

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISES
RESIDUOGRÁFICAS DE INTERESSE FORENSE UTILIZANDO
FOLHAS DE GRAFITE E ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D COMO
AMOSTRADORES/SENSORES ELETROQUÍMICOS**

SÍLVIA VAZ FERNANDES DE CASTRO

Tese de Doutorado

UBERLÂNDIA

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISES
RESIDUOGRÁFICAS DE INTERESSE FORENSE UTILIZANDO
FOLHAS DE GRAFITE E ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D COMO
AMOSTRADORES/SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Aluna: Sílvia Vaz Fernandes de Castro

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Área de Concentração: Química Analítica

UBERLÂNDIA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C355d Castro, Sílvia Vaz Fernandes de, 1995-
2022 Desenvolvimento de metodologias de análises resíduo-gráficas de interesse forense utilizando folhas de grafite e eletrodos impressos em 3D como amostradores/sensores eletroquímicos [recurso eletrônico] / Sílvia Vaz Fernandes de Castro. - 2022.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.5347>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Abarza Muñoz, Rodrigo Alejandro, 1980-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Glória Aparecida
Bibliotecária - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 128, PPGQUI				
Data:	Seis de julho de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	18:15
Matrícula do Discente:	11823QMI005				
Nome do Discente:	Sílvia Vaz Fernandes de Castro				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de metodologias de análises residuográficas de interesse forense utilizando folhas de grafite e eletrodos impressos em 3D como amostradores/sensores eletroquímicos				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento e fabricação de dispositivos eletroquímicos usando impressão 3D				

A defesa ocorreu de forma híbrida, sendo os docentes da Universidade Federal de Uberlândia presentes no Auditório Prof. Manuel Gonzálo Hernández Terrones e os demais membros da banca presentes por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link <https://meet.google.com/zcu-ecqp-xrz>. Integraram a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, os Professores Doutores: Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga, da Universidade de São Paulo; Maiara Oliveira Salles, da Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e João Flávio da Silveira Petrucci, ambos da Universidade Federal de Uberlândia e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2022, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2022, às 12:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/07/2022, às 10:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga, Usuário Externo**, em 11/07/2022, às 17:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maiara Oliveira Salles, Usuário Externo**, em 12/07/2022, às 15:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3616797** e o código CRC **9E160F0B**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem proporcionado na minha vida, pessoal e profissional, e por ter dado forças para seguir o meu caminho, principalmente iluminando cada passo até chegar neste momento. Agradeço imensamente por todas as graças concedidas.

Aos meus pais e primeiros professores, Sílvio e Antônia e ao meu irmão Túlio, por todo o apoio e incentivo dados para correr atrás dos meus sonhos. Obrigada por tudo que sempre fizeram e fazem por mim.

A todos os meus familiares, por todo apoio e orações ao longo destes anos. Em especial, um agradecimento aos meus avós Georgina, Irani e Geraldo, que tenho certeza de que estão sempre me abençoando lá de cima, ao lado do Pai, e também ao meu avô Joaquim, por todo amor e carinho.

Ao meu companheiro, Eduardo, por todo amor, carinho, paciência e apoio ao longo deste período.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, por todo o suporte e paciência ao longo destes anos, contribuindo com seus conhecimentos e experiências para auxiliar na minha formação, não só profissional, mas também pessoal.

Agradeço muito também ao Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter por sua colaboração nestes anos fazendo parte do Núcleos de Pesquisa em Eletroanalítica (NuPE).

Ao perito criminal Mário Henrique Palis Santana e também ao perito criminal Rodrigo Henrique Oliveira Montes, por toda a colaboração durante os estudos que foram realizados no decorrer deste trabalho.

A todos os meus amigos de longa data, em especial cito alguns com os quais compartilhei mais as alegrias e angústias deste período: Patrícia, Iviane, Euslan, Patrick, Alex, Jacimara, Rainan e Kamylla. Agradeço imensamente a vocês e a todos que caminharam comigo até aqui.

Aos novos amigos que a vida me deu de presente nesta nova etapa e aos membros do NuPE pela colaboração, amizade, companheirismo e conhecimentos compartilhados.

A todos aqueles que foram meus professores ao longo da vida e contribuíram de alguma forma com a minha formação. Agradeço aqui, especialmente, os professores Leandro e Miquéias, que me inspiraram a seguir por este caminho.

Aos meus colegas de trabalho, com quem tive a oportunidade de conviver ao longo destes anos. Obrigada por todo apoio e incentivo.

Aos membros da banca de qualificação e de defesa, pela aceitação do convite e pelas valiosas contribuições para aperfeiçoamento deste trabalho.

As agências de fomento, pelo apoio financeiro para a execução de pesquisas e estudos, em especial CAPES, CNPq e FAPEMIG.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo espaço físico concedido.

Ao Laboratório de Microscopia Aplicada as Ciências da Vida, do Inmetro (Lamav/Inmebro), e em especial, a Renata Carvalho Silva, pela valiosa contribuição neste trabalho e pela realização das análises de MEV/EDS apresentadas nesta tese.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí, especialmente o departamento de Química, pela concessão do espaço físico do laboratório para a realização de experimentos durante algumas semanas, no período da pandemia da covid-19.

“Hoje me sinto mais forte,

Mais feliz, quem sabe

Só levo a certeza

De que muito pouco sei

Ou nada sei

[...]

Cada um de nós compõe a sua história

Cada ser em si carrega o dom de ser capaz

De ser feliz”

- Almir Sater (Tocando em frente)

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de procedimentos analíticos portáteis para análise em campo de resíduos comumente encontrados em cenas de crimes, como resíduos de disparo de arma de fogo (GSR, do inglês *gunshot residue*) e de explosivos, utilizando técnicas eletroquímicas associadas a eletrodos de folhas de grafite (GS, do inglês *graphite sheet*) e impressos em 3D. Estes eletrodos foram escolhidos com o objetivo de também atuarem diretamente como coletores de amostras contendo estes tipos de resíduos. Na primeira parte do trabalho, é demonstrada a utilização da GS como uma nova plataforma de coleta e detecção de resíduos de explosivos, especialmente em função das características deste material, como leveza, elevada condutividade elétrica e flexibilidade. O método foi, primeiramente, demonstrado para a determinação do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), utilizando como técnica a voltametria de onda quadrada e, posteriormente, a determinação sequencial dos explosivos hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) e TNT também foi demonstrada, utilizando técnicas voltamétricas de redissolução. Todos os parâmetros analíticos foram determinados em solução, obtendo-se amplos intervalos lineares e baixos valores de limite de detecção, e a etapa de coleta foi realizada por meio do contato direto da GS com as superfícies previamente contaminadas com os resíduos dos explosivos. Os resultados obtidos demonstram que as metodologias propostas permitiram a coleta dos analitos na ordem de nanogramas, evidenciando que as técnicas de redissolução foram capazes de melhorar consideravelmente a sensibilidade da detecção, o que mostra o potencial da GS em análises envolvendo o uso de explosivos. Na segunda parte do trabalho, é demonstrada a utilização da tecnologia de impressão 3D para a construção de eletrodos de trabalho usando filamento condutivo compósito de grafeno e ácido polilático (G/PLA) para a coleta e detecção de metais encontrados em amostras de GSR. Para isto, buscou-se a utilização da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica para a determinação simultânea de Pb^{2+} e Sb^{3+} , em solução, e posteriormente o desempenho como coletor foi avaliado na etapa de amostragem realizada através do contato direto do sensor com a mão de indivíduos que haviam efetuado os disparos. Um ótimo desempenho foi evidenciado e foi possível identificar os metais presentes no material coletado. A utilização da caneta 3D para o desenvolvimento de dispositivos voltados para este tipo de análise também foi demonstrada, especialmente com o objetivo de otimizar a etapa de coleta e melhorar a sensibilidade do método, mostrando que eletrodos impressos em 3D se apresentam como excelentes candidatos para análises forenses.

Palavras-chave: Explosivos, Resíduos de disparo de arma de fogo, Impressão 3D, Grafeno.

ABSTRACT

This work describes the development of analytical procedures for the analysis of residues commonly found in crime scenes, such as gunshot residue (GSR) and explosives, using electrochemical techniques associated with graphite sheet (GS) and 3D-printed electrodes. These electrodes were chosen with the objective of also acting directly as collectors in samples containing these types of residues. In the first part of the work, the use of graphite sheet (GS) as a new platform for the collection and detection of explosives is demonstrated, especially due to the characteristics of this material, such as lightness, high electrical conductivity and flexibility. The method was first demonstrated for the determination of the explosive 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), using square-wave voltammetry (SWV) as a technique and, posteriorly, the sequential determination of the explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and TNT has also been demonstrated using stripping voltammetric techniques. All analytical parameters were determined in solution, obtaining wide linear ranges and low value of limit of detection, and the collection step was performed through the direct contact of GS with surfaces previously contaminated with residues of explosives. The results obtained demonstrate that the proposed methodologies allowed the collection of analytes in the order of nanograms, evidencing that the stripping techniques were able to considerably improve detection sensitivity, which shows the potential of GS in analyses involving the use of explosives. In the second part of the work, the use of 3D printing technology is demonstrated for the construction of working electrodes using conductive filaments composed of graphene and polylactic acid (G/PLA) for the collection and detection of metals found in GSR samples. For this, the technique of square-wave anodic stripping voltammetric for the simultaneous determination of Pb^{2+} and Sb^{3+} , in solution, and posteriorly the performance as a collector was evaluated in the sampling step carried out through direct contact of the sensor with the hands of individuals who had performed the shots. An excellent performance was evidenced and it was possible to identify the metals present in the collected material. The use of the 3D pen for the development of devices aimed at this type of analysis was also demonstrated, especially with the aim of optimizing the collection step and improving the sensitivity of the method, showing that 3D printed electrodes are excellent candidates for forensic analysis.

Keywords: Explosives, Gunshot residue, 3D printing, Graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de (A) pistola e (B) revólver disponíveis comercialmente.	27
Figura 2 – Cartucho de uma arma de fogo com cada um dos principais componentes destacados.	27
Figura 3 – Esquema de geração e deposição dos resíduos durante um disparo de arma de fogo.	29
Figura 4 – Representação das regiões da mão (dorso e palma) onde realiza-se a coleta de GSR em exames residuográficos.	30
Figura 5 – Fórmula estrutural de alguns dos compostos mais utilizados na composição de explosivos.	32
Figura 6 - Diferentes tipos de coletores (adesivo, papel filtro e <i>swab</i> , respectivamente) já relatados na literatura para a coleta de resíduos em locais de interesse.	33
Figura 7 – Modelo de <i>stub</i> (dentro de um porta- <i>stub</i> com tampa) utilizado para coleta de resíduos para a realização de análises forenses.	34
Figura 8 – Imagem de uma partícula característica de GSR obtida através de análise por MEV/EDS.	38
Figura 9 – Gráfico representativo das principais técnicas para a realização de exames residuográficos nos estados brasileiros.	39
Figura 10 – Mecanismo da redução eletroquímica de cada grupo nitro presente na molécula de TNT em meio aquoso.	47
Figura 11 – Esquema da folha de grafite (GS).	49
Figura 12 – Esquema de funcionamento de uma impressora 3D do tipo FDM. (I) Imagem gerada em um software adequado e convertida para o formato STL; (F) filamento utilizado para a impressão; (E) bico extrusor que promove o aquecimento do filamento; (M) mesa sobre a qual ocorre a deposição camada por camada, até a construção do objeto final (O).	53
Figura 13 – Célula impressa em 3D e eletrodos. (A) Todos os componentes da célula eletroquímica em detalhes (EA: eletrodo auxiliar; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho); (B) montagem da célula pronta para uso e (C) corte transversal da célula que mostra seu interior (representação do eletrólito suporte em contato com os eletrodos).	64
Figura 14 – (A) Caixa retangular oca obtida por impressão 3D orientada verticalmente; (B) lados da caixa utilizados como dispositivo amostrador/sensor; (C) tesoura utilizada para cortar a caixa retangular e (D) lixa d'água (grão 1200) usada para o polimento mecânico.	68

Figura 15 – Esquema de construção do eletrodo de G/PLA utilizando a caneta 3D com detalhamento de cada uma das etapas.	70
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 1 mmol L ⁻¹ de TNT em GS (—) e respectivo branco (—) em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: 0 a -0,8 V; -0,8 V a +1 V e +1 V a 0 V).	74
Figura 17 – Otimização das condições experimentais em SWV em solução eletrolítica de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , contendo 50 μmol L ⁻¹ de TNT, onde (A) amplitude, (B) frequência e (C) incremento de potencial. Condições experimentais: (A) 30 s ⁻¹ (frequência); 6 mV (incremento de potencial), (B) 50 mV (amplitude); 6 mV (incremento de potencial), (C) 50 mV (amplitude); 50 s ⁻¹ (frequência).	76
Figura 18 – (A) Respostas de SWV para concentrações crescentes de TNT (1 – 1300 μmol L ⁻¹), usando GS como eletrodo de trabalho e (B) respectiva curva analítica plotada considerando a área de pico (-0,3 V) em função da concentração. Condições experimentais: HCl 0,1 mol L ⁻¹ (eletrólito suporte); 50 mV (amplitude); 50 s ⁻¹ (frequência) e 8 mV (incremento de potencial). Correção da linha de base realizada através do tratamento <i>moving average</i> , no software.	77
Figura 19 – (A) Respostas de SWV para concentrações crescentes de TNT (1 – 1100 μmol L ⁻¹) com remoção de O ₂ pelo borbulhamento de N ₂ durante 5 minutos e (B) comparação da respectiva curva analítica (●) com a curva obtida sem etapa de remoção de O ₂ (■). Condições experimentais: ver Figura 18.	81
Figura 20 – Respostas de SWV para varreduras sucessivas (n = 10) em (A) 1 μmol L ⁻¹ e (B) 50 μmol L ⁻¹ (A') e (B') correspondem às respectivas áreas de pico em função do número de leituras. Condições experimentais: ver Figura 18.	82
Figura 21 – Estudo de recuperação realizado com solução de eletrólito suporte contendo (A) 10 μmol L ⁻¹ e (B) 20 μmol L ⁻¹ . (A') e (B') correspondem às respectivas áreas de pico em função dos incrementos de TNT realizados na célula eletroquímica. Condições experimentais: ver Figura 18.	83
Figura 22 – Respostas de SWV para o branco (—) e a primeira varredura (---) realizada após a coleta de resíduos em (A) superfície de granito (B) mão enluvada, (C) superfície metálica e (D) mão sem luva, todos contaminados com TNT. (—) corresponde ao sinal detectado na primeira varredura após a realização de 5 varreduras para a estabilização do sinal e (—, — e —) correspondem a três adições de padrão de na célula eletroquímica nas concentrações finais de 2, 4 e 6 μmol L ⁻¹ , respectivamente. Condições experimentais: ver Figura 18.	85

Figura 23 - Respostas de SWV para o branco (—) e a primeira varredura (---) realizada após a coleta de resíduos em nota de dinheiro manuseada com (A) mão enluvada e (B) mão sem luva. (—) corresponde ao sinal detectado na primeira varredura após a realização de 5 varreduras para a estabilização do sinal e (—, — e —) correspondem a três adições de padrão de na célula eletroquímica nas concentrações finais de 2, 4 e 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Condições experimentais: ver Figura 18.	86
Figura 24 – Voltamogramas obtidos para o branco (—) e primeira varredura (—) realizada após a coleta de resíduos de TNT em superfície de granito. GS usada para a coleta foi mantida em armazenamento por 24 h anteriormente à realização da análise. Condições experimentais: ver Figura 18.....	89
Figura 25 – Teste de pH (2 a 10) utilizando tampão Britton-Robinson 0,04 mol L^{-1} como eletrólito suporte e contendo 2 mmol L^{-1} de RDX (—) na célula eletroquímica e respectivo branco (—). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: 0 a - 1,3 V; - 1,3 V a + 1,5 V e + 1,5 V a 0 V).	91
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 2 mmol L^{-1} RDX (—) em GS e respectivo branco (—) em solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} (pH = 6). A seta indica o potencial inicial e o sentido da varredura. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV.....	92
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 2 mmol L^{-1} de TNT (—) e RDX (—) em GS e respectivo branco (—) em solução tampão BR 0,04 mol L^{-1} (pH = 6). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: 0 a - 1,3 V; - 1,3 V a + 1,5 V e + 1,5 V a 0 V).	93
Figura 28 – (A) Resposta de SWASV para solução eletrolítica contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX após a otimização de todas as condições experimentais. (B) a (F) mostram as variações de corrente obtidas em função de cada um dos parâmetros variados.	95
Figura 29 – (A) Respostas de SWASV para incrementos de concentração (20 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de RDX e (C) respostas de SWAdSV para incrementos de concentração (1 e 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de TNT. (B) e (D) correspondem às respectivas curvas de calibração. Condições experimentais: ver Tabela 8. Correção da linha de base realizada através do tratamento <i>moving average</i> , no software.	98
Figura 30 – (A) Respostas de SWASV para varreduras sucessivas (n = 10) em 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (—) 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e (C) respostas de SWAdSV para varreduras sucessivas (n = 10) em 5 (—) e 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (—). (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente em função do número de leituras. Condições experimentais: ver Tabela 8.	100

Figura 31 – (A) Respostas de SWASV para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX e (C) respostas de SWAdSV para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em 5 diferentes eletrodos de GS. (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente obtidos para cada um dos eletrodos avaliados. Condições experimentais: ver Tabela 8.....	101
Figura 32 – (A) Respostas de SWASV para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX e respostas de SWAdSV para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. A linha (...) indica os sinais obtidos sem a presença do interferente PETN. As linhas (—) correspondem aos sinais obtidos na presença de incrementos de concentração (100, 200 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de PETN. As setas indicam a variação de corrente após as adições de PETN. Condições experimentais: ver Tabela 8.	102
Figura 33 – (A) Respostas de SWASV para solução contendo 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT (—) e realização de adições crescentes (20 a 240 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de RDX e (B) respectiva curva de calibração de RDX. (C) Respostas de SWAdSV para solução contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX (—) e realização de adições crescentes (1 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de TNT e (D) respectiva curva de calibração de TNT. Condições experimentais: ver Tabela 8.	104
Figura 34 - (A) Respostas de SWASV para varreduras sucessivas (n = 10) e (C) respostas de SWAdSV para varreduras sucessivas (n = 10) em 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e 240 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente em função do número de leituras realizadas. Condições experimentais: ver Tabela 8.	105
Figura 35 – Respostas de SWASV para a primeira varredura realizada nas superfícies de (A) granito, (B) madeira e (C) mão. (A’), (B’) e (C’) demonstram a primeira varredura (...) de SWAdSV realizada nas mesmas superfícies. Os brancos obtidos estão demonstrados por (—). O sinal estabilizado após a realização de 5 varreduras é representado por (—); (— e —) indicam as adições de padrão de cada um dos explosivos: em (A), (B) e (C) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e em (A’), (B’) e (C’) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. Condições experimentais: ver Tabela 8.	107
Figura 36 - Respostas de SWASV para a primeira varredura realizada nas superfícies do (A) celular, (B) roupas e (C) notas de dinheiro. (A’), (B’) e (C’) demonstram a primeira varredura (...) de SWAdSV realizada nas mesmas superfícies. Os brancos obtidos estão demonstrados por (—). O sinal estabilizado após a realização de 5 varreduras é representado por (—); (— e —) indicam as adições de padrão de cada um dos explosivos: em (A), (B) e (C) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e em (A’), (B’) e (C’) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. Condições experimentais: ver Tabela 8.	108

