procedimento utilizado na extração está descrito no item 3.6. A determinação do Pb (II) foi então realizada novamente por adição de padrão.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para as análises das duas armas utilizadas. Percebe-se que com o aumento da distância entre o alvo e o atirador a quantidade de chumbo proveniente dos resíduos diminui. Os resultados encontrados são coerentes com o esperado, já que quanto maior é a distância entre o atirador e o anteparo, menor será a quantidade de resíduos que alcançarão o alvo.

Tabela 7: Valores de quantidade de chumbo presente nas amostras de RDAF.

| Amostra | Arma utilizada | Munição utilizada | Distância do disparo | [Pb] / μg / cm^2 do alvo |
|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---|
| 4 | Pistola 9mm | Normal | 15 cm | 302 |
| 5 | Pistola 9mm | Normal | 50 cm | 220 |
| 6 | Revólver 0.38 polegadas | Spl [®] | Queima-roupa (zona de chama) | 84 |
| 7 | Revólver 0.38 polegadas | Spl [®] | Queima-roupa (zona de esfumaçamento) | 37 |
| 8 | Revólver 0.38 polegadas | Spl [®] | 1 m | 3 |
| 9 | Revólver 0.38 polegadas | Spl [®] | 2 m | 1 |
| 10 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | Queima-roupa (zona de chama) | 8 |
| 11 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 1 m | 1 |
| 12 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 2 m | 1 |

N = 3

Outro aspecto interessante a ser destacado ao analisar os resultados apresentados na Tabela 7 é que com uma mesma arma (revólver 0.38 polegadas), mas com munições diferentes (spl[®]: amostras 6 a 9 e CleanRange[®]: amostras 10 a 12), a quantidade de chumbo presente na zona de chama é muito diferente, mostrando assim a possibilidade de diferenciar as duas munições. Em contrapartida, quanto maior a distância entre o atirador e o alvo, a

diferença na quantidade de chumbo é menos significativa, indicando assim que uma quantidade apreciável dos resíduos não atinge o alvo. Por fim, nota-se também que há uma diferença na quantidade de chumbo da zona de chama para a zona de chamuscamento, o que leva à conclusão de que os gases expelidos pela arma contêm chumbo.

Uma observação interessante em relação aos dados mostrados é a presença de chumbo nas munições do tipo CleanRange[®]. Em teoria, elas são produzidas sem a adição de chumbo (Toccheto, D., 2005) com o intuito de diminuir a exposição dos policiais/peritos a altas quantidades do metal e evitar intoxicações. No entanto, durante a coleta das amostras houve relatos de professores e alunos da ACADEPOL segundo os quais tais munições teriam chumbo em sua composição, dado o gosto adocicado que ficava na boca ao fim das aulas. Tal gosto adocicado é característico da presença de chumbo no ambiente.

4.3.2 Amostras provenientes das mãos dos atiradores

Foram também analisadas amostras coletadas das mãos dos atiradores. Para cada análise foi coletado o branco correspondente (a coleta do branco foi realizada imediatamente antes dos disparos terem sido efetuados). A Tabela 8 resume as informações de arma, munição e disparos efetuados das três primeiras amostras coletadas das mãos dos atiradores.

Tabela 8: Amostras de RDAF coletadas nas mãos dos atiradores.

| Número da amostra | Arma utilizada | Munição utilizada | Disparos efetuados |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| 13 | Revólver 0.38 polegadas | spl [®] | 1 |
| 14 | Revólver 0.38 polegadas | exp 158 [®] | 1 |
| 15 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 18 |

Em grande parte dos artigos que descrevem a análise de RDAF, a coleta dos resíduos é feita nas mãos do atirador (Briner, R. C., *et al.*, 1985, Dahl, D. B., *et al.*, 1985, Brozek-

Mucha, Z.; Jankowicz, A., 2001, Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, D'uffizi, M., *et al.*, 2002, Reis, E. L. T., *et al.*, 2003b, Zeichner, A., 2003, Cardinetti, B., *et al.*, 2004, Morales, E. B.; Vazquez, A. L. R., 2004, De Donato, A.; Gutz, I. G. R., 2005, Sarkis, J. E. S., *et al.*, 2007, Reid, L., *et al.*, 2010). Existem diversos métodos para se realizar a coleta dos resíduos. Como exemplo, quando a análise é feita com um microscópio eletrônico de varredura, a preferência é pelo uso de fitas adesivas (Brozek-Mucha, Z.; Jankowicz, A., 2001, Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, D'uffizi, M., *et al.*, 2002, Zeichner, A., 2003, Cardinetti, B., *et al.*, 2004, Reid, L., *et al.*, 2010). Tanto para análises com MEV quanto para outras técnicas, como eletroquímicas e espectroscópicas, podem também ser usados algodão ou cotonete embebidos em diferentes tipos de soluções (Briner, R. C., *et al.*, 1985, Dahl, D. B., *et al.*, 1985, Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, Reis, E. L. T., *et al.*, 2003b, Zeichner, A., 2003, Morales, E. B.; Vazquez, A. L. R., 2004, Sarkis, J. E. S., *et al.*, 2007). Usualmente a solução escolhida é uma solução ácida (Briner, R. C., *et al.*, 1985, Romolo, F. S.; Margot, P., 2001, Zeichner, A., 2003). No entanto, recentemente, o grupo do Professor Jorge Sarkis propôs um método de coleta com algodão embebido em uma solução de EDTA 2% (m/v) (Reis, E. L. T., *et al.*, 2003b, Sarkis, J. E. S., *et al.*, 2007). Este, por ser menos nocivo à pele, foi escolhido como método de coleta dos RDAF.

Inicialmente, apenas a amostra 13 foi submetida ao processo de extração, que consistiu em adicionar 10 mL de uma solução de HNO₃ 10% (m/m) ao frasco contendo o algodão embebido em EDTA com os RDAF e deixar o frasco no ultrassom a aproximadamente 60°C por 2 horas. Uma alíquota dessa amostra foi retirada e a ela foram adicionados volumes adequados de soluções de NaOH e Bi(III), com o intuito de obter uma concentração final de 0,1 mol L⁻¹ e 10 µmol L⁻¹ respectivamente. Ao registrar o voltamograma com um tempo de deposição igual a 500 segundos, nenhum pico do chumbo pode ser visto (Figura 49 voltamograma A), por isso optou-se por aumentar o tempo de deposição de 500 segundos para

800 segundos. Um pequeno pico pode ser observado (Figura 49 voltamograma B) e aumentando mais ainda o tempo de deposição para 1600 segundos, o pico referente à oxidação anódica do chumbo apareceu com maior intensidade (Figura 49 voltamograma C).

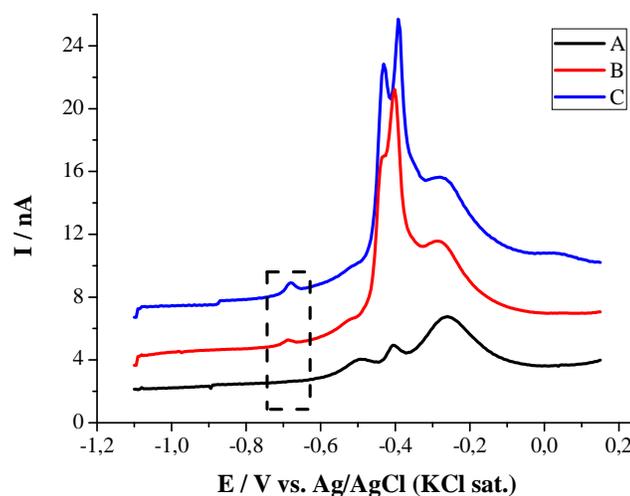


Figura 49: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro modificado ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em solução contendo $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Bi(III) } 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de um revólver 0.38 polegadas e munição do tipo spl[®] (amostra 13). O tempo de deposição foi de 500 (A), 800 (B) e 1600 segundos (C). Parâmetros: $E_{\text{dep}}: -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

Inicialmente cogitou-se que o pequeno pico obtido para a oxidação anódica do chumbo (na ordem de 10^{-10} A) seria devido à baixa quantidade de chumbo presente na amostra. Para tentar confirmar a hipótese anterior, decidiu-se verificar o comportamento eletroquímico do Pb(II) com o microeletrodo de ouro em uma solução contendo tanto o OH^- como o EDTA. Para tanto, voltamogramas de varredura linear foram registrados em um solução contendo Pb(II) e NaOH na presença e na ausência de EDTA (Figura 50). Verificou-se que na presença de EDTA, o potencial de redução do Pb(II) foi deslocado para valores muito mais negativos, de tal forma que o processo não foi observado na faixa de potencial de trabalho (Figura 50 curva D). Sendo assim, o pico referente à oxidação anódica do chumbo

mostrado na Figura 50 se deve somente ao Pb(II) presente em solução que não complexou com EDTA. É importante ressaltar que a quantidade de EDTA adicionado nesse experimento foi semelhante ao volume utilizado para molhar o algodão e realizar a coleta dos resíduos.

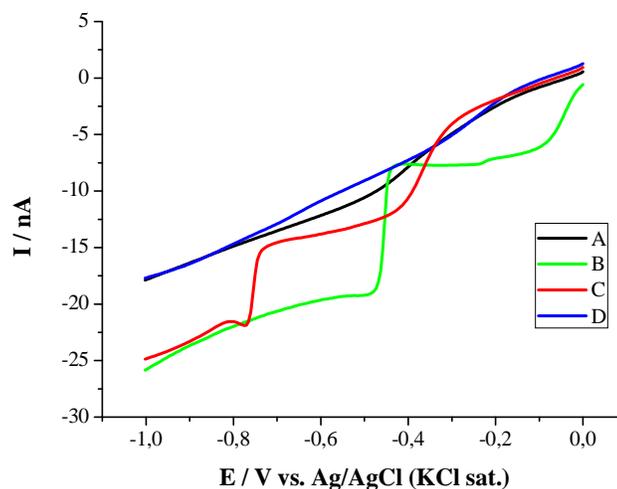


Figura 50: Voltamograma de varredura linear registrado com microeletrodo de ouro na presença de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA (A). Voltamogramas de varredura linear registrados com microeletrodo de ouro na presença de Pb(II) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B), NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) e EDTA 2% (m/v) (D). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Para contornar esse problema, decidiu-se testar se seria possível analisar o chumbo presente nos resíduos diretamente na solução extratora utilizando apenas o microeletrodo de ouro sem modificá-lo com filme de bismuto em meio alcalino. A Figura 51 mostra dois voltamogramas registrados, um na presença dos resíduos e outro na ausência.

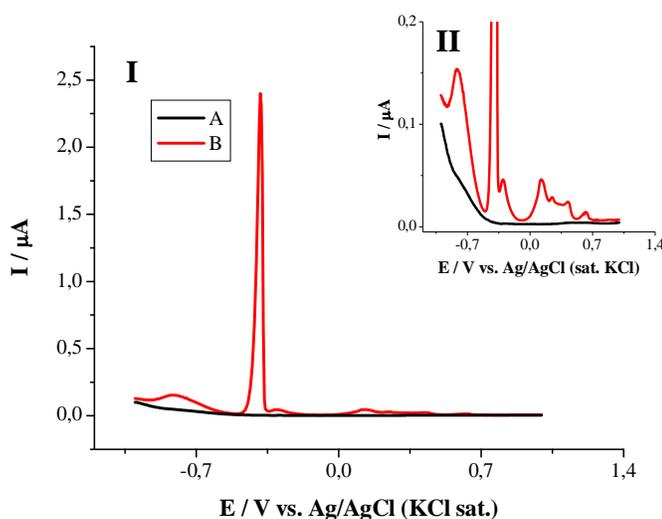


Figura 51: (I) Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em solução contendo HNO_3 10% (m/m) e EDTA 2% (m/v) na ausência (A) e na presença de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de um revólver 0.38 polegadas e munição do tipo *spl*[®] (amostra 13) (B). Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300$ s, $E_{\text{final}} = 0,15$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5$ mV, $E_{\text{amplitude}} = 25$ mV. (II) Destaque de uma região dos voltamogramas mostrados.

Como pode ser visto claramente no voltamograma B e no destaque, diversos picos são observados, com destaque para o pico em -0,38 V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, que com 300 segundos de deposição tem uma ordem de grandeza de μA . É importantíssimo ressaltar que nenhum dos picos é visto no branco (voltamograma A). Nesse caso, o branco foi considerado como sendo o voltamograma registrado na solução proveniente da extração feita com um pedaço de algodão limpo embebido em uma solução de EDTA 2% (m/v). Este algodão foi colocado em um frasco contendo uma solução de HNO_3 10% (m/m) e submetido a todo o processo de extração em ultrassom e banho aquecido.

Considerando a hipótese de que o pico em -0,38 V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ pudesse ser proveniente da oxidação anódica do chumbo, alguns testes foram realizados. O primeiro deles consistiu em adicionar alíquotas de uma solução padrão de chumbo à amostra e registrar voltamogramas. Os voltamogramas foram registrados com um tempo de deposição igual a 30

segundos. Como pode ser visto na Figura 52, houve um crescimento da corrente registrada do pico em questão, indicando que o pico pode ser atribuído à oxidação anódica do chumbo.

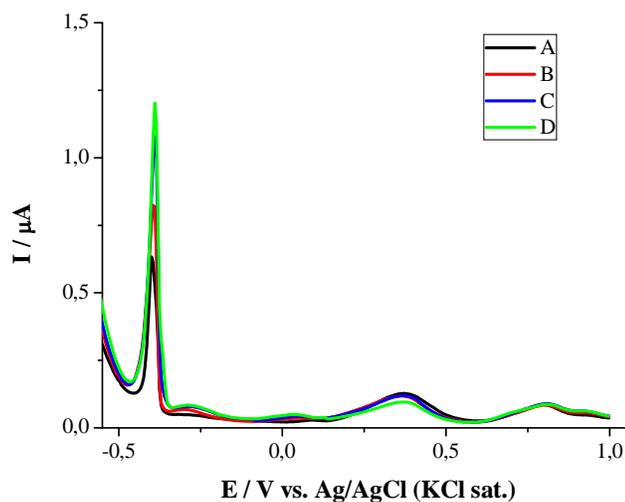


Figura 52: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em solução contendo HNO_3 10% (m/m) e EDTA 2% (m/v) na presença de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de um revólver 0.38 polegadas e munição do tipo *spl*[®] (amostra 13) (A) com adições sucessivas de Pb(II) com concentração final de 1 (B), 2 (C) e 3 (D) $\mu\text{mol L}^{-1}$. Parâmetros: $E_{\text{dep}} = -1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25 \text{ mV}$.

