

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

Anna Luiza de Castro Carvalho Magalhães

**ANÁLISE PRELIMINAR DE METAIS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE  
DISPARO DE ARMA DE FOGO POR ELETROFORESE CAPILAR**

Rio de Janeiro

2014

Anna Luiza de Castro Carvalho Magalhães

**ANÁLISE PRELIMINAR DE METAIS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE  
DISPARO DE ARMA DE FOGO POR ELETROFORESE CAPILAR**

Projeto final apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com objetivo de obtenção de grau para conclusão do curso de Química.

Campo de Conhecimento: Química  
Analítica

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Annelise Casellato  
Prof. John Cassidy

Rio de Janeiro

2014

**ANÁLISE PRELIMINAR DE METAIS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE  
DISPARO DE ARMA DE FOGO POR ELETROFORESE CAPILAR**

Projeto final apresentado ao Instituto de  
Química da Universidade Federal do Rio de  
Janeiro com objetivo de obtenção de grau para  
conclusão do curso de Química.

Campo de Conhecimento: Química  
Analítica

Data da aprovação: \_\_/\_\_/\_\_

Banca Examinadora:

---

Prof. Annelise Casellato

---

Prof. Viviane Gomes Teixeira

---

Prof. Roberto de Barros Faria

Rio de Janeiro

2014

*À minha mãe, Elaine de O. Castro, e irmã,  
Júlia de Castro M. Marques, que fizeram da  
real distância entre nós um mero detalhe,  
apoiando-me e participando de cada  
momento da minha vida; devo a elas cada  
conquista minha.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe e irmã, que sempre foram minha inspiração para superar meus medos e alcançar meus anseios e que nunca deixaram de me apoiar em todos os meus projetos de vida.

Aos meus familiares, em especial minha avó Irany, que sempre me motivou, muitas vezes ressaltando minhas qualidades quando eu não mais acreditava na minha capacidade.

Ao Procopio, que sempre foi mais que um pai para mim e que acompanhou de perto todo o processo de realização desse trabalho, inclusive suportando minhas angústias e me aconselhando quando as dúvidas me cercavam.

Aos meus amigos, Mônica Senra, Mariana Gallassi e Lincoln Tassi que me deram forças para finalizar esse trabalho.

Aos meus orientadores John Cassidy e Annelise Casellato que me deram total suporte para a realização deste projeto.

*Parte deste trabalho foi desenvolvido na Irlanda sob orientação do Prof. John Cassidy, no Dublin Institute of Technology durante um intercâmbio realizado por intermédio do programa Ciência sem Fronteiras.*



Dublin Institute of Technology  
Institiúid Teicneolaíochta Átha Cliath

*Prof. John Cassidy PhD, FRSC,  
Assistant Head of School,  
School of Chemical and Pharmaceutical Sciences  
Dublin Institute of Technology  
Kevin Street,  
Dublin 8  
19<sup>th</sup> August 2014*

*Re Reference for Ms. Anna Magalhaes*

*To Whom It May Concern:*

*Anna Magalhaes has been a student in the BSc( Forensic and Environmental Chemistry ) Programme for the past year in the DIT and is eligible to graduate in October 2014. Anna carried out a final year project employing Capillary Electrophoresis to examine the presence of metals in gunshot residue. I would support the proposal that this project be considered as her final year project for her course in Brazil.*

*If I can be of any further assistance, please do not hesitate to contact me,*

*Yours sincerely*

*John Cassidy*  
John Cassidy

RESUMO  
PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: ANÁLISE PRELIMINAR DE METAIS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE DISPARO DE ARMA DE FOGO POR ELETROFORESE CAPILAR.

ALUNO: Anna Luiza de Castro Carvalho Magalhães

ORIENTADORES: Annelise Casellato, DQI – Instituto de Química – UFRJ.

John Cassidy, DQA – Dublin Institute of Technology - DIT

A eletroforese capilar (CE) recentemente se tornou um método bastante utilizado em análise forense. Esse método foi escolhido para realização da análise qualitativa de bário, chumbo e cobre em resíduos de disparo de arma de fogo usando ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA) como agente complexante. Testes prévios de otimização foram feitos por meio da variação do pH e da temperatura e da construção da curva padrão para cada complexo metálico.

O estudo do pH mostrou que pH entre 8 e 10 pode ser usado para análise de bário e cobre e que o pH ótimo para análise de chumbo é 9. Chumbo e cobre responderam linearmente às mudanças na razão metal:CDTA na faixa entre 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> (32 ppm) e 1,5 mmol.L<sup>-1</sup> (96 ppm) para cobre e entre 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> (21 ppm) e 1 mmol.L<sup>-1</sup> (208 ppm) para chumbo.

O estudo do efeito da temperatura para a mistura desses três metais levantou a possibilidade da presença de um intermediário resultante da reação de complexação incompleta do CDTA com o bário.

Os resultados da análise dos resíduos foram comparados com os obtidos pela técnica de espectrometria de emissão em plasma acoplado indutivamente (ICP), que é bastante sensível e de rápida execução. Uma boa concordância foi observada entre as diferentes técnicas na identificação de cobre e bário.



## SUMÁRIO

<b>1 Introdução .....</b>	<b>13</b>
1.1 Resíduos de disparo de arma de fogo .....	13
1.2 Principais técnicas atualmente utilizadas .....	14
1.3 Eletroforese Capilar .....	15
<b>2 Objetivo .....</b>	<b>23</b>
<b>3 Seção Experimental .....</b>	<b>24</b>
3.1 Condições experimentais .....	24
3.2 Rinsagem do capilar .....	24
3.3 Preparo da solução tampão .....	24
3.4 Testes prévios de otimização .....	25
3.5 Análise das amostras de GSR .....	27
<b>4 Resultados e Discussão .....</b>	<b>29</b>
4.1 Avaliação do equipamento .....	29
4.1.1 Estudo dos efeitos da voltagem .....	29
4.1.2 Estudo dos efeitos da concentração .....	30
4.1.3 Avaliação da separação de uma mistura conhecida .....	32
4.2 Estudo dos efeitos do pH no eletroferograma dos íons $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	33
4.3 Estudo dos efeitos da temperatura .....	36
4.4 Construção das curvas padrão .....	37
4.5 Análise das amostras de GSR .....	40
4.5.1 Dificuldades observadas .....	40
4.5.2 Análise da munição 9 mm .....	41
4.5.3 Análise de cartucho de pistola 9 mm semi-automática .....	44
4.5.4 Análise de cartucho de <i>shotgun</i> 67 mm .....	46
4.5.5 Análise de cartucho de arma calibre .45 .....	48
<b>5 Conclusões .....</b>	<b>50</b>
Referências Bibliográficas .....	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da nuvem de resíduos formada após o disparo .....	13
Figura 2: Representação dos componentes de um projétil .....	14
Figura 3: Representação simples do sistema usado em eletroforese capilar .....	15
Figura 4: Representação dos modos de injeção hidrodinâmica por pressão, a vácuo e por gravidade .....	16
Figura 5: Representação do modo de injeção eletrocínética .....	17
Figura 6: Representação do princípio de separação em MEKC .....	18
Figura 7: Representação do princípio de separação em CZE intermediado pelo EOF .....	19
Figura 8: Representação esquemática da simetria de pico em função da similaridade das mobilidades do ânion da solução de interesse e do eletrólito.....	20
Figura 9: Medidas relacionadas à determinação da resolução .....	21
Figura 10: Estrutura dos ligantes EDTA e CDTA.....	22
Figura 11: Efeito da voltagem no tempo de migração.....	29
Figura 12: Gráfico do efeito da concentração da substância alvo .....	31
Figura 13: Eletroferograma obtido da análise da mistura teste .....	32
Figura 14: Gráfico dos efeitos do pH para os complexos de $Ba^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}$ .....	34
Figura 15: Eletroferograma da mistura de $Cu^{2+}$ , $Ba^{2+}$ e $Pb^{2+}$ para o estudo do pH.....	35
Figura 16: Eletroferograma sem e com aquecimento da mistura .....	37
Figura 17: Curvas padrão dos complexos metálicos de $Cu^{2+}$ , $Ba^{2+}$ e $Pb^{2+}$ .....	39
Figura 18: Fração de EDTA presente em diversas formas iônicas.....	40
Figura 19: Eletroferograma da amostra 1 .....	42
Figura 20: Eletroferograma do CDTA.....	43
Figura 21: Curva padrão dos complexos metálicos de $Cu^{2+}$ , $Ba^{2+}$ e $Pb^{2+}$ por ICP.....	43
Figura 22: Eletroferograma da amostra 2 .....	45
Figura 23: Eletroferograma da amostra 3 .....	47
Figura 24: Eletroferograma da amostra 4 .....	48

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Soluções tampão tipicamente usadas em eletroforese capilar .....	25
Tabela 2: Preparo das soluções para o estudo dos efeitos da voltagem e concentração.....	25
Tabela 3: Preparo das misturas para o estudo dos efeitos do pH .....	26
Tabela 4: Preparo das soluções para construção das curvas padrão.....	26
Tabela 5: Resultados obtidos dos estudos da voltagem.....	30
Tabela 6: Resultados obtidos do estudo dos efeitos da concentração .....	31
Tabela 7: Resultados dos estudos do efeito do pH na solução reacional .....	33
Tabela 8: Resultado dos efeitos do pH na mistura de cobre, chumbo e bário.....	34
Tabela 9: Resultado dos efeitos do aquecimento da mistura de cobre, chumbo e bário .....	36
Tabela 10: Resultados da construção das curvas padrão.....	38
Tabela 11: Resultados dos testes para efeitos no tempo de migração de soluções de pH elevado.....	41
Tabela 12: Resultado da análise da amostra 1 .....	41
Tabela 13: Comparação do resultado da análise da amostra 1 com o teste em pH elevado.....	42
Tabela 14: Resultado da análise de CDTA.....	43
Tabela 15: Resultados da análise da amostra 1 por ICP.....	44
Tabela 16: Resultado da análise da amostra 2 .....	44
Tabela 17: Resultado da adição padrão na amostra 2.....	45
Tabela 18: Resultado da análise da amostra 2 por ICP .....	46
Tabela 19: Resultado da análise da amostra 3 .....	46
Tabela 20: Resultado da análise da amostra 3 por ICP .....	47
Tabela 21: Resultado da análise da amostra 4 .....	48
Tabela 22: Resultado da análise da amostra 4 por ICP .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica ( <i>Atomic absorption spectroscopy</i> )
AFM	Microscopia de força atômica ( <i>Atomic force microscopy</i> )
CDTA	Ácido ciclohexanodiaminotetraacético
CE	Eletroforese Capilar ( <i>Capillary electrophoresis</i> )
CEC	Eletrocromatografia Capilar ( <i>Capillary electrochromatography</i> )
CGE	Eletroforese Capilar em Gel ( <i>Capillary gel electrophoresis</i> )
CIEF	Focalização Isoelétrica Capilar ( <i>Capillary isoelectric focusing</i> )
CITP	Isotacoforese Capilar ( <i>Capillary isotachopheresis</i> )
CMC	Concentração Micelar Crítica
CZE	Eletroforese Capilar de Zona ( <i>Capillary zone electrophoresis</i> )
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EOF	Fluxo Eletroosmótico ( <i>Electroosmotic flow</i> )
GSR	Resíduos de arma de fogo ( <i>Gunshot residue</i> )
ICP	Plasma acoplado indutivamente ( <i>Inductively coupled plasma</i> )
i.d.	Diâmetro interno
MEKC	Cromatografia Eletrocinética Micelar ( <i>Micellar electrokinetic chromatography</i> )
NAA	Análise de ativação neutrônica ( <i>Neutron activation analysis</i> )
o.d.	Diâmetro externo
SEM-EDX	Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-x ( <i>Scanning electron microscopy with energy dispersive analysis by x-ray detector</i> )
$t_m$	Tempo de migração

## 1 Introdução

### 1.1 Resíduos de disparo de arma de fogo

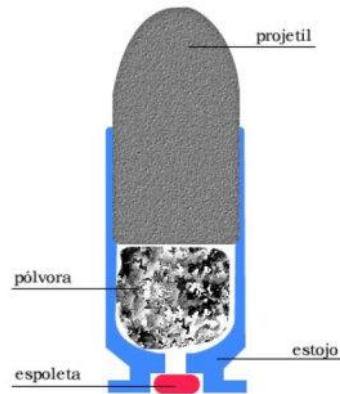
O disparo de uma arma de fogo não impulsiona resíduos somente em direção ao alvo. Pólvora e mistura iniciadora são também ricocheteados na direção do atirador. Como resultado, traços desses resíduos são, muitas vezes, depositados nas mãos, roupas, cabelos e braços do atirador e sua detecção pode fornecer informações valiosas para determinar se um indivíduo realizou um disparo recentemente (SAFERSTEIN, 2001). A grande maioria desses resíduos de disparo de arma de fogo (*Gunshot Residues* - GSR) sai em alta velocidade e é projetada para longe do atirador. Além das partículas que escapam pelo cano e pela culatra da arma, algumas são também deixadas no cartucho e no cano da arma.