Figura 37 – Efeito da concentração de HCl: 0,5 (—), 0,1 (—) e 0,01 mol L ⁻¹ (—). Condições experimentais: 90 mV (amplitude); 30 s ⁻¹ (frequência); 9 mV (incremento de potencial); +0,5 V (potencial de condicionamento) por 30 s; -0,9 V (potencial de deposição); 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação). Correção da linha de base realizada através do tratamento <i>moving average</i> , no software.....	111
Figura 38 – Otimização das condições experimentais de SWASV para a redissolução de 400 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺ (■) e Sb ³⁺ (●) em solução 0,01 mol L ⁻¹ de HCl. Parâmetros da técnica: (A), (B) e (C) foram otimizados utilizando: -0,9 V (potencial de deposição), 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação) e, em (A), utilizou-se 20 s ⁻¹ (frequência), 5 mV (incremento de potencial; em (B) 90 (amplitude), 5 mV (incremento de potencial); em (C) 90 mV (amplitude), 30 s ⁻¹ (frequência); (D), (E) e (F) foram otimizados utilizando: 90 mV (amplitude), 30 s ⁻¹ (frequência) e 9 mV (incremento de potencial) e, em (D), utilizou-se 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação); em (E) -1,0 V (potencial de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação); em (F) -1,0 V (potencial de deposição) e 180 s (tempo de deposição).	112
Figura 39 – (A) Respostas de SWASV para o estudo da faixa linear (50 – 1500 µg L ⁻¹ para ambos analitos) e (B) respectivas curvas de calibração (Pb ²⁺ : ■; Sb ³⁺ : ●, para n=3). Condições experimentais: 0,01 mol L ⁻¹ de HCl (eletrólito suporte); 90 mV (amplitude); 30 s ⁻¹ (frequência); 9 mV (incremento de potencial); -1,0 V (potencial de deposição); 180 s (tempo de deposição) e 1750 rpm (velocidade de agitação). Correção da linha de base realizada através do tratamento <i>moving average</i> , no software.	114
Figura 40 – Respostas de SWASV para o estudo da precisão do eletrodo para as medições (n = 10) da oxidação eletroquímica de (A) 150 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺ e Sb ³⁺ , (B) 150 µg L ⁻¹ de Pb ²⁺ e 800 µg L ⁻¹ de Sb ³⁺ e (C) 800 de Pb ²⁺ e 150 de Sb ³⁺ . (A'), (B') e (C') corresponde às correntes geradas em função do número de leituras (Pb ²⁺ : ■; Sb ³⁺ : ●). Condições experimentais: ver Figura 39.....	117
Figura 41 – Respostas de SWASV para concentrações de Sb ³⁺ fixadas em (A) 200 e (B) 1000 µg L ⁻¹ e incrementos na concentração de Pb ²⁺ (200 a 1000 µg L ⁻¹). (A') e (B') correspondem às respectivas curvas de calibração para a oxidação de Pb ²⁺ . Condições experimentais: ver Figura 39.....	119
Figura 42 – Respostas de SWASV para concentrações de Pb ²⁺ fixadas em (A) 200 e (B) 1000 µg L ⁻¹ e incrementos na concentração de Sb ³⁺ (200 a 1000 µg L ⁻¹). (A') e (B') correspondem às respectivas curvas de calibração para a oxidação de Sb ³⁺ . Condições experimentais: ver Figura 39.....	120

Figura 43 – Respostas de SWASV para 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} antes (—) e depois da adição de Cd^{2+} (—), Cu^{2+} (—), Fe^{3+} (—), Hg^{2+} (—) e Zn^{2+} (—) em duas faixas de concentração, 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: ver Figura 39.	121
Figura 44 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 4$) na presença de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Correntes geradas no estudo de avaliação do efeito do polimento mecânico em um mesmo eletrodo ($n = 3$) para a redissolução eletroquímica de Pb^{2+} (■) e Sb^{3+} (●), em que cada cor representa uma única medição após um polimento mecânico ($n = 5$). Condições experimentais: ver Figura 39.	124
Figura 45 – (A) Realização dos testes de disparo e da (B) etapa de amostragem utilizando G/PLA como coletor.....	125
Figura 46 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e para as amostras coletadas após (A) 2, (B) 5, (C) 8 e (D) 10 disparos (—). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.	126
Figura 47 – Sistema portátil para análise de GSR contendo um notebook, um potenciostato portátil (DropSens) e célula eletroquímica contendo os três eletrodos e a solução eletrolítica.	128
Figura 48 – Respostas de SWASV obtidas pelo contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e após o disparo (—). Amostras de GSR foram coletadas e analisadas após 1 hora do disparo. Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.	129
Figura 49 – Respostas de SWASV para o estudo do intervalo linear (200 a 1600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos analitos) e (B) respectivas curvas de calibração (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●) Condições experimentais: ver Figura 39.	132
Figura 50 – (A) Respostas de SWASV para o estudo da precisão do eletrodo nas medições ($n=10$) da oxidação eletroquímica de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} e (B) respectivas correntes obtidas em função do número de leituras (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●). Condições experimentais: ver Figura 39.....	134
Figura 51 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 3$) na presença de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Respostas de corrente ($n = 3$) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} : ■ e Sb^{3+} : ●. Condições experimentais: ver Figura 39.	135
Figura 52 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 6$) após 6 meses da data de fabricação na presença de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Respostas de corrente ($n = 6$) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} : ■ e Sb^{3+} : ●. Condições experimentais: ver Figura 39.	136

Figura 53 – Realização dos testes de disparo (A) e da etapa de amostragem (B) utilizando como coletor o eletrodo de G/PLA no formato de bastão e construído com a caneta 3D (C).	138
Figura 54 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (–) e para a amostra coletada após 1 disparo (–). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação. ...	139
Figura 55 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (–) e para as amostras coletadas após (A) 2 e (B) 3 tiros (–). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.	140
Figura 56 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (–) e para as amostras coletadas após 1 disparo (–) e analisadas após um período de 3 meses de armazenamento. Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.	141
Figura 57 – Esquema da caixa desenvolvida como proposta do kit portátil para análise de GSR. Em (A) tem-se os principais compartimentos; em (B) a visão lateral da caixa; e, em (C) a caixa com a tampa contendo os três orifícios.	142
Figura 58 – Dimensões da caixa do kit portátil de GSR. As medidas de todos os compartimentos internos são mostradas em (A) e (B), detalhando a altura e o comprimento, respectivamente. (C) mostra o comprimento e a largura da tampa, bem como o diâmetro dos orifícios e (D) a altura da tampa. (E) contém as dimensões da lateral da caixa e (F) as dimensões frontais.	143
Figura 59 - Imagens reais da caixa (A) aberta com os componentes e (B) fechada. (C) Mostra o eletrodo de trabalho com a tampa também impressa em 3D.	144
Figura 60 – Visão geral de cada amostra de GSR, coletada em G/PLA planar, analisada por MEV. (Informações sobre cada amostra: ver Tabela 18).	145
Figura 61 - Imagem das partículas características de GSR encontradas em cada amostra. (Informações sobre cada amostra: ver Tabela 18).	146
Figura 62 - Espectro de EDS obtido na análise de partícula esferoide presente na amostra A3.	147
Figura 63 - Visão geral de cada amostra de GSR, coletada em G/PLA em bastão, analisada por MEV. (A) representa a superfície da amostra A, coletada após a realização de um único disparo. (B) e (C) representam as amostras B e C, coletadas após a realização de 2 e 3	

disparos, respectivamente. (D) mostra a partícula característica de GSR encontrada na amostra
A. 149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados para o desenvolvimento da metodologia de análise de explosivos.	62
Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados para o desenvolvimento do procedimento de análise de GSR.	66
Tabela 3 – Amostras coletadas de atiradores utilizando o eletrodo de G/PLA no formato planar e analisadas por MEV/EDS.	72
Tabela 4 - Amostras coletadas de atiradores utilizando o eletrodo de G/PLA no formato de bastão e analisadas por MEV/EDS.	73
Tabela 5 – Parâmetros analíticos para a determinação de TNT em GS.	78
Tabela 6 – Comparação do limite de detecção (LD) obtido para a determinação eletroquímica de TNT entre este trabalho e a literatura.	79
Tabela 7 – Valores de massa de TNT coletados e quantificados utilizando a Lei de Faraday da eletrólise (método semi-quantitativo).	88
Tabela 8 – Valores estudados e selecionados para os estudos de SWAdSV envolvendo a determinação de TNT; e SWASV envolvendo a determinação de RDX.	97
Tabela 9 – Comparação de desempenho analítico de GS e outros sensores eletroquímicos relatados na literatura para a determinação de RDX.	99
Tabela 10 – Parâmetros de SWASV otimizados e utilizados neste trabalho para a determinação simultânea de Pb^{2+} e Sb^{3+} utilizando eletrodo de G/PLA impresso em 3D.	114
Tabela 11 – Parâmetros analíticos da determinação simultânea de chumbo e antimônio utilizando SWASV e eletrodo de G/PLA impresso em 3D.	115
Tabela 12 – Comparação dos valores de limite de detecção (LD) obtidos para Pb^{2+} e Sb^{3+} usando o método proposto baseado em SWASV com outros métodos analíticos reportados na literatura.	116
Tabela 13 – Variação da intensidade de corrente (μA) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} e Sb^{3+} na presença de metais interferentes nas concentrações de 200 e 400 $\mu g L^{-1}$ (valores positivos indicam aumento do sinal; valores negativos indicam decréscimo).	122
Tabela 14 – Valores de massa encontrados na superfície do eletrodo e estimados utilizando a Lei de Faraday para os picos obtidos na primeira varredura de SWASV em eletrodo de G/PLA após a coleta.	127

Tabela 15 – Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} utilizando G/PLA no formato planar e no formato de bastão e impresso pela caneta 3D.	132
Tabela 16 – Variação da intensidade de corrente na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} e Sb^{3+} na presença de metais interferentes nas concentrações de 200 e 400 $\mu g L^{-1}$ (valores positivos indicam aumento do sinal; valores negativos indicam decréscimo).	134
Tabela 17 – Valores de massa encontrados na superfície do eletrodo e estimados utilizando a Lei de Faraday para os picos obtidos na primeira varredura de SWASV após a coleta usando sensor de G/PLA impresso com a caneta 3D.	140
Tabela 18 – Percentual da área do eletrodo de G/PLA (planar) analisado por meio da análise automatizada. Amostras A3, A5 e A7 foram coletadas do Atirador 1 após a realização de 3, 5 e 7 disparos, respectivamente. Amostras B3, B5 e B7 foram coletadas do Atirador 2 após a realização de 3, 5 e 7 disparos, respectivamente.	145
Tabela 19 – Partículas características de GSR (PbBaSb) encontradas durante a análise por meio do MEV/EDS de amostras coletadas utilizando o eletrodo de G/PLA no formato planar.	147
Tabela 20 – Número e composição de partículas consistentes e comumente associadas encontradas nas amostras coletadas utilizando eletrodo de G/PLA no formato planar e analisadas por meio do MEV/EDS.	148
Tabela 21 - Número e composição de partículas características, consistentes e comumente associadas encontradas nas amostras coletadas utilizando eletrodo de G/PLA no formato bastão e analisadas por meio do MEV/EDS.	150

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS - acrilonitrilo butadieno estireno

CB/PLA - filamento condutivo de carbon black-ácido polilático

CBC - Companhia Brasileira de Cartuchos

C-SWV - *cyclic square-wave stripping voltammetry*

CV - do inglês, *cyclic voltammetry* - voltametria cíclica

DLP - do inglês, *digital light processing* - processamento de luz digital

DMF - dimetilformamida

DNT - 2,4-dinitrotolueno

DPASV - do inglês, *differential pulse anodic stripping voltammetry* - voltametria de pulso diferencial

com redissolução anódica

DPCAdSV - do inglês, *differential pulse cathodic adsorptive stripping voltammetry* - voltametria de redissolução adsortiva catódica de pulso diferencial

EAA - espectroscopia de Absorção Atômica

ETAAS - do inglês, *electrothermal atomic absorption spectrometry* - espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

FDM - do inglês, *fused deposition modeling* - modelagem por deposição fundida

G/PLA - filamento condutivo de grafeno-ácido polilático

GCE - do inglês, *glassy carbon electrode* - eletrodo de carbono vítreo

GFAAS - do inglês, *grafite furnace atomic absorption spectrometry* - espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

GO - do inglês, *graphene oxide* - óxido de grafeno

GS - do inglês, *graphite sheet* - folha de grafite

GSR - do inglês, *gunshot residue* - resíduos de disparo de arma de fogo

HMX - tetranitro-octa-hidro-1,3,5,7-tetrazocina

HPLC – do inglês, *high performance liquid chromatography* - cromatografia líquida de alta eficiência

HRICP-MS – do inglês, *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry* - espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma acoplado indutivamente

ICP/MS – do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry* - espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP/OES – do inglês, *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* - espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IGSR - do inglês, *inorganic gunshot residue* - resíduos de disparo de arma de fogo inorgânicos

IMS – do inglês, *ion mobility spectrometry* - espectrometria de mobilidade iônica

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

LD - limite de detecção

LQ - limite de quantificação

LSV – do inglês, *linear sweep voltammetry* – voltametria de varredura linear

MEV/EDS - microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X

OGSR - do inglês *organic gunshot residue* - resíduos de disparo de arma de fogo orgânicos

PETN - tetranitrato de pentaeritritol

PLA - ácido polilático

R - coeficiente de correlação

RDX – hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (Royal Demolition eXplosive)

rGO – do inglês, *reduced graphene oxide* - óxido de grafeno reduzido

SPE - do inglês, *screen-printed electrodes* - eletrodos impressos

spICP-MS – do inglês, *(single particle) inductively coupled plasma mass spectrometry* - espectroscopia de massa com plasma acoplado induzido por partícula única

SWASV - do inglês, *square-wave anodic stripping voltammetry* - voltametria de onda quadrada com redissolução anódica

SWV - do inglês, *square-wave voltammetry* - voltametria de onda quadrada

SWAdSV – do inglês, *square-wave adsorptive stripping voltammetry* - voltametria de onda-quadrada com redissolução adsortiva

TATP - triperóxido de triacetona

TNT - 2,4,6-trinitrotolueno

VIMP – do inglês, *voltammetry of immobilized microparticles* – voltametria de micropartículas imobilizadas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Considerações gerais	24
1.2	Exames residuográficos na Química Forense	25
1.2.1	Uso de armas de fogo	25
1.2.2	Uso de explosivos	31
1.3	A etapa de coleta nos exames residuográficos	33
1.4	Técnicas analíticas para a detecção de GSR	36
1.4.1	Detecção eletroquímica de GSR	40
1.5	Técnicas analíticas para a detecção de resíduos de explosivos	44
1.5.1	Detecção eletroquímica de explosivos	46
1.6	Folha de grafite (GS)	48
1.7	Impressão 3D	52
1.7.1	Impressão 3D no campo forense	57
2	OBJETIVOS	60
2.1	Objetivo geral	60
2.2	Objetivos específicos	60
2.2.1	Determinação de explosivos	60
2.2.2	Determinação de GSR	60
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
3.1	Análise de explosivos	62
3.1.1	Reagentes e soluções	62
3.1.2	Medidas eletroquímicas e instrumentação	63
3.1.3	Célula eletroquímica e eletrodos	63
3.1.4	Amostragem de TNT	65
3.1.5	Amostragem de TNT e RDX	65
3.2	Análise de GSR	66
3.2.1	Reagentes e soluções	66
3.2.2	Instrumentação e Medidas Eletroquímicas	67
3.2.3	Eletrodos e célula eletroquímica	67
3.2.4	Testes de disparo e amostragem de GSR	69
3.2.5	Eletrodo obtido a partir da caneta 3D	70

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raio X (MEV/EDS)	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1 Folha de grafite (GS) para a determinação de TNT em amostras de explosivos	74
4.1.1 Estudo da redução eletroquímica de TNT em GS	74
4.1.2 Otimização das condições experimentais	75
4.1.3 Parâmetros analíticos	77
4.1.4 Efeito da presença de O ₂	80
4.1.5 Precisão e exatidão do sensor.....	81
4.1.6 Seletividade frente a outros explosivos	83
4.1.7 Coleta de resíduos de TNT com GS em superfícies simuladas	84
4.1.8 Avaliação da estabilidade do TNT na superfície de GS frente a um período de armazenamento	88
4.1.9 Conclusões parciais	90
4.2 Determinação de TNT e RDX em amostras de explosivos.....	90
4.2.1 Comportamento eletroquímico de RDX em GS.....	90
4.2.2 Otimização dos parâmetros da técnica para cada analito	94
4.2.3 Determinação sequencial de TNT e RDX em GS.....	97
4.2.4 Precisão do sensor	100
4.2.5 Seletividade	102
4.2.6 Determinação sequencial de RDX e TNT em duas etapas (única solução)	103
4.2.7 Análise de amostras	105
4.2.8 Conclusões parciais	109
4.3 G/PLA para a determinação de chumbo e antimônio em amostras de GSR..	110
4.3.1 Otimização das condições experimentais para a determinação de Pb ²⁺ e Sb ³⁺	110
4.3.2 Propriedades analíticas do método.....	114
4.3.3 Precisão do método	116
4.3.4 Estudo de interferência	118
4.3.5 Seletividade frente a outros metais	121
4.3.6 Desempenho entre eletrodos e reutilização do sensor.....	123
4.3.7 Análises de amostras reais de GSR.....	124
4.3.8 Conclusões parciais	130

4.4 Eletrodo impresso utilizando a caneta 3D	130
4.4.1 <i>Comparação do desempenho analítico</i>	<i>131</i>
4.4.2 <i>Precisão do sensor e seletividade</i>	<i>133</i>
4.4.3 <i>Reprodutibilidade no método de fabricação e avaliação do desempenho do sensor após 6 meses da fabricação.....</i>	<i>135</i>
4.4.4 <i>Estabilidade frente a um período de armazenamento.....</i>	<i>140</i>
4.4.5 <i>Desenvolvimento de um kit de análise de GSR</i>	<i>142</i>
4.4.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raio X (MEV/EDS)</i>	<i>144</i>
4.4.6 <i>Conclusões parciais</i>	<i>151</i>
5 CONCLUSÕES FINAIS.....	152
REFERÊNCIAS.....	154
TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO RELACIONADOS À TESE .	172
OUTROS TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO MESMO PERÍODO.....	172

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O uso de técnicas analíticas tem se mostrado cada vez mais frequente em análises forenses para auxiliar na elucidação de eventos criminosos. Neste contexto, uma etapa crucial está na busca por vestígios no local do crime, uma vez que estes podem fornecer informações que auxiliem no esclarecimento da dinâmica ou da autoria (identidade) de suspeitos que tenham praticado tais atos (FRANK, 2019).