O segundo teste consistiu em pesar certa quantidade de óxido de chumbo e esfregar o mesmo em uma mão coberta com uma luva no intuito de simular a coleta dos resíduos. Foi escolhido o óxido de chumbo, porque é nessa forma que o chumbo se encontra nos RDAF (Tocchetto, D., 2005). O processo de extração do chumbo da luva foi realizado da mesma forma que o processo de extração dos resíduos das mãos dos atiradores, conforme descrito no item 3.6. A Figura 53 mostra que o pico que aparece na amostra (curva B) é o mesmo que aparece na presença do óxido de chumbo (curva C) e não aparece no branco (curva A), comprovando assim que o pico em $-0,38 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ se deve à oxidação anódica do chumbo.

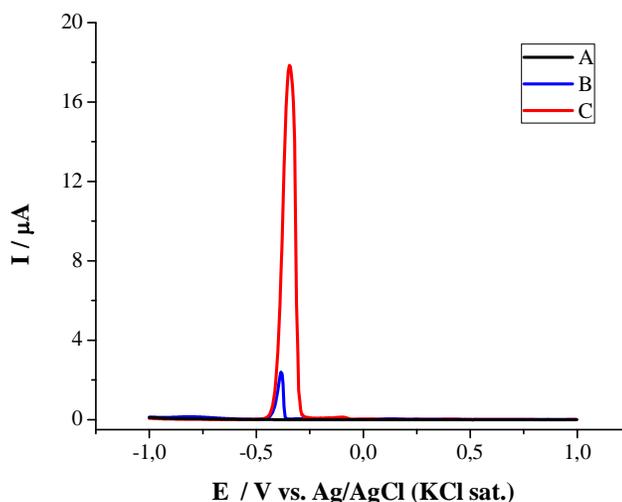


Figura 53: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em solução contendo HNO_3 10% (m/m) e EDTA 2% (m/v) na ausência (A), na presença de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de um revólver 0.38 polegadas e munição do tipo $\text{spl}^{\text{®}}$ (amostra 13) (B) e na presença de óxido de chumbo (C). Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 300$ s, $E_{\text{final}} = 0,15$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5$ mV, $E_{\text{amplitude}} = 25$ mV.

Em seguida, os efeitos do ultrassom, do aquecimento, do ácido extrator e do EDTA na extração do chumbo dos resíduos foram avaliados e para isso, novamente o óxido de chumbo foi usado para simular os RDAF. Foi adotado o seguinte procedimento: dois ácidos foram avaliados, o clorídrico e o nítrico. Para cada um dos ácidos, quatro frascos foram preparados, dois contendo algodão embebido em água e os outros dois embebidos em solução de EDTA 2% (m/v). Todos os frascos continham óxido de chumbo. Por fim, alguns dos frascos foram submetidos ao ultrassom com aquecimento por duas horas. Os frascos que não foram submetidos ao ultrassom com aquecimento permaneceram as duas horas em repouso. A Tabela 9 mostra a composição e o procedimento usado para extração de cada frasco.

Tabela 9: Composição e o procedimento usado para extração de cada frasco.

| Frasco n. | Chumbo adicionado | Procedimento de extração |
|------------------|--------------------------|--|
| 1 | 50 mg PbO | 10 mL HNO ₃ 10% (m/m) + algodão embebido em H ₂ O |
| 2 | 50 mg PbO | 10 mL HNO ₃ 10% (m/m) + algodão embebido em H ₂ O + ultrassom e aquecimento por 2 horas |
| 3 | 50 mg PbO | 10 mL HNO ₃ 10% (m/m) + algodão embebido em EDTA 2% (m/v) |
| 4 | 50 mg PbO | 10 mL HNO ₃ 10% (m/m) + algodão embebido em EDTA 2% (m/v) + ultrassom e aquecimento por 2 horas |
| 5 | 50 mg PbO | 10 mL HCl 10% (m/m) + algodão embebido em H ₂ O |
| 6 | 50 mg PbO | 10 mL HCl 10% (m/m) + algodão embebido em H ₂ O + ultrassom e aquecimento por 2 horas |
| 7 | 50 mg PbO | 10 mL HCl 10% (m/m) + algodão embebido em EDTA 2% (m/v) |
| 8 | 50 mg PbO | 10 mL HCl 10% (m/m) + algodão embebido em EDTA 2% (m/v) + ultrassom e aquecimento por 2 horas |

As Figuras 54 e 55 mostram os voltamogramas registrados nas condições descritas na Tabela 9. Na Figura 54 são mostrados os voltamogramas obtidos quando se utilizou HNO₃ como ácido extrator. Como pode ser visto, somente na presença do EDTA (frascos 3 e 4) é possível observar o pico referente à oxidação anódica do chumbo. Comparando as curvas dos frascos 3 e 4 conclui-se que com o ultrassom e aquecimento foi possível obter um pico maior (frasco 4), mostrando assim a necessidade da extração.

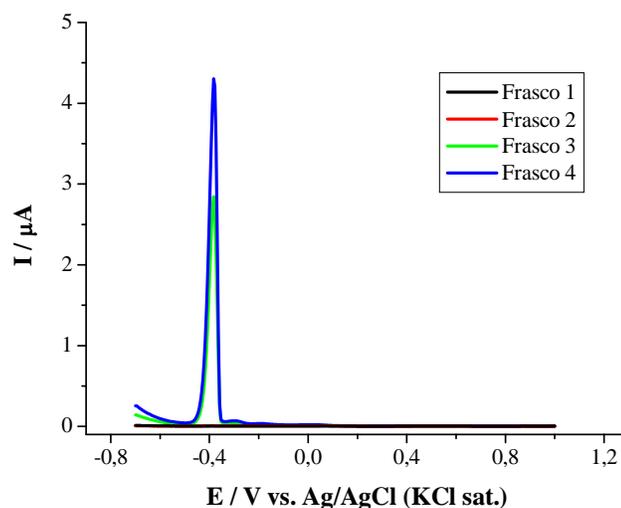


Figura 54: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro na presença de óxido de chumbo extraído com HNO_3 10% (m/m) sem (frascos 1 e 3) e com ultrassom com aquecimento (frascos 2 e 4). O algodão utilizado para a remoção do óxido de chumbo foi embebido com H_2O (frascos 1 e 2) ou EDTA 2% (m/v) (frascos 3 e 4). Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 10$ s, $E_{\text{final}} = 0,15$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5$ mV, $E_{\text{amplitude}} = 25$ mV.

Analogamente ao resultado obtido com o ácido nítrico, comparando os voltamogramas obtidos em HCl sem o ultrassom e aquecimento (frascos 5 e 7) com os com extração e aquecimento (frascos 6 e 8), o efeito da extração fica muito claro, já que tanto na presença de EDTA quanto na ausência do complexante o pico aumentou consideravelmente. Contrariamente à extração realizada com HNO_3 , na extração realizada com HCl e com o algodão embebido em água foi possível registrar o pico referente à oxidação anódica do chumbo (Frasco 5 – em destaque na Figura 55). Analisando ainda a Figura 55, observa-se que tanto para o algodão embebido em água quanto em EDTA, os sinais registrados foram similares após o processo de extração.

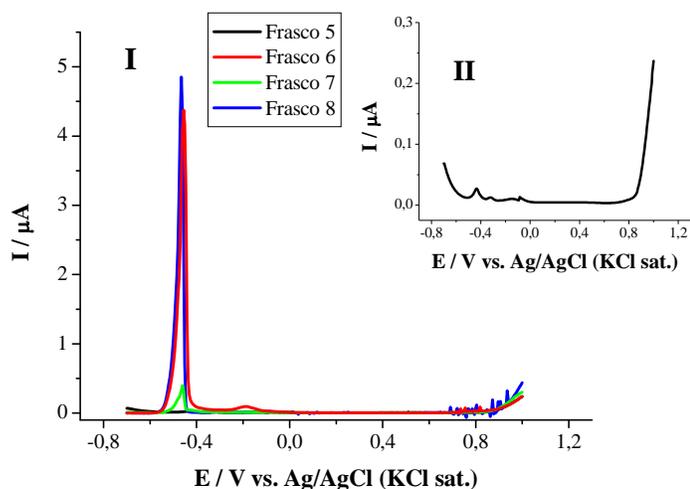


Figura 55: (I) Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro na presença de óxido de chumbo extraído com HCl 10% (m/m) sem (frascos 5 e 7) e com ultrassom com aquecimento (frascos 6 e 8). O algodão utilizado para a remoção do óxido de chumbo foi embebido com H₂O (frascos 5 e 6) ou EDTA 2% (m/v) (frascos 7 e 8). Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), t_{dep} = 10 s, E_{final} = 0,15 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), frequência = 10 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV. (II) Destaque do voltamograma do frasco 5.

Por fim, a repetibilidade foi avaliada com os dois ácidos. Cinco repetições foram registradas com as soluções extratoras contendo o ácido e o algodão embebido em solução de EDTA 2% (m/v). Como pode ser visto na Figura 56, ambos os sinais foram reproduzíveis (RSD igual a 3,9% para o ácido nítrico e 5,0% para o ácido clorídrico (n = 5)), porém o sinal do chumbo foi maior quando a extração foi realizada em HNO₃ (curvas vermelhas). Sendo assim, optou-se por realizar as extrações com solução de ácido nítrico 10% (m/m), e remover os resíduos das mãos dos atiradores com um algodão embebido em solução de EDTA 2% (m/v) como já havia sido feito anteriormente.

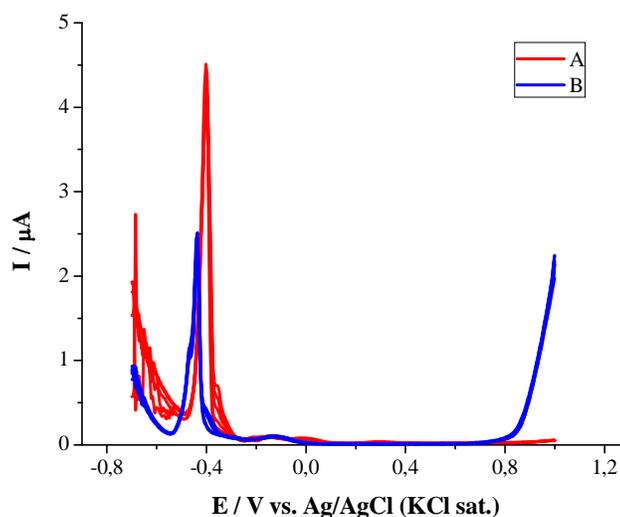


Figura 56: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em solução contendo HNO_3 10% (m/m) e EDTA 2% (m/v) na presença de óxido de chumbo usando HNO_3 (A) ou HCl (B) no processo de extração. Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 10$ s, $E_{\text{final}} = 0,15$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, $E_{\text{step}} = 5$ mV, $E_{\text{amplitude}} = 25$ mV. $N = 5$

Alguns voltamogramas foram registrados com três tipos de amostras provenientes de diferentes munições (spl[®], exp 158[®] e CleanRange[®]) na própria solução extratora. A Figura 57 compara os voltamogramas registrados para cada uma dessas amostras. Vale ressaltar que o tempo de deposição para a amostra proveniente dos resíduos da munição CleanRange[®] (amostra 15 – curva C) foi de 600 segundos, enquanto que para as outras duas amostras (amostras 13 e 14 – curvas A e B) foi de 30 segundos. A partir dos voltamogramas mostrados fica clara a diferença na quantidade de chumbo presente em cada uma das amostras.

Os resultados mostrados na Figura 57 comprovam a presença de chumbo nas munições do tipo CleanRange[®], como já mostrado no item 4.3.1.

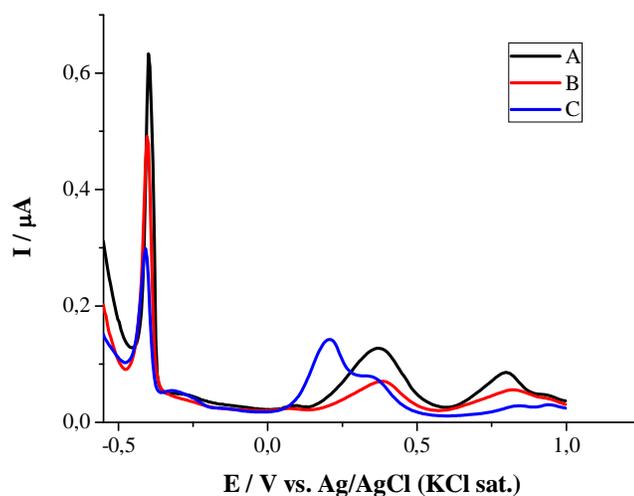


Figura 57: Voltamogramas de onda quadrada registrados com microeletrodo de ouro em solução contendo HNO_3 10% (m/m) e EDTA 2% (m/v) na presença de resíduos de disparos de armas de fogo usando as munições do tipo spl[®] (amostra 13) (A), exp 158[®] (amostra 14) (B) e CleanRange[®] (amostra 15) (C). Parâmetros: E_{dep} : -1,1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, t_{dep} = 30 s (curvas A e B) e 600 s (curva C), E_{final} = 0,15 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência = 10 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.

A partir dos resultados mostrados, optou-se por realizar as análises de chumbo nos resíduos de disparo de armas de fogo provenientes das mãos dos atiradores utilizando apenas o microeletrodo de ouro sem modificá-lo.

Muitos artigos que citam a análise de chumbo com eletrodo de ouro sem qualquer modificação, adicionam cloreto à solução (Bonfil, Y., *et al.*, 2002, Kirowa-Eisner, E., *et al.*, 2003, Richter, E. M., *et al.*, 2003, Noh, M. F. M.; Tohill, I. E., 2006, Masawat, P.; Liawruangrath, S., 2008).

A Figura 58 mostra o efeito da adição de cloreto em uma solução contendo 100 nmol L^{-1} de Pb(II) . Fica claro que com o aumento da concentração de cloreto ocorre um aumento da altura do pico referente à oxidação anódica do chumbo, com triplicação do sinal. No item 4.3.3 são mostrados os experimentos realizados com o intuito de elucidar esse efeito.