**Figura 1: Representação da nuvem de resíduos formada após o disparo (Fonte: CHEMELLO, 2007)**

A análise de GSR é um dos testes mais importantes na ciência forense. A partir dessa análise é possível estimar a distância de disparo e também identificar a arma utilizada, além de outras informações.

As partículas de GSR produzidas durante o disparo consistem, em sua maioria, em partículas que sofreram ou não combustão e material explosivo. O restante consiste em compostos metálicos deixados pela mistura iniciadora. Além disso, cobre e zinco provenientes da superfície interna do cartucho são também encontrados dentre as partículas de GSR (HEARD, 2008).



**Figura 2: Representação dos componentes de um projétil (Fonte: CHEMELLO, 2007)**

Os três principais componentes dos GSR são chumbo, bário e antimônio. Com a exceção da maioria das munições calibre .22, a mistura iniciadora atualmente fabricada contém uma mistura de estífnato de chumbo (o iniciador), nitrato de bário (o oxidante) e trissulfeto de antimônio (o combustível) (SAFERSTEIN, 2011).

## 1.2 Principais técnicas atualmente utilizadas

As principais técnicas usadas para detectar resíduos da mistura iniciadora são análise por ativação neutrônica (NAA) e espectroscopia de absorção atômica (AAS) assim como a espectrometria de emissão em plasma acoplado indutivamente com detecção por espectrometria de massas (ICP-MS).

A identificação quantitativa dos resíduos da mistura iniciadora é comumente realizada por microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios X (SEM –EDX) e microscopia de força atômica (AFM). Muita ênfase tem sido dada ao uso de SEM-EDX pela capacidade de obtenção tanto de informações morfológicas quanto elementares das partículas (SCHWOEBLE, 2000).

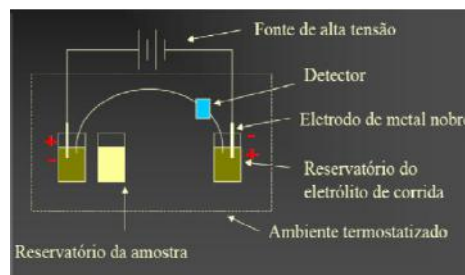
A análise de metais pesados requer o uso de instrumentos de alto custo e que demandam mão de obra altamente qualificada. Consequentemente, o uso de certas técnicas como SEM-EDX, em análises de rotina muitas vezes é dificultado. Além disso, foi descoberto recentemente que algumas partículas podem ser identificadas erroneamente em GSR, reduzindo a seletividade da análise por SEM-EDX (BLANCO, 2007). Um outro problema vem emergindo, causado pelo novo ramo de produção de iniciadores livres de metais pesados, o que levaria a falsos negativos. Por essas razões, é evidente a necessidade de uma técnica rápida, de baixo custo e seletiva para ser usada rotineiramente em laboratórios.

A eletroforese capilar, além de ser uma técnica de baixo custo, fácil manutenção e que pode ser usada em análises de rotina, opera com volumes muito pequenos de amostra, tipicamente da ordem de 1 a 10 nL. Ainda outra vantagem da eletroforese capilar é a possibilidade de injeção e detecção em fluxo (TAVARES,1997).

### 1.3 Eletroforese Capilar

Na eletroforese capilar, uma fonte de alta tensão é usada para estabelecer um campo elétrico ao longo do capilar. Tal fonte pode, em geral, ser operada à voltagem constante e/ou corrente constante, com valores típicos de voltagem no intervalo de 0 a 50 kV e corrente de 0 a 200 $\mu$ A (SILVA, 2010).

Eletrodos de platina são conectados à fonte de alta tensão e imersos nos reservatórios contendo uma solução eletrolítica (uma solução tampão) que, sob ação de um potencial, gera um campo elétrico no interior do capilar. A separação pode ocorrer por meio de uma polaridade normal, em que a injeção da amostra é feita no polo positivo e a migração das espécies se dá em direção ao polo negativo, ou por meio de uma polaridade reversa, em que a injeção da amostra é feita no polo negativo e a migração das espécies se dá em direção ao polo positivo.



**Figura 3: Representação simples do sistema usado em eletroforese capilar (Fonte: SILVA, 2010)**

A detecção é feita no interior ou no final do capilar, dependendo do tipo de detector. Detectores UV são posicionados normalmente no interior do capilar em um ambiente totalmente termostaticado.

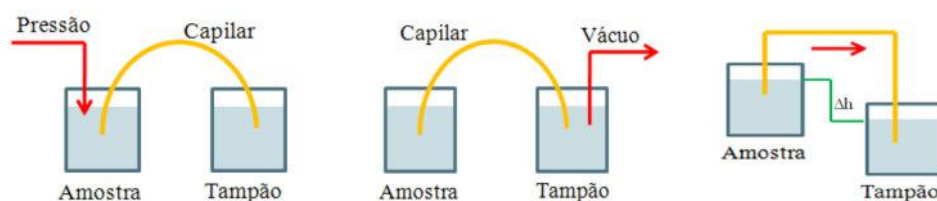
Os capilares são geralmente fabricados utilizando um material de sílica fundida ( $\text{SiO}_2$ ) por conferir ao capilar propriedades como baixa condutividade elétrica, precisão nas dimensões, alta constante dielétrica, alta condutividade térmica e transmissão óptica no intervalo de 190 a 900 nm do espectro. Devido à sua fragilidade, os capilares de sílica fundida

necessitam ser revestidos com uma camada de poliimida, que é um material polimérico que aumenta a resistência mecânica e a flexibilidade do capilar.

Uma importante característica dos capilares é sua capacidade de dissipar o calor gerado pela passagem de corrente através do meio condutor (efeito Joule) (LANDERS, 1997), além disso, campos elétricos elevados podem ser alcançados devido à alta resistência elétrica do capilar, podendo chegar a 500 V/cm. As pequenas dimensões do capilar, que pode variar de 20 a 100 cm, diâmetro interno (i.d.) de 20 a 100  $\mu\text{m}$  e diâmetro externo (o.d.) de 375  $\mu\text{m}$ , oferecem elevada área superficial interna em relação ao volume, ou seja, maior razão superfície/volume (LANDERS, 1997). Quanto menor é o diâmetro interno do capilar, menor é seu volume interno, o que ajuda a dissipar o calor, quase anulando assim os efeitos de dispersão devido às correntes de convecção e por fim tornando possível o alcance de potenciais mais elevados, podendo chegar em torno de 50 kV.

A geração de calor por efeito Joule devido à passagem de corrente elétrica pela solução constitui-se numa importante limitação da eletroforese convencional, pois acarreta o alargamento de bandas e, portanto, a perda de resolução (RUBIM, 2000). O aquecimento gerado pelo efeito Joule afeta consideravelmente as condições de separação, haja vista que, a cada grau Celsius, a mobilidade dos íons varia em torno de 2%, fazendo necessário o controle da temperatura do capilar em prol da reprodutibilidade do método.

A injeção da amostra pode ser feita usando métodos eletrocinéticos ou hidrodinâmicos. A injeção hidrodinâmica pode ser feita sob pressão, a vácuo ou por gravidade. Uma representação esquemática desses três tipos está indicada na Figura 4.

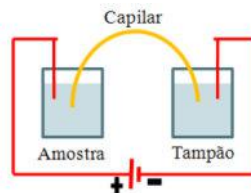


**Figura 4: Representação dos modos de injeção hidrodinâmica por pressão (à esquerda), a vácuo (ao centro) e por gravidade (à direita) (Fonte: SILVA, 2010)**

A injeção à vácuo é realizada a partir da despressurização do reservatório da solução tampão (SILVA, 2007). Tanto na injeção a vácuo como na injeção sob pressão, cria-se uma diferença de pressão entre os reservatórios que impulsiona a amostra a ser introduzida no capilar. Já na injeção por gravidade, os reservatórios são posicionados em alturas diferentes, fazendo com que a amostra seja introduzida por sifonagem.



O método de injeção usado no presente trabalho foi o eletrocinético, em que uma diferença de potencial ao longo do capilar, por um tempo pré-estabelecido, impulsiona a amostra a ser introduzida no capilar. A quantidade injetada é dependente da mobilidade eletroforética da solução de interesse, da condutividade do meio e da amostra e da magnitude do fluxo eletrosmótico (EOF).



**Figura 5: Representação do modo de injeção eletrocinética (Fonte: SILVA, 2010)**

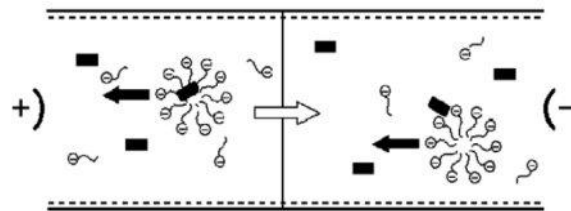
A eletroforese capilar pode ser operada de diversas formas, tornando-a uma técnica bastante versátil, possibilitando a separação de várias espécies com alta eficiência.

Entre os modos de operação, os principais são: Isotacoforese Capilar (CITP), Eletrocromatografia Capilar (CEC), Cromatografia Eletrocinética Micelar (MEKC), Eletroforese Capilar em Gel (CGE), Focalização Isoelétrica Capilar (CIEF) e Eletroforese Capilar de Zona (CZE).

Na CITP, a amostra é injetada entre duas soluções, a inicial e a terminal. As espécies ácidas da amostra migram por polaridade normal, enquanto as básicas por polaridade reversa, tornando assim inviável uma análise simultânea de cátions e ânions. Na análise de uma mistura de cátions, a solução inicial deve conter os cátions de maior mobilidade eletroforética, enquanto a final os de menor mobilidade. Sob efeito do campo elétrico, diferentes gradientes de potencial envolvem cada banda, sendo o campo elétrico mais intenso na região da solução terminal devido à baixa condutividade das espécies. Nesse método, os cátions de maior mobilidade eletroforética determinam a velocidade de migração.

Na CEC, o capilar geralmente é empacotado com uma fase estacionária C8 ou C18, o que faz dessa técnica um híbrido de eletroforese capilar e cromatografia líquida de alta eficiência (SILVA, 2010). A separação é conseguida por intermédio de um campo elétrico e o EOF promove a movimentação da fase móvel no interior do capilar. A alta eficiência pode ser alcançada já que os efeitos de dispersão são minimizados. Nesse método, a separação é determinada tanto pela mobilidade eletroforética das espécies como também pelo seu grau de interação com a fase estacionária.

A MEKC foi desenvolvida para separar moléculas neutras. Um tensoativo é adicionado à solução tampão em quantidades acima de sua concentração micelar crítica (CMC), formando micelas, que são agregados moleculares que possuem uma porção hidrofóbica em seu interior e hidrofílica em seu exterior. O surfactante (tensoativo) mais usado em MEKC é o dodecilsulfato de sódio. O surfactante em solução forma micelas esféricas de alta densidade de carga negativa que são impulsionadas em direção ao ânodo quando submetidas a um campo elétrico. No entanto, esse método utiliza valores elevados de pH, fazendo com que o EOF seja superior à mobilidade eletroforética das micelas, que por fim serão impulsionadas em direção ao cátodo com uma velocidade reduzida. As moléculas neutras, que antes seriam eluídas rapidamente, agora serão incorporadas às micelas e passarão a ter mobilidade eletroforética.