É pressuposto que todo e qualquer evento criminoso seja capaz de resultar em vestígios, sejam visíveis (também chamados de vestígios latentes) ou invisíveis a olho nu. Assim, torna-se fundamental a utilização de dispositivos de análise que sejam capazes de revelar a presença destes resíduos ou percorrer um caminho para a detecção destes por diversos tipos de análises. Alguns dos exemplos mais notáveis de busca de resíduos em cenas de crimes estão relacionados com a presença de resíduos de disparo de armas de fogo (GSR, do inglês *gunshot residue*) e resíduos de explosivos detonados.

Algumas das técnicas mais utilizadas no campo forense são a cromatografia, espectrometria de massas, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) e espectrometria de mobilidade iônica (IMS). Cada uma destas técnicas apresenta vantagens, como robustez, precisão e confiabilidade, e limitações características, como alto custo de operação e manutenção. Assim, uma área que tem crescido nos últimos anos e despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa é a eletroanalítica (SANTOS et al., 2022). A utilização de técnicas eletroquímicas apresenta algumas características interessantes do ponto de vista forense, especialmente pela possibilidade de realização de análises em campo com elevada sensibilidade, seletividade e rapidez, além de instrumentação de baixo custo e fácil operação com baixo consumo de reagentes, e, muitas vezes, com simples ou nenhuma etapa de preparo de amostras. Além disso, a possibilidade de portabilidade é um dos aspectos chave do uso destas técnicas do campo forense, uma vez que favorece a análise no próprio local do crime, fornecendo resultados de forma ainda mais rápida e minimizando possíveis erros associados a armazenamento e transporte de amostras.

No local do crime, a coleta de resíduos é normalmente realizada por *swabs* ou *stubs*, isto é, materiais que tem a capacidade de permitir a adesão de partículas orgânicas ou inorgânicas em sua superfície e que serão descritos e detalhados posteriormente. Nesta

perspectiva, a grande variedade de eletrodos de trabalhos disponíveis comercialmente ou facilmente produzidos em laboratório, traz uma nova perspectiva na direção de se aplicar um eletrodo de trabalho também como amostrador capaz de realizar esta coleta. Para isso, este eletrodo precisa ter algumas características que são cruciais para o seu bom desempenho: ser um bom condutor e apresentar boa flexibilidade, para se moldar em diferentes superfícies em que seja necessário realizar a coleta; rugosidade/porosidade, para facilitar a adesão dos resíduos; e baixo custo, uma vez que o procedimento de coleta pode provocar danos na superfície do eletrodo, sendo indicado que seja um material descartável.

Por apresentarem tais vantagens, alguns materiais surgem como candidatos, como a folha de grafite e eletrodos obtidos a partir de impressão 3D. Estes materiais atendem todas estas características e vêm sendo demonstrados na literatura como alternativas potenciais no desenvolvimento de novos procedimentos de análise.

Desta forma, este trabalho apresenta o desenvolvimento de novas metodologias para análises de resíduos de explosivos e GSR, utilizando, para isso, técnicas eletroanalíticas associadas com eletrodos descartáveis e de baixo custo que foram aplicados diretamente como dispositivos de coleta, através do simples contato físico com a superfície contaminada com o resíduo, e na determinação eletroquímica, através do seu uso também como eletrodo de trabalho.

1.2 Exames residuográficos na Química Forense

1.2.1 Uso de armas de fogo

Segundo dados apresentados por colaboradores da *Global Burden of Disease*, o uso de armas de fogo tem sido um dos principais contribuintes para o número de mortes no mundo (Global Burden of Disease 2016 Injury Collaborators, 2018). Em países como o Brasil, por exemplo, um grande número de mortes envolvendo violência é atribuído a vários fatores, como o uso de álcool e drogas ilícitas e a facilidade de se adquirir uma arma de fogo, se tornando um dos principais problemas da área de segurança pública (REICHENHEIM et al., 2011). Para melhor compreensão da dimensão do problema, dados apresentados por Dare e colaboradores mostraram que cerca de 855.000 pessoas morrem a partir de disparos de arma de fogo, no período entre 1990 e 2015 no Brasil (DARE et al., 2019). Recentemente, o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) e Fórum Brasileiro de Segurança Pública trouxe dados alarmantes referentes ao ano de 2018, indicando que 71,1% dos homicídios

ocorridos no Brasil envolveram o uso de armas de fogo, quase o dobro das ocorrências registradas no início dos anos 1980 (CERQUEIRA, 2020).

Nas últimas décadas, algumas políticas mais rígidas foram adotadas, como a legislação de controle de arma de fogo, em 2003 (Global Burden of Disease 2016 Injury Collaborators, 2018); entretanto, os resultados ainda estão longe do esperado. Em 2021, por exemplo, cerca de 2,4 milhões de armas foram registradas de forma legal, um aumento de 78% com relação a ano de 2018, o que indica uma nova flexibilização para aquisição e registro de diversos tipos de armas. Acompanhando este aumento na aquisição de armas legalizadas, um estudo feito pelo Instituto Jones dos Santos Neves (IJSN) e iniciado em 2019 e concluído no início de 2022, em conjunto com o Instituto Sou da Paz e a Secretaria de Estado da Segurança Pública (Sesp) do Espírito Santo (ES), mostrou que cerca de 30% das armas utilizadas em crimes no ES são de origem legal (IJSN, 2022).

Neste cenário, uma possibilidade para tentar combater estes problemas é o fortalecimento de estratégias policiais para a identificação e captura de suspeitos que tenham praticado tais atos, sendo de fundamental importância que métodos rápidos e acessíveis estejam disponíveis para auxiliar na elucidação dos eventos criminosos. Assim, técnicas e procedimentos analíticos são grandes aliados nos processos de investigação. Amplamente utilizados, os exames de balística podem fornecer informações importantes, como estimar a distância do tiro ou investigar a presença de resíduos do disparo da arma de fogo (GSR) (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012). Desta forma, para compreender como a Química Forense e as técnicas analíticas podem ser úteis, é importante compreender algumas questões técnicas a respeito do uso, funcionamento de uma arma de fogo e mecanismo de disparo.

Armas de fogo podem ser definidas como máquinas térmicas nas quais uma súbita expansão de gases provenientes da combustão de pólvora produz pressão suficiente para provocar o arremesso do projétil a partir de um cano (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012; FRANK, 2019). No Brasil, as armas de fogo mais comumente encontradas são os revólveres (FRANK, 2019). Todavia, o uso de pistolas semiautomáticas (comumente chamadas apenas de “pistola”) também é muito comum em diversos países pelo mundo (WINTEMUTE, 1996). A Figura 1 apresenta exemplos de cada uma das armas de fogo acima mencionadas.

Figura 1 - Modelos de (A) pistola e (B) revólver disponíveis comercialmente.

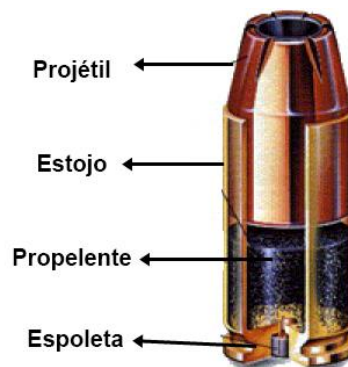


Fonte: Websites das fabricantes. (GLOCK, 2022; TAURUS, 2021).

Uma diferença considerável entre um revólver e uma pistola está relacionada com a taxa de fogo, uma vez que pistolas carregam automaticamente uma nova rodada a cada disparo, tornando o processo mais rápido. Além disso, também há diferenças na capacidade de munição. Revólveres possuem, geralmente, capacidade de 5 a 6 munições, enquanto que existem pistolas com capacidade de suportar até 30 munições (REEDY; KOPER, 2003). Tal fator é de extrema importância, uma vez que resulta em maior quantidade de disparos em um menor intervalo de tempo, o que pode aumentar o interesse na aquisição deste tipo de arma (WINTEMUTE, 1996).

O calibre real de uma arma de fogo consiste no diâmetro interno do cano e pode ser expresso em polegadas ou milímetros (FRANK, 2019). A unidade de munição das armas de fogo é chamada de cartucho, que é constituído por 4 partes: estojo, espoleta, propelente e projétil. Um esquema do cartucho e seus componentes está representado na Figura 2.

Figura 2 – Cartucho de uma arma de fogo com cada um dos principais componentes destacados.



Fonte: Adaptado de SINDESPE (2014).

A espoleta de um cartucho consiste no container onde está localizada a mistura iniciadora (também comumente chamada de primer) (SINDESPE, 2014). Essas misturas, na maioria das munições, são compostas de estifinato de chumbo ($PbO_2H(NO_2)_3$) nitrato de bário ($Ba(NO_3)_2$) e sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) e apresentam como função acionar o propelente. Por propelente, também chamado de pólvora, entende-se uma mistura de diversos tipos de substâncias utilizadas com a finalidade de efetuar a propulsão do projétil (WALLACE, 2018).

A eficiência do primer está relacionada com ação de três componentes: o iniciador, o oxidante e o combustível. O iniciador deve ser uma substância com capacidade de se desestabilizar quando sofre um impacto (detonação da espoleta), sendo o estifinato de chumbo o mais utilizado. Outras substâncias também podem ser utilizadas como iniciadores, como compostos baseados em azidas, fulminatos e compostos nitrosos, como TNT e PETN (FRANK, 2019).

O oxidante tem a função de fornecer o oxigênio necessário para a queima de combustível, o que leva a utilização de nitrato de bário para estes fins. Por fim, o combustível, geralmente sulfeto de antimônio, é o componente que queima (oxida) a uma taxa muito elevada, de forma a fornecer energia suficiente para inflamar o propelente (pólvora). Como é difícil encontrar uma única substância que atinja todos estes requisitos, os primers consistem em misturas de substâncias (WALLACE, 2018).

Uma pólvora considerada ideal deve apresentar algumas características, como se tratar de uma substância pura, sólida, não tóxica, estável, fácil de ser armazenada, de fácil ignição, de massa compacta, barata, fácil de preparar, conter o oxigênio necessário para a oxidação (combustão) em alta velocidade e produção de pouca quantidade de fumaça ou resíduos (WALLACE, 2018). Como é difícil encontrar uma substância com todas estas características, são constituídas, normalmente, de misturas baseadas em nitrocelulose e nitroglicerina. Além disso, comumente necessita de estabilizadores, uma vez que podem se decompor com o tempo, o que faz com que a difenilamina ou alguns de seus derivados sejam utilizados para estes fins (FRANK, 2019).

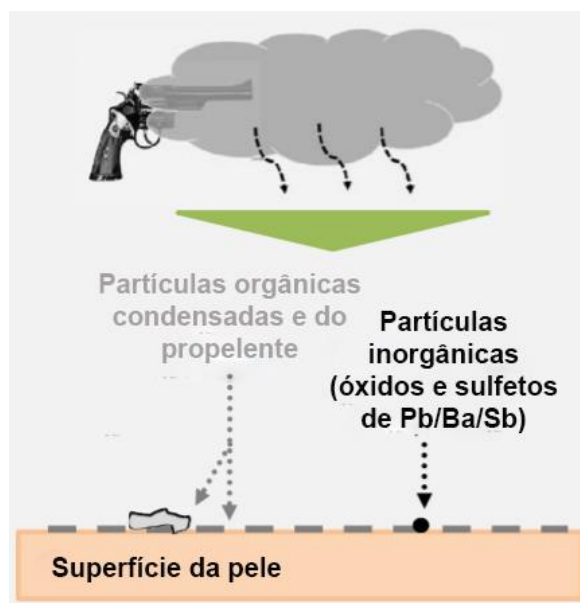
O projétil é a parte da arma de fogo que é expelida pelo cano e recebe este nome por obedecer às leis da Física, isto é, possuir a característica de se deslocar no espaço a partir da ação de um impulso inicial sob influência de um campo gravitacional (FRANK, 2019). As composições mais comuns encontradas em projéteis são ligas metálicas formadas a partir de chumbo com antimônio, uma vez que esta mistura confere maior dureza ao material.

Por fim, o estojo é a parte do cartucho projetada para abrigar o projétil (localizado na ponta), o propelente (localizado na parte interna) e espoleta (na base) juntamente com os

componentes do primer. Normalmente, é constituído por ligas metálicas de cobre e zinco em diferentes proporções, sendo a liga 70:30 a mais comum (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012).

De maneira resumida, quando um disparo é realizado por uma arma, um mecanismo é acionado levando a um golpe do martelo (cão) que impulsiona um pino que “percuta” o primer, localizado na base do cartucho. Quando ocorre este impacto, o primer tem a característica de entrar em combustão de forma extremamente rápida, levando a geração de partículas quentes que, ao entrar em contato com o propelente (pólvora), levam à sua combustão. Esta queima provoca uma súbita liberação de um grande volume de gases e a pressão proveniente destes gases dentro do estojo fazendo com que o projétil seja expelido pela boca do cano (FRANK, 2019; WALLACE, 2018). Durante o disparo, a temperatura interna do cano atinge uma temperatura de cerca de 2000°C e os resíduos escapam da arma na forma de nuvem de vapor (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012). Ao se resfriarem em função da temperatura do ambiente, se depositam na forma de partículas sólidas e finas (cerca de micrômetros). A composição do vapor está relacionada com os produtos da combustão do propelente, como dióxido e monóxido de carbono, vapor de água e óxidos de nitrogênio, além de resíduos proveniente do primer (chumbo, bário e antimônio) (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012; FRANK, 2019).

Figura 3 – Esquema de geração e deposição dos resíduos durante um disparo de arma de fogo.

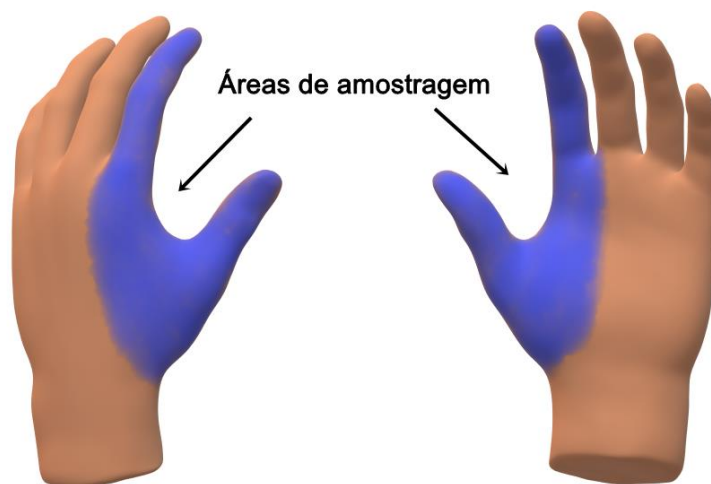


Fonte: Adaptado de Stevens, Bell e Adams (2016).

Desta forma, todos os compostos descritos acima, além dos que estão presentes no primer e na pólvora, podem ser encontrados em resíduos de disparo. Estes resíduos são, então, classificados como orgânicos (OGSR, do inglês *organic gunshot residue*) e inorgânicos (IGSR, do inglês *inorganic gunshot residue*).

Os resíduos não são visíveis a olho nu e necessitam de técnicas de análise para revelar sua presença. Estes resíduos podem permanecer por um longo período de tempo em diversas superfícies, especialmente os IGSR, por apresentar boa estabilidade. Para investigar a presença de resíduos nas mãos de suspeitos, a perícia geralmente realiza a busca na região da “pinça”, isto é, a região que se estende do indicador ao polegar, abrangendo o dorso e a palma das mãos (REIS; SARKIS; RODRIGUES, 2004), conforme apresentado na imagem a seguir.

Figura 4 – Representação das regiões da mão (dorso e palma) onde realiza-se a coleta de GSR em exames residuográficos.



Fonte: Própria autora.

Considerando a necessidade da identificação de suspeitos, as técnicas analíticas são grandes aliadas por permitirem a análise de resíduos comumente gerados no disparo de arma de fogo, sejam orgânicos (OGSR) ou inorgânicos (IGSR). Nos inorgânicos, Pb, Ba, Sb estão entre os mais comumente gerados, embora também possam ser encontrados resíduos de outros metais interferentes, como Cu, Zn e Hg, dependendo do tipo de munição utilizada (O'MAHONY; WANG, 2013a). Assim, a Química Analítica pode se torna uma grande ferramenta do campo forense por fornecer diversas possibilidades de técnicas que favoreçam

a obtenção de informações que permitam a elucidação da dinâmica dos acontecimentos em crimes, como identificar ou levantar elementos para encaminhar a identificação de suspeitos.

1.2.2 Uso de explosivos

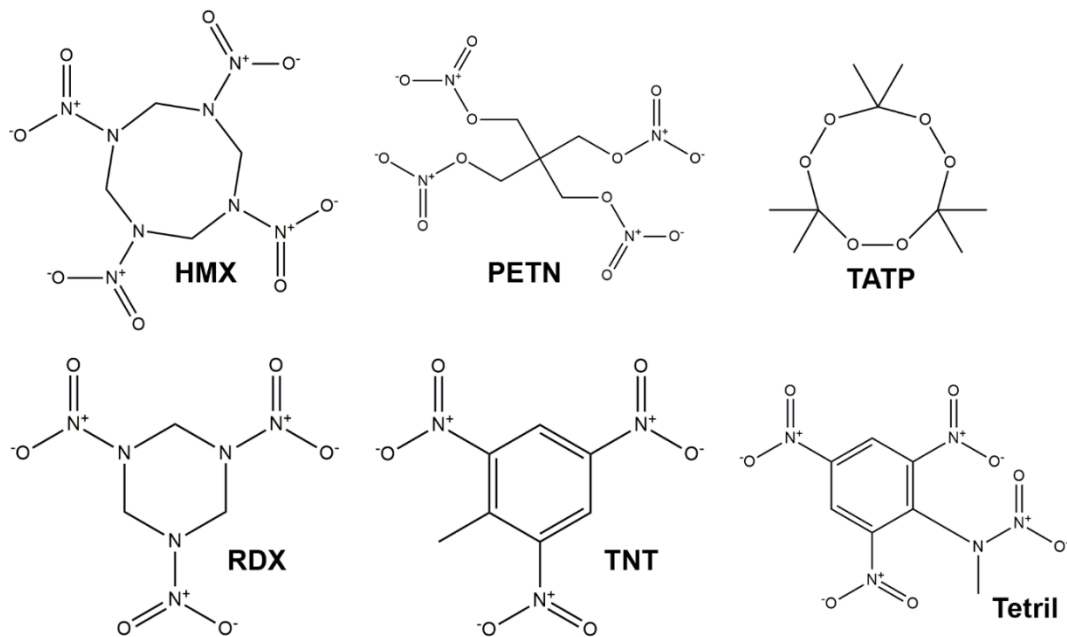
O uso de explosivos pelo mundo tem se tornado uma das principais preocupações das áreas de segurança pública. Tais artefatos são utilizados em diferentes situações, destacando-se os ataques terroristas que, devido ao grande número de vítimas normalmente envolvidas, tem se tornado um dos principais e mais problemáticos pontos de atenção. No ano de 2017, estima-se que cerca de 26.000 pessoas morreram em função de ataques terroristas (RITCHIE et al., 2019).