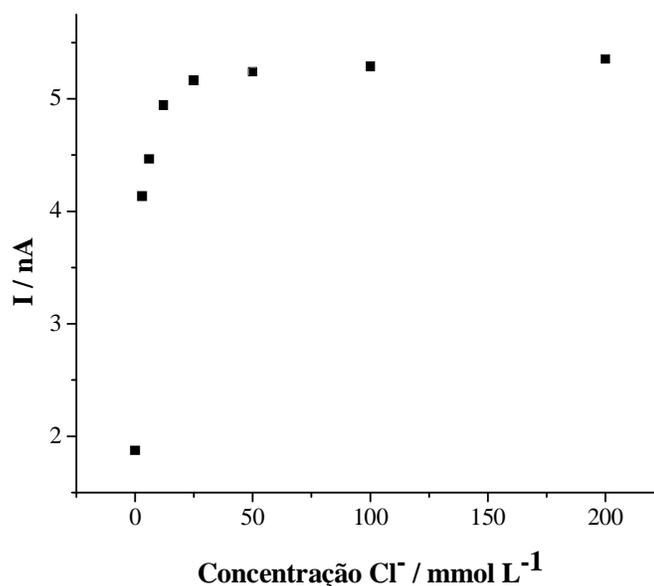


Figura 58: Efeito da concentração de Cl⁻ na altura de pico referente ao stripping do chumbo. Parâmetros: $E_{limpeza} = 0,7$ V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), $t_{limpeza} = 120$ s, $E_{dep} = E_{inicial} = -0,7$ V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), $t_{dep} = 480$ s, $E_{final} = 0,2$ V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), frequência: 500 Hz, E_{step} : 5 mV, $E_{amplitude}$: 25 mV e $t_{equilibrio}$: 10s.

Uma nova otimização foi então realizada. Os mesmos parâmetros otimizados anteriormente (E_{dep} , t_{dep} , frequência, $E_{amplitude}$, E_{step}) foram avaliados, sendo que a análise do Pb(II) foi realizada em uma solução contendo HNO₃ 0,1% (m/v) e Cl⁻ 50 mmol L⁻¹. As Figuras 59, 60 e 61 mostram respectivamente as otimizações do tempo de deposição, da frequência e do potencial de deposição, parâmetros que mais afetaram a corrente do pico referente à oxidação anódica do chumbo.

Para o tempo de deposição, o valor escolhido foi de 480 segundos (Figura 59, curva E), pois a partir desse tempo o aumento no valor da corrente não foi significativo, optando-se assim por um menor tempo de deposição. A frequência foi o parâmetro que mais afetou o sinal analítico, resultando em incremento na corrente com o aumento da frequência. Pela análise da Figura 60 com o aumento da frequência não se observa distorção do pico, situação que muitas vezes ocorre na voltametria de onda quadrada. Allen J. Bard (Bard, A. J.; Faulkner, L. R., 2001), relata que comumente as frequências usadas em experimentos de

voltametria de onda quadrada variam de 1 até 500 Hz para as análises. Portanto, foi escolhida a frequência de 500 Hz para realizar as análises. Já para o potencial de deposição foi selecionado o valor de $-0,7\text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ (Figura 61 curva D), pois a corrente de pico teve um aumento quando comparado com os potenciais de deposição menos negativos e a onda de redução do hidrogênio ocorre em menor extensão nesse potencial, quando comparado com os potenciais de deposição mais negativos. O E_{step} foi variado de 1 a 15 mV, sendo escolhido o valor de 5 mV e o $E_{\text{amplitude}}$ foi variado de 5 a 35 mV e foi escolhido o valor de 25 mV.

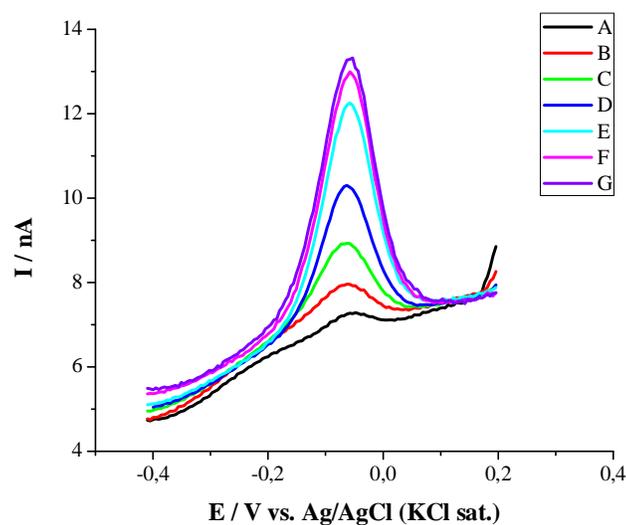


Figura 59: Influência do tempo de deposição na corrente de redissolução anódica do chumbo. Solução de depósito: HNO_3 0,1% (m/v), Cl^- 50 mmol L^{-1} e Pb(II) $0,1\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Tempos de deposição estudados: 30 (A), 60 (B), 120 (C), 240 (D), 480 (E), 600 (F), 720 (G) s. Parâmetros: $E_{\text{limpeza}} = 0,7\text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{limpeza}} = 120\text{ s}$, $E_{\text{dep}} = E_{\text{inicial}} = -0,6\text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{final}} = 0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência: 90 Hz, $E_{\text{step}}: 5\text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}}: 25\text{ mV}$ e $t_{\text{equilíbrio}}: 10\text{ s}$.

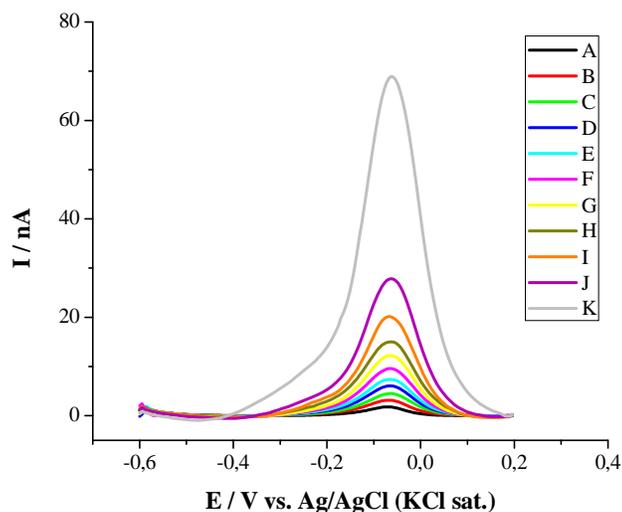


Figura 60: Influência da frequência na corrente de redissolução anódica do chumbo. Solução de depósito: HNO_3 0,1% (m/v), Cl^- 50 mmol L^{-1} e Pb(II) 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Frequências estudadas: 20 (A), 50 (B), 90 (C), 120 (D), 150 (E), 200 (F), 250 (G), 300 (H), 400 (I), 500 (J), 1000 (K) Hz. Parâmetros: $E_{\text{limpeza}} = 0,7$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{limpeza}} = 120$ s, $E_{\text{dep}} = E_{\text{inicial}} = -0,6$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 480$ s, $E_{\text{final}} = 0,2$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $E_{\text{step}}: 5$ mV, $E_{\text{amplitude}}: 25$ mV e $t_{\text{equilíbrio}}: 10$ s.

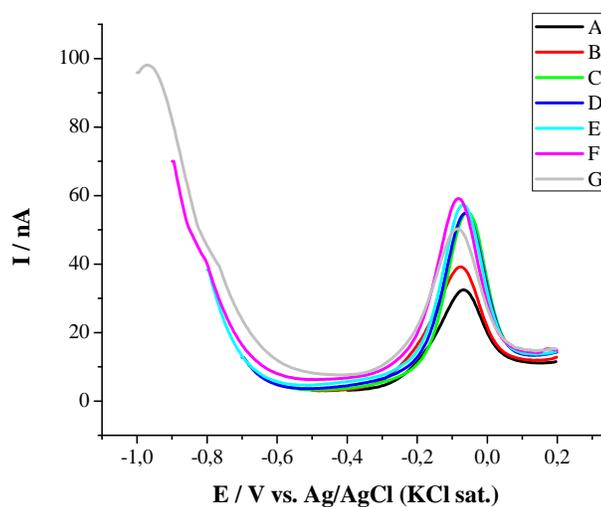


Figura 61: Influência do potencial de deposição na corrente de redissolução anódica do chumbo. Solução de depósito: HNO_3 0,1% (m/v), Cl^- 50 mmol L^{-1} e Pb(II) 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Potenciais de deposição estudados: -0,4 (A) -0,5 (B) -0,6 (C) -0,7 (D) -0,8 (E) -0,9 (F) -1,0 (G) V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$. Parâmetros: $E_{\text{limpeza}} = 0,7$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{limpeza}} = 120$ s, $t_{\text{dep}} = 480$ s, $E_{\text{final}} = 0,2$ V vs. $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, Frequência: 500 Hz, $E_{\text{step}}: 5$ mV, $E_{\text{amplitude}}: 25$ mV e $t_{\text{equilíbrio}}: 10$ s.

Com os parâmetros otimizados construiu-se curva analítica apresentada na Figura 62, com equação da reta $I / \text{nA} = 2,7 \cdot 10^{-10} + 0,28 \cdot [\text{Pb}^{2+}] / \text{nmol L}^{-1}$. Os limites de detecção e

quantificação encontrados foram respectivamente $1,7 \text{ nmol L}^{-1}$ e $5,6 \text{ nmol L}^{-1}$. A repetibilidade foi também avaliada e o desvio padrão relativo foi de 2,5% para 10 medidas.

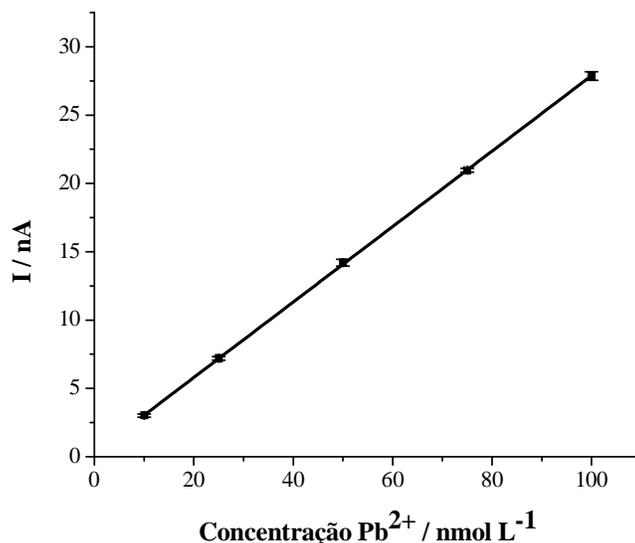


Figura 62: Curva analítica obtida com sucessivos incrementos de Pb(II) utilizando microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em solução contendo HNO_3 0,1% (m/v) e Cl^- 50 mmol L^{-1} . Parâmetros: $E_{\text{limpeza}} = 0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{limpeza}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = E_{\text{inicial}} = -0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 480 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, Frequência: 500 Hz , $E_{\text{step}}: 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}}: 25 \text{ mV}$ e $t_{\text{equilíbrio}}: 10\text{s}$.

Tendo todos os parâmetros otimizados, amostras de RDAF obtidas das mãos dos atiradores foram analisadas. A Figura 63 mostra os voltamogramas obtidos em uma das análises e a Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com o método proposto e com espectroscopia de absorção atômica.

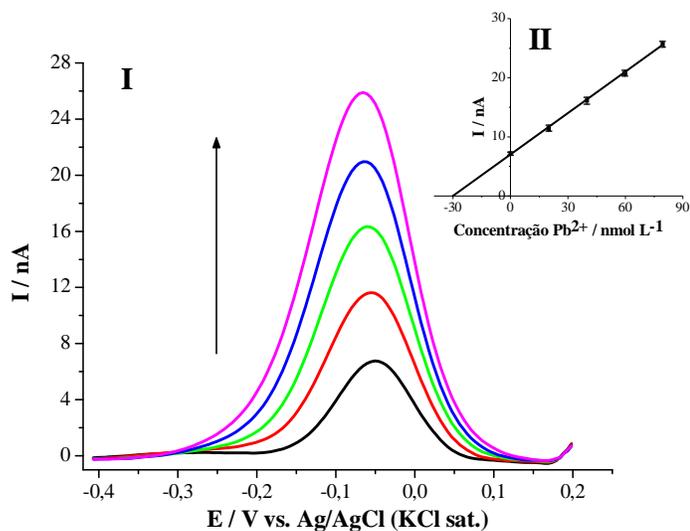


Figura 63: (I) Voltamogramas de redissolução anódica obtidos com microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) na presença de solução contendo RDAF (amostra 15 – curva preta) e adições sucessivas de quantidades conhecidas de Pb^{2+} (curvas coloridas). Parâmetros: $E_{\text{limpeza}} = 0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{limpeza}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{dep}} = E_{\text{inicial}} = -0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, $t_{\text{dep}} = 480 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = 0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$, frequência: 500 Hz , $E_{\text{step}}: 5 \text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}}: 25 \text{ mV}$ e $t_{\text{equilíbrio}}: 10 \text{ s}$. (II) Curva de adição de padrão obtida a partir dos voltamogramas mostrados.

Tabela 10: Comparação entre os resultados obtidos com duas técnicas diferentes para a análise de RDAF.

| Amostra | Arma utilizada | Munição utilizada | Disparos | Stripping / mg Pb ²⁺ | AAS / mg Pb ²⁺ | t _{calculado} |
|---------|-----------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|
| | | | efetuados | | | |
| 15 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 18 | 0,014 ± 0,001 | 0,0147 ± 0,0001 | 1,00 ³ |
| 16 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 18 | 0,015 ± 0,002 | 0,0144 ± 0,0001 | 0,30 ³ |
| 17 | Revólver 0.38 polegadas | CleanRange [®] | 18 | 0,017 ± 0,002 | 0,0154 ± 0,0001 | 1,12 ³ |
| 18 | Revólver 0.38 polegadas | Normal | 1 | 0,019 ± 0,008 | 0,026 ± 0,001 | 1,47 ² |
| 19 | Revólver 0.38 polegadas | Semi enjaquetada | 1 | 0,019 ± 0,008 | 0,0260 ± 0,0004 | 1,44 ² |
| 20 | Espingarda calibre 12 | 3T [®] | 1 | 0,021 ± 0,008 | 0,019 ± 0,002 | 0,40 ² |
| 21 | Espingarda calibre 12 | 3T [®] | 1 | 0,021 ± 0,008 | 0,0217 ± 0,0004 | 0,07 ¹ |
| 22 | Espingarda calibre 0.38 polegadas | Semi enjaquetada | 1 | 0,022 ± 0,008 | 0,022 ± 0,002 | 0,20 ² |
| 23 | Espingarda calibre 0.38 polegadas | Semi enjaquetada | 1 | 0,03 ± 0,01 | 0,0313 ± 0,0005 | 0,91 ² |
| 24 | Espingarda calibre .22 | Eley [®] | 1 | 0,039 ± 0,006 | 0,046 ± 0,001 | 1,90 ² |
| 25 | Espingarda calibre 0.38 polegadas | Semi enjaquetada | 1 | 0,04 ± 0,01 | 0,0445 ± 0,0004 | 0,28 ² |
| 26 | Espingarda calibre 0.38 polegadas | Semi enjaquetada | 1 | 0,04 ± 0,02 | 0,0519 ± 0,0005 | 1,16 ² |
| 27 | Espingarda calibre .22 | CBC [®] | 1 | 0,06 ± 0,01 | 0,0670 ± 0,0008 | 1,03 ² |
| 28 | Espingarda calibre .22 | Eley [®] | 1 | 0,07 ± 0,02 | 0,078 ± 0,002 | 1,28 ² |
| 29 | Espingarda calibre 12 | Especial 24 g [®] | 1 | 0,12 ± 0,02 | 0,1441 ± 0,0004 | 2,22 ² |

¹ t_{teórico} 95% = 6.314 (n = 1; n = graus de liberdade); ² t_{teórico} 95% = 2.353 (n = 3; n = graus de liberdade); ³ t_{teórico} 95% = 2.132 (n = 4; n = graus de liberdade). (Cienfuegos, F., 2005).