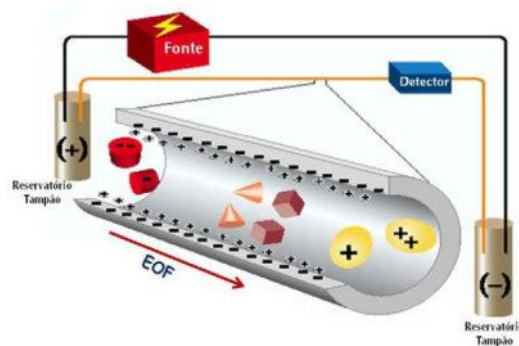
**Figura 6: Representação do princípio de separação em MEKC (Fonte: SILVA, 2010)**

A CGE é comumente usada para separação de ácidos nucleicos e produtos de sequência do DNA. Os géis utilizados para o preenchimento do capilar atuam como um filtro molecular fornecendo outro mecanismo adicional de separação: o mecânico. Quando na presença do campo elétrico, as espécies menores e de maior mobilidade eletroforética migram através dos poros a uma velocidade maior em relação àsquelas de maior tamanho molecular que, além de possuir menor mobilidade eletroforética, ficam mais presas na rede polimérica (WESTON,1997). A principal desvantagem de CGE é seu limitado intervalo de pH causado pela instabilidade hidrofórfica do gel.

A CIEF é usada na separação de espécies anfóteras por meio de seus pontos isoelétricos. O ânodo é preenchido com solução ácida e o cátodo com solução básica para que, ao aplicar um campo elétrico, um gradiente de pH seja formado ao longo do capilar. As espécies migrarão até que se tornem neutras, ou seja, até que atinjam seu ponto isoelétrico. Após o equilíbrio não haverá mais corrente, já que as espécies não estarão mais carregadas, nem em movimento. A detecção, portanto, se dará ao aplicar uma pressão em uma das extremidades do capilar forçando a passagem das moléculas pelo detector.

O método utilizado no presente trabalho é o CZE, que se baseia na diferença entre a mobilidade eletroforética das espécies carregadas presentes na amostra quando submetidas a

um campo elétrico. Por apresentar alta mobilidade eletroforética, as espécies catiônicas migram rapidamente em direção ao cátodo, porém a separação de espécies neutras e aniônicas só é possível mediante a presença de EOF (SILVA, 2010). O EOF força as moléculas aniônicas a migrarem em direção ao cátodo já que sua mobilidade é maior que a do ânion. As espécies neutras apresentam mobilidade eletroforética igual a zero e, na presença de EOF, migram com velocidade igual à do EOF. A separação de espécies neutras por esse método só é possível quando há grande diferença de tamanho entre as espécies e, assim, tenham diferentes mobilidades eletroforéticas. A espécie de carga positiva é geralmente eluída primeiro, seguida da espécie neutra e por fim a de carga negativa. O retardamento da espécie negativa se dá por sua atração pelo ânodo.



**Figura 7: Representação do princípio de separação em CZE intermediada pelo EOF (Fonte: SILVA, 2010)**

O eletroferograma, isto é, o registro gráfico do sinal do detector em função do tempo decorrido a partir da injeção da amostra, permite identificar e quantificar os componentes da mistura (BOCKEL, 2005). Diversos parâmetros podem ser afetados por mudanças no método de análise resultando, por exemplo, em alargamento da banda, deslocamento do tempo de migração de uma espécie ou até mesmo no impedimento de separação das espécies. Dentre esses parâmetros, os principais são: resolução, tempo de migração das espécies e difusão.

A equação que correlaciona a eficiência ( $N$ ) em CZE assume o fenômeno da difusão como única causa do alargamento das bandas.

$$N = \frac{L_{\text{det}} (\mu_{\text{ef}} + \mu_{\text{osm}}) V}{2 D L_{\text{tot}}}$$

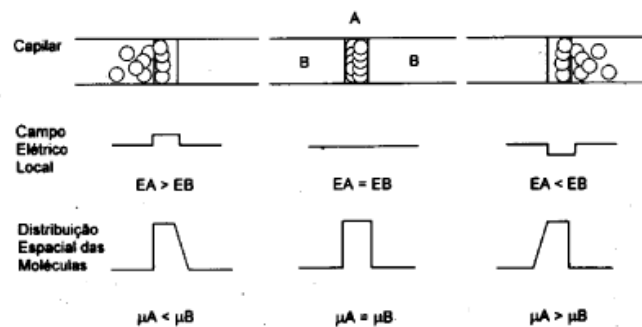
Onde  $\mu_{\text{ef}}$  é a mobilidade eletroforética da espécie de interesse,  $\mu_{\text{osm}}$  é a mobilidade do fluxo eletrosmótico,  $V$  é a diferença de potencial aplicada,  $D$  é a média dos coeficientes de difusão de duas espécies da solução de interesse eluídos em posições adjacentes,  $L_{\text{tot}}$  é o

comprimento do capilar e  $L_{\text{det}}$  é a distância do ponto de injeção à posição do detector (TAVARES, 1997).

Como se observa pela equação, muitas vantagens podem ser conseguidas com o uso de voltagens elevadas, como o ganho na resolução e na eficiência, assim como redução do tempo de análise.

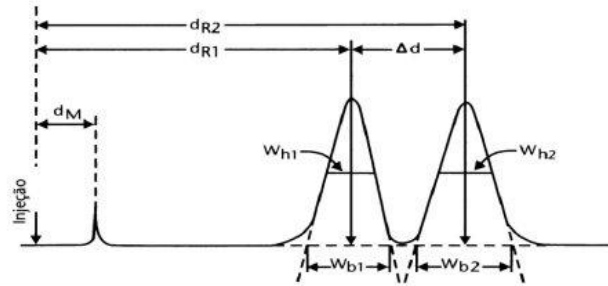
Para melhorar a resolução entre duas espécies da solução de interesse que eluem muito próximos, pode-se ajustar a magnitude do EOF para que seja aproximadamente igual, porém de sinal oposto à mobilidade das espécies da solução de interesse. A desvantagem desse método é o aumento significativo do tempo de análise.

A separação de ânions tem um aspecto importante no que diz respeito ao efeito do tipo de eletrólito escolhido sobre a simetria da banda resultante no eletroferograma. Quando as mobilidades do ânion e eletrólito são próximas haverá simetria, porém, caso sejam muito discrepantes entre si, a banda apresentará uma cauda no início (*fronting*) da banda, que ocorre quando a mobilidade do ânion do eletrólito é muito menor que a do ânion da solução de interesse, ou no final (*tailing*) da banda, que ocorre quando a mobilidade do ânion do eletrólito é muito maior que a do ânion da solução de interesse.



**Figura 8: Representação esquemática da simetria de pico em função da similaridade das mobilidades do ânion da solução de interesse (A) e do eletrólito (B) (Fonte: TAVARES,1997)**

A resolução pode ser calculada pela razão entre o tempo que separa pontos máximos de dois picos adjacentes e a média das larguras de suas respectivas bases ( $W_b$ ). Ela pode ainda ser calculada de forma a obter valores mais exatos a partir das larguras à meia altura dos picos ( $W_h$ ).



**Figura 9: Medidas relacionadas à determinação da resolução (Fonte: SILVA, 2010)**

As equações que descrevem a resolução entre dois picos adjacentes são:

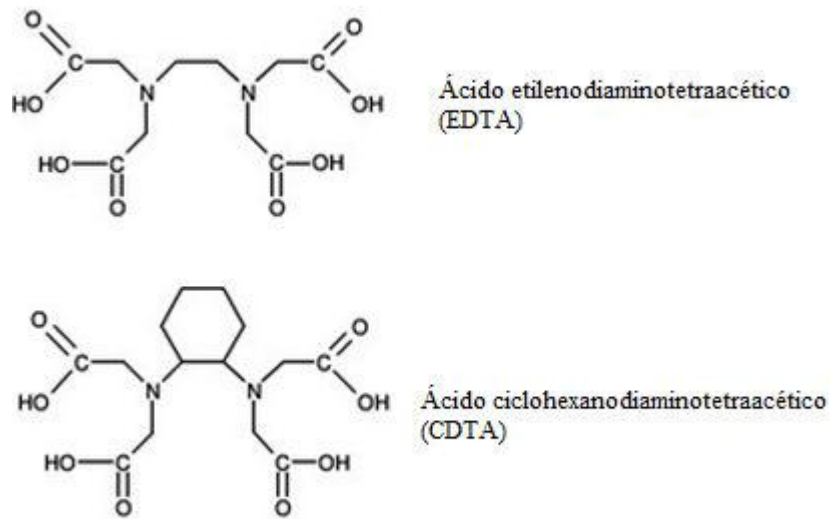
$$R_s = 2 \frac{(t_{m2} - t_{m1})}{(w_{b2} + w_{b1})}$$

$$R_s = 1,178 \frac{(t_{m2} - t_{m1})}{(w_{h2} + w_{h1})}$$

Onde  $t_m$  é o tempo de migração das espécies,  $W_b$  é a largura do pico na base e  $W_h$  é a largura à meia altura do pico (SILVA,2010). A resolução entre dois picos é dependente da mobilidade das espécies, assim como da eficiência do capilar e do campo elétrico aplicado.

A eletroforese capilar (CE) representa hoje uma técnica amplamente usada na ciência forense para análise de componentes explosivos em GSR em diferentes tipos de amostras forense (BLANCO,2007). Desde os trabalhos pioneiros de Northrop (1991) e Hagarion e McCord (1992), CE tem sido aplicada em áreas de análise-traço tanto para componentes orgânicos quanto inorgânicos.

A análise de metais usando eletroforese capilar pode ser realizada de diversas formas, direta ou indiretamente, ou ainda por meio de um agente complexante. O ácido etilenodiaminotetraacético, mais conhecido como EDTA, é um agente complexante muito usado em análise de metais. Com propriedades similares ao EDTA, o ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA) também forma complexos metálicos, porém mais estáveis que os formados com o ligante EDTA. Diversos estudos (JAGER, 2001; BLANCO,2007; MOTOMIZU, 1991; TIMERBAEV,1996) foram realizados usando CDTA como agente complexante em análises por eletroforese capilar.



**Figura10: Estrutura dos ligantes EDTA (superior) e CDTA (inferior)**

Morales (2004) desenvolveu um método para analisar simultaneamente componentes orgânicos e inorgânicos de GSR por eletroforese capilar usando CDTA como agente complexante para analisar os metais.

Com base na necessidade de uma técnica rápida e de baixo custo que possa ser utilizada rotineiramente em análise de GSR, o presente trabalho tem como foco identificar cobre, chumbo e bário em GSR por Eletroforese Capilar usando CDTA como agente complexante e usando uma coluna menor que a usada por Morales (2004). Além disso, serão analisados os efeitos de parâmetros experimentais como temperatura, pH e concentração de CDTA no tempo de migração dos complexos.

## 2 Objetivo

Objetivo geral:

Identificar os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por complexação com CDTA por meio da técnica de eletroforese capilar em resíduos de diferentes armas de fogo.

Objetivos específicos:

Avaliar as condições de funcionamento do equipamento de eletroforese capilar buscando:

- determinar os efeitos da variação da voltagem e concentração no eletroferograma de cafeína, utilizada como uma substância referência;
- avaliar a separação de uma mistura conhecida composta por cafeína e metilparabeno.

Testes usando os sais dos metais de cobre, bário e chumbo:

- estudar os efeitos no eletroferograma variando o pH entre 8 e 10 das soluções a serem analisadas;
- estudar os efeitos da temperatura no eletroferograma de uma mistura contendo os sais dos três metais;
- construir as curvas padrão por ICP e eletroforese capilar variando-se a concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Testes para as amostras de GSR:

- realizar a análise qualitativa dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por eletroforese capilar e quantitativa por ICP;
- comparar os resultados qualitativos obtidos pelas duas técnicas.