Embora no Brasil não se tenha relatos extensivos de ataques terroristas, os explosivos também ganharam destaque em outros eventos criminosos. A principal fonte do uso destes está relacionada a assaltos de bancos, caixas eletrônicos ou correspondentes (correios e lotéricas). Nos anos de 2017 e 2018, por exemplo, mais de 6.678 ataques a bancos foram registrados em todo o território nacional, e destes, mais de 3.214 envolviam o uso de explosões (CONTRAF-CUT; CONTRASP, 2017).

Farias (2008) descreve como explosivo uma substância pura ou uma mistura delas que é suscetível a uma brusca e violenta decomposição química quando submetidos a algum estímulo, que pode ser térmico, elétrico ou mecânico, desencadeando uma liberação de volume considerável de gases a elevada temperatura e pressão (FARIAS, 2008). Em todo o mundo, existe uma grande diversidade de explosivos utilizados, sejam eles comerciais ou caseiros (também chamados de explosivos improvisados).

Dentre os principais componentes de explosivos comerciais utilizados estão hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), tetranitrato de pentaeritritol (PETN), 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina (Tetril), tetranitro-octa-hidro-1,3,5,7-tetrazocina (HMX) e triperóxido de triacetona (TATP) (O'MAHONY; WANG, 2013b; OLIVEIRA et al., 2018). A estrutura de cada um destes compostos está apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Fórmula estrutural de alguns dos compostos mais utilizados na composição de explosivos.



Fonte: Própria autora.

Já explosivos caseiros geralmente são produzidos como alternativa em função da dificuldade de obtenção de explosivos industriais em determinadas regiões. Assim, alguns indivíduos optam pela produção ilegal a partir de matérias-primas de mais fácil obtenção. Um fator agravante é a disponibilidade de informações acerca da produção de explosivos caseiros encontradas na internet. Muitos dos artefatos caseiros são produzidos baseando-se em reações químicas entre compostos orgânicos aromáticos e ácido nítrico, reações envolvendo ácido perclórico com bases orgânicas, dentre tantas outras (KOTRLÝ et al., 2016).

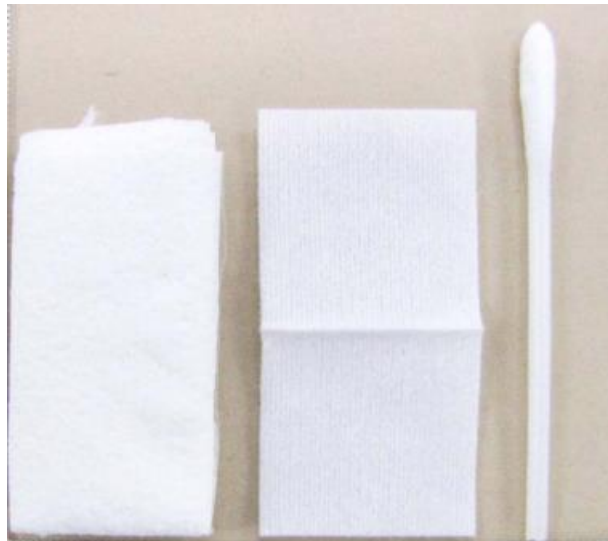
Neste contexto, a análise e investigação de crimes envolvendo o uso de bombas é uma etapa crucial para a reconstrução de eventos passados que possam contribuir para a busca por soluções do crime (PAWLOWSKI et al., 2017). A busca por vestígios pode se tornar um dos estágios mais importantes, pois geralmente são encontrados resíduos de explosivos não consumidos ou produtos da reação no local da explosão (HURI et al., 2017). Estes resíduos tem a capacidade de impregnar superfícies próximas ao local da explosão, assim como também podem ficar impregnados em indivíduos que tenham manuseado recentemente o material (ROMOLO et al., 2015). Uma vez encontrados, analisados e identificados, estes resíduos podem auxiliar em diversos pontos da investigação, como a associação do tipo de explosivo utilizado a determinados indivíduos ou grupos suspeitos de provocarem o ataque (TURILLAZZI et al., 2010). Outro caminho que pode ser adotado está na identificação de

resíduos nas mãos de suspeitos de terem manuseado um explosivo, uma vez que alguns deles podem permanecer na pele mesmo após a lavagem com água e sabão (HURI et al., 2017).

1.3 A etapa de coleta nos exames residuográficos

Com o intuito de coletar resíduos em cenas de crimes, alguns materiais vêm sendo amplamente utilizados, como *swabs* (hastes flexíveis), fita adesiva, papel de filtro, entre outros. Estes materiais, como por exemplo, os *swabs*, quando previamente umedecidos, têm capacidade de, ao ser esfregados na superfície contaminada, permitir a adesão do resíduo em sua superfície e possibilitar a análise por diversas técnicas analíticas (FARIAS, 2008). A Figura 6 apresenta alguns dos materiais coletores comumente utilizados em análises residuográficas.

Figura 6 - Diferentes tipos de coletores (adesivo, papel filtro e *swab*, respectivamente) já relatados na literatura para a coleta de resíduos em locais de interesse.



Fonte: Adaptado de Sung, Lee e Cho (2017).

Uma vez que o resíduo está aderido no *swab*, geralmente são necessários procedimentos de extração. Para explosivos, alguns autores demonstraram a utilização de solventes orgânicos, como acetona, acetonitrila, etanol e metanol (AHMAD; RAJENDRAN; HASSAN, 2008; BORUSIEWICZ; ZADORA; ZIEBA-PALUS, 2013; OXLEY et al., 2008; ROMOLO et al., 2015; SONG-IM; BENSON; LENNARD, 2012; TALATY et al., 2008; ZEICHNER et al., 2009). Para GSR, embora o uso de solventes orgânicos também seja relatado (OGSR), a maioria dos trabalhos demonstraram a utilização de ácidos inorgânicos

nos procedimentos de extração, especialmente ácido nítrico (IGSR) (AMADASI et al., 2013; ERDEN; DURMUS; KILIÇ, 2011; SALLES; BERTOTTI; PAIXÃO, 2012; SALLES; NAOZUKA; BERTOTTI, 2012; SELTENHAMMER et al., 2014).

Outro tipo de dispositivo utilizado em coletas de resíduos são os chamados *stubs*. Estes *stubs* consistem em um suporte de alumínio cujo diâmetro é compatível com o porta-amostra do equipamento do MEV e cuja superfície possui uma fita adesiva dupla face de carbono (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012). A etapa de coleta consiste em friccionar o *stub* na superfície suspeita de conter o GSR (FARIAS, 2008). A Figura 7 apresenta o modelo de um *stub* geralmente utilizado em análises forenses.

Figura 7 – Modelo de *stub* (dentro de um porta-*stub* com tampa) utilizado para coleta de resíduos para a realização de análises forenses.



Fonte: Própria autora.

Assim como os *swabs*, a extração de resíduos nos *stubs* também pode ser realizada com o uso de solventes orgânicos ou ácidos inorgânicos. Entretanto, estes dispositivos apresentam como vantagem a possibilidade de utilização diretamente em MEV/EDS, sem necessidade de qualquer etapa de tratamento.

Além desta vantagem, alguns trabalhos tem demonstrado que *stubs* têm proporcionado melhor desempenho do que os *swabs* como coletores. Este desempenho foi avaliado com

relação a quantidade de resíduos recuperados em superfícies contaminadas e também em função da estabilidade do resíduo nos dispositivos frente a longos períodos de armazenamento (GASSNER; WEYERMANN, 2016; REID et al., 2010; TAUDTE et al., 2016; TAUDTE; ROUX; BEAVIS, 2017). Tais aspectos são fundamentais em análise forense, uma vez que as quantidades presentes destes resíduos são baixas e necessitam de dispositivos capazes de coletar quantidades suficientes para que a análise possa ser realizada de maneira confiável. Além disso, pela possibilidade de não haver um laboratório próximo ou algum outro tipo de limitação que impeça a análise de ser realizada logo após a coleta, o material pode permanecer armazenado por um determinado período, consequentemente necessitando de estabilidade no coletor durante o armazenamento para evitar perda de material (TAUDTE; ROUX; BEAVIS, 2017).

Em 2012, O'Mahony e colaboradores apresentaram uma ideia promissora como alternativa para os *swabs* e *stubs* existentes, que consiste em utilizar um eletrodo de trabalho para realizar a função destes coletores durante as etapas de amostragem (O'MAHONY et al., 2012). Esta etapa consiste em esfregar o eletrodo de trabalho diretamente na superfície na qual os resíduos estejam depositados, ocorrendo, desta forma, a transferência direta do analito para a superfície do eletrodo. O eletrodo, então, é colocado na célula eletroquímica para a qual a varredura voltamétrica seja realizada. A ideia foi aplicada utilizando eletrodos impressos (SPE, do inglês *screen-printed electrodes*) para realizar a coleta de GSR em superfícies contaminadas e, posteriormente, este eletrodo é colocado na célula eletroquímica para a realização de uma varredura de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (SWASV) que permite a identificação de partículas metálicas presentes. Isso se mostrou vantajoso em vários aspectos, principalmente na diminuição do tempo de análise e eliminação de etapas de pré-tratamento, o que também minimiza o custo e a possibilidade de erros associados ao armazenamento e transporte de amostras.

O método sugerido pelos autores, também chamado "*Swipe and Scan*" se mostrou promissor e, a partir deste, surge como ideia principal deste trabalho o desenvolvimento de metodologias mais simples, rápidas e confiáveis baseadas em técnicas eletroquímicas e utilização de diferentes materiais como eletrodos de trabalho para a realização da coleta e detecção de resíduos comumente gerados em cenas de crimes, como explosivos e GSR, e que possam ser úteis no cenário atual para auxiliar na investigação em cenas de crimes.

Este tipo de análise apresenta metodologia similar à técnica de voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP, do inglês *voltammetry of immobilized microparticles*), uma vez que, na VIMP, as partículas sólidas do analito de interesse são imobilizadas na

superfície do eletrodo por meio do contato do eletrodo com a superfície contendo a amostra (CARVALHO et al, 2010). O grande diferencial está na realização da análise eletroquímica. No método “*Swipe and Scan*”, as micropartículas podem ser solubilizadas em eletrólito suporte durante a realização da análise, enquanto que, na VIMP, as micropartículas devem permanecer sólidas e, para isso, comumente utiliza-se de eletrólitos suporte nos quais o analito de interesse apresente baixa solubilidade (CARVALHO et al, 2010).

Desta forma, as seções posteriores descrevem o estado da arte das alternativas para a detecção de GSR e de explosivos desenvolvidas e utilizadas nos últimos anos.

1.4 Técnicas analíticas para a detecção de GSR

Em função da grande variedade de GSR que podem ser gerados durante um disparo, diversas técnicas vêm sendo utilizadas com o intuito de coletar e identificar estes resíduos. Para a análise de OGSR, diferentes técnicas vêm sendo empregadas nos últimos anos e associadas com o uso de *swabs* ou *stubs*. Dentre os resíduos mais comumente analisados, estão o metil centralita (MC), etil centralita (EC), difenilamina (DPA) e seus derivados e dimetilftalato (DMP). As principais técnicas utilizadas para análise deste tipo de resíduos são a espectrometria de massas (MS) (FEDICK; BAIN, 2017; TONG et al., 2001; WU et al., 1999), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS) (BENITO et al., 2015; GASSNER; WEYERMANN, 2016; LAZA et al., 2007) e espectrometria de mobilidade iônica (IMS) (ARNDT et al., 2012; YEAGER et al., 2015).

De maneira análoga, a análise de IGSR também tem sido realizada por diversas técnicas analíticas. As principais delas estão descritos a seguir, sendo chumbo, bário e antimônio alguns dos principais analitos de interesse. Com relação à coleta, em grande parte dos trabalhos descrito, esta foi realizada na mão de atiradores após a realização do disparo. Reis et al. (2003) e Sarkis et al. (2007) demonstraram a utilização de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (HRICP-MS) para determinar Sb, Ba e Pb (REIS et al., 2003; SARKIS et al., 2007). Heringer e Ranville (2018) utilizaram espectroscopia de massa com plasma acoplado induzido por partícula única (spICP-MS) para determinação de Pb, Sb ou Ba (HERINGER; RANVILLE, 2018).

Dockery e Goode (2003) utilizaram espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise de IGSR, o que permitiu a detecção da presença de bário (DOCKERY; GOODE, 2003). Fidan e Izgi (2009) utilizaram espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) para a determinação de antimônio

(FIDAN; IZGI, 2009). Também com um espaço destacado no cenário forense, a microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) foi demonstrada por Reid e colaboradores (2010) para a análise de Pb, Ba e Sb (REID et al., 2010).

A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP/OES) também foi demonstrada por alguns pesquisadores. Halim, Safian e Shazali (2003) utilizaram a técnica para determinação de Pb, Ba e Cu (HALIM; SAFIAN; SHAZALI, 2013). Já Vanini et al. (2014) avaliaram a determinação de Sb, Pb e Ba (VANINI et al., 2014) e Amadasi et al. (2013) propuseram a determinação de Pb, Sb, Ba, Zn e Cu (2013) (AMADASI et al., 2013).

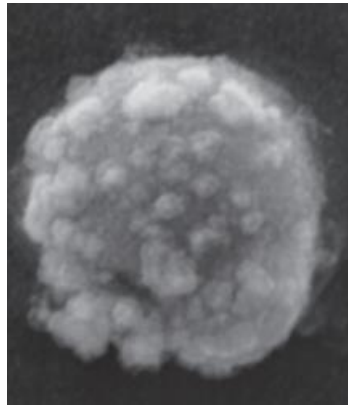
A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) também tem sido utilizada como estratégia para a determinação de partículas metálicas de GSR. Aliste e Chávez (2016) e Yüksel et al. (2016) propuseram metodologias baseadas em GFAAS para a determinação Sb, Pb e Ba (ALISTE; CHÁVEZ, 2016; YÜKSEL et al., 2016). Erol, Erdogan e Onar (2017) demonstraram a possibilidade de utilização da eletroforese capilar (CE) para determinação de nitrato e nitrito em amostras extraídas da mão de atiradores (EROL; ERDOGAN; ONAR, 2017). Buscando outras alternativas, Ferreira e colaboradores (2019) utilizaram a espectroscopia de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para análise de diversos metais, como Al, S, Ca, K, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Sb, Ba e Pb (FERREIRA et al., 2019).

Embora diversas pesquisas tenham apresentados várias alternativas de análises, o método internacionalmente reconhecido para essas análises emprega a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um sistema de análise de raios-X por espectrometria de energia dispersiva (EDS), conforme descrito na norma americana ASTM E1588-20. Nestes exames, o perito criminal, para atestar a ocorrência de disparo de arma de fogo, realiza a busca e a análise de resíduos inorgânicos e metálicos eventualmente presentes nas amostras. A norma também preconiza que a identificação inequívoca da partícula como GSR depende da presença simultânea de chumbo (Pb), bário (Ba) e antimônio (Sb), compondo a mesma partícula. A presença de outras combinações desses elementos (por exemplo, Pb/Sb, Pb/Ba e Ba/Sb) ou desses elementos isolados em partículas com essa mesma morfologia é indicativa de disparo de arma de fogo e são consideradas partículas consistentes e comumente associadas.

Além disso, essa partícula deve apresentar morfologia esferoide com aproximadamente 1 micrômetro de diâmetro, evidenciando sua origem a partir de um processo de fusão em alta temperatura e, assim, fornece um perfil único que permite a exclusão de outras fontes, sendo

chamadas de partículas características de GSR. Essa exclusão de outras fontes é uma etapa de grande importância, uma vez que as partículas de chumbo, por exemplo, podem ser provenientes atividades como o trabalho em oficinas mecânicas, postos de gasolina, técnicos de laboratório, entre outros (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012). Além destes, resíduos provenientes de pastilhas de freio também podem resultar na presença de chumbo, bário e antimônio (FARIAS, 2008). A Figura 8 mostra uma partícula característica de GSR analisada por MEV/EDS.

Figura 8 – Imagem de uma partícula característica de GSR obtida através de análise por MEV/EDS.



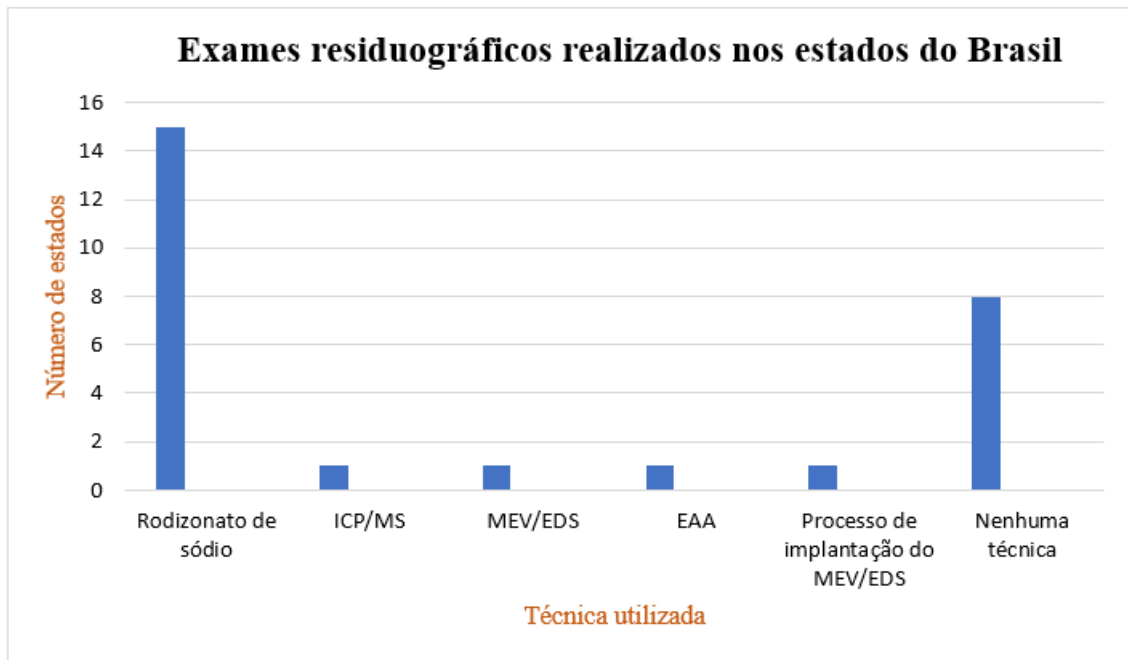
Fonte: Adaptada de Reis, Sarkis e Rodrigues (2004).