Os resultados obtidos com a metodologia proposta foram comparados com aqueles oriundos de análise por espectroscopia de absorção atômica e houve concordância em um nível de confiança de 95%, mostrando assim que a análise de chumbo em resíduos de disparo de armas de fogo obtidos das mãos dos atiradores por voltametria de onda quadrada utilizando um microeletrodo de ouro em meio ácido na presença de cloreto pode ser realizada.

Analisando os resultados mostrados na Tabela 10, observa-se primeiro que a munição do tipo CleanRange[®] (amostras 15 a 17) tem uma quantidade de chumbo muito inferior às outras amostras, sendo necessário um total de 18 disparos para se obter quantidades de chumbo similares às outras munições. Esse resultado corrobora o resultado obtido no item anterior, onde se reportou que a quantidade de chumbo proveniente de um disparo utilizando a munição do tipo CleanRange[®] era menor do que aquela oriunda de uma munição do tipo spl[®]. Outro resultado interessante visualizado na Tabela 10 tem relação com o fato de que todos os RDAF provenientes de revólver apresentaram uma quantidade de chumbo inferior ao dos RDAF resultantes de espingardas. Esse resultado indica que provavelmente a dispersão dos resíduos de disparos de armas de fogo é maior quando espingardas são utilizadas, aumentando assim a quantidade de RDAF depositados nas mãos dos atiradores. Por fim, observa-se também uma diferença entre os resíduos provenientes da espingarda calibre 12 munição 3T[®] e especial 24 g[®], indicando a possibilidade de diferenciação dessas duas munições apenas pela quantidade de chumbo.

4.3.3 Estudo do efeito do Cl

Conforme mostrado no item anterior, a adição de cloreto na análise do chumbo em meio ácido utilizando um eletrodo de ouro tem significativo efeito (Figura 58). Observou-se um aumento de quase três vezes no sinal referente à oxidação anódica do chumbo quando a concentração de cloreto aumentou de 0 para 50 mmol L⁻¹. Sendo assim decidiu-se estudar o

porquê desse efeito e para tanto foram realizados experimentos com uma microbalança eletroquímica de cristal quartzo (MECQ) e com o microscópio eletrônico de varredura.

O aumento do sinal do chumbo na presença de cloreto poderia ser explicado pela deposição de maior quantidade do metal nesta condição. Para verificar tal hipótese, a deposição do chumbo foi realizada em soluções contendo diferentes concentrações de cloreto e ao mesmo tempo a variação da frequência e da dissipação do eletrodo foram medidas com a MECQ. Vale ressaltar que nos experimentos realizados com o microeletrodo, a concentração de Pb(II) estava na ordem de 100 nmol L^{-1} e devido à grande diferença entre as áreas dos eletrodos ($\text{área}_{\text{microeletrodo}}: 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$, $\text{área}_{\text{cristal de quartzo}}: 0,785 \text{ cm}^2$), para os experimentos com a microbalança a concentração de Pb(II) teve que ser aumentada para 5 mmol L^{-1} para garantir o completo recobrimento da superfície do cristal de quartzo com chumbo.

Cinco deposições diferentes foram realizadas, a primeira na ausência de cloreto e as outras 4 na presença de 25, 50, 75 e 100 mmol L^{-1} de cloreto. A Figura 64 mostra a variação da frequência em diferentes harmônicos (1° , 3° , 5° , 7° , 9° , 11° , 13°) ao longo do tempo (curvas pretas), assim como a variação da dissipação do filme de chumbo depositado (curvas vermelhas). A seta número 1 se refere ao início da deposição do filme, a seta 2 ao fim dessa deposição e a seta 3 se refere ao início da redissolução do filme. Analisando a Figura 64, pode-se ver que a variação da dissipação é muito menos expressiva do que a variação da frequência, mostrando assim que o filme em questão não é viscoelástico. Pode-se ainda verificar que as frequências nos diferentes harmônicos são semelhantes, confirmando que o filme de chumbo depositado em ouro é rígido. Sendo assim, a equação de Sauerbrey (equação 9) pode ser utilizada para transformar frequência em massa.

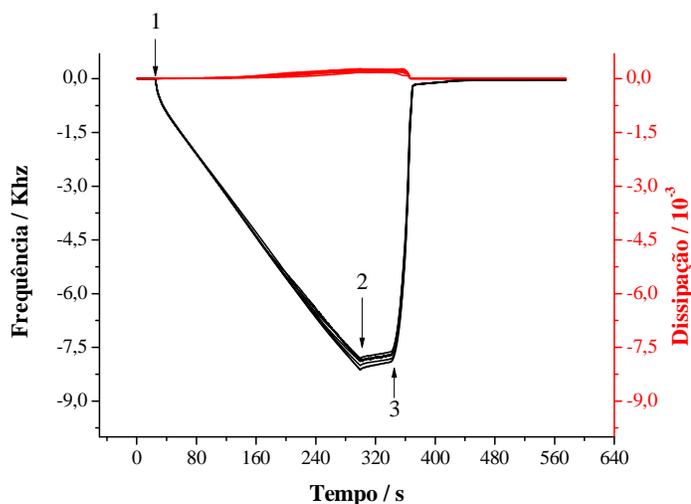


Figura 64: Variação de diferentes harmônicos da frequência do cristal de quartzo (curva preta) e da dissipação do filme (curva vermelha) em relação ao tempo durante a deposição e subsequente dissolução do filme de chumbo depositado a potencial constante (-0,7 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)) por 300 segundos na presença de Cl⁻ 50 mmol L⁻¹. A redissolução foi realizada em 0,7 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.).

$$\Delta m = -K\Delta f \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo K, a constante de Sauerbrey, que vale -17,7 ng Hz⁻¹

A Figura 65 mostra a variação da carga de deposição em relação à variação da massa para os processos de deposição realizados em soluções contendo diferentes quantidades de cloreto. Observa-se que as cinco deposições avaliadas têm praticamente a mesma inclinação de reta, indicando assim que a quantidade de chumbo depositada é quase a mesma. Esse resultado mostra que o cloreto não induz a deposição de mais chumbo na superfície eletródica.

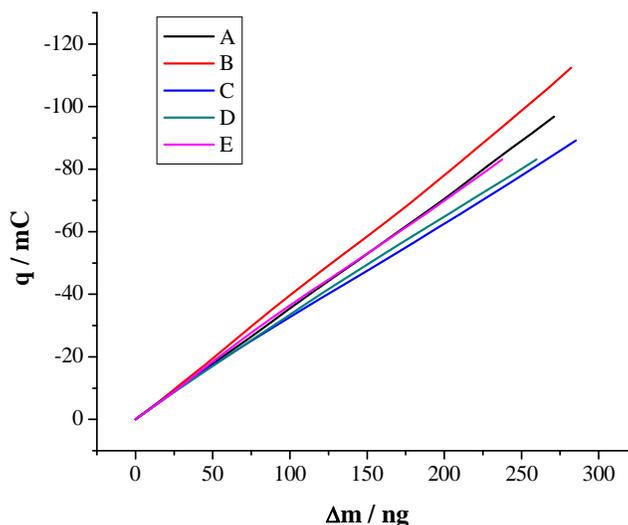


Figura 65: Carga de deposição vs. Variação da massa para filme de chumbo eletrodepositado em um cristal de quartzo na presença de Cl⁻ 0 (A), 25 (B), 50 (C), 75 (D) e 100 (E) mmol L⁻¹. Os filmes foram depositados a potencial constante (-0,7 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)) por 300 segundos

Outra hipótese levantada foi a de que na ausência de cloreto nem todo o chumbo depositado na superfície eletródica é oxidado durante a redissolução. Para comprovar essa proposição, chumbo foi depositado na ausência de cloreto e redissolvido na ausência e presença de cloreto. Para realizar esse experimento, a carga de deposição foi fixada em -23 mC e -135 mC e a adição do cloreto ocorreu imediatamente antes da aplicação do potencial utilizado para a redissolução (0,7 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.)).

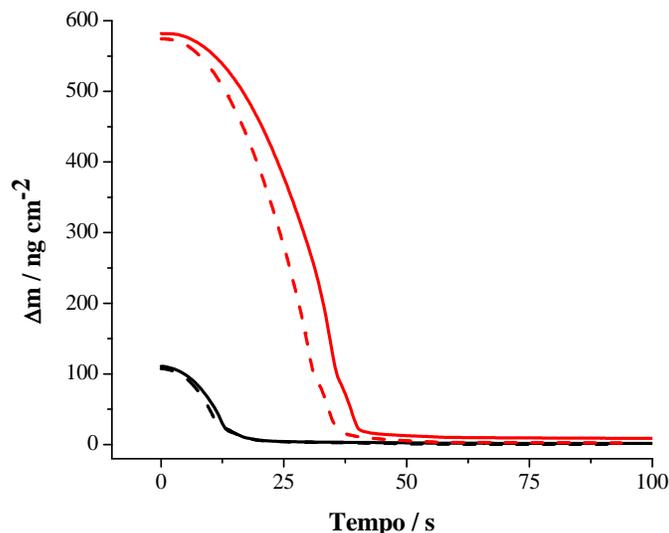


Figura 66: Variação da massa em função do tempo para a redissolução de filme de chumbo na ausência (linha inteira) e na presença de cloreto 50 mmol L^{-1} (linha tracejada). Os filmes foram depositados a potencial constante ($-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(KCl \text{ sat.})}$) com uma carga final de deposição igual a -23 mC (curvas pretas) e -135 mC (curvas vermelhas). A redissolução foi realizada em $0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(KCl \text{ sat.})}$.

A Figura 66 mostra que na presença de cloreto (linhas tracejadas) a redissolução do filme de chumbo ocorre mais rapidamente do que na ausência de cloreto (linhas inteiras). Contudo, mesmo na ausência de cloreto, a redissolução do filme é total. Portanto, este resultado mostra que o efeito da presença de cloreto nos sinais de oxidação anódica do chumbo não pode ser explicado pela redissolução parcial do metal.

O aumento na velocidade de redissolução na presença de cloreto pode ser devido à formação do complexo PbCl^+ , que nas condições experimentais se forma em uma pequena quantidade (vide Figura 67), mas provavelmente suficiente para auxiliar na dissolução do chumbo eletrodepositado.

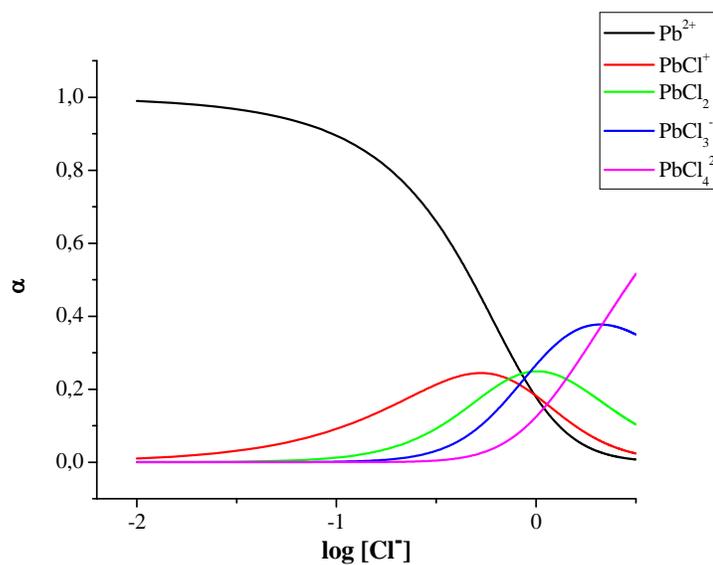


Figura 67: Diagrama de distribuição dos complexos formados entre Pb(II) e Cl⁻.

Por fim, imagens com o microscópio eletrônico de varredura foram obtidas de um fio de ouro ($r = 63 \mu\text{m}$) modificado com filme de chumbo na ausência (A) e presença de cloreto (B, C e D).