### 3 Seção Experimental

Os experimentos foram realizados na Irlanda, orientados pelo professor John Cassidy, do departamento de química analítica da *School of Chemical and Pharmaceutical Sciences* na universidade *Dublin Institute of Technology* (DIT) durante o intercâmbio realizado por intermédio do programa Ciência sem Fronteiras.

#### 3.1 Condições experimentais

As análises foram realizadas utilizando um equipamento de Eletroforese Capilar Beckman Coulter modelo P/ACE MDQ acoplado com uma fonte de alta tensão de 5000 VA, com uma coluna de 25 cm de sílica, 50 $\mu$ m de diâmetro interno e com detecção por UV/Vis e fotodiodo. Uma voltagem de 25 kV e injeção eletrocinética a 10 kV por 10 segundos foi usada para todas as análises e o comprimento de onda no qual os eletroferogramas foram analisados foi de 200 nm.

#### 3.2 Rinsagem do capilar

Essa etapa de condicionamento é importante para garantir que a superfície do capilar esteja total e uniformemente carregada. Para alguns métodos é necessário regenerar a superfície entre as análises. O procedimento de regeneração é necessário se os tempos de migração variam de análise para análise (COULTER, 2014). O condicionamento do capilar entre duas análises foi, portanto, feito passando uma solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 2 minutos seguido de uma solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 2 minutos e, por fim, uma solução tampão contendo tetraborato de sódio e CDTA em água deionizada por 3 minutos.

#### 3.3 Preparo da solução tampão

A escolha do sistema tampão usado como solução eletrolítica tem uma forte influência na separação das espécies. Uma enorme variedade de sistemas tampão podem ser utilizados em CE (KUHN,1993) (Tabela 1). Em geral, uma solução tampão é mais eficiente na faixa de uma ou duas unidades de pH acima ou abaixo de seu pKa. Por exemplo, fosfato é usado em torno de pH 2,5 e 7, enquanto borato em torno de 9 (COULTER,2014). Tampões borato e fosfato são os mais comumente utilizados.



Tabela 1: Soluções tampão tipicamente usadas em Eletroforese Capilar	
Solução Tampão	Faixa de pH eficiente
Acetato	3,76 – 5,76
Borato	8,14 – 10,14
Fosfato	1,14 – 3,14 e 6,20 – 8,20

(Fonte: COULTER,2014)

A escolha do tampão borato para uso nas análises foi feita pelo fato de ser reconhecido como um ótimo sistema eletrolítico para condições contra-eletoosmóticas. Os complexos de CDTA, por apresentarem carga negativa, necessitam desta condição.

Com exceção dos estudos dos efeitos da voltagem e concentração nos quais a solução tampão usada continha apenas tetraborato de sódio em água deionizada, para todas as outras análises a solução tampão foi preparada pela adição de 0,182g de CDTA e 0,762g de tetraborato de sódio em 100 mL de água deionizada. A solução tampão final apresentou pH 9.

### 3.4 Testes prévios de otimização

Para o estudo do efeito da voltagem e do efeito da concentração, soluções de uma substância referência (cafeína) foram preparadas conforme indicado na Tabela 2. As soluções foram injetadas no CE e, nos estudos da voltagem, a voltagem aplicada foi variada desde 10kV até 25kV, enquanto que, para os demais estudos, ela foi mantida a 25kV.

Tabela 2: Preparo das soluções para o estudo dos efeitos da voltagem e concentração	
Solução 150 ppm de cafeína	15 mg de cafeína com água deionizada até volume final de 100 mL
Solução 100 ppm de cafeína	10 mg de cafeína com água deionizada até volume final de 100 mL
Solução 75 ppm de cafeína	25 mL da solução 150 ppm de cafeína com água deionizada até volume final de 50 mL

Com o objetivo de avaliar o funcionamento do equipamento, analisou-se a separação de uma mistura conhecida (caféina e metilparabeno) que, em condições normais, geram um eletroferograma com boa resolução dos picos. Para esta etapa, uma solução final de 100 ppm metilparabeno e 100 ppm de caféina foi preparada e injetada no CE para análise.

Para o estudo do efeito do pH, CDTA foi adicionado até concentração final de 4 mmol.L<sup>-1</sup> à solução contendo o sal do metal como mostra a Tabela 3. O pH da mistura foi ajustado usando uma solução de NaOH 2 mol.L<sup>-1</sup> e uma solução de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>. A faixa de estudo de pH foi de 8 a 10. As misturas foram então injetadas no CE para análise.

Tabela 3: Preparo das misturas para o estudo dos efeitos do pH		
Cobre	Solução 1mmol.L <sup>-1</sup> de cobre + 4 mmol.L <sup>-1</sup> de CDTA	pH 8, 9 e 10
Chumbo	Solução 0,4mmol.L <sup>-1</sup> de chumbo + 4 mmol.L <sup>-1</sup> de CDTA	pH 8, 9 e 10
Bário	Solução 2 mmol.L <sup>-1</sup> de bário + 4 mmol.L <sup>-1</sup> de CDTA	pH 8, 9 e 10
Mistura	Solução 1 mmol.L <sup>-1</sup> de cobre + 1 mmol.L <sup>-1</sup> de chumbo + 1 mmol.L <sup>-1</sup> de bário + 4 mmol.L <sup>-1</sup> de CDTA	pH 8, 9 e 10

Para o estudo do efeito da temperatura, uma alíquota foi retirada da mistura em pH 10 dos três metais com o CDTA 24 horas após ter sido preparada conforme descrito na Tabela 2 e, em seguida, foi injetada no CE. Uma nova alíquota da mesma solução foi aquecida a 70°C por 5 minutos. Após o resfriamento, foi injetada no CE para análise.

Para construção das curvas padrão foram preparadas diversas soluções contendo os metais, conforme descrito na Tabela 4. Em seguida, as soluções foram injetadas no CE para análise.

Tabela 4: Preparo das soluções para construção das curvas padrão	
Soluções	Volume final (mL)
0,5 mmol.L <sup>-1</sup> de Cu + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
1 mmol.L <sup>-1</sup> de Cu + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10

Continuação da tabela 4: Preparo das soluções para construção das curvas padrão	
Soluções	Volume final (mL)
1,5 mmol.L <sup>-1</sup> de Cu + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	20
0,1 mmol.L <sup>-1</sup> de Pb + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,2 mmol.L <sup>-1</sup> de Pb + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,4 mmol.L <sup>-1</sup> de Pb + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,6 mmol.L <sup>-1</sup> de Pb + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
1 mmol.L <sup>-1</sup> de Pb + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
2 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	25
1,5 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
1 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,8 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,5 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10
0,3 mmol.L <sup>-1</sup> de Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	10

### 3.5 Análise das amostras de GSR

Quatro amostras foram analisadas: munição 9 mm (amostra 1), cartucho de uma pistola semi-automática 9 mm (amostra 2), cartucho de uma *shotgun* 67 mm (amostra 3) e um cartucho de uma arma calibre .45 (amostra 4). As amostras recebidas estavam embaladas em sacos plásticos individuais e transparentes e cada saco encontrava-se devidamente rotulado.

As amostras, recebidas de uma colaboração da polícia local de Dublin com a universidade *Dublin Institute of Technology*, foram removidas dos sacos e transferidas para

beckers com uma pequena quantidade de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> e deixadas em banho ultrassom por 5 minutos para remover qualquer resíduo depositado.

As amostras 1 e 2 permaneceram 24 horas em uma solução 2 mol.L<sup>-1</sup> de HCl e, depois disso, os cartuchos foram removidos do becker e as soluções contendo os resíduos foram aquecidas para redução do volume. A estas soluções, foram feitas adições constantes de HNO<sub>3</sub> concentrado para que os resíduos fossem totalmente solubilizados. Após o resfriamento, 4 mmol.L<sup>-1</sup> de CDTA foram adicionados em cada amostra e, por fim, foram avolumadas com água destilada até um volume final de 10 mL para a amostra 1, 25 mL para a amostra 2, 100 mL para a amostra 3 e 50 mL para a amostra 4. O pH foi ajustado usando NaOH 2 mol.L<sup>-1</sup> e HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> e as amostras foram injetadas em CE para análise.

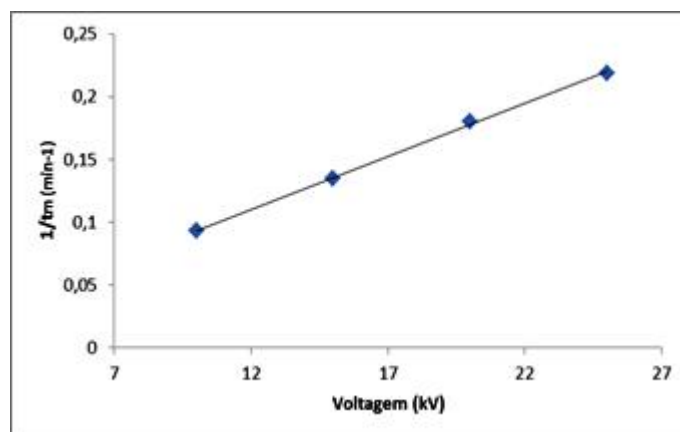
Em paralelo, as mesmas amostras foram analisadas também usando o equipamento ICP da Varian modelo Liberty 150, com fluxo de plasma a 1,5 L/min, pressão de nebulização de 200 kPa, bombeamento a 15 rpm, potência de 1,2 kW e à 650 V com 15 segundos de injeção de amostra e 10 segundos de rinsagem para analisar bário a 455 nm, cobre a 324 nm e chumbo a 220 nm com máximo de sensibilidade.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Avaliação do equipamento

#### 4.1.1 Estudo dos efeitos da voltagem

Com o intuito de avaliar as condições do equipamento, foi realizado um teste para verificar se os efeitos da voltagem aplicada nos eletroferogramas gerados seriam de fato obtidos. Para isso, a cafeína foi escolhida como substância referência por, conhecidamente, gerar eletroferogramas com boa resolução nas condições empregadas no presente trabalho. O gráfico representativo do efeito da voltagem no tempo de migração da cafeína está mostrado na Figura 11.



**Figura 11: Efeito da voltagem no tempo de migração**

O gráfico mostra que o tempo de migração decresce quando uma alta voltagem é aplicada, como esperado. Esse experimento é de grande importância, haja vista que testa a resposta do equipamento e auxilia na compreensão do seu modo de operação.

Quando uma voltagem é aplicada através do capilar, cátions na porção difusa da camada dupla migrarão em direção ao cátodo, transportando água com eles. O resultado é um fluxo líquido da solução tampão em direção ao eletrodo negativo. Esse fluxo eletrosmótico (EOF) pode ser bastante robusto, com uma velocidade linear de cerca de 2mm/s em pH 9 com 20 mmol.L<sup>-1</sup> de borato. Para um diâmetro interno de 50 µm de capilar, isso resulta em um fluxo de volume cerca de 4nL/s. Em pH 3, o EOF é muito mais baixo, cerca de 0,5nL/s (COULTER, 2014)

O tempo de migração é definido por:

$$t_m = \frac{L^2}{\mu_{ep} V}$$

Onde  $\mu_{ep}$  é a mobilidade eletroforética,  $L$  é o comprimento do capilar e  $V$  é a voltagem aplicada. A equação mostra que o tempo de migração é inversamente proporcional à voltagem aplicada, o que corrobora com os resultados obtidos pelo estudo dos efeitos da voltagem.

Os resultados estão organizados na Tabela 5:

Tabela 5: Resultados obtidos dos estudos da voltagem			
Concentração da cafeína (ppm)	Voltagem (kV)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
100	25	4,567	18875
100	20	5,554	17752
100	15	7,400	19469
100	10	10,746	23460

Pode-se concluir da tabela que a voltagem aplicada não afeta significativamente a altura do pico, somente o tempo de migração. Para minimizar o tempo de análise, foi escolhida a voltagem de 25 kV para realizar as próximas análises.