As análises por MEV/EDS são efetuadas em amostras coletadas por meio de *stubs* de alumínio recobertos por fita adesiva dupla face de carbono e esses suportes são inseridos na câmara de alto vácuo do MEV para então realização de uma busca dessas partículas. A vantagem deste sistema é a possibilidade de elevada ampliação e resolução das imagens e simultânea análise elementar das partículas encontradas. Por outro lado, este processo demanda um tempo excessivo de operação para varredura e caracterização, embora existam sistemas automatizados de busca de partículas. Outro fator limitante desta técnica é o seu reconhecido custo de aquisição e manutenção e não há nas perícias oficiais dos Estados da federação equipamentos suficientes para atender a elevada demanda (BRASIL, 2021). Além disso, o emprego do equipamento em análises portáteis não é possível.

Em função destas desvantagens do MEV/EDS, especialmente o alto custo, um levantamento realizado junto aos Institutos de Perícia Oficial de Natureza Criminal dos estados brasileiros e Distrito Federal, no ano de 2021, têm demonstrado que a maioria dos estados brasileiros realizam exame residuográfico pelo método colorimétrico que utiliza

Rodizonato de Sódio, enquanto outros utilizam de uma ou nenhuma técnica de análise (BRASIL, 2021). Os dados estão apresentados na forma de um gráfico representado na Figura 9.

Figura 9 – Gráfico representativo das principais técnicas para a realização de exames residuográficos nos estados brasileiros.



Fonte: Gráfico construído pela autora a partir de dados extraídos da Recomendação Técnica, da Perícia Oficial de Natureza Criminal, para revogação da técnica colorimétrica rodizonato de sódio para análise de resíduos de disparo de arma de fogo (BRASIL, 2021).

O gráfico mostra que as técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP/MS), MEV/EDS e espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) são pouco utilizadas nos estados brasileiros. Já o método colorimétrico por rodizonato de sódio, embora muito utilizado, não vem sendo recomendado (BRASIL, 2021). Esta técnica consiste em uma reação química entre o rodizonato de sódio e o chumbo, a qual leva a uma mudança na coloração da solução, que se torna rosa na presença de chumbo e laranja na presença de bário. Como principais vantagens, o método colorimétrico apresenta uma boa sensibilidade, baixo custo, rapidez e a portabilidade. Entretanto, a conforme descrito anteriormente, a identificação individual destas partículas não fornece evidência suficiente de que os resíduos gerados são provenientes de armas de fogo (FARIAS, 2008), a baixa precisão do método e o fato de consumir a amostra, o que inviabilizaria a realização de análises

comprobatórias por MEV/ED. Além disso, este procedimento comumente está relacionado com a ocorrência de resultados falso-positivos e falso-negativos (REIS; SARKIS; RODRIGUES, 2004).

Neste cenário, alternativas mais baratas, rápidas e portáteis que o MEV/EDS e alternativas mais sensíveis, seletivas e não destrutivas que o método colorimétrico, precisam ser buscadas e o campo da eletroanálise surge como uma alternativa promissora. Técnicas eletroquímicas estão comumente associadas com baixo custo da instrumentação, facilidade de operação, rapidez, seletividade e sensibilidade, além de uma grande variedade de modelos portáteis de potenciostatos que são encontrados. Assim, a subseção posterior traz algumas das principais metodologias propostas por diversos pesquisadores voltadas para a análise de GSR através de técnicas eletroquímicas.

1.4.1 Detecção eletroquímica de GSR

O uso de técnicas eletroquímicas para a análise de GSR está relacionado, na grande maioria dos casos, na determinação de metais. Conforme relatado por Oliveira e colaboradores (2018), os resíduos inorgânicos mais representativos e mais comumente encontrados em GSR são chumbo, bário e antimônio (OLIVEIRA et al., 2018).

A determinação de metais em eletroquímica envolve o uso de técnicas de redissolução anódica, que consistem na aplicação de um potencial suficiente para promover a eletrodeposição do analito na superfície do eletrodo, seguido de varredura voltamétrica que promove sua oxidação e conseqüente redissolução para a solução (ALEIXO, 2003).

O chumbo é um analito frequentemente alvo de novas pesquisas. Sua determinação, na maioria dos casos, está relacionada com sua presença como contaminante, especialmente em amostras de combustíveis (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2016; JOÃO et al., 2020a), fertilizantes (VASCONCELLOS et al., 2020), água (ALAM et al., 2019; FAN; LUO, 2021) e amostras biológicas (ROCHA et al., 2020a; VALERA et al., 2018).

Embora a determinação eletroquímica de antimônio também tenha sido relatada em alguns trabalhos, o principal interesse neste analito por parte de pesquisadores da área está na sua capacidade de formação de filmes na superfície do eletrodo durante a aplicação do potencial de deposição e conseqüente melhoria do desempenho eletroquímico para a determinação de outros metais pesados com os quais apresenta a característica de formação de amálgamas, por exemplo, com os metais cádmio e chumbo (HOCEVAR et al., 2007; TOGHILL et al., 2009).

Dentre as características que deram o destaque para os filmes de antimônio está a boa estabilidade em meios com elevada acidez ($\text{pH} < 2$) (baixa evolução de hidrogênio) e na presença de oxigênio dissolvido, baixa intensidade de sinal durante a sua redissolução, e a possibilidade de substituição de filmes de mercúrio e bismuto sem perda considerável de desempenho analítico do sensor (HOCEVAR et al., 2007; TESAROVA et al., 2009).

Com relação ao bário, este se trata de um dos principais desafios da eletroquímica. Sua determinação necessita de potenciais de redução extremamente negativos, mesmo com o uso de filmes para a modificação do eletrodo de trabalho (VUKI et al., 2012; WOOLEVER; DEWALD, 2001a). Tais potenciais são capazes de gerar evolução de gases, como H_2 proveniente da redução de H^+ de meios ácidos e interferem diretamente na observação do sinal do bário (RIDGWAY; VAJRAK, 2019).

Conforme descrito, a detecção simultânea de chumbo, bário e antimônio é considerada uma fonte de informação potencial para a comprovação da presença de GSR, enquanto que a detecção simultânea de dois deles (Pb/Sb ou Pb/Ba ou Sb/Ba) é considerada um indício (BRUNI; VELHO; OLIVEIRA, 2012). Considerando isto, vários pesquisadores tem dedicados esforços para propor novos procedimentos para determinação eletroquímica destes analitos.

Woolever, Starkey e Dewald (1999) demonstraram a utilização de voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica (DPASV) associada com eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com filme de mercúrio para a determinação simultânea de chumbo e antimônio em amostras de GSR coletadas da mão de atiradores com o auxílio de *swabs* (WOOLEVER; STARKEY; DEWALD, 1999). Dois anos mais tarde, o mesmo grupo de pesquisa demonstrou a determinação simultânea de chumbo e bário utilizando a mesma técnica e o mesmo eletrodo de trabalho (WOOLEVER; DEWALD, 2001b). Em ambos os trabalhos, a coleta, realizada em função do número de tiros e diferentes tipos de munições, evidenciou a presença de nano e microgramas para os analitos de interesse.

Rodriguez e colaboradores (2009) determinaram chumbo em amostras de GSR utilizando DPASV e um eletrodo de pasta de carbono modificado com filme de bismuto. As quantidades encontradas nas mãos de atiradores e coletadas através do uso de *swabs* foram estimadas na ordem de microgramas (RODRIGUEZ et al., 2009).

Erden, Durmus e Kiliç (2011) também realizaram a determinação simultânea de chumbo e antimônio utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio e associado com duas diferentes técnicas: voltametria de redissolução adsortiva catódica de pulso diferencial (DPCAdSV) e voltametria de redissolução adsortiva catódica de onda quadrada (SWAdSV).

A coleta foi realizada utilizando *swab* tipo adesivo e os resultados obtidos em ambas foram satisfatórios e permitiram a determinação de aproximadamente $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ambos os analitos nas amostras avaliadas (ERDEN; DURMUS; KILIÇ, 2011), sendo também condizentes com GFAAS, utilizada como técnica de comparação.

A determinação de chumbo em amostras de GSR também foi realizada por Salles, Naozuka e Bertotti (2012), utilizando SWASV. Neste trabalho, os autores utilizaram um microeletrodo de ouro na presença de solução eletrolítica ácida contendo íons cloreto. A coleta foi realizada utilizando um *swab* esfregado na mão de atiradores imediatamente após o disparo. A técnica de comparação utilizada foi GFAAS, sendo possível identificar a presença de chumbo em diferentes tipos de munição disparadas a partir de diferentes armas de fogo (pistolas e revólveres) (SALLES; NAOZUKA; BERTOTTI, 2012).

Vuki e colaboradores (2012) realizaram a determinação simultânea de componentes orgânicos e inorgânicos comumente presentes em GSR utilizando voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda-quadrada cíclica (C-SWV) em GCE. Em uma única varredura, foi possível determinar simultaneamente nitroglicerina, 2,4-dinitrotolueno (DNT), chumbo e antimônio. A determinação de difenilamina também foi realizada na presença dos metais descritos acima e zinco. A análise simultânea de bário e DNT também foi possível através da modificação do GCE com filme de mercúrio (VUKI et al., 2012). Entretanto, os autores não avaliaram o desempenho do método em amostras reais.

Trejos et al. (2018) desenvolveram um procedimento para análise de GSR utilizando LIBS e C-SWV associada com eletrodo impresso de carbono. Os analitos determinados foram chumbo, antimônio, nitroglicerina e DNT. As amostras foram coletadas da mão de atiradores utilizando *stubs* (TREJOS et al., 2018).

Promsuwan e colaboradores (2019) desenvolveram um sensor eletroquímico para análise de nitrito em GSR baseado em carbono vítreo modificado com compósito de partículas de paládio e microesferas de carbono vítreo e propuseram a detecção amperométrica por injeção em fluxo. As amostras foram coletadas de mão e roupas de atiradores utilizando *swabs* (PROMSUWAN et al., 2019).

O'Mahony et al. (2012) utilizaram um SPE modificado com ouro e demonstraram a aplicação para a determinação de Pb, Sb e Cu presentes nas amostras, novamente utilizando o método *Swipe e Scan*. Este simples protocolo representou um grande passo para a busca por métodos simples, de baixo custo, portabilidade e a eliminação de qualquer etapa de tratamento de amostra, uma vez que, na maioria dos casos, a extração de resíduos de *swabs* ou *stubs* é um procedimento necessário (O'MAHONY et al., 2012).

Desde então, este tipo de amostragem direta através da utilização de SPE tem sido relatado em outros trabalhos. Bandodkar e colaboradores (2013) demonstraram um SPE construído na ponta do dedo indicador de uma luva e utilizaram o sensor para amostragem e determinação voltamétrica de GSR e DNT através do contato direto do sensor com a superfície contaminada. Para a realização da varredura, um eletrólito suporte baseado em gel condutor (polietilenoglicol diacrilato em combinação com o líquido iônico C_2mimBF_4 e uso de Irgacure 2959 como iniciador da polimerização) é colocado no polegar que, então, é pressionado contra o eletrodo indicador, completando a célula eletroquímica. O sensor apresentou desempenho satisfatório para a determinação voltamétrica de GSR e DNT (BANDODKAR et al., 2013).

O'Mahony et al. (2014) demonstraram a utilização de um SPE com fita adesiva condutiva de dupla face de carbono. O método voltamétrico (SWASV) foi apresentado como *screening*, seguido de confirmação da identificação das partículas de GSR através de MEV/EDS. Os sinais voltamétricos permitiram a identificação de Pb e Sb/Cu nas amostras, enquanto que foi possível observar a presença de partículas de Ba, Pb e Sb através do MEV/EDS (O'MAHONY et al., 2014).

Hashin, Zain e Jaafar (2016) desenvolveram um método baseado em voltametria cíclica para determinação de Cu em amostras de GSR através do contato direto de um SPE de carbono não modificado e modificado com nanopartículas de ouro na mão do atirador. O método comparativo utilizado pelos autores foi a ICP/OES (uso de *swab* de algodão seguido de extração) e uma boa concordância entre os resultados foi observada. Também foi observado melhor desempenho do SPE modificado, especialmente devido ao aumento da área superficial do eletrodo modificado com relação ao eletrodo não modificado, além do efeito catalítico e rápido transporte de massa (HASHIM; ZAIN; JAAFAR, 2016).

Em função da simplicidade deste tipo de análises em que o eletrodo é diretamente esfregado em locais que são considerados fontes potenciais de resíduos de GSR, alguns materiais podem ser estudados como alternativas que possam ser utilizadas em laboratórios forenses. Uma vez que são esfregados na superfície, é interessante que o material do eletrodo de trabalho tenha as seguintes características para atuar como um bom coletor/sensor eletroquímico: condutividade elétrica, flexibilidade, baixo custo (descartável), não-alérgico e rugosidade para favorecer a adesão do resíduo de interesse. Tais características foram levadas em consideração para a escolha dos materiais utilizados neste trabalho e os mesmos serão discutidos posteriormente.

1.5 Técnicas analíticas para a detecção de resíduos de explosivos

Assim como a análise de GSR, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de coletar e analisar resíduos de explosivos presentes em diversos tipos de superfícies nas últimas décadas. De maneira similar, a utilização de *swabs* e *stubs* associadas com várias técnicas analíticas serão descritas a seguir.

Lloyd e King (1990) utilizaram um *swab* para coleta de explosivos em mão de indivíduos que tenham manuseado o explosivo Semtex (explosivo baseado em RDX e PETN) e desenvolveram um procedimento analítico utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção eletroquímica; os resultados demonstraram a persistência de RDX na mão do indivíduo, sendo encontrados cerca de 29 ng do explosivo (LLOYD; KING, 1990).

Oxley e colaboradores (2008) utilizaram IMS para a determinação de TATP, TNT, NG e EGDN em cabelo exposto ao vapor destes explosivos. Neste trabalho, os autores demonstraram três diferentes protocolos de análise: injeção direta do cabelo no IMS, *swab* do cabelo e análise direta e extração com uso de acetonitrila. Nos três protocolos, foi possível a identificação dos explosivos na ordem de microgramas (OXLEY et al., 2008).

Talaty e colaboradores (2008) realizaram a coleta e detecção de RDX, HMX, TNT e PETN, além de drogas de abuso, como heroína, cocaína e metanfetamina, em diferentes classes de tecidos (sintéticos e naturais) utilizando *swabs* e como técnica a espectrometria de massas com ionização por electrospray. O método proposto permitiu a identificação de nanogramas dos explosivos nas amostras avaliadas (TALATY et al., 2008).

Swabs também foram utilizados por Ahmad, Rajendran e Hassan (2008) para a coleta de PETN em mãos (com e sem luva) de membros do exército que manusearam o explosivo durante uma operação militar e a análise foi realizada por HPLC com detecção espectrofotométrica na região do UV. As quantidades do explosivo estavam na faixa de 4,7 a 130 mg (AHMAD; RAJENDRAN; HASSAN, 2008).

Zeichner e colaboradores (2009) demonstraram um *stub* revestido com fita dupla face para a coleta e determinação de TNT, RDX e PETN usando cromatografia gasosa e IMS. A coleta foi realizada em mãos de indivíduos que manusearam os explosivos. O método permitiu a determinação de 25 a 50 ng para TNT e RDX e 0,5 a 1 µg de PETN nas amostras avaliadas (ZEICHNER et al., 2009).

A IMS também foi demonstrada na análise de RDX e TNT por Staymates, Grandner e Gillen (2011). Neste trabalho, os autores utilizaram um *swab* a base de fibra de vidro

revestido com politetrafluoretileno (também conhecido como Teflon™) e o revestiram com adesivo de silicone para melhorar a eficiência na coleta de partículas. O material se mostrou eficiente para a coleta dos explosivos em superfícies que simulam materiais presentes em malas, veículos, roupas e bolsas para laptop (STAYMATES; GRANDNER; GILLEN, 2011).

Um procedimento de extração de resíduos de explosivos (TNT, PETN, RDX, TATP, clorato e nitrato) foi desenvolvido e otimizado por Song-im, Benson e Lennard (2012), utilizando um tecido à base de poliéster umedecido com álcool. O protocolo desenvolvido se mostrou viável para a coleta e determinação de TNT, PETN e clorato em superfícies laminadas utilizando a cromatografia em fase gasosa ou líquida acoplada a espectrometria de massas, para análise de resíduos orgânicos, enquanto os resíduos inorgânicos foram determinados por eletroforese capilar (SONG-IM; BENSON; LENNARD, 2012).

Borusiewicz, Zadora e Zieba-Palus (2013) também utilizaram *swabs* umedecidos com acetona na investigação da presença de explosivos em “placas de testemunho” colocadas em local próximo a explosões controladas. A técnica utilizada foi a HPLC com detector de UV e os resultados evidenciaram a presença de vários explosivos na ordem de miligramas (BORUSIEWICZ; ZADORA; ZIEBA-PALUS, 2013).

Gong e colaboradores (2014) desenvolveram um novo método utilizando espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) de um *swab* de algodão modificado com nanopartículas de prata e o método permitiu a identificação de 2,4-dinitrotolueno (DNT) em impressões digitais deixadas em lâmina de vidro (GONG et al., 2014).

O uso de *swabs* para a detecção de TNT também foi demonstrado por Romolo e colaboradores (2015). Os autores avaliaram a presença de resíduos em superfícies de metal, plástico, papelão, tecido de carpete, madeira, superfícies de fita adesiva, amostras de solo e coletadas de mão sem luva anteriormente e posteriormente a lavagem com água e água e sabão, através da realização de imunoenaios. Este trabalho também demonstrou que os resíduos podem permanecer na pele em grande quantidade após lavagem apenas com água, enquanto que a lavagem com água e sabão remove grande parte dos resíduos, mas ainda foi possível realizar a detecção. A persistência de resíduos por 2 h na pele, sem lavagem, também foi observada (ROMOLO et al., 2015).