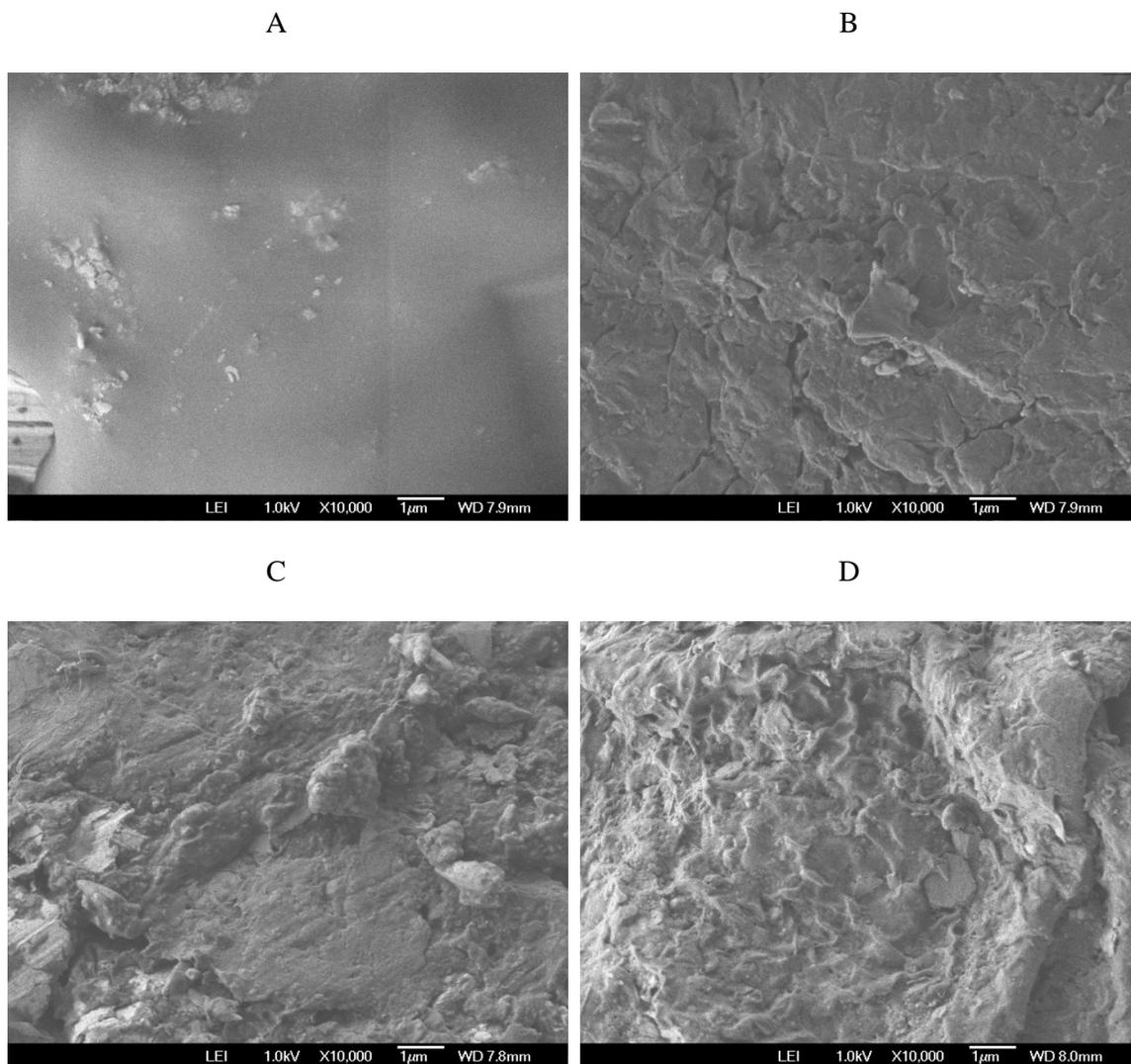


Figura 68: *Imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura de um fio de ouro modificado com chumbo na ausência (A) e presença de 25 (B), 50 (C) e 100 (D) mmol L⁻¹ de Cl⁻.*

Observa-se claramente um aumento na rugosidade do filme conforme mais cloreto foi adicionado à solução de depósito. Jones S.E.W. et al. (Jones, S. E. W., et al., 2009) reportaram que filmes obtidos com diferentes substratos, mas nas mesmas condições experimentais, podem resultar em voltamogramas com picos de corrente diferentes por causa da variação da morfologia e orientação dos cristais. Sendo assim, pode-se concluir que a adição de cloreto à solução de depósito, além de tornar a redissolução do filme de chumbo

mais rápida, gera superfícies mais rugosas, resultando em um aumento no pico de redissolução anódica do chumbo.

4.3.4 Análises quimiométricas

Com a intenção de ampliar os estudos com os resíduos de disparos de armas de fogo, não só focando na detecção do chumbo, mas também analisando os outros componentes dos RDAF, decidiu-se registrar voltamogramas com as soluções extratoras com o intuito de se obter o máximo de informações possíveis e avaliá-los quimiometricamente com uma língua eletrônica.

A língua eletrônica se baseia na avaliação de uma quantidade grande de dados obtidos, por exemplo, usando todos os valores de corrente fornecidos pelo potenciostato ao longo de um voltamograma cíclico. Os dados podem ser analisados utilizando-se a Análise de Componentes Principais (ACP, em inglês PCA – Principal Component Analysis), método que fornece uma assinatura química particular para cada grupo de amostras, podendo assim diferenciá-las (Wold, S., *et al.*, 1987). A ACP é um algoritmo que visa reduzir o conjunto de dados originais, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs, do inglês Principal Components). Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PCs (Christie, O. H. J., 1995). Dessa forma, a ACP permite a interpretação de grande quantidade de dados por meio de gráficos bi ou tridimensionais.

A análise quimiométrica dos resíduos foi realizada registrando-se voltamogramas cíclicos partindo de 1,0 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.), varrendo o potencial no sentido negativo até -0,5 V vs. Ag/AgCl_(KCl sat.) e em seguida retornando ao potencial de origem. Os resíduos foram separados em dois grupos distintos: aqueles provenientes de armas de pequeno porte (revólver

0.38 polegadas e pistola 0.380 polegadas) e aqueles provenientes de espingardas (calibre .22 e 12). As munições utilizadas variaram entre munições normais, semi-enjaquetadas e enjaquetadas.

As Figuras 69 e 70 mostram todos os voltamogramas obtidos com o microeletrodo de ouro na presença da solução extratora contendo os RDAF. Analisando esses voltamogramas, notam-se diferenças entre eles tanto em relação à presença/ausência de picos quanto no que se refere aos valores de corrente de cada pico. Essas variações podem ser atribuídas primeiramente a diferenças na composição das amostras, como por exemplo, a presença de diversos compostos orgânicos nos RDAF, que podem ser reduzidos/oxidados no eletrodo (Speers, S. J., *et al.*, 1994, Maccrehan, W. A., *et al.*, 2003, Morales, E. B.; Vazquez, A. L. R., 2004) e/ou de metais, sendo que estes podem ser acumulados na superfície eletródica durante a varredura no sentido de potenciais mais negativos, para posterior redissolução. Além da diferença na composição, os resultados mostram que a quantidade de cada composto presente nos RDAF varia, resultando assim em diferenças nas correntes para picos localizados no mesmo potencial. Essas diferenças aqui ressaltadas são um indicativo de que os valores de corrente obtidos dos voltamogramas podem ser utilizados com sucesso para a discriminação das amostras de RDAF.

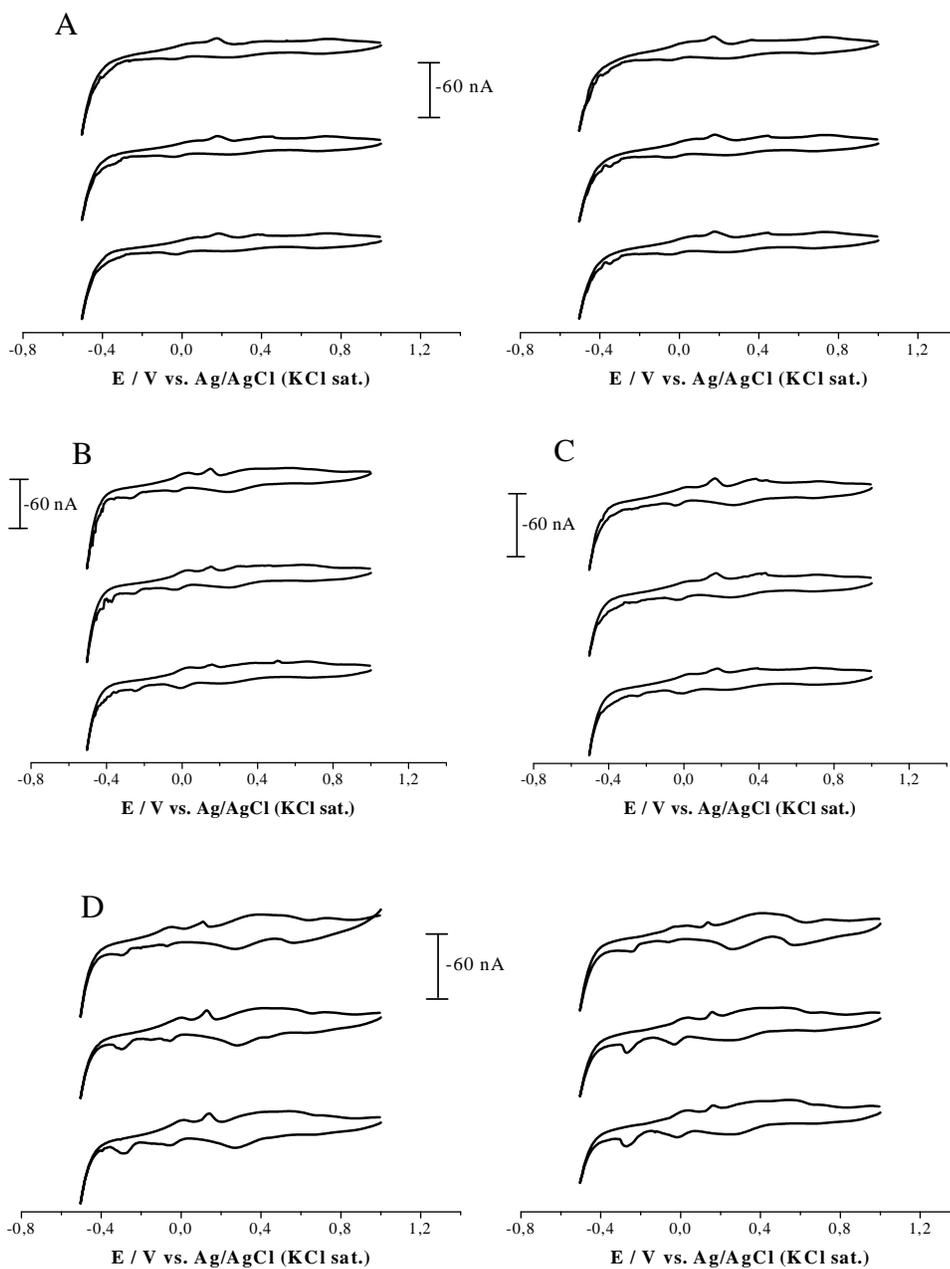


Figura 69: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em uma solução contendo resíduos de disparos de armas de fogo extraídos conforme descrito na parte experimental. Os resíduos são provenientes de uma pistola 0.380 polegadas com munição do tipo enjaquetada (A) e normal (B) e de um revólver 0.38 polegadas com munição do tipo normal (C) e semi-enjaquetada (D).

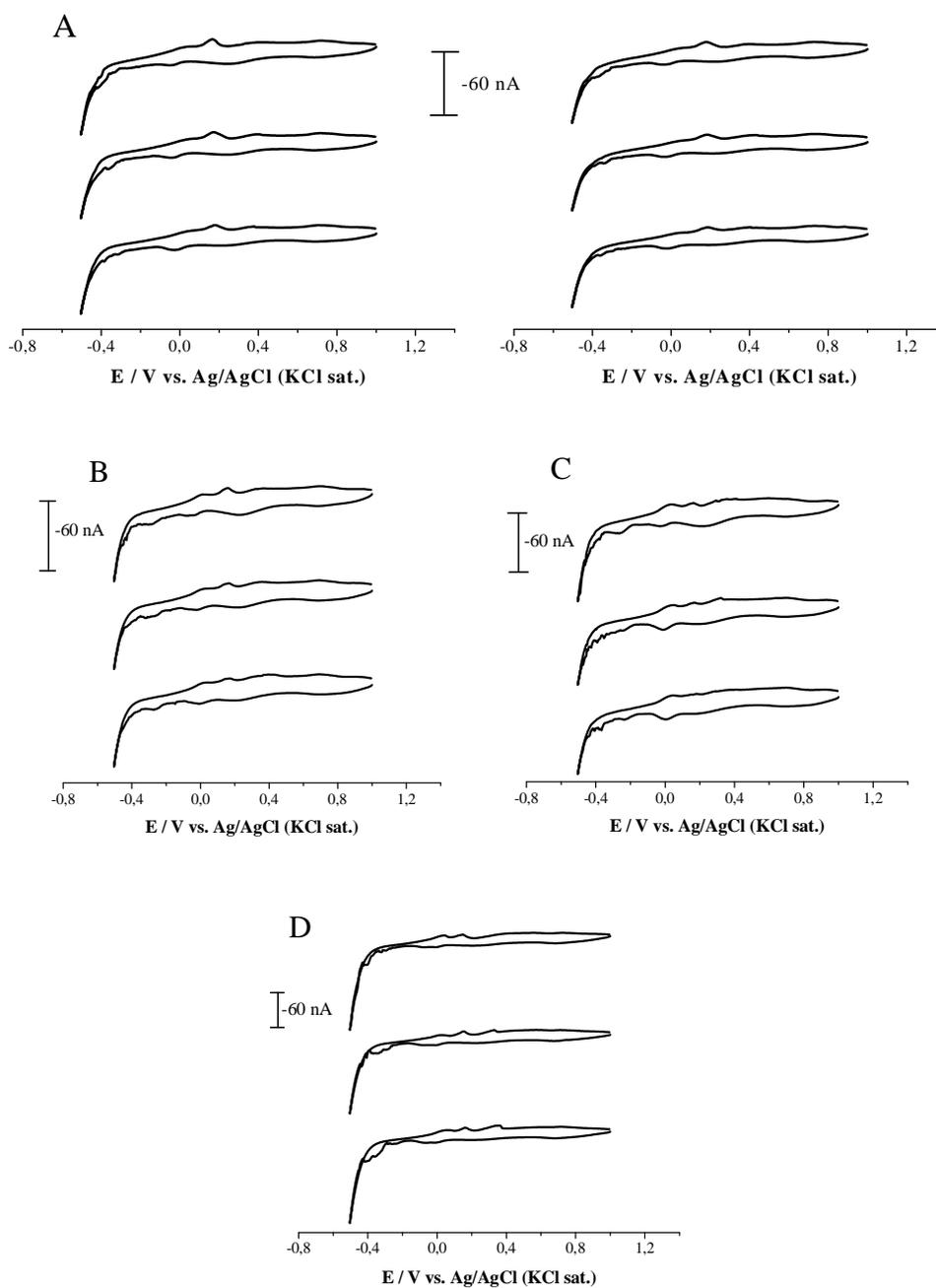


Figura 70: Voltamogramas cíclicos registrados com microeletrodo de ouro ($r = 12,5 \mu\text{m}$) em uma solução contendo resíduos de disparos de armas de fogo extraídos conforme descrito na parte experimental. Os resíduos são provenientes de uma pistola calibre .22 com uma munição normal (A) e semi-enjaquetada (B) e de uma pistola calibre 12 com uma munição especial 24 g^{\circledR} (C) e $3T^{\circledR}$ (D).