Além da voltagem, outro parâmetro imprescindível para a otimização do método de análise é a concentração da substância alvo. Portanto, foi realizado um estudo dos efeitos nos eletroferogramas causados pela injeção de diferentes concentrações da substância de interesse.

#### 4.1.2 Estudo dos efeitos da concentração

Para realizar o estudo dos efeitos da concentração, tomou-se como substância alvo a cafeína novamente, por ser de fácil estudo e cuja detecção resulta em um pico de intensidade desejável em questão de visualização do eletroferograma. Variando-se a concentração da cafeína, diferentes alturas foram obtidas para o pico no eletroferograma e o gráfico da altura do pico pela concentração da cafeína está representado na Figura 12.

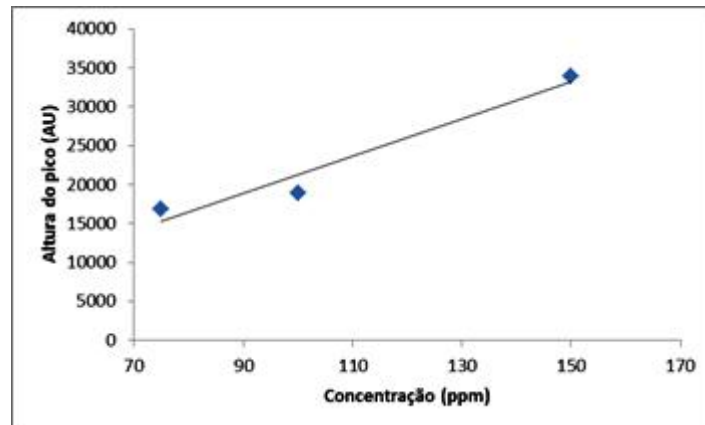


Figura 12: Gráfico do efeito da concentração da substância alvo

Pela leitura do gráfico, é possível concluir que a altura do pico aumenta com o aumento da concentração da substância alvo. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no estudo dos efeitos da concentração.

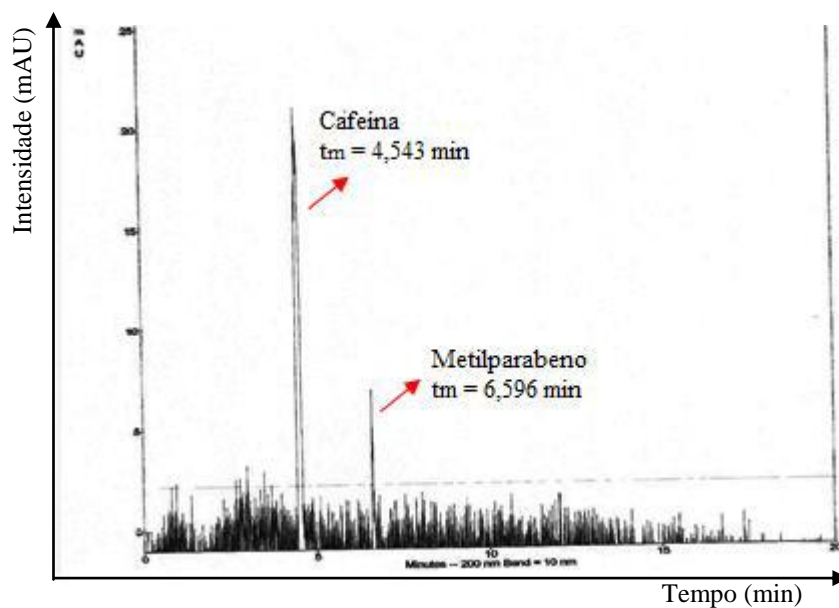
Tabela 6: Resultados obtidos do estudo dos efeitos da concentração			
Concentração da cafeína (ppm)	Voltagem (kV)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
150	25	4,483	33925
100	25	4,567	18875
75	25	4,529	16850

Esse estudo comprovou a previsão de que a concentração não afeta o tempo de migração da substância analisada, somente afeta a altura do pico que, portanto, está diretamente relacionada à concentração da substância na alíquota injetada.

Para dar prosseguimento à avaliação do equipamento, foi realizado um teste em que uma mistura de metilparabeno e cafeína foi injetada e, com isso, foi feita a análise do poder de separação do aparelho.

#### 4.1.3 Avaliação da separação de uma mistura conhecida

Neste teste foi utilizada uma mistura de 100 ppm de cafeína e 100 ppm de metilparabeno. Os componentes da mistura foram escolhidos por gerarem um eletroferograma com boa resolução dos picos e o teste foi feito com o único intuito de observar o poder de separação do equipamento. O eletroferograma obtido da análise da mistura está representado pela Figura 13.



**Figura 13: Eletroferograma obtido da análise da mistura teste**

A separação do metilparabeno e da cafeína foi eficaz tendo em vista que não houve sobreposição entre os picos. O primeiro pico pode ser atribuído à cafeína, dado que o tempo de migração é o mesmo obtido pela amostra injetada para os estudos do efeito da concentração.

O conjunto dos testes dos parâmetros voltagem, concentração e poder de separação indicaram que o equipamento apresentava boas condições para realizar as análises com as amostras reais.

A influência do pH da solução tampão é conhecida (KUHN,1993) como um fator marcante para que a separação ocorra. Quando se tratam de soluções contendo complexos metálicos, o pH da solução é sempre importante em razão da dependência da estabilidade dos complexos com o pH do meio e, portanto, necessita ser estudado.



#### 4.2 Estudo dos efeitos do pH no eletroferograma dos íons $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$

Foi realizado um estudo dos efeitos do pH da solução reacional, onde o complexo foi mantido. Variando-se o pH entre 8 e 10, observaram-se os efeitos no tempo de migração dos complexos bem como na intensidade dos picos no eletroferograma.

Os sais dos metais de cobre, chumbo e bário foram usados nessa etapa como fonte dos íons de estudo e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 7. A relação entre a concentração do metal e do ligante foi 1:4 para cobre, 0,4:4 para chumbo e 2:4 para bário. As proporções foram escolhidas de acordo com a intensidade dos picos observada para cada metal, para que um pico com intensidade muito elevada não prejudique a visualização dos demais.

Tabela 7: Resultados dos estudos do efeito do pH na solução reacional			
Metal	pH	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Cu	10	8,188	25511
	9	8,175	21786
	8	8,171	24548
Pb	10	8,092	50870
	9	8,079	73953
	8	8,063	60670
Ba	10	3,854	13241
	9	3,879	14455
	8	3,871	15438

Analisando os resultados obtidos para o cobre e bário, pode-se observar que o pH não afetou efetivamente o tempo de migração dos complexos e teve pouca influência na altura dos picos. Isso pode ser explicado pela faixa de erro que o aparelho apresentava. No entanto, o cenário foi diferente para o chumbo, onde a altura do pico variou significativamente com o pH, apesar de não ter o tempo de migração afetado. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de a intensidade observada do pico referente ao chumbo ser muito maior do que para os demais metais que estão sendo analisados.

O pH ótimo para análise de chumbo, portanto, foi determinado como sendo 9 por apresentar a maior altura do pico do complexo.

Para uma melhor detecção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi escolhido o pH 10 para a análise dos três íons, evitando assim que a alta intensidade do pico do chumbo prejudique a visualização do pico referente ao cobre, que é de menor intensidade e com  $t_m$  bastante próximo.

Um gráfico representativo dos efeitos do pH para cada metal está mostrado na Figura 14.

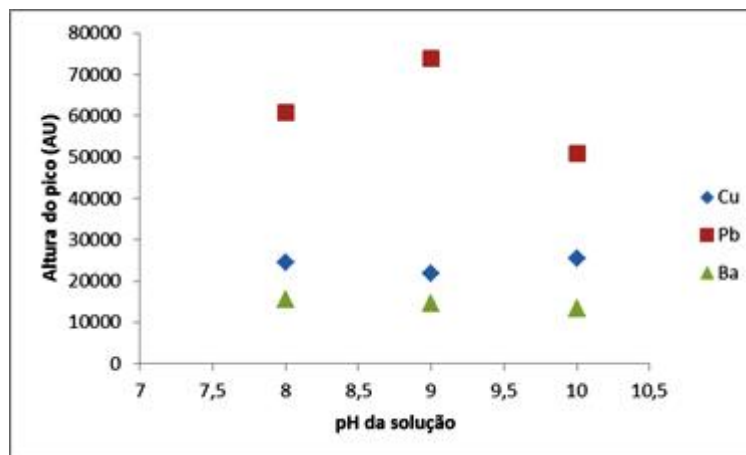


Figura 14: Gráfico do efeito do pH para os complexos de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

É de conhecimento geral que a afinidade do ligante pelo metal é diferente para cada metal. Essa divergência provoca, muitas vezes, a formação de um complexo em detrimento de outro, prejudicando a formação do complexo de menor afinidade.

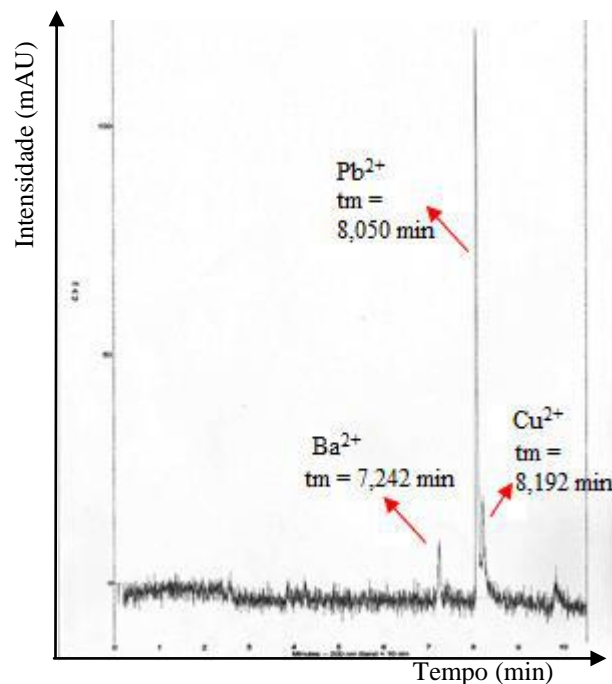
Com o objetivo de analisar a interferência de outros metais na análise, foi realizado um estudo variando o pH entre 8 e 10 de uma mistura contendo o ligante e os três metais ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ). Uma mistura de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  +  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  +  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Ba}^{2+}$  com  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  de CDTA foi usada como amostra para esse estudo. Os resultados estão detalhados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados dos efeitos do pH na mistura de cobre, chumbo e bário						
---	Primeiro pico ( $\text{Ba}^{2+}$ )		Segundo pico ( $\text{Pb}^{2+}$ )		Terceiro pico ( $\text{Cu}^{2+}$ )	
pH	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)
10	7,242	12283	8,050	136069	8,192	26942
9	7,258	13773	8,075	128128	8,217	25430
8	7,262	13837	8,063	141888	8,200	27061

A partir da comparação dos dados obtidos dos estudos com os íons isoladamente (Tabela 7), os picos podem ser atribuídos como sendo o primeiro referente ao bário, o segundo ao chumbo, e o terceiro ao cobre.

Pode ser observado que o  $t_m$  do pico referente ao bário é diferente daquele descrito na Tabela 7. Isso pode ser justificado uma vez que a análise foi realizada com uma solução recém preparada e, provavelmente, não houve tempo suficiente para que o complexo de bário fosse formado. Portanto, um intermediário com tempo de migração de aproximadamente 7,2 minutos apareceu nos resultados.

A interpretação dos picos referentes ao chumbo e cobre pôde ser feita pois os valores de  $t_m$  são muito próximos e a altura do pico para chumbo é muito maior que para o cobre pela sensibilidade observada do equipamento. Portanto os picos foram facilmente identificados. O eletroferograma obtido está mostrado na Figura 15.