Um novo *swab* também foi desenvolvido por Sung, Lee e Cho (2017), com o intuito de aumentar a eficiência na recuperação de explosivos, como TNT, RDX, tetril, HMX, PETN e nitroglicerina em superfícies de roupas. O material utilizado para uso como *swab* consistiu em lenços de limpeza obtidos comercialmente e a técnica utilizada foi LC e espectrometria de

massa de tempo de vôo em quadrupolo. Os resultados demonstraram recuperação satisfatória dos resíduos de explosivos avaliados (SUNG; LEE; CHO, 2017).

Além das metodologias propostas na literatura, alguns estados brasileiros tem relatado alguns procedimentos operacionais padrão em locais de explosão, como agências e caixas eletrônicos, visando determinar a dinâmica dos fatos, a autoria, a reconstituição do artefato empregado e até mesmo um “padrão” da sua confecção (BRASIL, 2012). A Polícia Militar de Minas Gerais (MG) descreve que, em caso de ser encontrado explosivo não detonado no local, deve-se acionar grupos como o Batalhão de Operações Policiais Especiais (BOPE-PM), objetivando obter informações a respeito do dispositivo, além de realizar buscas no ambiente por vestígios de restos de explosivos que possam estar presentes (POLÍCIA MILITAR DE MINAS GERAIS, 2017). Já a Polícia Civil, também de MG, descreve que a coleta de resíduos deve ser feita, preferencialmente, no epicentro da explosão, empregando de três a cinco swabs secos ou discos de algodão, com posterior armazenamento em microtubos de plástico ou recipientes de vidro (JÚNIOR, 2017). Entretanto, não foi relatada uma técnica analítica padrão para a identificação destes resíduos.

Em Alagoas, o Manual de Solicitação de Perícia descreve, como procedimento de exame em locais de explosões químicas e locais de fabricação, armazenamento e comercialização de materiais explosivos, a coleta de até 5 g, quando possível, dos materiais constatados no local dos exames, seguido de armazenamento em embalagens plásticas estéreis para a realização de análises químicas (PEREIRA et al., 2019), não informando novamente a técnica utilizada para a realização desta análise.

Neste contexto, em função da necessidade de atender as demandas locais para análise e identificação de explosivos por meio de metodologias simples e confiáveis, as técnicas eletroquímicas também surgem com grande potencial, especialmente pela possibilidade em utilizar o eletrodo de trabalho como coletor e sensor, o que apresenta grandes vantagens com relação as técnicas descritas na literatura, especialmente por eliminar etapas de extração de explosivos dos *swabs* utilizados na grande maioria dos trabalhos e pela portabilidade associada com as técnicas eletroquímicas.

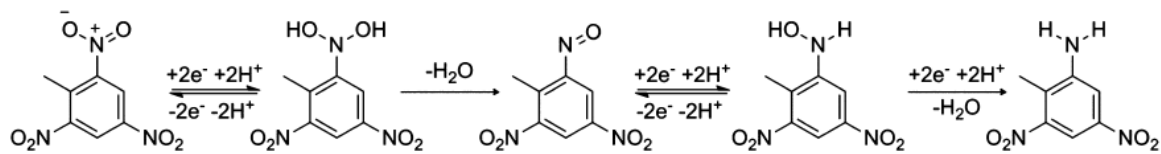
1.5.1 Detecção eletroquímica de explosivos

A análise de explosivos pode ocorrer de duas formas principais: análise de traços ou bulk. A análise em traços geralmente envolve a detecção de explosivos utilizando métodos de coleta, tanto em fase de vapor, quanto na forma de partículas microscópicas. Já as análises de

bulks de explosivos envolvem a detecção de grandes quantidades em massa dos explosivos, com partículas macroscópicas (FATAH et al., 2008).

O TNT tem sido relatado como um dos explosivos mais utilizados e amplamente estudados nos últimos anos. O mecanismo de redução eletroquímica em solventes aquosos já foi descrito na literatura por Chua, Pumera e Rulišek (2012) e pode ser visto na imagem a seguir:

Figura 10 – Mecanismo da redução eletroquímica de cada grupo nitro presente na molécula de TNT em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Chua, Pumera e Rulišek (2012).

Na molécula de TNT, a presença do grupo nitro que a torna suscetível a reações de redução eletroquímica. A razão pela qual este grupo é facilmente reduzido é a deficiência de elétrons no átomo de nitrogênio que faz com que este seja um ótimo receptor de elétrons (WANG, 2007). O mecanismo, apresentado na Figura 10, ocorre em cada um dos três grupos nitro da molécula, levando à formação, inicialmente, de hidroxilamina e, posteriormente, de grupos amina. Assim, comumente observa-se três picos de redução para a molécula de TNT quando esta é submetida a uma varredura eletroquímica, com 6 elétrons envolvidos na redução de cada grupo nitro (O'MAHONY; WANG, 2013b; YU et al., 2017).

O RDX (hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina) também é um explosivo que apresenta grupos nitro em sua estrutura, conforme mostrado na Figura 5. Em função desta característica, alguns autores também exploraram sua determinação através da redução eletroquímica em diferentes sensores (BONIN et al., 2004; CHEN et al., 2010; LY; KIM; KIM, 2002). O mecanismo proposto envolve a redução do grupo nitro para formação de hexahidro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazina, o que ocorre com duas etapas sucessivas com 2 elétrons e 2 prótons. Desta forma, a etapa de redução geral envolve um total de 4 elétrons no processo para cada grupo nitro e o produto final da redução completa é hexahidro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazina (BONIN et al., 2004).

Diferentemente da análise de GSR, que já apresenta um grande número de trabalhos que utilizam o eletrodo de trabalho como coletor, a análise de explosivos ainda é, na grande

maioria dos casos, estudada através da utilização de técnicas analíticas mais complexas e que envolvem utilização de *swabs* e etapas de extração, conforme descrito na seção anterior. Até o presente momento de desenvolvimento deste trabalho, não foram encontrados relatos de métodos eletroquímicos aplicados para a análise de resíduos de explosivos e posterior identificação em cenas de crimes, com exceção do sistema desenvolvido por Bandokar e colaboradores (2013) e descrito na seção anterior, no qual os autores realizaram a determinação voltamétrica de DNT em um SPE construído na luva (BANDODKAR et al., 2013).

Os outros trabalhos que almejam a identificação de explosivos foram desenvolvidos com o foco principal de servir como complemento para análise de resíduos de disparo de arma de fogo, uma vez que TNT, PETN, DNT, entre outros, podem estar presentes nos componentes do primer (TREJOS et al., 2018; VUKI et al., 2012).

Como o foco desta tese está diretamente relacionado com a análise de vestígios residuais em cenas de crimes, os trabalhos que envolvem a determinação eletroquímica dos explosivos em solução não foram descritos nesta seção, pois, mesmo que explosivos como TNT, RDX, PETN e TATP tenham sido determinados por diversas técnicas eletroquímicas, estas determinações realizadas em soluções atenderiam ao princípio de identificação da amostras em bulk, mas não atenderiam a busca e identificação de traços de explosivos em cenas de crimes.

Assim, uma das principais perspectivas é a busca por um material que possa atender ao princípio de análise de resíduos de explosivos e que possa atuar tanto como coletor, quanto como sensor. Neste cenário, os eletrodos baseados em carbono se apresentam como excelentes candidatos, especialmente em função da grande variedade de materiais de carbono existentes e pelo excelente desempenho eletroquímico quando utilizados como sensor (QURESHI et al., 2009). Um dos materiais promissores que vêm sendo estudados nos últimos anos e que atende as características desejadas é a folha de grafite (GS), que será detalhada na seção posterior.

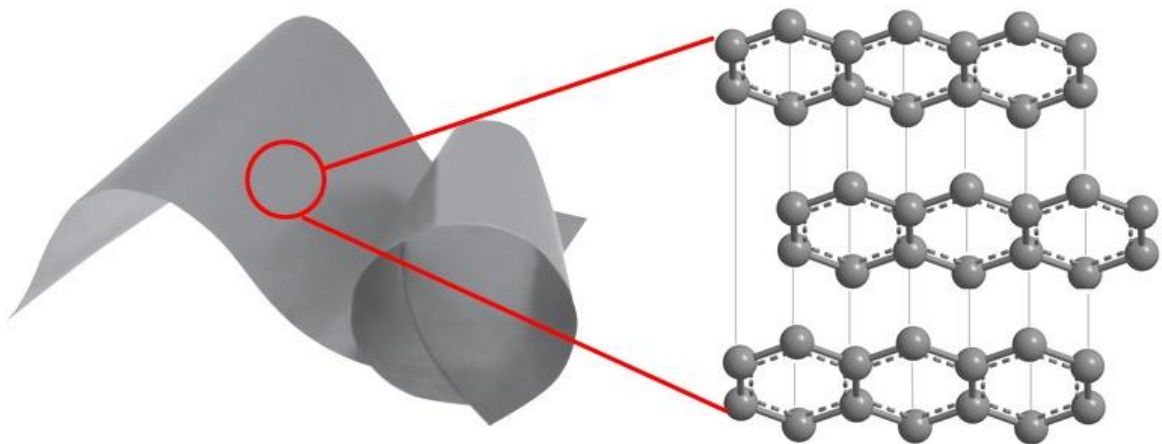
1.6 Folha de grafite (GS)

Nos últimos anos, diversas pesquisas e diversos materiais vêm surgindo como alternativa a eletrodos de trabalho convencionais, muitas vezes buscando alternativas que associem baixo custo e bom desempenho. Neste cenário, o desenvolvimento de materiais com a composição baseada em grafite vem apresentando um grande potencial e, dentre os

materiais de carbono flexíveis e disponíveis comercialmente, um dos mais populares é a folha de grafite (GS, do inglês, *graphite sheet*) (CHO et al., 2020).

As folhas de grafite obtidas comercialmente consistem em substratos condutores de filmes poliméricos de alta flexibilidade de grafite com um grande nível de organização estrutural, com estrutura semelhante à de um único cristal de grafite (CRONIN; BOWTELL, 2018; XIE; JIN; XU, 2019). A representação de uma das folhas que podem ser encontradas comercialmente está representada na Figura 11.

Figura 11 – Esquema da folha de grafite (GS).



Fonte: Adaptado de Panasonic (2021).

Uma das formas de produção deste tipo de grafite flexível, na forma de um pedaço de papel fino e com facilidade para ser cortado, consiste na compressão de pilhas de flocos de grafite sem aglutinante, fazendo com que o material sofra adesão em função da pressão aplicada (JAGADEESH; LAKSHMINARAYANAN, 2019). Estes materiais apresentam uma grande diversidade de vantagens do ponto de vista do desenvolvimento de novas tecnologias. Juntamente com a flexibilidade e a leveza, este material apresenta superfície lisa (a olho nu) com elevada uniformidade em sua composição, além de alta condutividade térmica e elétrica em ambos os lados (PEREIRA et al., 2019; SILVA et al., 2019).

Outras características que tem chamado a atenção de diversos pesquisadores são o baixo custo de obtenção do material, a elevada versatilidade para fabricação de dispositivos de diversas formas e tamanhos de uma maneira simples (como o corte com tesouras, por exemplo) (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010). A boa resistência mecânica associada com uma espessura ultrafina e leve também se torna um atrativo, uma vez que permite que a folha de grafite seja enrolada ou incorporada em diversos tipos de dispositivos (LIU; HUI;

HUI, 2016; WANG; KAN, 2018). No quesito econômico, o baixo custo favorece sua utilização como dispositivo analítico descartável (WANG; KAN, 2018), fator relacionado diretamente com a grande disponibilidade da matéria prima necessária para sua produção (FAN; HAO; KAN, 2017).

Em função destas propriedades excepcionais, este material já foi utilizado no desenvolvimento de células combustíveis microbianas (KIM et al., 2007), capacitores e supercapacitores (FARAJI; ABEDINI, 2018; YU et al., 2018; ZHANG et al., 2013a), no desenvolvimento de tecnologias para geração de energia (JABERI; GHAFFARINEJAD, 2019), de novos dispositivos eletrônicos (JANG et al., 2019), dispositivos de absorção de radiação eletromagnética (DU et al., 2018; YUAN et al., 2018), armazenamento de energia térmica (LI et al., 2019; WU et al., 2019), células solares (CHO et al., 2020), baterias (YANG et al., 2018; YAO et al., 2012) e células a combustível (JAGADEESH; LAKSHMINARAYANAN, 2019).

No campo da eletroanálise, o uso deste material também tem sido relatado em alguns trabalhos para o desenvolvimento de novos procedimentos de análise. A primeira aplicação encontrada foi demonstrada por Oliveira, Munoz e Angnes (2010), sendo voltada para análise de ácido ascórbico, zinco e paracetamol em fármacos utilizando voltametria cíclica, SWASV e amperometria associada com um sistema de análise por injeção em fluxo (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010).

A folha de grafite também foi demonstrada como eletrodo de trabalho para a determinação individual de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico utilizando voltametria de pulso diferencial como técnica de análise. Anteriormente ao uso, a folha foi submetida a um procedimento de esfoliação realizado através do simples contato de uma fita adesiva com sua superfície, o que promoveu melhorias na atividade eletrocatalítica do material em função do aumento da irregularidade da superfície. O método proposto também demonstrou a possibilidade de determinação simultânea de ácido ascórbico e dopamina e também de dopamina e ácido úrico (CAI et al., 2014).

Pereira et al. (2019) demonstraram a melhoria do desempenho eletroquímico de folhas de grafite como sensor através de um simples procedimento de ativação eletroquímica em meio ácido e também através de tratamento com plasma de O₂ e CO₂. A eficiência dos tratamentos foi comprovada através do bom desempenho do sensor para a determinação amperométrica de dopamina (PEREIRA et al., 2019).

A aplicação da folha na construção de bioeletrodos também foi demonstrada por Cercado e colaboradores (2016). A melhoria na performance analítica do material foi obtida

após três diferentes métodos de oxidação: químico, eletroquímico e térmico (CERCADO et al., 2016).

Outro tipo de aplicação da folha de grafite relatado na literatura consiste na sua utilização como substrato para obtenção de eletrodos modificados. Conforme descrito anteriormente, o baixo custo do material associado com excelente condutividade elétrica são fatores importantes na busca pelo desenvolvimento de novos procedimentos de análise. Liu et al. (2015) desenvolveram um sensor não-enzimático a partir do crescimento vertical de nanofolhas de NiO na superfície condutiva da folha de grafite para determinação amperométrica de H₂O₂ com elevadas seletividade, sensibilidade e estabilidade (NiO/GS) (LIU et al., 2015).

A modificação da folha de grafite com filme de polianilina sulfonada/antimônio também foi demonstrada e permitiu a determinação simultânea de trações de cádmio e chumbo utilizando voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica (DPASV) (LIU et al., 2016). Catecol e hidroquinona também foram determinados simultaneamente utilizando voltametria de pulso diferencial (DPV) associados com folha de grafite modificada a partir da eletrodeposição de nanopartículas de ouro (FAN; LI; KAN, 2016).

Liu, Hui e Hui (2016) desenvolveram um dispositivo baseado em folha de grafite modificada com nanofolhas de CuCo₂O₄ para aplicação tanto como supercapacitor quanto como sensor amperométrico não-enzimático para determinação de glicose (LIU; HUI; HUI, 2016). O material também foi utilizado como um substrato para modificação com azul da Prússia e nanopartículas de ouro, permitindo o sensoriamento de NADH com elevada sensibilidade, além de boa atividade eletrocatalítica para determinação de H₂O₂ (WANG; KAN, 2018). Também foi demonstrada a aplicação de folha de grafite modificada com nanopartículas de ouro/polímero de impressão molecular para a fabricação de um sensor eletroquímico para detecção seletiva de terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (FAN; HAO; KAN, 2017).

Recentemente, Silva et al. (2019) investigaram as propriedades de diferentes folhas de grafite disponíveis comercialmente para aplicações em eletroanálises, sem nenhuma etapa de tratamento prévio. As folhas avaliadas foram obtidas de diferentes marcas, espessuras, condutividade elétrica e organização estrutural. Os resultados evidenciaram um melhor desempenho analítico (similar a um eletrodo de carbono vítreo) para a folha de grafite obtida da Panasonic, com espessura de 0,07 mm e condutividade elétrica de 55,6 S cm⁻¹. A homogeneidade da superfície do material também garantiu uma ótima reprodutibilidade entre

diferentes eletrodos e o desempenho do material foi satisfatório para a determinação catecol, dopamina, ciprofloxacina, cádmio e chumbo (SILVA et al., 2019).

Considerando este potencial já demonstrado pelas folhas de grafite para aplicações em eletroanálise, este trabalho considerou o material descrito anteriormente, fornecido pela Panasonic, como candidato ideal para análises de resíduos de interesse forense. As principais razões são o desempenho apresentado diretamente como eletrodo de trabalho, sem necessidade de tratamento prévio ou etapas de modificação, e a reprodutibilidade obtida entre diferentes eletrodos cortados da folha comercial, além da elevada flexibilidade, o que pode favorecer o contato da folha com a superfície de interesse e favorecer a adesão de resíduos em sua superfície. Juntamente a isso, o baixo custo do material (inferior a US\$ 0,10 por eletrodo), especialmente quando comparado com eletrodos convencionais, também se torna um atrativo, uma vez que pode ser utilizado em análises de rotina e descartado posteriormente à sua utilização (SILVA et al., 2019).

1.7 Impressão 3D

Nas últimas décadas, a impressão 3D, também conhecida como manufatura aditiva, têm apresentado um crescimento exponencial em diversas áreas. Seu uso tem sido relatado em vários campos, como engenharia mecânica, medicina, indústria alimentícia e aeroespacial (CARDOSO et al., 2020a; FARAHANI; DUBÉ; THERRIAULT, 2016).