A ACP de cada um dos dois grupos de resíduos é mostrada respectivamente nas Figuras 71 e 72, e percebe-se uma ótima separação entre os diferentes tipos de resíduos. Para

cada um dos grupo de armas foram criados quatro grupos distintos, usando respectivamente 73,78 % e 94,99 % do total da informação.

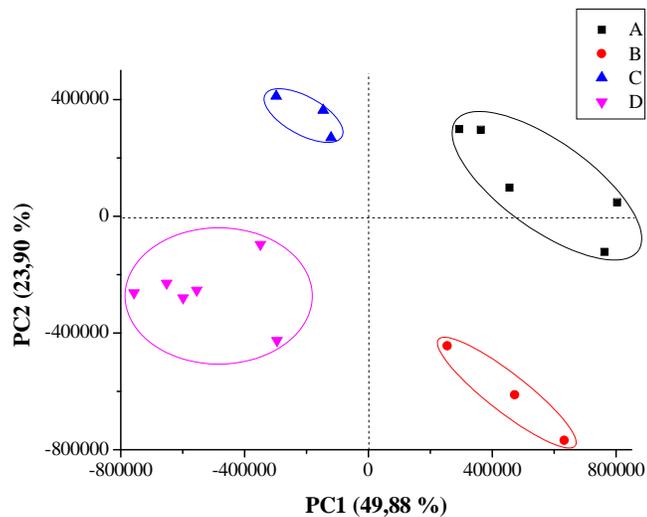


Figura 71: Gráfico referente à ACP de um microeletrodo de ouro aplicado na análise de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de uma pistola 0.380 polegadas com munição do tipo enjaquetada (A) e normal (B) e de um revólver 0.38 polegadas com munição do tipo normal (C) e semi-enjaquetada (D).

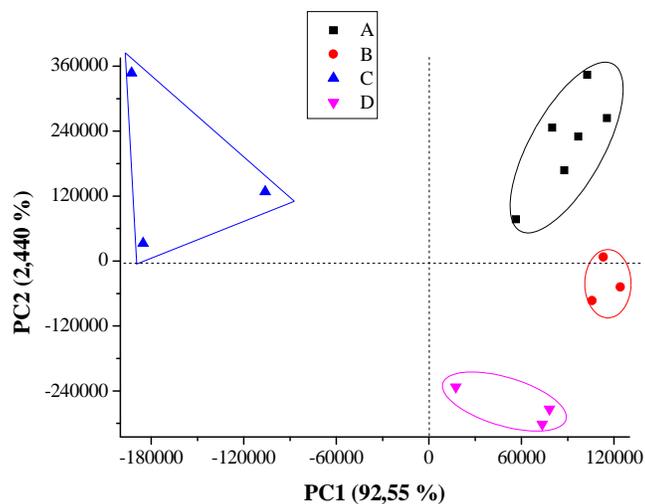


Figura 72: Gráfico referente à ACP de um microeletrodo de ouro aplicado na análise de resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de uma espingarda calibre .22 com uma munição normal (A) e semi-enjaquetada (B) e de uma espingarda calibre 12 com uma munição especial 24 g[®] (C) e 3T[®] (D).

A Análise Hierárquica de Cluster (AHC) auxilia a interpretação dos resultados mostrados com a ACP, dando informações mais quantitativas no que se refere ao grau de separação das amostras. A AHC dos dois grupos é mostrada nas Figuras 73 e 74. Na Figura 73 dois grupos distintos são observados, um do lado esquerdo, que se refere às amostras obtidas do revólver 0.38 polegadas, e o outro grupo do lado direito, que corresponde às amostras provenientes da pistola 0.380 polegadas. Nesse caso, não ocorreu nenhuma classificação errônea, portanto a taxa de erro foi de 0%.

Já na Figura 74, a discriminação dos resíduos provenientes das armas de grande porte não foi tão eficiente no que diz respeito à discriminação dos resíduos provenientes de armas de pequeno porte, como mostrado anteriormente. Uma amostra da espingarda calibre 12 usando a munição especial 24 g[®] não foi agrupada corretamente e dessa forma um erro de 6,7% foi obtido.

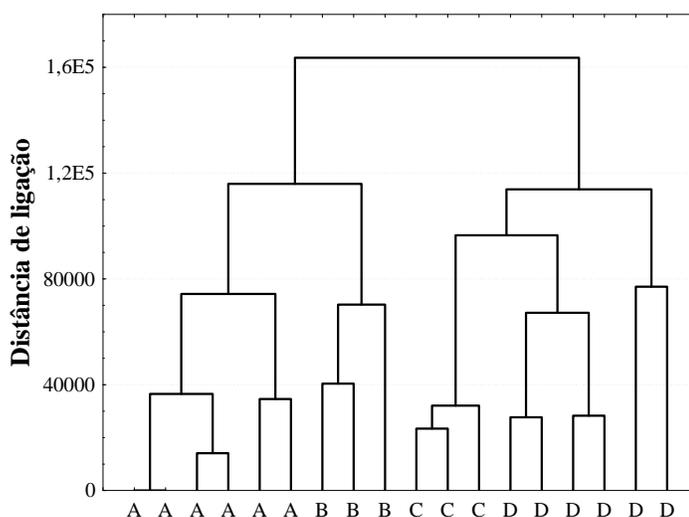


Figura 73: Dendrograma das 18 soluções contendo resíduos de disparos de armas de fogo extraídos conforme descrito na parte experimental. Os resíduos são provenientes de uma pistola 0.380 polegadas com munição do tipo enjaquetada (A) e normal (B) e de um revólver 0.38 polegadas com munição do tipo normal (C) e semi-enjaquetada (D).

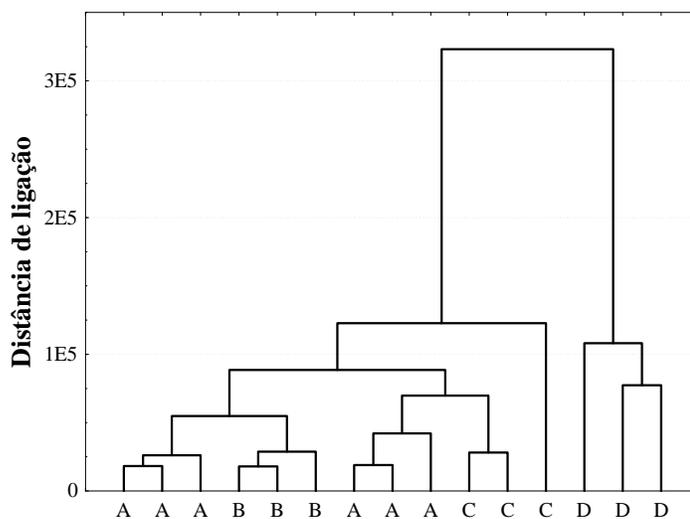


Figura 74: Dendrograma das 15 soluções contendo resíduos de disparos de armas de fogo extraídos conforme descrito na parte experimental. Os resíduos são provenientes de uma pistola calibre .22 com uma munição normal (A) e semi-enjaquetada (B) e de uma pistola calibre 12 com uma munição especial 24 g[®] (C) e 3T[®] (D).

Os resultados mostrados nesse item indicam que é possível utilizar um microeletrodo de ouro para discriminar amostras de resíduos de disparos de armas de fogo. Assim, pode-se criar um banco de dados dos diferentes tipos de resíduos de disparos de armas de fogo, o qual poderia ser útil para a elucidação de crimes envolvendo armas de fogo.

5. CONCLUSÕES

Foram desenvolvidas duas metodologias para a análise de chumbo nos resíduos de disparos de armas de fogo. Na primeira delas, a determinação de chumbo foi realizada modificando o microeletrodo com filme de bismuto em meio alcalino ($\text{pH} = 13$) e na segunda metodologia utilizou-se um microeletrodo de ouro e a análise do Pb(II) foi conduzida em solução ácida na presença de cloreto.

A modificação do microeletrodo de ouro com filme de bismuto foi realizada de forma *in situ*, ou seja, o Bi(III) foi adicionado à solução contendo Pb(II) para posterior análise por voltametria de onda quadrada. Com essa metodologia, obteve-se uma faixa linear entre 40 e 6700 nmolL^{-1} , um limite de detecção ($3\sigma/\text{sensibilidade}$) – com um tempo de deposição de 500 segundos – igual a $12,5 \text{ nmolL}^{-1}$ e um desvio padrão relativo de 12 medidas de 3,4%. Com o microeletrodo de ouro modificado com filme de bismuto foi possível analisar resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de alvos. Observou-se que à medida que a distância entre o atirador e o alvo aumentava a quantidade de chumbo presente nos resíduos diminuía. Foi possível também verificar que diferentes armas e munições apresentam diferentes quantidades de chumbo, mostrando assim a possibilidade de diferenciar as armas e as munições utilizadas.

Ainda em relação à modificação com filme de bismuto, uma série de experimentos foi realizada com o microscópio eletroquímico de varredura e com o microscópio eletrônico de varredura com o intuito de tentar compreender a natureza do processo de deposição dos filmes de bismuto, chumbo e bismuto/chumbo na superfície de ouro e estudar a reatividade desses filmes frente a diferentes espécies eletroativas. Descobriu-se que a deposição dos três tipos de filmes avaliados (bismuto, chumbo e bismuto/chumbo) ocorre de forma heterogênea e que esses filmes reagem com oxigênio e ferricianeto presentes em solução.

No procedimento realizado em meio ácido na presença de cloreto, a faixa linear obtida foi entre 10 e 100 nmol L⁻¹, o limite de detecção (3σ/sensibilidade) – com um tempo de deposição de 480 segundos – foi de 1,7 nmol L⁻¹ e o desvio padrão relativo de dez medidas foi 2,5%. Com essa metodologia foram analisados resíduos de disparo de armas de fogo provenientes das mãos dos atiradores. Empregou-se este procedimento, pois a coleta dos resíduos das mãos foi realizada com um algodão embebido em EDTA 2% (m/v) e, em meio alcalino, o EDTA complexa com Pb(II) livre em solução. Nesta condição, a análise de Pb(II) fica inviabilizada por causa do grande deslocamento do potencial de redução do Pb(II). Os resultados das análises dos resíduos foram comparados com aqueles obtidos por espectroscopia de absorção atômica e os valores foram concordantes em um nível de 95% de confiança. Os resultados obtidos mostraram que a munição do tipo CleanRange[®] apresenta quantidade de chumbo muito inferior aos outros tipos de munição. Pode-se também perceber que a quantidade de chumbo presente nos resíduos de disparos de armas de fogo provenientes de revólveres é menor do que a quantidade de chumbo proveniente de espingardas. As duas munições utilizadas na espingarda calibre 12 contêm quantidades distintas de chumbo, portanto elas podem ser diferenciadas por este parâmetro.

Em meio ácido foram ainda registrados voltamogramas cíclicos de cada amostra e um tratamento quimiométrico foi aplicado aos dados obtidos. Amostras provenientes de diferentes armas de pequeno porte puderam ser discriminadas com erro de 0%. Entretanto, uma das amostras provenientes de armas de grande porte não foi discriminada de maneira correta, resultando em um erro de 6,7%.

Por fim, a deposição do chumbo em ouro em meio ácido na ausência/presença de cloreto foi investigada com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e com o microscópio eletrônico de varredura. Constatou-se que a presença do cloreto na solução em que é feita a deposição do filme de chumbo provoca aumento na rugosidade do filme, com

consequente melhoria no sinal analítico. Também se observou que o cloreto facilita o processo de redissolução do filme de chumbo.

As duas metodologias desenvolvidas se mostraram adequadas para as análises de chumbo nos resíduos de disparos de armas de fogo. A modificação com filme de bismuto em meio alcalino apresentou uma faixa linear muito mais extensa do que a análise realizada em meio ácido. Em contrapartida, em meio ácido obteve-se um limite de detecção menor (cerca de dez vezes). Os valores de desvio padrão para dados obtidos com as duas diferentes metodologias foram comparáveis. Entretanto, é importante ressaltar que durante as análises em meio ácido observou-se que ao longo dos dias o microeletrodo de ouro começou a perder sua atividade, sendo necessário utilizar outro microeletrodo. O mesmo não ocorreu com as análises realizadas em meio alcalino.

6. REFERÊNCIAS

ABDELSALAM, M. E.; DENUAULT, G.; DANIELE, S. Calibrationless determination of cadmium, lead and copper in rain samples by stripping voltammetry at mercury microelectrodes - Effect of natural convection on the deposition step. **Analytica Chimica Acta**, v.452, n.1, p.65-75, Jan 31 2002.

BALDO, M. A.; DANIELE, S.; CIANI, I.; BRAGATO, C.; WANG, J. Remote stripping analysis of lead and copper by a mercury-coated platinum microelectrode. **Electroanalysis**, v.16, n.5, p.360-366, Mar 2004.

BALDRIANOVA, L.; SVANCARA, I.; ECONOMOU, A.; SOTIROPOULOS, S. Anodic stripping voltammetry at in situ bismuth-plated carbon and gold microdisc electrodes in variable electrolyte content unstirred solutions. **Analytica Chimica Acta**, v.580, n.1, p.24-31, Oct 2006.

BARD, A. J.; FAN, F. R.; MIRKIN, M. V. **Scanning Electrochemical Microscopy, in Electroanalytical Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1994.

BARD, A. J.; FAN, F. R. F.; KWAK, J.; LEV, O. Scanning electrochemical microscopy - introduction and principles. **Analytical Chemistry**, v.61, n.2, p.132-138, 1989.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BARD, A. J.; MIRKIN, M. V. **Scanning Electrochemical Microscopy**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

BARKER, A. L.; GONSALVES, M.; MACPHERSON, J. V.; SLEVIN, C. J.; UNWIN, P. R. Scanning electrochemical microscopy: beyond the solid/liquid interface. **Analytica Chimica Acta**, v.385, n.1-3, p.223-240, Apr 1999.

BASU, S. Formation of gunshot residues. **Journal of Forensic Sciences**, v.27, n.1, p.72-91, 1982.

BENI, V.; NEWTON, H. V.; ARRIGAN, D. W. M.; HILL, M.; LANE, W. A.; MATHEWSON, A. Voltammetric behaviour at gold electrodes immersed in the BCR sequential extraction scheme media - Application of underpotential deposition-stripping voltammetry to determination of copper in soil extracts. **Analytica Chimica Acta**, v.502, n.2, p.195-206, Jan 2004.