**Figura 15: Eletroferograma da mistura de  $Cu^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  para o estudo do pH**

Muitas vezes o complexo não é formado instantaneamente e, às vezes, o tempo necessário vai além dos limites da análise, requerendo métodos que o reduzam, como, por exemplo, aquecimento. Foi então realizado um estudo do efeito do aquecimento da mistura contendo os três metais.

### 4.3 Estudo dos efeitos da temperatura

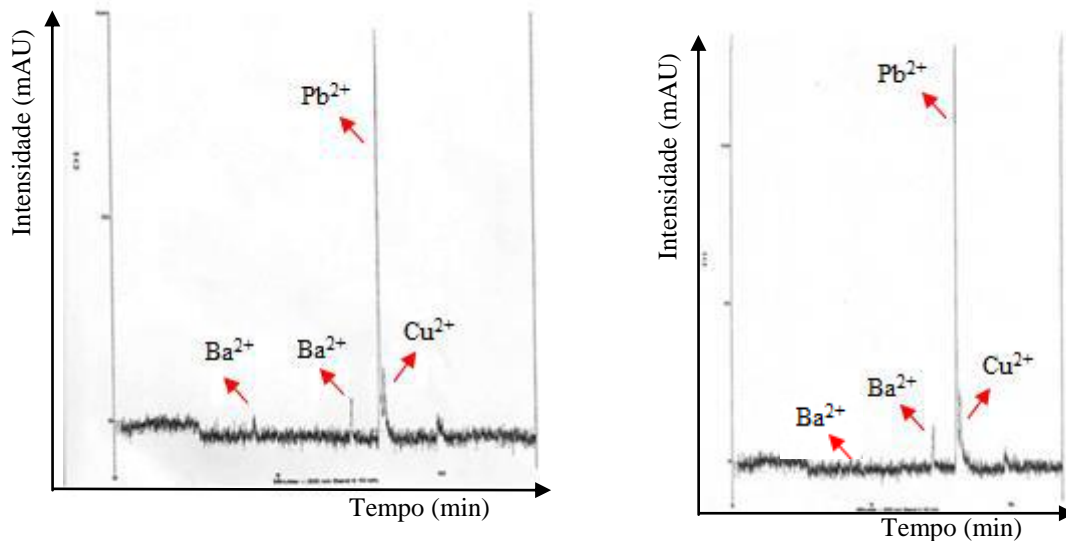
Uma mistura de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  +  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  +  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  com  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  de CDTA foi usada para realizar o estudo dos efeitos da temperatura no eletroferograma obtido. Duas alíquotas dessa mistura foram retiradas e uma delas foi aquecida a  $70^\circ\text{C}$  por 5 minutos. Em seguida, as alíquotas com e sem aquecimento foram injetadas no CE para análise. Os resultados estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados dos efeitos do aquecimento da mistura de cobre, chumbo e bário									
---	---	Primeiro pico		Segundo pico		Terceiro pico		Quarto pico	
---	pH	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)
Sem aquecimento	10	4,296	6293	7,292	8092	8,137	101323	8,283	18967
Com aquecimento	10	4,275	5002	7,296	10218	8,129	117430	8,271	22515

A presença de dois picos para o bário corrobora a hipótese de formação de um complexo intermediário de tempo de migração aproximadamente 7,2 minutos.

Para a mistura que foi aquecida, o primeiro pico, atribuído ao bário, apresentou uma redução de altura enquanto o segundo pico, também referente ao bário, apresentou um aumento de altura. Esse cenário sugere a existência do intermediário, no entanto não é possível afirmar que o aumento do segundo pico foi devido à redução do primeiro, haja vista que os demais picos também apresentaram um aumento de altura. O aumento na altura dos picos referentes ao chumbo e cobre (terceiro e quarto picos respectivamente) pode estar associado a um erro aleatório ou uma variação do próprio aparelho.

Os eletroferogramas da mistura sem e com aquecimento estão mostrados na Figura 16.



**Figura 16: Eletroferograma da mistura sem (à esquerda) e com (à direita) aquecimento**

O último passo antes de analisar as amostras reais de GSR foi a construção das curvas padrão para os metais, que é indispensável para a otimização da análise.

#### 4.4 Construção das curvas padrão

As curvas padrão foram construídas para estudar a influência do CDTA na análise de cobre, chumbo e bário com o objetivo de verificar se uma variação da razão entre as concentrações do CDTA e do metal afetaria a análise.

Com base nos estudos realizados por Morales (2004), foi necessária a adição de uma pequena quantidade de CDTA à solução tampão de tetraborato de sódio, componente da fase móvel, para prevenir a dissociação dos complexos no interior do capilar.

Para a construção da curva padrão, manteve-se a concentração do agente complexante em  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  e a concentração do metal foi variada. As concentrações estudadas foram, 0,5, 1 e  $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  para cobre, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 e  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  para chumbo e 0,3, 0,5, 0,8, 1, 1,5 e  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  para bário. A faixa de concentração escolhida para cada metal foi baseada na sensibilidade do equipamento.

Os resultados das análises estão indicados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados da construção das curvas padrão					
---	Concentração do metal (mmol.L <sup>-1</sup> )	Tempo de migração (min)		Altura do pico (AU)	
Cobre	0,5	10,413		8114	
	1	10,308		15155	
	1,5	10,304		19128	
Chumbo	0,1	10,171		7824	
	0,2	10,100		16620	
	0,4	10,204		37718	
	0,6	10,196		54470	
	1	10,229		78585	
--	---	Primeiro pico		Segundo pico	
---	----	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Bário	2	4,842	3645	5,396	5580
	1,5	4,838	5623	5,458	6246
	1	4,804	4736	5,554	3155
	0,8	4,871	6427	5,467	3472
	0,5	4,829	8338	5,650	3568
	0,3	4,829	6456	5,575	3045

As curvas padrão dos metais estão mostradas na Figura 17.

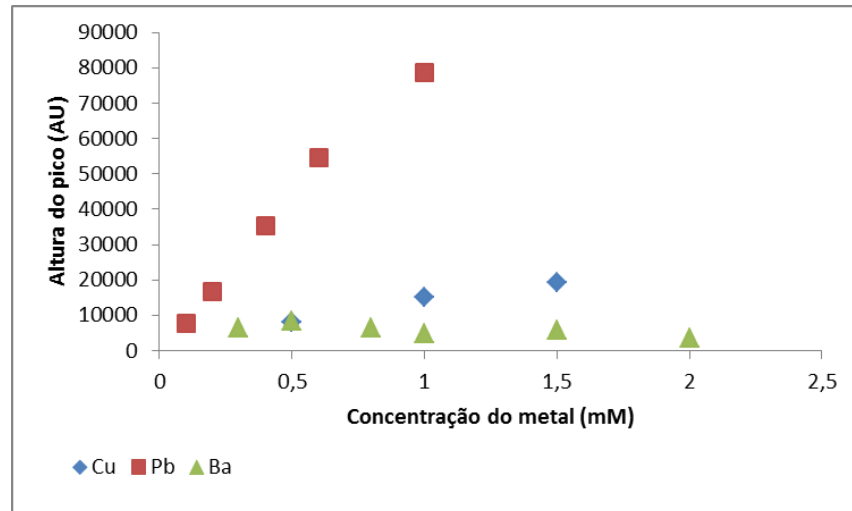


Figura 17: Curvas padrão dos complexos metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$

O resultado da análise indica que a escolha da concentração do agente complexante sendo  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  foi eficiente nessa faixa de concentração para cobre e chumbo tendo em vista que ambos apresentaram uma resposta linear à mudança de concentração. O resultado mostra ainda que, mesmo que a concentração de cobre seja baixa, o que é esperado, o fato de o CDTA estar em grande excesso não será um obstáculo para a análise.

Uma vez que o bário mostrou um comportamento, em solução, diferente dos demais metais analisados, com a formação de um complexo intermediário, um estudo mais profundo deve ser realizado. As análises não apresentaram grandes variações na altura do pico com o aumento da concentração da amostra. O primeiro pico do eletroferograma atribuído ao bário foi utilizado para a construção da curva padrão pois acredita-se que o segundo pico seja referente a um intermediário resultante da complexação incompleta de bário com CDTA.

Uma outra explicação para o aparecimento de dois picos na análise de bário é que as condições usadas na análise tenham favorecido a formação de duas espécies de complexo.

O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é um ligante similar ao CDTA e foi vastamente estudado por formar complexos com uma enorme variedade de metais.

O EDTA forma complexos de diferentes formas iônicas dependendo do pH, como mostra a Figura 18.

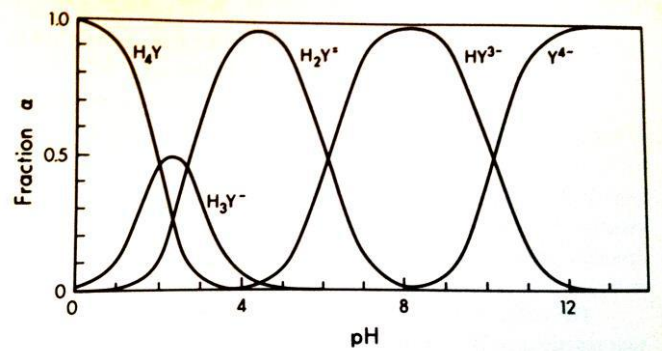


Figura 18: Fração de EDTA presente em diversas formas iônicas (Fonte: LAITINEN, 1960)

O CDTA, por ser similar ao EDTA, comporta-se de maneira semelhante. Portanto, o gráfico da distribuição das espécies (Figura 18) dos complexos com EDTA pode ser usado como comparativo para as análises realizadas neste trabalho. Nota-se pela Figura 18 que a formação de duas espécies com diferentes números de coordenação é possível dependendo do pH. No caso do estudo realizado com o bário, é possível que tenha ocorrido a formação de duas espécies de complexo com o CDTA.

O CDTA muitas vezes forma complexos metálicos mais estáveis quando comparado com o EDTA, porém estes complexos são formados muito mais lentamente com o CDTA (JEFFERY, 1989).

#### 4.5 Análise das amostras de GSR

##### 4.5.1 Dificuldades observadas

Durante a análise das amostras de GSR, algumas dificuldades experimentais foram surgindo e mudanças no plano inicial de análise precisaram ser feitas.

A adição de NaOH nas amostras foi feita até que todo o CDTA fosse solubilizado, pois, no pH anteriormente usado para todos os estudos, o CDTA não solubilizava totalmente. Ao adicionar solução de NaOH para solubilizar o CDTA, uma emulsão se formou nas duas primeiras amostras. Com o intuito de minimizar o efeito da emulsão no resultado obtido das análises, as amostras 1 e 2 precisaram ser diluídas.

Após a análise no CE, observou-se uma pequena mudança no tempo de migração dos componentes das amostras 1 e 2 quando comparados com os resultados obtidos dos íons livres (item 4.2). Observou-se que o pH das amostras 1 e 2 de GSR estava muito elevado após a tentativa de solubilização completa do CDTA pela adição de NaOH e, portanto, foi



feito um teste com cada metal isolado em solução com  $\text{pH} > 14$  e verificou-se que os tempos de migração eram afetados para todos os metais. O resultado está mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos testes para efeitos no tempo de migração de soluções de pH elevado						
--	---	---	Primeiro pico		Segundo pico	
--	pH	Concentração do metal	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)
Cobre	$\text{pH} > 14$	$1 \text{ mmol.L}^{-1}$	10,308	15155	---	---
Chumbo	$\text{pH} > 14$	$0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$	10,204	37718	---	---
Bário	$\text{pH} > 14$	$0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$	4,829	6456	12,096	13148

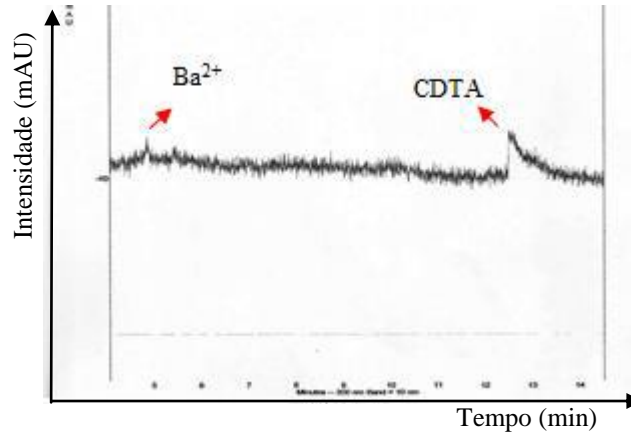
Com esse novo estudo foi possível fazer a associação dos metais com os picos obtidos nos eletroferogramas das amostras 1 e 2. Para as amostras 3 e 4 o pH foi reajustado para 10.