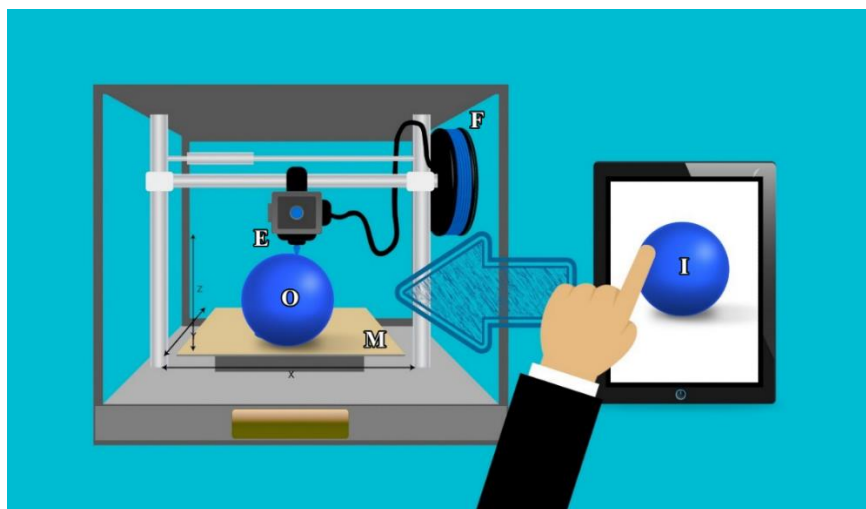
Inúmeras vantagens são obtidas através do uso desta nova tecnologia, especialmente para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que fornece a possibilidade de obtenção de novos dispositivos e tecnologias com baixo custo em relação a outros métodos, boa performance, versatilidade para obtenção de materiais com diferentes formas e desenhos com elevada precisão e prototipagem rápida com um número incrível de possibilidades (AMBROSI; PUMERA, 2016; CARDOSO et al., 2020a). Neste contexto, uma das áreas que mais tem se beneficiado desta nova tecnologia é a Eletroanalítica, especialmente na construção de células eletroquímicas ou eletrodos de trabalhos com menor custo de produção e desempenho similar ou superior a alguns métodos disponíveis (AMBROSI; PUMERA, 2016; SILVA et al., 2021).

O processo de fabricação de estruturas tridimensionais pode ser resumido segundo as seguintes etapas. Primeiramente, o modelo do objeto a ser impresso é criado com o auxílio de softwares de modelagem ou pode ser escaneado a partir de um objeto real. Em seguida, o modelo é convertido para o formato STL (termo que se origina da palavra *stereolitography*)

que é compatível com um software de fatiamento da imagem (também conhecido como *slicer*). O fatiamento da imagem 3D em várias camadas bidimensionais será compreendido em um arquivo com formato GCODE que nada mais é um mapa de posições de eixo xyz e extrusor que será executado pela impressora. Dessa forma, o objeto 3D é gerado a partir da deposição de uma sequência de camadas bidimensionais até a obtenção da estrutura final (AMBROSI; PUMERA, 2016; CARDOSO et al., 2020a).

Dentre as diferentes técnicas que podem ser utilizadas para a deposição do material, a modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês *fused deposition modeling*) vem sendo uma das mais empregadas, tanto no meio acadêmico quanto em processos industriais (FARAHANI; DUBÉ; THERRIAULT, 2016). Esta técnica se baseia no processo de extrusão de um filamento de um termoplástico através do bico aquecido da impressora, que torna o termoplástico semi-fundido e deposita o material polimérico sobre a base (mesa) da impressora, na qual o termoplástico se solidifica. Cada camada é depositada e esta deposição de camada sobre camada ocorre até a construção do objeto final (CARDOSO et al., 2020a). A Figura 12 mostra o esquema de uma impressora 3D do tipo FDM. As principais vantagens apresentadas por este tipo de técnica estão na grande versatilidade e no baixo custo de obtenção de filamentos e de impressoras 3D (AMBROSI; PUMERA, 2016).

Figura 12 – Esquema de funcionamento de uma impressora 3D do tipo FDM. (I) Imagem gerada em um software adequado e convertida para o formato STL; (F) filamento utilizado para a impressão; (E) bico extrusor que promove o aquecimento do filamento; (M) mesa sobre a qual ocorre a deposição camada por camada, até a construção do objeto final (O).



Fonte: Adaptado de Mohamed Hassan, em Pixabay (PixaBay, 2022).

Diversos materiais poliméricos podem ser utilizados na impressão 3D por FDM, como policarbonato, poliamida, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e ácido polilático (PLA), sendo os dois últimos os mais amplamente utilizados no campo da eletroanálise (AMBROSI; PUMERA, 2016). Além do baixo custo, estes materiais apresentam vantagens extremamente promissoras. O ABS, por exemplo, tem como principais vantagens a elevada resistência ao impacto, boa resistência térmica e flexibilidade moderada. Já o PLA é versátil, tem boa flexibilidade, é fácil de ser manuseado, além de ser biodegradável e apresentar menor toxicidade com relação ao ABS (SILVA et al., 2021).

As vantagens apresentadas por estes materiais têm levado ao desenvolvimento de novos procedimentos para a melhoria de suas propriedades e, conseqüentemente, do seu desempenho, como a condutividade elétrica, resistência mecânica e flexibilidade, expandindo, assim, suas aplicações. Para atingir este objetivo, um procedimento que vem se destacando é a modificação do material polimérico por meio da introdução de materiais condutores, como grafite e grafeno, por exemplo, levando à formação de compósitos. O grafeno é um dos materiais mais utilizados para o desenvolvimento de novos dispositivos nos últimos anos em função de suas excepcionais propriedades, como grande área superficial, excelentes condutividades térmica e elétrica e resistência mecânica (SHAO et al., 2010).

Wei et al. (2015) demonstram a incorporação de folhas de grafeno em filamentos de ABS e PLA para a obtenção de compósitos e estudaram as propriedades do novo material obtido a partir de diferentes proporções de grafeno em massa. A incorporação foi realizada através da dispersão de óxido de grafeno (GO) e o filamento em N-metil-2-pirrolidona, seguido de redução química com hidrazina para a obtenção de rGO. A dispersão foi precipitada com água e, após a secagem, foi extrusada para geração do filamento para o uso na impressora 3D. Os resultados demonstraram que teores mais baixos de grafeno permitiram maior homogeneidade do material e a conseqüente impressão contínua, enquanto que teores mais elevados provocaram entupimento do bico da impressora. Logo, os autores optaram pela proporção de 5,6% em massa de grafeno como sendo ideal para a impressão. O aumento da condutividade elétrica também foi observado com o aumento do teor do grafeno. Contudo, agregações das folhas foram observadas para os compósitos contendo teores mais elevados (7,4%). Todas as caracterizações evidenciaram a incorporação do grafeno ao material através da presença de defeitos estruturais e ligações sp^2 entre átomos de carbono do grafeno, e também a redução química de GO para rGO. O material compósito também apresentou uma rigidez superior com relação aos precursores (WEI et al., 2015).

Zhang e colaboradores (2016) também estudaram formação do compósito entre grafeno e PLA, uma vez que a dispersão de grafeno no polímero resulta em uma mistura homogênea e permitiu a fabricação do compósito flexível (6% em massa). Após a extrusão, foi observado que o grafeno apresenta uma alta orientação no PLA, o que ajudou a melhorar a condutividade do compósito e o processo de extrusão. Proporções mais elevadas de grafeno (8%) provocaram aumento considerável na rigidez do material, o que dificultou sua utilização na fabricação de estruturas impressas. Assim, 6% de grafeno foi considerado o ideal para conservar a flexibilidade. Também foi observado que diferentes proporções de grafeno provocaram variações na viscosidade e no ponto de fusão do PLA, além do fato de que o material compósito apresentou boas propriedades mecânicas e flexibilidade (ZHANG et al., 2016).

Atualmente, o filamento de PLA-grafeno (G/PLA) é um material compósito encontrado comercialmente com ácido polilático (PLA) como matriz polimérica e uma dispersão de fibras de grafeno para fornecer melhor desempenho mecânico e elétrico (PAULA et al., 2018). Este filamento compósito pode ser adquirido com o nome comercial de Black Magic (fabricante com mesmo nome), embora o fabricante não revele a porcentagem de grafeno incorporado na matriz de PLA. Além dele, também há filamentos compósitos formados a partir de outros materiais de carbono com o PLA, como ProtoPasta, que consiste em um filamento baseado no compósito *carbon black*-PLA¹ (CB/PLA). Estes materiais vem sendo cada vez mais utilizados no desenvolvimento de eletrodos de trabalho para diversos tipos de aplicações.

Cardoso et al. (2018) construíram um eletrodo planar obtido a partir da impressão utilizando filamento condutivo de G/PLA. Este material demonstrou a possibilidade de obtenção de desempenho superior a um eletrodo de GC na determinação de catecol e dopamina, sem nenhum tipo de tratamento prévio. O eletrodo apresentado possui um baixo custo de produção e com boa velocidade para a impressão de eletrodos (oito unidades são impressas em cerca de 30 min) e o bom desempenho eletroquímico foi associado à presença de grupos funcionais oxigenados encontrados durante a caracterização morfológica da superfície. Juntamente a isto, os autores também demonstraram um novo design para construção de células eletroquímicas a partir de impressão 3D utilizando ABS. As células foram desenhadas para a utilização de diversos tipos de eletrodos planares, como SPEs, BDD,

¹ O termo *carbon black* possui termos equivalentes em português, sendo o “negro de fumo” um deles. Todavia, como o termo em inglês é mais comumente utilizado na área de eletroquímica, optou-se pela utilização desta forma no decorrer do texto.

folha de grafite, eletrodo de CD-RS de ouro, tanto em análises estacionárias (voltamétricas) quanto hidrodinâmicas (injeção em fluxo ou em batelada) (CARDOSO et al., 2018).

Com o intuito de melhorar o desempenho de eletrodos impressos utilizando compósitos baseados em materiais de carbono, alguns tratamentos/ativações vêm sendo utilizados e se mostrando cada vez mais promissores (ROCHA et al., 2022). Palenzuela et al. (2018) demonstraram que o uso de DMF é capaz de promover a melhoria do desempenho eletroquímico do G/PLA, uma vez que o tratamento promove a dissolução do polímero fundido no eletrodo e expõe o grafeno presente no material, aumentando a rugosidade/porosidade da superfície. Diferentes tempos de ativação também foram estudados e o tempo de 10 min foi considerado como ideal, uma vez que fornece uma boa correlação entre desempenho e preservação da superfície, pois tempos maiores podem danificar o filamento e comprometer sua integridade (PALENZUELA et al., 2018).

Um simples polimento mecânico também foi demonstrado para a melhoria do desempenho eletroquímico de G/PLA como eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram polidos em papel abrasivo (lixa d'água) previamente umedecida com diferentes gramaturas (600 a 1500) durante 30 s. Os resultados evidenciaram que a superfície não tratada apresentou cinética de transferência de elétrons lenta para a oxidação de catecol quando comparada com as superfícies tratadas, especialmente com as lixas de grão 1200 e 1500, demonstrando que um simples polimento é capaz de promover a exposição do grafeno e melhorar o desempenho do eletrodo (CARDOSO et al., 2019a).

Considerando as vantagens apresentadas por estes dois simples tratamentos, uma possibilidade está na associação dos dois, conforme foi demonstrado por Cardoso et al. (2019a). Neste trabalho, o G/PLA foi utilizado para o sensoriamento de resíduos de TNT em diferentes superfícies contaminadas. O material impresso foi, primeiramente, submetido a ao polimento mecânico, seguido de imersão em DMF e, na sequência, utilizado diretamente como amostrador, desempenhando a função de um *swab*. Após a coleta, o material foi utilizado como eletrodo de trabalho e, por meio de varreduras de voltametria de onda quadrada (SWV), foi possível identificar os resíduos de TNT na superfície avaliada (CARDOSO et al., 2019a).

Esta sequência de tratamentos prévios em G/PLA também foi demonstrada para o sensoriamento de glicose, ácido úrico e nitrito em amostras biológicas. Os resultados evidenciaram a melhoria do desempenho do eletrodo com desempenho similar a eletrodos convencionais modificados (CARDOSO et al., 2019b).

Outro tipo de ativação que pode ser realizada em eletrodos obtidos a partir de impressão 3D é a ativação eletroquímica realizada através da aplicação de potenciais. Este tipo de ativação foi demonstrado por Santos e colaboradores (2018) e aplicada na determinação de dopamina. O procedimento otimizado consistiu na aplicação de +1,8 V por 900 s, e redução através de varredura de voltametria cíclica nos intervalos de 0 a -1,8 V, em solução tampão fosfato (pH = 7,4), na concentração de 0.1 mol L⁻¹. Todos os potenciais foram controlados frente a um eletrodo de referência de calomelano saturado. A melhoria do desempenho do eletrodo na cinética de transferência de elétrons na dopamina foi relacionada com o aumento na quantidade de defeitos estruturais e maior exposição do grafeno. Juntamente a isto, o procedimento de oxidação eletroquímica favorece a geração de grupos oxigenados que interagem com a dopamina e favorecem sua detecção (SANTOS et al., 2018).

Recentemente, uma revisão de literatura também trouxe as principais estratégias para a realização de tratamentos em eletrodos impressos em 3D, com destaque para os tratamentos mecânicos, químicos e eletroquímicos, descritos acima, além de novas alternativas que tem crescido nos últimos anos, como ativações térmicas e a laser (ROCHA et al., 2022).

Outra possibilidade de aplicação de eletrodos impressos em 3D e que também vem sendo explorada nos últimos anos é a determinação de metais. Diversos trabalhos apresentaram a determinação de cobre (JOÃO et al., 2020b), chumbo e cádmio (ROCHA et al., 2020a), manganês (ROCHA et al., 2020b) e zinco (HONEYCHURCH; RYMANSAIB; IRAVANI, 2018). Além disso, o campo forense também tem ganhado destaque, conforme trazido em uma revisão de literatura recente (CASTRO et al., 2022) e alguns dos principais avanços estão descritos na seção a seguir.

1.7.1 Impressão 3D no campo forense

A realização de análises de interesse forense vem crescendo consideravelmente em grupos de pesquisa que trabalham com a tecnologia de impressão 3D. Nos últimos 5 anos, um grande número de trabalhos foi relatado com a aplicação de eletrodos impressos em 3D para análise de explosivos, drogas ilícitas e adulterações em alimentos e combustíveis (CASTRO et al., 2022).

Neste contexto, uma das técnicas de impressão mais utilizadas é a FDM. Através dela, diferentes sensores eletroquímicos foram desenvolvidos e voltados para a análise de explosivos. Palenzuela et al. (2018) desenvolveram sensores eletroquímicos impressos em 3D com filamento G/PLA e aplicado na determinação de ácido pícrico, após a realização de

tratamento químico através da imersão em DMF (10 min.). Os estudos voltamétricos mostraram um amplo intervalo linear (5 a 350 mg L⁻¹), alcançando desempenho similar a um eletrodo de carbono vítreo (GCE) (PALENZUELA et al., 2018).

Novotný e colaboradores também realizaram a determinação de ácido pícrico utilizando sensor eletroquímico de G/PLA impresso em 3D. Como tratamento/ativação prévia, os autores propuseram uma alternativa ambientalmente amigável através de tratamento térmico a vácuo, que resultou em desempenho analítico similar ao GCE e também ao sensor impresso submetido ao tratamento com DMF (NOVOTNY et al., 2019).

Em um trabalho recente, Cardoso et al. (2020) realizaram a determinação de TNT em eletrodos construídos a partir de impressora 3D convencional e um sistema de três eletrodos construído utilizando uma caneta 3D, ambos fabricados utilizando filamento condutivo de CB/PLA (CARDOSO et al., 2020b). O potencial da caneta 3D na construção de dispositivos para as mais diversas análises foi demonstrado em um artigo recente do nosso grupo de pesquisa (CARDOSO et al., 2020c) e os resultados obtidos neste estudo comparativo têm demonstrado um desempenho similar dos eletrodos obtidos por estas duas formas de impressão. Estes resultados obtidos com a caneta 3D se mostram promissores na busca por alternativas ainda mais baratas, em função do baixo custo de aquisição da caneta 3D e também pela baixa quantidade de filamento que é necessária para a obtenção da parte condutiva do sensor (JOÃO et al., 2020a; OLIVEIRA; MELO; SILVA, 2020).

Além dos trabalhos descritos anteriormente, a utilização de sensores eletroquímicos construídos por impressão 3D também tem sido demonstrada para a determinação de drogas ilícitas, como cocaína (ROCHA et al., 2021b) e paracetamol em amostras de cocaína (ROCHA et al., 2021a), clozapina (SENEL; ALACHKAR, 2021), novas substâncias psicoativas, como NBOMes (ELBARDISY et al., 2020), atropina (JOÃO et al., 2021) e THC (OIYE et al., 2020). A adulteração em alimentos (KATIC et al., 2019; ROCHA et al., 2020c; NASIR et al., 2020), combustíveis (JOÃO et al., 2020b, 2020a) e medicamentos (FERREIRA et al., 2021) também foi investigada através de sensores eletroquímicos impressos em 3D.

Considerando, então, as vantagens da impressão 3D relatadas na literatura para o desenvolvimento de sistemas eletroquímicos e a possibilidade de obtenção de dispositivos de análise que associam baixo custo com bom desempenho analítico, este trabalho busca apresentar a utilização inédita do filamento de G/PLA para o desenvolvimento de um eletrodo impresso em 3D para a realização da coleta e determinação eletroquímica de GSR. Além disso, em função das características e vantagens da caneta 3D, a possibilidade de construção de sensores a partir da mesma também é um dos focos deste trabalho. Juntamente a isso,

pretende-se utilizar a folha de grafite também como dispositivo de coleta e posterior determinação eletroquímica de explosivos por meio de técnicas voltamétricas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver métodos simples, rápidos, confiáveis, portáteis, sensíveis e seletivos para análise de resíduos de explosivos e resíduos de disparo de arma de fogo (GSR) utilizando métodos eletroquímicos associados com eletrodos de baixo custo (descartáveis) e flexíveis, como a folha de grafite (GS) e eletrodo impresso em 3D de ácido polilático e grafeno (G/PLA) para realização da amostragem dos resíduos de forma direta, seguida de detecção eletroquímica.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Determinação de explosivos

- Investigar o comportamento eletroquímico do TNT na folha de grafite.
- Otimizar as condições experimentais de SWV para a determinação do explosivo;
- Avaliar os parâmetros analíticos e validar o método através de estudos de recuperação;
- Avaliar a seletividade do método proposto;
- Avaliar a capacidade da folha de grafite para a recuperação de resíduos de TNT presentes em diversas superfícies.
- Avaliar a determinação de TNT juntamente com outros explosivos, como RDX.

2.2.2 Determinação de GSR

- Otimizar as condições experimentais de SWASV para a determinação simultânea de Pb e Sb, utilizando eletrodo fabricado com o filamento G/PLA.
- Avaliar os parâmetros analíticos para a determinação simultânea;
- Investigar a determinação independente dos analitos;

- Avaliar a interferência de outros metais (Cu, Zn, Hg, Fe e Cd) na determinação de Pb e Sb;
- Investigar o desempenho e reprodutibilidade entre eletrodos e a possibilidade de reutilização do sensor;
- Avaliar a capacidade de adesão e recuperação de resíduos em mãos de atiradores;
- Avaliar o melhor design de eletrodo de G/PLA para a recuperação de resíduos em função da quantidade de resíduos coletados e estabilidade na superfície frente a períodos de armazenamento.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Análise de explosivos

3.1.1 Reagentes e soluções

A Tabela 1 abaixo resume os reagentes que foram utilizados para os estudos envolvendo a determinação dos explosivos, juntamente com o teor e a origem de cada um deles. Como todos os reagentes descritos abaixo apresentam grau analítico, não houve nenhuma etapa prévia de purificação durante o preparo de qualquer solução.