BERENDES, A.; NEIMKE, D.; SCHUMACHER, R.; BARTH, M. A versatile technique for the investigation of gunshot residue patterns on fabrics and other surfaces: m-XRF. **Journal of Forensic Sciences**, v.51, n.5, p.1085-1090, Sep 2006.

BERTOTTI, M.; PLETCHER, D. Amperometric determination of nitrite via reaction with iodide using microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v.337, n.1, p.49-55, 1997.

BILLON, G.; VAN DEN BERG, C. M. G. Gold and silver micro-wire electrodes for trace analysis of metals. **Electroanalysis**, v.16, n.19, p.1583-1591, 2004.

BONFIL, Y.; BRAND, M.; KIROWA-EISNER, E. Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of Pb and Cd at silver and gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v.464, n.1, p.99-114, Jul 2002.

BRAININA, K. Z. **“Stripping Voltammetry in Chemical Analysis”**. New York: 1974.

BRINER, R. C.; CHOUCHOIY, S.; WEBSTER, R. W.; POPHAM, R. E. Anodic-stripping voltammetric determination of antimony in gunshot residue. **Analytica Chimica Acta**, v.172, n.JUN, p.31-37, 1985.

BROZEK-MUCHA, Z.; JANKOWICZ, A. Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM-EDX method. **Forensic Science International**, v.123, n.1, p.39-47, Nov 2001.

BRYCE, D. W.; IZQUIERDO, A.; DECASTRO, M. D. L. Flow-injection anodic-stripping voltammetry at a gold electrode for selenium(IV) determination. **Analytica Chimica Acta**, v.308, n.1-3, p.96-101, Jun 1995.

CARDINETTI, B.; CIAMPINI, C.; D'ONOFRIO, C.; ORLANDO, G.; GRAVINA, L.; FERRARI, F.; DI TULLIO, D.; TORRESI, L. X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. **Forensic Science International**, v.143, n.1, p.1-19, Jun 2004.

CASCIO, O.; TRETTENE, M.; BORTOLOTTI, F.; MILANA, G.; TAGLIARO, F. Analysis of organic components of smokeless gunpowders: High-performance liquid chromatography vs. micellar electrokinetic capillary chromatography. **Electrophoresis**, v.25, n.10-11, p.1543-1547, Jun 2004.

CASELLA, I. G.; GATTA, M.; CONTURSI, M. Oxidation of sugar acids on polycrystalline platinum and gold electrodes modified with adsorbed bismuth oxide adlayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.561, n.1-2, p.103-111, 2004.

CHRISTIE, O. H. J. INTRODUCTION TO MULTIVARIATE METHODOLOGY, AN ALTERNATIVE WAY. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.29, n.2, p.177-188, Oct 1995.

CIENFUEGOS, F. **Estatística Aplicada ao Laboratório**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

CSEREY, A. Determination of lead(II) with the rotating sample system. **Electroanalysis**, v.16, n.16, p.1299-1304, Aug 2004.

D'UFFIZI, M.; FALSO, G.; INGO, G. M.; PADELETTI, G. Microchemical and micromorphological features of gunshot residue observed by combined use of AFM, SA-XPS and SEM plus EDS. **Surface and Interface Analysis**, v.34, n.1, p.502-506, Aug 2002.

DAHL, D. B.; SLAHCK, S. C.; LOTT, P. F. Gunshot residue determination by high-performance liquid-chromatography with electrochemical detection. **Microchemical Journal**, v.31, n.2, p.145-160, 1985.

DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials-A Review. **Journal of Forensic Sciences**, v.55, n.4, p.924-943, 2010.

DANIELE, S.; BALDO, M. A.; UGO, P.; MAZZOCCHIN, G. A. Determination of Heavy-Metals in Real Samples by Anodic-Stripping Voltammetry with Mercury Microelectrodes .1. Application to Wine. **Analytica Chimica Acta**, v.219, n.1, p.9-18, Apr 1 1989.

DANIELE, S.; BRAGATO, C.; CIANI, I.; BALDO, M. A. Sphere-cap mercury microelectrodes for scanning electrochemical microscopy above an insulating substrate. **Electroanalysis**, v.15, n.7, p.621-628, May 2003.

DE CARVALHO, L. M.; DO NASCINIENITO, P. C.; KOSCHINSKY, A.; BAU, M.; STEFANELLO, R. F.; SPENGLER, C.; BOHRER, D.; JOST, C. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury-film and bismuth-film electrodes. **Electroanalysis**, v.19, n.16, p.1719-1726, 2007.

DE DONATO, A.; GUTZ, I. G. R. Fast mapping of gunshot residues by batch injection analysis with anodic stripping voltammetry of lead at the hanging mercury drop electrode. **Electroanalysis**, v.17, n.2, p.105-112, Feb 2005.

DE SOUZA, A. P. R.; LIMA, A. S.; SALLES, M. O.; NASCIMENTO, A. N.; BERTOTTI, M. The use of a gold disc microelectrode for the determination of copper in human sweat. **Talanta**, v.83, n.1, p.167-170, 2010.

DEAKIN, M. R.; MELROY, O. Underpotential metal-deposition on gold, monitored insitu with a quartz microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.239, n.1-2, p.321-331, 1988.

EAST, G. A.; MARINHO, E. P. Determination of mercury in hair by square-wave anodic stripping voltammetry at a rotating gold disk electrode after microwave digestion. **Biological Trace Element Research**, v.103, n.3, p.261-276, Mar 2005.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v.24, n.4, p.334-340, Apr 2005.

GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. A brief-history of electronic noses. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.18, n.1-3, p.211-220, Mar 1994.

GOLEB, J. A.; MIDKIFF, C. R. Determination of barium and antimony in gunshot residue by flameless atomic-absorption spectroscopy using a tantalum strip atomizer. **Applied Spectroscopy**, v.29, n.1, p.44-48, 1975.

GRINCIENE, G.; SELSKIENE, A.; VERBICKAS, R.; NORKUS, E.; PAULIUKAITE, R. Peculiarities of Electrochemical Bismuth Film Formation in the Presence of Bromide and Heavy Metal Ions. **Electroanalysis**, v.21, n.15, p.1743-1749, Aug 2009.
Handbook of Chemistry and Physics. 90th, Boca Raton: CRC Press, 2009-2010.

HAYASHI, K.; TOKO, K.; YAMANAKA, M.; YOSHIHARA, H.; YAMAFUJI, K.; IKEZAKI, H.; TOUKUBO, R.; SATO, K. ELECTRIC CHARACTERISTICS OF LIPID-MODIFIED MONOLAYER MEMBRANES FOR TASTE SENSORS. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.23, n.1, p.55-61, Jan 1995.

HOCEVAR, S. B.; DANIELE, S.; BRAGATO, C.; OGOREVC, B. Reactivity at the film/solution interface of ex situ prepared bismuth film electrodes: A scanning electrochemical microscopy (SECM) and atomic force microscopy (AFM) investigation. **Electrochimica Acta**, v.53, p.555-560, 2007.

HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B.; WANG, J.; PIHLAR, B. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v.14, n.24, p.1707-1712, Dec 2002.

HONEYCHURCH, K. C.; HART, J. P.; COWELL, D. C. Voltammetric behavior and trace determination of lead at a mercury-free screen-printed carbon electrode. **Electroanalysis**, v.12, n.3, p.171-177, Feb 2000.

HONEYCHURCH, K. C.; HAWKINS, D. M.; HART, J. P.; COWELL, D. C. Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode. **Talanta**, v.57, n.3, p.565-574, May 2002.

HUTTON, L. A.; NEWTON, M. E.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Factors Controlling Stripping Voltammetry of Lead at Polycrystalline Boron Doped Diamond Electrodes: New Insights from High-Resolution Microscopy. **Analytical Chemistry**, v.83, n.3, p.735-745, 2011.

IYAMA, S.; YAHIRO, M.; TOKO, K. Quantitative sensing of mineral water with multichannel taste sensor. **Sensors and Materials**, v.7, n.3, p.191-201, 1995.

JAGNER, D. Potentiometric stripping analysis in non-deaerated samples. **Analytical Chemistry**, v.51, n.3, p.342-345, 1979.

JONES, S. E. W.; TOGHILL, K. E.; ZHENG, S. H.; MORIN, S.; COMPTON, R. G. The Stripping Voltammetry of Hemispherical Deposits Under Electrochemically Irreversible Conditions: A Comparison of the Stripping Voltammetry of Bismuth on Boron-Doped Diamond and Au(111) Electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.7, p.2846-2854, Feb 2009.

KADARA, R. O.; TOTHILL, I. E. Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples. **Analytica Chimica Acta**, v.623, n.1, p.76-81, 2008.

KARASINSKI, J.; ANDREESCU, S.; SADIK, O. A.; LAVINE, B.; VORA, M. N. Multiarray sensors with pattern recognition for the detection, classification, and differentiation of bacteria at subspecies and strain levels. **Analytical Chemistry**, v.77, n.24, p.7941-7949, Dec 2005.

KIKKAWA, Y.; TOKO, K.; MATSUNO, T.; YAMAFUJI, K. DISCRIMINATION OF TASTE OF AMINO-ACIDS WITH A MULTICHANNEL TASTE SENSOR. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v.32, n.12A, p.5731-5736, Dec 1993.

KIROWA-EISNER, E.; BONFIL, Y.; TZUR, D.; GILEADI, E. Thermodynamics and kinetics of upd of lead on polycrystalline silver and gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.552, p.171-183, Jul 2003.

KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Stripping analysis at bismuth-based electrodes. **Current Analytical Chemistry**, v.4, n.3, p.183-190, 2008.

KOTRLY, S.; SUCHA, L. **Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry**. New York: Ellis Horwood Limited, 1985.

KRAMER, K. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L.; HAMMOND, M. H.; TILLET, D.; STRECKERT, H. H. Detection and classification of gaseous sulfur compounds by solid

electrolyte cyclic voltammetry of cermet sensor array. **Analytica Chimica Acta**, v.584, n.1, p.78-88, Feb 2007.

KWAK, J.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy - theory of the feedback mode. **Analytical Chemistry**, v.61, n.11, p.1221-1227, Jun 1989.

LASCHI, S.; PALCHETTI, I.; MASCINI, M. Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.114, n.1, p.460-465, Mar 2006.

LEGEAI, S.; BOIS, S.; VITTORI, O. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.591, n.1, p.93-98, 2006.

LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; CLAPHAM, D.; SELEZNEV, B.; LORD, K.; VLASOV, Y. Electronic tongue for pharmaceutical analytics: quantification of tastes and masking effects. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.380, n.1, p.36-45, Sep 2004.

LI, D. Y.; JIA, J. B.; WANG, J. G. A study on the electroanalytical performance of a bismuth film-coated and Nafion-coated glassy carbon electrode in alkaline solutions. **Microchimica Acta**, v.169, n.3-4, p.221-225, Jun 2010.

LINGANE, J. J. **Electroanalytical Chemistry**. 2nd, New York: Interscience Publishers, INC., 1958.

LU, X.; WANG, Q.; LIU, X. Review: Recent applications of scanning electrochemical microscopy to the study of charge transfer kinetics. **Analytica Chimica Acta**, v.601, n.1, p.10-25, Oct 2007.

MACCREHAN, W. A.; LAYMAN, M. J.; SECL, J. D. Hair combing to collect organic gunshot residues (OGSR). **Forensic Science International**, v.135, n.2, p.167-173, Aug 2003.

MASAWAT, P.; LIAWRUANGRATH, S. The underpotential determination of lead using the laboratory-made gold electrode flow cell. **Chiang Mai Journal of Science**, v.35, n.2, p.355-369, May 2008.

MATTOSO, L. H. C. Desenvolvimento de sensores poliméricos para aplicações na agroindústria e meio ambiente. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA**, p.33, 2001.

MICONE, P. G.; GUY, C. Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.120, n.2, p.628-637, Jan 2007.

MIRKIN, M. V. Recent advances in scanning electrochemical microscopy. **Analytical Chemistry**, v.68, n.5, p.A177-A182, Mar 1996.

MONTENEGRO, M. I.; QUEIROS, A. M.; DASCHBACH, J. **Microelectrodes - Principles and Applications**. NATO ASI Series, 1990.

MORALES, E. B.; VAZQUEZ, A. L. R. Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v.1061, n.2, p.225-233, Dec 2004.

NOH, M. F. M.; TOTHILL, I. E. Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.386, n.7-8, p.2095-2106, Dec 2006.

NUNES, L. M. S.; FARIA, R. C. The Influence of the Electrodeposition Conditions on the Electroanalytical Performance of the Bismuth Film Electrode for Lead Determination. **Electroanalysis**, v.20, n.20, p.2259-2263, Oct 2008.

PAIXAO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Fabrication of disposable voltammetric electronic tongues by using Prussian Blue films electrodeposited onto CD-R gold surfaces and recognition of milk adulteration. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.137, n.1, p.266-273, Mar 2009.

PELLISSIER, M.; ZIGAH, D.; BARRIERE, F.; HAPIOT, P. Optimized preparation and scanning electrochemical microscopy analysis in feedback mode of glucose oxidase layers grafted onto conducting carbon surfaces. **Langmuir**, v.24, n.16, p.9089-9095, Aug 2008.

PIOGGIA, G.; DI FRANCESCO, F.; MARCHETTI, A.; FERRO, A.; LEARDI, R.; AHLUWALIA, A. A composite sensor array impedentiometric electronic tongue Part II. Discrimination of basic tastes. **Biosensors & Bioelectronics**, v.22, n.11, p.2624-2628, May 2007.

PIOGGIA, G.; DI FRANCESCO, F.; MARCHETTI, A.; FERRO, M.; AHLUWALIA, A. A composite sensor array impedentiometric electronic tongue Part I. Characterization. **Biosensors & Bioelectronics**, v.22, n.11, p.2618-2623, May 2007.

PIZETA, I.; BILLON, G.; OMANOVIC, D.; CUCULIC, V.; GARNIER, C.; FISCHER, J. C. Pseudopolarography of lead (II) in sediment and in interstitial water measured with a solid microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v.551, n.1-2, p.65-72, Oct 2005.

REID, L.; CHANA, K.; BOND, J. W.; ALMOND, M. J.; BLACK, S. Stubs Versus Swabs? A Comparison of Gunshot Residue Collection Techniques. **Journal of Forensic Sciences**, v.55, n.3, p.753-756, May 2010.