#### 4.5.2 Análise de munição 9 mm (amostra 1)

A amostra da munição 9 mm precisou ser diluída em um fator 10 para ser analisada. Os resultados obtidos da injeção no CE estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12: Resultado da análise da amostra 1					
----	----	Primeiro pico		Segundo pico	
Conteúdo da amostra	pH	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Amostra 1 dil.10x	$> 14$	4,863	7346	12,525	13880

O fato de o eletroferograma conter somente dois picos provavelmente é decorrente da baixa concentração dos metais na amostra. Uma etapa de pré-concentração poderia ter solucionado esse problema. O eletroferograma obtido da análise da amostra está representado na Figura 19.



**Figura 19: Eletroferograma da amostra 1**

Comparando o resultado do teste em pH elevado feito com bário e o resultado da análise da amostra 1 (Tabela 13), pode-se observar que o primeiro pico é referente ao bário.

----	----	Primeiro pico		Segundo pico	
		Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Conteúdo da amostra	pH				
Amostra 1 dil.10x	>14	4,863	7346	12,525	13880
0,3 mmol.L <sup>-1</sup> Ba + 4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	>14	4,829	6456	12,096	13148

Com o intuito de investigar o aparecimento do segundo pico de tempo de migração de aproximadamente 12 minutos, injetou-se no CE uma solução contendo somente o CDTA nas mesmas condições de meio e pH da amostra. O resultado dessa análise está indicado na Tabela 14 e o eletroferograma está mostrado na Figura 20.

Tabela 14: Resultado da análise de CDTA		
Conteúdo da amostra	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
4 mmol.L <sup>-1</sup> CDTA	12,400	8183

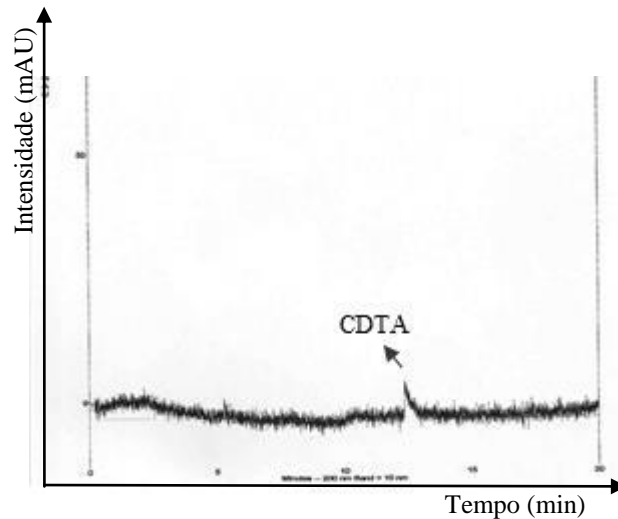


Figura 20: Eletroferograma do CDTA

O resultado corrobora a afirmação de que o segundo pico é referente ao CDTA livre.

Buscando a confirmação das análises realizadas por CE, as amostras foram analisadas pela técnica de ICP após a obtenção das curvas padrão dos metais para essa técnica, que estão representadas na Figura 21.

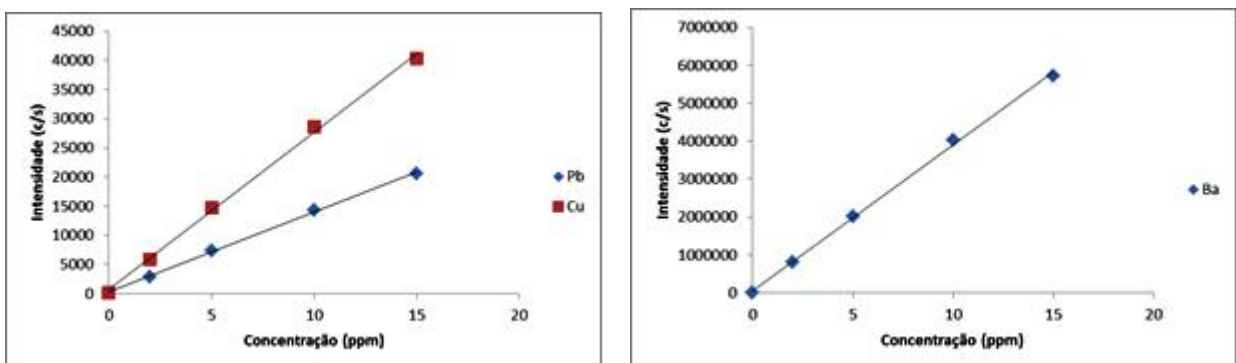


Figura 21: Curva padrão dos complexos metálicos de Cu<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> por ICP

Os resultados da análise por ICP estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados da análise da amostra 1 por ICP			
----	Pb	Ba	Cu
Intensidade para amostra diluída 100x (c/s)	68,5267	2885,87	326,165
Concentração total na amostra (ppm)	4,8	0,6	11,8

Os resultados obtidos por ICP corroboram os obtidos por CE quanto à presença de bário, no entanto não foi concordante quanto à presença de cobre e chumbo, provavelmente devido à baixa concentração dos metais na amostra, que precisou ser diluída para ser analisada. Uma etapa de pré-concentração da amostra poderia ter modificado o resultado obtido.

#### 4.5.3 Análise de cartucho de pistola 9 mm semi-automática (amostra 2)

A amostra de cartucho de pistola 9 mm precisou ser diluída em um fator 10 para ser analisada. Os resultados obtidos da injeção no CE estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultado da análise da amostra 2									
---	---	Primeiro pico		Segundo pico		Terceiro pico		Quarto pico	
Conteúdo da amostra	pH	t <sub>m</sub> (min)	Altura do pico (AU)	t <sub>m</sub> (min)	Altura do pico (AU)	t <sub>m</sub> (min)	Altura do pico (AU)	t <sub>m</sub> (min)	Altura do pico (AU)
Amostra 2 dil. 10 x	>14	4,829	5865	10,521	10756	10,675	23288	12,721	9961

O primeiro pico pode ser atribuído ao bário, o segundo ao chumbo, o terceiro ao cobre e o último ao CDTA. O fato de a altura do pico para cobre ser mais elevada que a do chumbo é decorrente do próprio material do cartucho, composto basicamente de cobre, que, ao entrar em

contato com o HCl, se dissolveu contaminando a amostra. O eletroferograma obtido está representado na Figura 22.

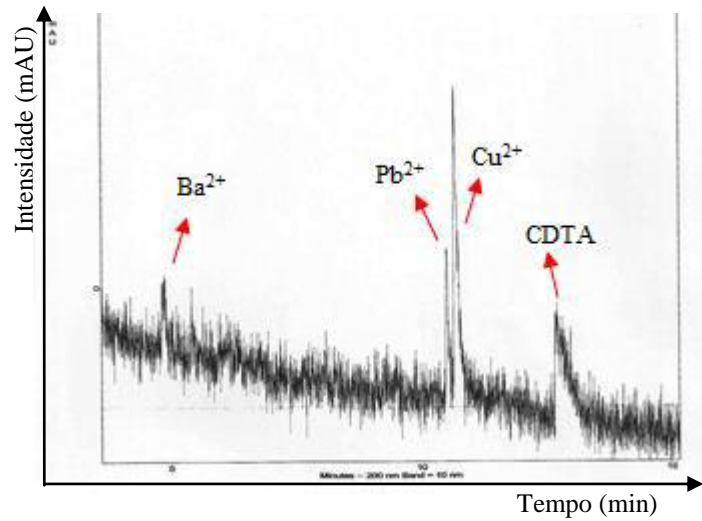


Figura 22: Eletroferograma da amostra 2

Para confirmar a ordem de migração esperada, foi realizado o método da adição padrão na amostra e o resultado está mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Resultado da adição padrão na amostra 2									
---	---	Primeiro pico		Segundo pico		Terceiro pico		Quarto pico	
Conteúdo da amostra	pH	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)	$t_m$ (min)	Altura do pico (AU)
Amostra 2 dil. 10 x	>14	4,829	5865	10,521	10756	10,675	23288	12,721	9961
Amostra 2 dil. 10 x + 10 ppm Ba	>14	4,858	5165	10,521	10502	10,675	23265	12,704	10547
Amostra 2 dil. 10 x + 10 ppm Pb	>14	4,808	5685	10,421	25328	10,596	25772	12,596	9770
Amostra 2 dil. 10 x + 10 ppm Cu	>14	4,813	6886	10,462	13285	10,621	24950	12,663	9434

Não ocorreu nenhuma alteração com a adição padrão de bário. Uma explicação pode ser que 10 ppm de bário não foi suficiente para causar alguma alteração na altura do pico. A adição padrão de chumbo indicou que o pico com tempo de migração aproximadamente de 10,4 minutos é referente ao chumbo, como esperado, por ter sido o único pico que teve sua altura significativamente elevada com o aumento da concentração de chumbo.

Todos os picos apresentaram um aumento em sua altura com a adição padrão de cobre, indicando que esse aumento foi devido a uma variação do próprio equipamento. A concentração de 10 ppm de cobre não foi suficiente para causar um aumento significativo na altura do pico referente ao cobre.

A amostra foi então analisada quantitativamente por ICP para confirmação dos resultados obtidos por CE.

Tabela 18: Resultados da análise da amostra 2 por ICP			
----	Pb	Ba	Cu
Intensidade para amostra diluída 100x (c/s)	349,376	156,305	18876,5
Concentração total na amostra (ppm)	25,3	40	69,7

Os resultados obtidos pela análise de ICP foram consistentes com os obtidos por CE, indicando que os três componentes estavam realmente presentes na amostra.

#### 4.5.4 Análise de cartucho de *shotgun* 67 mm (amostra 3)

Os resultados da análise por CE estão indicados na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados da análise da amostra 3					
----	----	Primeiro pico		Segundo pico	
Conteúdo da amostra	pH	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Amostra 3	10	3,938	26587	9,700	14435

O primeiro pico é referente ao bário, enquanto o segundo é referente ao CDTA. O tempo de migração foi menor que o para as duas primeiras amostras porque o pH foi ajustado para 10 na amostra 3. Pelo eletroferograma obtido (Figura 23), facilmente se identifica o pico do CDTA por apresentar um formato diferente dos outros picos, uma cauda causada pelo fato de o CDTA ser aniônico e apresentar mobilidade eletroforética muito menor que o ânion do eletrólito.

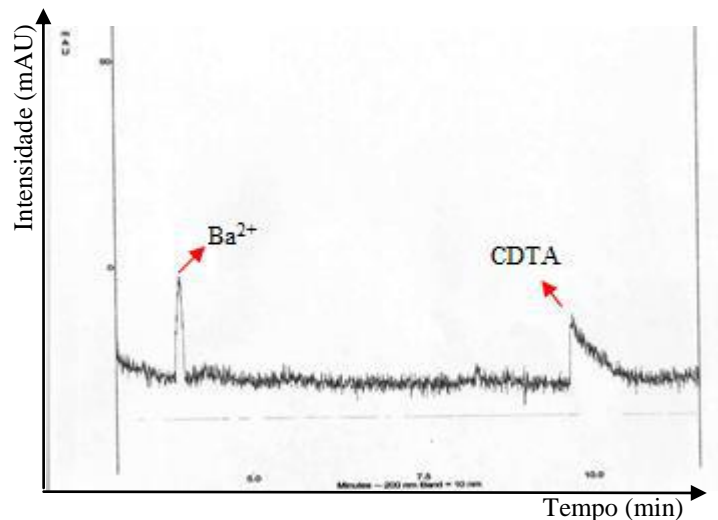


Figura 23: Eletroferograma da amostra 3

A amostra foi também analisada por ICP para confirmar os resultados obtidos por CE.