REIS, E. L. T.; SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; RODRIGUES, C.; KAKAZU, M. H.; VIEBIG, S. A new method for collection and identification of gunshot residues from the hands of shooters. **J. Forensic Sci.**, v.48, n.6, p.1-6, 2003a.

_____. A new method for collection and identification of gunshot residues from the hands of shooters. **Journal of Forensic Sciences**, v.48, n.6, p.1269-1274, Nov 2003b.

RICHTER, E. M.; PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L. Square-wave quantification of lead in rainwater with disposable gold electrodes without removal of dissolved oxygen. **Electroanalysis**, v.15, n.23-24, p.1871-1877, Dec 2003.

ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Science International**, v.119, n.2, p.195-211, Jun 2001.

ROSENBERG, M. B.; DOCKERY, C. R. Determining the Lifetime of Detectable Amounts of Gunshot Residue on the Hands of a Shooter Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v.62, n.11, p.1238-1241, Nov 2008.

SALLES, M. O.; DE SOUZA, A. P. R.; NAOZUKA, J.; DE OLIVEIRA, P. V.; BERTOTTI, M. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination in Wine Using Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v.21, n.12, p.1439-1442, Jun 2009.

SANTOS, L. M.; GHILANE, J.; FAVE, C.; LACAZE, P. C.; RANDRIAMAHAZAKA, H.; ABRANTES, L. M.; LACROIX, J. C. Electrografting Polyaniline on Carbon through the Electroreduction of Diazonium Salts and the Electrochemical Polymerization of Aniline. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n.41, p.16103-16109, Oct 2008.

SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; VIEBIG, S.; DURRANT, S. F. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry - Further studies with pistols. **Forensic Science International**, v.172, n.1, p.63-66, Oct 2007.

SHEFFER, M.; MANDLER, D. Why is copper locally etched by scanning electrochemical microscopy? **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.622, n.1, p.115-120, 2008.

SHEN, H.; MARK, J. E.; SELISKAR, C. J.; MARK, H. B.; HEINEMAN, W. R. Stripping voltammetry of copper and lead using gold electrodes modified with self-assembled monolayers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.1, n.3, p.241-247, Dec 1997.

SILVA, S. M.; BOND, A. M. Contribution of migration current to the voltammetric deposition and stripping of lead with and without added supporting electrolyte at a mercury-free carbon fibre microdisc electrode. **Analytica Chimica Acta**, v.500, n.1-2, p.307-321, 2003.

SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. Effect of adding sorbitol to the electroplating solution on the process of depositing lead on copper and the morphology of the film produced. **Journal of Power Sources**, v.166, n.2, p.519-525, Apr 2007.

SPEERS, S. J.; DOOLAN, K.; MCQUILLAN, J.; WALLACE, J. S. EVALUATION OF IMPROVED METHODS FOR THE RECOVERY AND DETECTION OF ORGANIC AND INORGANIC CARTRIDGE DISCHARGE RESIDUES. **Journal of Chromatography A**, v.674, n.1-2, p.319-327, Jul 1994.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. United States of America: ASM International, 2000.

STOZHKO, N. Y.; MALAKHOVA, N. A.; FYODOROV, M. V.; BRAININA, K. Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals - Part I. Glassy carbon and carbon paste electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.12, n.10, p.1185-1204, Oct 2008a.

_____. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part II. Composite and microelectrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.12, n.10, p.1219-1230, Oct 2008b.

SVANCARA, I.; BALDRANOVA, L.; TESAROVA, E.; HOCEVAR, S. B.; ELSUCCARY, S. A. A.; ECONOMOU, A.; SOTIROPOULOS, S.; OGOREVC, B.; VYTRAS, K. Recent advances in anodic stripping voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrodes. **Electroanalysis**, v.18, n.2, p.177-185, Jan 2006.

SVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOCEVAR, S. B.; WANG, J. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. **Electroanalysis**, v.22, n.13, p.1405-1420, Jul 2010.

TOCCHETO, D. **Balística Forense: aspectos técnicos e jurídicos**. 4, Campinas - SP: Millennium, 2005.

TOKO, K. Multichannel chemical sensor with global selectivity. **Reviews on Heteroatom Chemistry**, v.14, p.245-270, 1996.

TOKO, K.; MATSUNO, T.; YAMAFUJI, K.; HAYASHI, K.; IKEZAKI, H.; SATO, K.; TOUKUBO, R.; KAWARAI, S. MULTICHANNEL TASTE SENSOR USING ELECTRIC-POTENTIAL CHANGES IN LIPID-MEMBRANES. **Biosensors & Bioelectronics**, v.9, n.4-5, p.359-364, 1994.

TSCHIRHART, D. L.; NOGUCHI, T. T.; KLATT, E. C. A simple histochemical technique for the identification of gunshot residue. **Journal of Forensic Sciences**, v.36, n.2, p.543-547, Mar 1991.

WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. **Electroanalysis**, v.17, n.15-16, p.1341-1346, 2005.

WANG, J.; KIRGOZ, U. A.; LU, J. M. Stripping voltammetry with the electrode material acting as a 'built-in' internal standard. **Electrochemistry Communications**, v.3, n.12, p.703-706, 2001.

WEHMEYER, K. R.; WIGHTMAN, R. M. Cyclic voltammetry and anodic-stripping voltammetry with mercury ultramicroelectrodes. **Analytical Chemistry**, v.57, n.9, p.1989-1993, 1985.

WEN, T. C.; LI, Y. J. Electrochemical behavior of gold electrodeposits with and without organic compounds in KOH. **Materials Chemistry and Physics**, v.48, n.3, p.191-198, May 1997.

WINQUIST, F.; KRANTZ-RULCKER, C.; LUNDSTROM, I. A miniaturized voltammetric electronic tongue. **Analytical Letters**, v.41, n.5, p.917-924, 2008.

WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTROM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v.357, n.1-2, p.21-31, Dec 1997.

WIPF, D. O.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy. 10. high-resolution imaging of active-sites on an electrode surface. **Journal of the Electrochemical Society**, v.138, n.5, p.L4-L6, May 1991.

WITTSTOCK, G.; STRUBING, A.; SZARGAN, R.; WERNER, G. Glucose oxidation at bismuth-modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, n.1, p.61-73, 1998.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.2, n.1-3, p.37-52, Aug 1987.

WOOLEVER, C. A.; STARKEY, D. E.; DEWALD, H. D. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues. **Forensic Science International**, v.102, n.1, p.45-50, 1999.

YOGESWARAN, U.; THIAGARAJAN, S.; CHEN, S. M. Nanocomposite of functional multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid. **Analytical Biochemistry**, v.365, n.1, p.122-131, Jun 2007.

ZEICHNER, A. Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.376, n.8, p.1178-1191, 2003.

7. ANEXO

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Maiara Oliveira Salles

Local e data de nascimento: São Paulo, 01 de abril de 1984.

EDUCAÇÃO

Ensino fundamental: Escola Comunitária de Campinas, Campinas, 2000.

Ensino médio: Colégio Oswaldo Cruz, Campinas, 2002.

Graduação (Bacharel em Química): Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

✓ Mini-cursos:

2004: Tópicos de Química Forense. (Carga horária: 8h). XXIII - Encontro Nacional dos Estudantes de Química.

2007: Química Analítica Forense. (Carga horária: 8h). 14^o Encontro Nacional de Química Analítica.

2008: Técnicas eletroquímicas localizadas e XPS. (Carga horária: 6h). Instituto de Química – USP.

2010: Perfil Químico: fraudes bebidas e rotas de drogas. (Carga horária: 4h). II Encontro Nacional de Química Forense.

2010: Treinamento Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N. (Carga horária: 16h). Instituto de Química - USP.

✓ Monitorias realizadas pelo Programa de Aperfeiçoamento do Ensino:

2007: QFL - 2241 - Princípios de Análise Química

2008: QFL - 2636 - Eletroquímica e Métodos Eletroanalíticos

2010: QFL - 2242 - Química Analítica Instrumental

✓ Extensão Universitária:

2007: Supervisão de aulas práticas na 2ª Escola de Eletroquímica (carga horária: 16 h).

2008: Supervisão de aulas práticas na 1ª Escola de Tópicos Modernos em Química Analítica (carga horária: 15 h).

2008: Supervisão de aulas práticas na 3ª Escola de Eletroquímica (carga horária: 16 h).

2010: Supervisão de aulas práticas da 4ª Escola de Eletroquímica (Carga horária: 16 h).

OCUPAÇÃO

Bolsa de iniciação científica, FAPESP, 2006-2006 (processo n. 05/59204-8).

Bolsa de doutorado direto, FAPESP, 2007-atual (processo n. 06/60078-0).

Bolsa sanduiche doutorado, CAPES, 2009-2010 (processo n. 2368-09-9).

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

✓ Artigos Completos Publicados em periódicos:

Salles, M.O.; Paixão, T.R.L.C.; Bertotti, M. . Hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton reactions by using a metal hexacyanoferrate modified electrode. *International Journal Of Electrochemical Science*, v. 2, p. 248-256, 2007.

Salles, M.O.; Souza, A.P.R.; Naozuka, J.; De Oliveira, P.V.; Bertotti, M. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination in Wine Using Alkaline Medium. *Electroanalysis*, v. 21, p. 1439-1442, 2009.

Souza, A.P.R.; Lima, A.S.; Salles, M.O. ; Nascimento, A.N. ; Bertotti, M. The use of a gold disc microelectrode for the determination of copper in human sweat. *Talanta*, p. 167-170, 2010.

Martins, J.V.; Souza, A.P.R.; Salles, M.O.; Serrano, S.H.P. Determinação de ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico - um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. *Química Nova (Impresso)*, v. 33, p. 755-758, 2010.

Salles, M.O.; Battistel, D.; Lima, A.S.; Bertotti, M.; Daniele, S. Ex Situ Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) Investigation of Bismuth- and Bismuth/Lead Alloy Film-Modified Gold Electrodes in Alkaline Medium. *Electroanalysis*, v. 23, p. 595-603, 2011.

✓ Artigo no prelo

Souza, A.P.R.; Salles, M.O.; Braga, E.S.; Bertotti, M. Determination of dissolved Zn(II) and Cd(II) in estuarine water by using a bismuth film microelectrode. *Electroanalysis (New York, N.Y.)*, 2011.

✓ Artigo submetido

Salles, M.O.; Paixao, T.R.L.C.; Bertotti, M. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues. *Forensic Science International*, 2011.

Salles, M.O.; Naozuka, J.; Bertotti, M. A forensic study: lead determination in gunshot residues.

✓ Artigos em fase de redação

Salles, M.O.; Martins, V.L.; Torresi, R.M.; Bertotti, M. Use of EQCM to investigate the influence of chloride on the Pb(II) analysis by anodic stripping voltammetry

Lima, A.S.; Salles, M.O.; Ferreira, T.L.; Paixao, T.R.L.C.; Bertotti, M. SECM characterization of Cu(I) and Cu(II) formation during the nitrate reduction in activated copper cathodes in acidic médium.

✓ Resumos expandidos publicados em anais de congressos

Salles, M.O.; Souza, A.P.R.; Bertotti, M. Uso de um microeletrodo de ouro modificado com bismuto em meio básico para a determinação de Pb^{2+} em vinho. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza – CESouza, A.P.R.; Salles, M.O.; Bertotti, M. Estudo da interferência dos metais Pb, Zn E Cu no sinal do Cd, utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto depositado in-situ por stripping. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza – CE.

Lima, A.S.; Salles, M.O.; Ferreira, T.L.; Bertotti, M. Difusão de Espécies Eletroativas Através de Celofane: Um estudo Empregando Microscopia Eletroquímica de Varredura. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, São Bento.

Lima, A.S.; Salles, M.O.; Ferreira, T.L.; Paixão, T.R.L.C.; Bertotti, M. Uso da SECM no Estudo da Redução Catódica de Nitrato em Meio de Cloreto em Eletrodo de Cobre Eletroquimicamente Ativado. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011, São Bento - RS.

Salles, M.O.; Paixão, T.R.L.C.; Bertotti, M. Desenvolvimento de sensor eletroquímico para monitoramento de peróxido de hidrogênio. XXIII Semana da Química -, 2006, São Paulo- SP.

Salles, M.O.; Bertotti, M. Avaliação de métodos de deposição de Bi^{3+} em ouro para a determinação de Pb^{2+} por "stripping". 14o Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2007, João Pessoa – PA.

Salles, M.O.; Bertotti, M. Estudos sobre a deposição de Pb^{2+} em superfície de ouro modificada com filme de bismuto em meio alcalino. 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia – SP.

Salles, M.O.; Souza, A.P.R.; Bertotti, M. The use of a bismuth modified gold microelectrode for lead determination in nail varnish. Pittcon Conference, 2009, Chicago – IL.

Lima, A.S.; Salles, M.O.; Ferreira, T.L.; Paixão, T.R.L.C.; Bertotti, M. Utilização da Microscopia Eletroquímica (SECM) no Estudo da Deposição de Bismuto em Superfícies de Ouro. 15o Encontro Nacional de Química Analítica / 3o Congresso Oberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador – BA.

Oliveira, M.S.; Severino, D.; Prado, F.M.; Salles, M.O.; Bof de Oliveira, M.C.; da Silva Baptista, M.; Gennari de Medeiros, M.H.; Di Mascio, P. Synthesis and Characterization of new Anthracene Derivatives used as Singlet Molecular Oxygen Chemical Traps. In: 17th

Annual Meeting of the Society-for-Free-Radical-Biology-Medicine /15th Biennial Meeting of the Society-for-Free-Radical-Research-International, 2010, Orlando – FL.

Salles, M.O.; Battistel, D.; LIMA, A.S.; Bertotti, M.; Daniele, S. Estudo de filme de bismuto e de filme de bismuto e chumbo depositados em eletrodo de ouro em meio alcalino por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM). II Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química - USP, 2010, São Paulo – SP.

Lima, A.S.; Salles, M.O.; Castro, P.S.; Paixão, T.R.L.C.; Ferreira, T.L.; Bertotti, M. SECM Characterization of Cu(I) Formation During the Anodic Dissolution of Copper in Acidic Medium. In: Pittsburg Conference (Pittcon), 2011, Atlanta – GA.

Salles, M.O.; Paixão, T.R.L.C.; Bertotti, M. Chemometric Classification of Gunshot Residues Based on Electrochemical Information. In: Pittsburg Conference (Pittcon), 2011, Atlanta – GA.

Salles, M.O.; Lima, A.S.; Tavares, E C.; Berotitti, M. Construction of a PMMA Microarray Device for Metal Analysis at Very Low Concentrations. 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011, Turku – Finlândia.