Tabela 20: Resultado da análise da amostra 3 por ICP			
----	Pb	Ba	Cu
Intensidade para amostra diluída 100x (c/s)	340,359	162,829	172,923
Concentração total na amostra (ppm)	24,6	42	6,2

Apesar de o chumbo não ter sido detectado na análise por CE, a análise por ICP mostrou que a amostra contém chumbo em uma concentração detectável pelo CE, tendo em vista que a concentração obtida por ICP foi muito próxima da obtida para a amostra 2, em que o chumbo foi detectado por CE. Pelos estudos de Morales (2004), foi descoberto que a faixa de pH na qual todos os metais formam complexos estáveis com CDTA era entre 7,5 e 10. Abaixo de 7,5, os complexos menos estáveis (Ba-CDTA) não eram formados, enquanto que acima de 10

os complexos com metais trivalentes desapareciam, pois os hidróxi-complexos dos metais  $[-(OH)_4]$  se tornavam a espécie predominante, afetando negativamente a detecção UV, que pode ter sido causa do desaparecimento do pico referente ao chumbo, já que a análise foi feita em pH 10, mas pode ter havido algum erro que fez com que a precisão do pH não fosse tão eficiente, formando hidróxi-complexos.

Como o cobre não é um dos componentes mais abundantes em GSR (SAFERSTEIN, 2001), era esperado que não fosse detectado pelo CE.

#### 4.5.5 Análise de cartucho de arma calibre .45 (amostra 4)

Os resultados da análise por CE estão indicados na Tabela 21.

Tabela 21: Resultado da análise da amostra 4					
----	----	Primeiro pico		Segundo pico	
Conteúdo da amostra	pH	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)	Tempo de migração (min)	Altura do pico (AU)
Amostra 4	10	3,946	39385	9,533	18989

Os resultados obtidos foram semelhantes aos da amostra 3, em que o primeiro pico é referente ao bário e o segundo referente ao CDTA. Já era esperada a ausência de cobre no eletroferograma obtido por não ser um dos elementos majoritários de GSR. O eletroferograma da amostra 4 está mostrado na Figura 24.

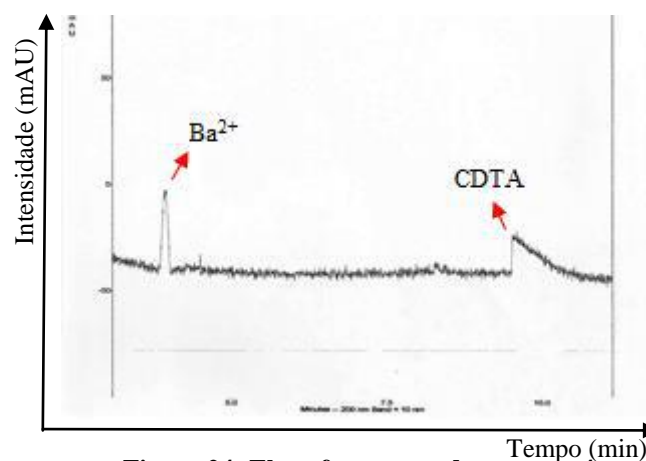


Figura 24: Eletroferograma da amostra 4



A análise da amostra 4 por ICP foi realizada para confirmar os resultados obtidos por CE.

Tabela 22: Resultado da análise da amostra 4 por ICP			
----	Pb	Ba	Cu
Intensidade para amostra diluída 100x (c/s)	211,499	31541,7	470,133
Concentração total na amostra (ppm)	15,2	8	17,2

Duas explicações podem ser atribuídas à ausência de chumbo no eletroferograma obtido por CE: A concentração de chumbo (15 ppm) é tão baixa que ele não pôde ser detectado por CE ou houve formação do hidróxi-complexo de chumbo com o CDTA devido ao pH não ajustado com precisão. Considerando a sensibilidade do equipamento para chumbo, uma concentração de 15 ppm é muito próxima de 25 ppm que foi detectado por CE na análise da amostra 2, fazendo da segunda explicação a mais provável de ter ocorrido.

Avaliando-se os resultados obtidos, é possível observar que a alta concentração de cobre e a baixa concentração de bário e chumbo na amostra 1 sugerem que a etapa de digestão da amostra não foi adequada. A alta concentração de cobre nas amostras 2 e 4 em comparação com os demais íons pode sugerir a contaminação pelo cartucho no preparo das amostras. A amostra 3 apresenta resultados que concordam com os descritos na literatura (SAFERSTEIN, 2011) onde a concentração de cobre é menor que a de bário e chumbo.

Como perspectivas de continuidade do trabalho, recomenda-se acrescentar uma etapa de pré-concentração da amostra e realizar um estudo profundo acerca da formação do complexo de  $Ba^{2+}$  com o ligante CDTA. Além disso, a utilização de outros métodos de eletroforese capilar, como a MEKC, pode gerar respostas interessantes tendo em vista que a MEKC possibilita a variação de uma gama de parâmetros maior que a CZE. Por exemplo, a aplicação de diferentes tipos de aditivos e tensoativos na análise que podem otimizar o processo.

## 5 Conclusões

Ao avaliar o equipamento, foi possível observar que o tempo de migração decresce quando uma alta voltagem é aplicada e que a voltagem não afeta significativamente a altura do pico. Além disso, verificou-se que a altura do pico aumenta com o aumento da concentração da espécie de interesse. Por fim, notou-se que a concentração não afeta o tempo de migração da espécie. Todas essas observações eram esperadas, indicando que o funcionamento do equipamento estava adequado para uso nas análises com as amostras reais.

Durante os estudos dos efeitos do pH, observou-se que o pH somente afetou significativamente a altura do pico atribuído ao chumbo, provavelmente devido à alta sensibilidade observada do equipamento para esse elemento em relação aos demais. O pH 9, ótimo para a análise foi, portanto, determinado pelo chumbo.

Pelos estudos dos efeitos da temperatura, foi possível perceber que o complexo de bário necessita de mais tempo para reagir com o CDTA e é o menos estável dentre os três analisados, requisitando, portanto, um estudo mais aprofundado que o desenvolvido no presente trabalho.

Na construção das curvas padrão, tanto o cobre como o chumbo tiveram uma resposta linear à mudança de concentração. Já o bário não apresentou grandes variações na altura do pico ao variar sua concentração.

A análise da amostra 1 de GSR indicou somente a presença de bário. A baixa concentração dos metais na amostra pode ter influenciado nos resultados. Uma etapa de pré-concentração poderia ter solucionado esse problema. A análise da amostra 1 por ICP corroborou os resultados obtidos por CE.

A análise da amostra 2 de GSR indicou a presença dos três metais e a ordem de eluição foi confirmada pelo método de adição padrão, sendo ela: bário, chumbo e cobre. A alta concentração de cobre nessa análise pode ser explicada pelo fato de que parte do cartucho, basicamente feito de cobre, foi dissolvido durante o preparo da amostra, levando à sua contaminação. Os resultados das análises da amostra 2 por ICP e por CE foram concordantes.

A análise da amostra 3, assim como da amostra 4, indicou somente a presença de bário. Os resultados obtidos por ICP divergiram dos obtidos por CE para essas amostras, indicando a presença de chumbo além do bário. A ausência de cobre já era esperada por não ser um dos elementos majoritários em GSR. O chumbo não apareceu no eletroferograma

provavelmente por ter formado um hidróxi-complexo com o CDTA, comprometendo a detecção por UV.

Ao comparar os resultados obtidos para as amostras por meio das técnicas de CE e ICP, foi possível observar que possivelmente a etapa de digestão da amostra não foi adequada para a amostra 1 e que houve contaminação das amostras 2 e 4 pelo material do cartucho na etapa de preparo das amostras. A amostra 3 apresentou resultados concordantes com os descritos na literatura (SAFERSTEIN, 2011) onde a concentração de cobre é menor que a de bário e chumbo.

## Referências bibliográficas

- BLANCO, C. C.; GRACIA, L. G.; CAMPANA, A.M. G., Applications of capillary electrophoresis in forensic analytical chemistry, **Trends in Analytical Chemistry**, 2007, 26, 215.
- BOCKEL, J. W.; MARTINI, E.M.A.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C.M.S. Um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica construído em laboratório, **Química Nova**, vol.28, n° 6, São Paulo, 2005.
- CHEMELLO, E. **Ciência forense: balística**, Química Virtual, fevereiro, 2007.
- COULTER, B., **Introduction to Capillary Electrophoresis**, EUA  
<https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/bibliography?docname=360643-CEPrimer1.pdf>  
(Acessado em: 23/09/2014)
- HARGADON, K.A.; MCCORD, B.R., Explosive residue analysis by capillary electrophoresis and ion chromatography, **Journal of Chromatography**, 1992, 602, 241.
- HEARD, B. J., **Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence**, Wiley-Blackwell, UK, 2008.
- JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M., Determinação simultânea de cátions por eletroforese capilar: fundamentos e aplicações, **Química Nova**, 2001, 24, 363.
- JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, P.C., **VOGEL'S Textbook of Quantitative Chemical Analysis**, Longman Scientific & Technical, UK, 1989.
- KUHN, R.; HOFFSTETTER-KUHN, S., **Capillary Electrophoresis: Principles and Practice**, Springer Laboratory, Berlim, Alemanha, 1993.
- LAITINEN, H.A.; HARRIS, W.E., **Chemical Analysis: an advanced text and reference**, McGraw-Hill, EUA, 1975.
- LANDERS, J. P., **Introduction to capillary electrophoresis**. In: Handbook of capillary and microchip electrophoresis and associated microtechniques. 3. ed. Londres: CRC Press, 1997. p.4-69.
- MORALES, E. B.; VAZQUEZ, A.L.R., Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis, **Journal of Chromatography**, 2004, 1061, 225.
- MOTOMIZU, S.; NISHIMURA, S.I.; OBATA, Y.; TANAKA, H., Separation and determination of divalent metal ions with UV-absorbing chelating agents by capillary electrophoresis, **Analytical Sciences**, 1991, 7, 253.
- NORTHROP, D.M.; DE MARTIRE, D.E.; MACCREHAN, W.A., Separation and identification of organic gunshot and explosive constituents by micellar electrokinetic capillary electrophoresis, **Analytical Chemistry**, 1991, 63, 1038.

RUBIM, J.C.; SANTOS, M.R.; TAVARES, M.F.M.; Implementação de um sistema de eletroforese capilar com detecção de fluorescência induzida por laser, **Química Nova**, vol.23, nº5, São Paulo, 2000.

SAFERSTEIN, R., **Criminalistics: An Introduction to Forensic Science**, Prentice Hall, Nova Jersey, 2001.

SAFERSTEIN, R., **Forensic Science an Introduction**, Pearson Education, Nova Jersey, 2011.

SILVA, D.C.; **Desenvolvimento de método analítico para determinação das vitaminas hidrossolúveis em amostras de alimentos por eletroforese capilar explorando cromatografia eletrocínética micelar**. Maringá, 2010.

SCHWOEBLE, A.J.; EXLINE, D.L., **Current Methods in Forensic Gunshot Residues Analysis**, CRC Press, Florida, 2000.

TAVARES, M.F.M.; Mecanismos de separação em eletroforese capilar, **Química Nova**, vol. 20, nº 5, São Paulo, 1997.

TIMERBAEV, A.R.; SEMENOVA, O.P.; BUCHBERGER, W.; BONN, G.K., Speciation studies by capillary electrophoresis: simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI), **Journal of Analytical Chemistry**, 1996, 354, 414.

WALLACE, J. S., **Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue**, CRC Press, EUA, 2008.

WESTON, A.; BROWN, P. R., **HPLC and CE: principles and practice**, Academic Press, San Diego, 1997, p.134-211.