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados para o desenvolvimento da metodologia de análise de explosivos.

Reagente	Teor	Empresa	Origem
Ácido clorídrico	37 % (m/v)	Synth	Diadema (Brasil)
Etanol	95 % (v/v)	Synth	Diadema (Brasil)
TNT			
RDX	> 96%	Polícia Federal/MG	Uberlândia
PETN			
Acetonitrila	99,8 % (v/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Acético	99,7% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Bórico	99,5% (m/m)	Sigma - Aldrich	St. Louis (USA)
Ácido Fosfórico	85% (m/v)	Synth	Diadema (Brasil)
Hidróxido de sódio	97% (m/m)	Synth	Diadema (Brasil)

Para o preparo de solução estoque de cada um dos explosivos (TNT, RDX e PETN), os respectivos sólidos foram pesados e dissolvidos em acetonitrila para a obtenção de soluções na concentração de 10 mmol L^{-1} , sendo mantidas sob refrigeração.

Para o preparo das soluções eletrolíticas, utilizou-se água deionizada de alta pureza, com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, proveniente de um Sistema de Purificação Milli-Q (Millipore Direct-Q3, Bedford, MA, USA). Assim, foram preparadas soluções de ácido clorídrico, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão Britton-Robinson (BR) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, tendo pH sido ajustado no intervalo de 2 a 10 através da adição de cristais de hidróxido de sódio.

Para a realização dos testes envolvendo as amostras e com o intuito de promover melhor solubilidade dos explosivos na célula eletroquímica, as soluções eletrolíticas foram preparadas contendo 10% v/v de etanol.

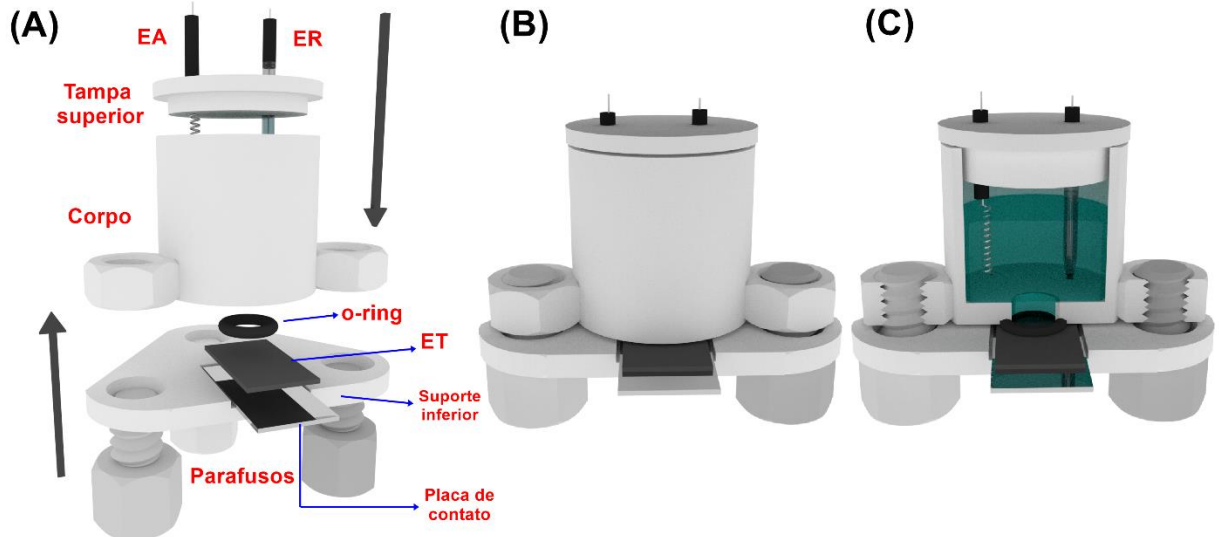
3.1.2 Medidas eletroquímicas e instrumentação

As técnicas utilizadas na parte inicial deste trabalho (determinação de TNT em GS) foram a voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV). Posteriormente, na seção que descreve a determinação de RDX e TNT, utilizou-se as técnicas de CV, voltametria de onda-quadrada com redissolução adsortiva (SWAdSV) e voltametria de onda-quadrada com redissolução anódica (SWASV). Para a realização das medidas foram utilizados potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB tipo III (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands – Metrohm) e VERTEX (Ivium Technologies BV, Eindhoven, Netherlands), conectados em computador e controlados pelos softwares Nova 1.12 e IviumSoft 2.5, respectivamente. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente e na presença de oxigênio atmosférico dissolvido (apenas um único experimento foi realizado após o borbulhamento de nitrogênio para reduzir a concentração de oxigênio na solução) e todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos como uma média e seu respectivo desvio padrão.

3.1.3 Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica utilizada (volume = 5 mL) foi construída em ABS utilizando uma impressora 3D do tipo FDM (GTMax 3D® Core A1 Campinas, Brasil). O filamento de ABS também foi adquirido da mesma empresa. A Figura 13 mostra o esquema da célula eletroquímica construída e seus componentes.

Figura 13 – Célula impressa em 3D e eletrodos. (A) Todos os componentes da célula eletroquímica em detalhes (EA: eletrodo auxiliar; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho); (B) montagem da célula pronta para uso e (C) corte transversal da célula que mostra seu interior (representação do eletrólito suporte em contato com os eletrodos).



Fonte: Adaptado de Castro et al. (2020).

Mais detalhes sobre a montagem da célula estão descritos por Cardoso et. al (2018). Resumidamente, o corpo da célula é a região na qual os eletrodos auxiliar e de referência são imersos e solução eletrolítica é colocada. O eletrodo de trabalho é colocado na parte inferior do corpo da célula, de forma a manter contato com o eletrólito e sua área é delimitada pelo O-ring, que também tem a função de evitar vazamentos. O eletrodo de trabalho também é colocado sobre uma placa metálica, com o objetivo de garantir o contato elétrico com os cabos conectores do potenciostato e o suporte inferior é utilizado para fechar a célula, com o auxílio dos três parafusos (CARDOSO et al., 2018).

Para o uso como dispositivo de coleta e eletrodo de trabalho, a folha de grafite (GS com espessura de 70 μm), obtida comercialmente da Panasonic, foi cortada em pedaços quadrados de aproximadamente 1 cm^2 de tamanho. Em função do diâmetro interno do O-ring, a área geométrica da folha como eletrodo de trabalho é de 0,22 cm^2 . Como eletrodo de referência foi utilizado um $\text{Ag|AgCl|KCl}(\text{sat})$, construído no próprio laboratório segundo metodologia desenvolvida por Pedrotti, Angnes e Gutz (1996), enquanto que um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

3.1.4 Amostragem de TNT

Os testes de simulação de superfícies contaminadas com resíduos de TNT foram realizados em cinco diferentes superfícies: bancada construída em granito, placa metálica, mão nua e enluvada e notas de dinheiro. Para estes testes, 10 mg de TNT foram colocados sobre as superfícies metálica e de granito e foram espalhadas utilizando mão enluvada e sem luva. Em seguida, a coleta de cada uma destas quatro superfícies contaminadas com TNT foi realizada pelo esfregão da folha de grafite diretamente em cada superfície (movimentos circulares). A folha foi então colocada na célula eletroquímica e o eletrólito suporte foi adicionado para a realização de varreduras de SWV otimizadas previamente. Destaca-se, aqui, que nenhum procedimento prévio de limpeza foi realizado em nenhuma das superfícies avaliadas.

A análise em notas de dinheiro foi realizada após um contato de 5 segundos entre a nota e a mão nua e enluvada, ambos contaminados com TNT. Brancos foram realizados pelo esfregão de GS em cada superfície não contaminada com o explosivo (experimentos preliminares).

3.1.5 Amostragem de TNT e RDX

Nesta etapa, a amostragem foi realizada de forma similar a seção anterior. Primeiramente, TNT e RDX foram espalhados em diferentes superfícies para avaliar a capacidade da folha de grafite de atuar como coletora através do *swab* em cada uma das superfícies estudadas (novamente, sem a realização de etapas prévias de limpeza). Assim, 10 mg de cada um dos explosivos foram pesados e espalhados em diferentes superfícies: bancada de granito, mesa de madeira e foram manuseados com a mão (sem luva). Também se avaliou a possibilidade de os explosivos serem transferidos da mão contaminada para superfícies como roupas, celular e notas de dinheiro. Nestes testes, a mão contaminada com a mistura de explosivos foi utilizada para segurar um smartphone, durante 15 segundos, e uma nota de dinheiro, durante 15 segundos, e a coleta foi realizada posteriormente. Na roupa, a mão contaminada foi esfregada com o intuito de realizar a “limpeza” dos resíduos presentes na mão, e a coleta também foi realizada posteriormente.

Após as coletas, a folha de grafite foi colocada na célula eletroquímica impressa em 3D e, após a adição do eletrólito suporte, as varreduras de voltamétricas foram realizadas. Primeiramente, realizou-se a varredura de SWAdSV, com o intuito de detectar a presença de TNT. Em seguida, na mesma solução, o procedimento experimental foi alterado para a

realização da varredura de SWASV, com o intuito de detectar a presença de RDX. Brancos foram obtidos através do esfregação da folha de grafite em cada uma das superfícies na ausência de TNT e RDX.

3.2 Análise de GSR

3.2.1 Reagentes e soluções

Para esta parte do trabalho, todos os reagentes utilizados estão representados na Tabela 2 abaixo. De maneira análoga, o preparo de soluções de eletrólito suporte foi realizado com água deionizada de alta pureza (Seção 3.1.1).

Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados para o desenvolvimento do procedimento de análise de GSR.

Reagente	Teor	Empresa	Origem
Ácido Clorídrico	37% (m/v)	Synth	Diadema (Brasil)
Ácido Nítrico	65% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Acético	99,7% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Dimetilformamida	98% (m/m)	Sigma-Aldrich	St. Louis (USA)
Hidróxido de Sódio	97% (m/m)	Synth	Diadema (Brasil)

Soluções padrão aquosas dos metais utilizados foram obtidas da Quimlab (Jacareí, Brasil). As soluções utilizadas foram: antimônio (Sb^{3+}), chumbo (Pb^{2+}), zinco (Zn^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}), cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e ferro (Fe^{3+}), todas na concentração de 1000 mg L^{-1} , contendo 1% de HNO_3 (v/v). Diluições adequadas para cada um dos metais foram realizadas no próprio eletrólito suporte.

As soluções de ácido clorídrico foram preparadas em diferentes faixas de concentração (0,01, 0,05 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), assim como as soluções ácido nítrico. A solução de tampão acetato (pH = 4,8) foi preparada na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2 Instrumentação e Medidas Eletroquímicas

A CV foi selecionada para a realização de ciclos de estabilização do eletrodo de trabalho após os tratamentos prévios e SWASV foi selecionada para a obtenção de todos os dados analíticos, uma vez que os metais se encontram oxidados em solução, necessitando da aplicação de potenciais suficientes para a redução eletroquímica destes na superfície do eletrodo e posterior redissolução com a varredura de potencial no sentido anódico (ALEIXO, 2003).

Para isto, utilizou-se potenciostato/galvanostato μ -AUTOLAB tipo III (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands – Metrohm), controlado pelo software Nova 1.12, juntamente com um módulo de agitação, modelo IME 663 com agitador 728 (250 a 2500 rpm), e uma barra magnética com diâmetro de 0,3 cm e comprimento de 1 cm.

O filamento condutor feito de PLA contendo grafeno (G/PLA) foi obtido da Black Magic 3D com resistividade volumétrica de $0,6 \Omega \text{ cm}$ (Nova Iorque, EUA). O fabricante não apresenta informações a respeito da quantidade de grafeno contido no PLA. A impressora 3D utilizada foi uma FDM RepRap (clone Prusa personalizada), adquirida da ANYCUBIC Co., Ltd. (Shenzhen, China).

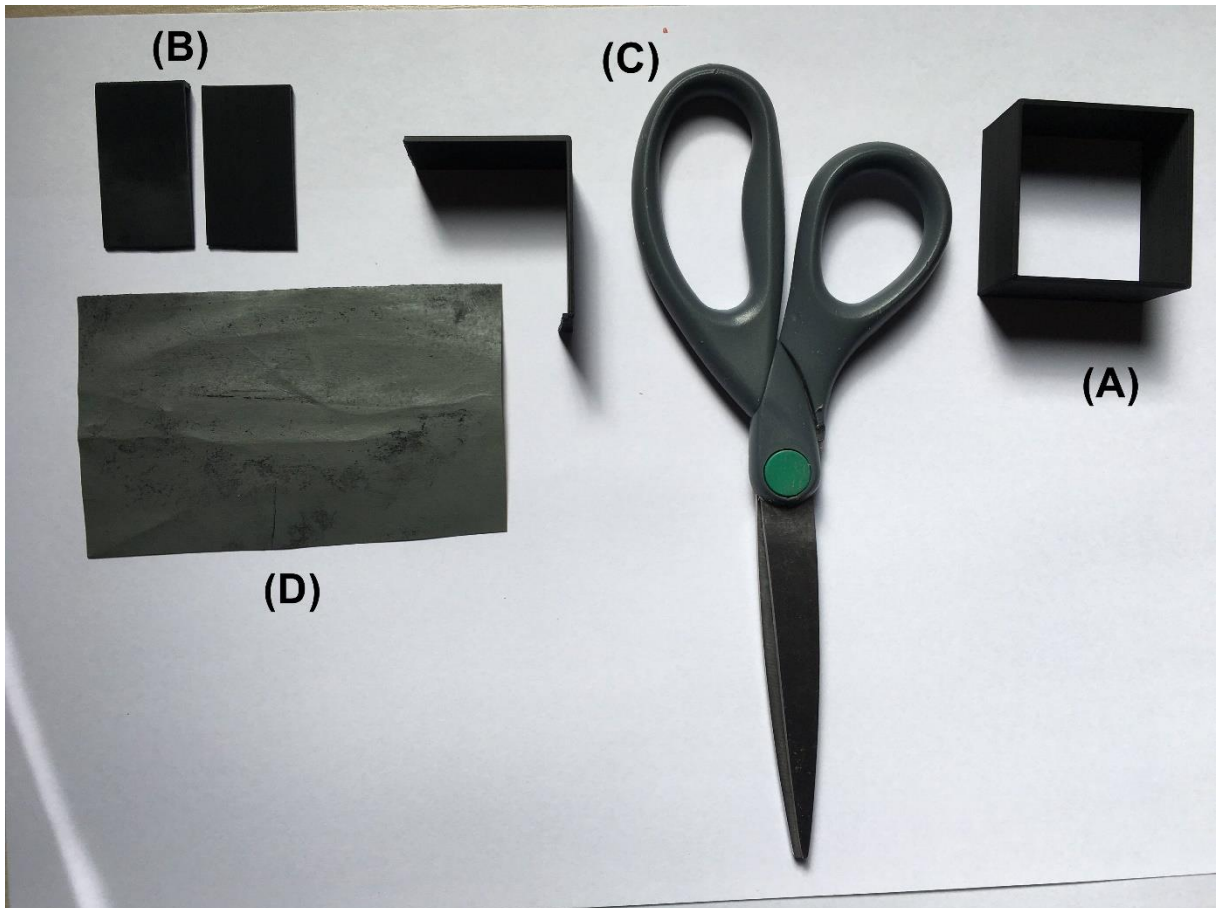
3.2.3 Eletrodos e célula eletroquímica

O eletrodo de trabalho planar foi construído segundo a metodologia desenvolvida por Cardoso et al. (2018), usando filamento condutivo disponível comercialmente de G/PLA, obtido da Black Magic® (CARDOSO et al., 2018). A impressora 3D foi equipada com um *hotend* E3d v6 conectado a uma extrusora de acionamento direto e um bico de 0,6 mm. Os parâmetros de corte foram definidos utilizando Simplify 3D® (software responsável pelo “fatiamento”): 0,1 mm de altura da camada, 0,72 mm de largura da extrusão, temperatura do bico a 205 °C com resfriamento ligado antes da primeira camada e temperatura da mesa de impressão a 65 °C.

Para a construção do sensor, primeiramente realizou-se a impressão de uma caixa retangular oca (40 x 40 x 20 mm, comprimento x largura x altura), conforme mostrado na Figura 14. Os parâmetros da impressão 3D foram colocados da seguinte forma: perímetro 1; preenchimento 0; camada superior e inferior 0; e impressão orientada de forma vertical. A velocidade de impressão foi colocada em 20 mm/s. Após a impressão da caixa, cada parede lateral foi cortada utilizando uma tesoura (também mostrada na Fig. 14) e cada uma destas

paredes consistiu no dispositivo amostrador/sensor. Desta forma, cada caixa impressa em 3D resultou em 4 dispositivos (amostrador/sensor).

Figura 14 – (A) Caixa retangular oca obtida por impressão 3D orientada verticalmente; (B) lados da caixa utilizados como dispositivo amostrador/sensor; (C) tesoura utilizada para cortar a caixa retangular e (D) lixa d'água (grão 1200) usada para o polimento mecânico.



Fonte: Adaptado de Castro et al. (2020).

Anteriormente ao uso em análises, cada eletrodo obtido foi submetido a um polimento mecânico por 30 s em lixa d'água (grão 1200) e, posteriormente, imerso em DMF por 10 minutos, o que favorece a exposição do grafeno e a geração de respostas eletroquímicas mais estáveis e reprodutivas (CARDOSO et al., 2019a; PALENZUELA et al., 2018). Após o pré-tratamento, o eletrodo foi enxaguado seguidamente com excesso de água deionizada e armazenado para secagem em temperatura ambiente por um período mínimo de 12 h. Posteriormente, o eletrodo foi colocado na célula eletroquímica de forma similar a folha de grafite, descrita na Figura 13, e submetido a 10 ciclos de voltametria cíclica em um intervalo de potencial de -0.8 V e + 0.4 V, para a estabilização do sinal do branco. Como eletrodos de

referência e auxiliar, foram utilizados Ag|AgCl|KCl(sat.) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) e fio de platina, respectivamente.

A célula eletroquímica impressa em 3D utilizada foi descrita na Seção 3.1.3, sendo o eletrodo de trabalho a única diferença na montagem do sistema. Todas as condições experimentais relativas à técnica de SWASV foram inicialmente otimizadas e os resultados serão discutidos posteriormente e todos os experimentos posteriores foram conduzidos sob as condições otimizadas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos como uma média e seu respectivo desvio padrão.

3.2.4 Testes de disparo e amostragem de GSR

Para os testes de disparo, três pistolas foram utilizadas: modelo MD6, calibre 0.40”, da marca Imbel; modelo G19, calibre 9 mm, da marca Glock; e modelo G17, calibre 9 mm, também da marca Glock. As munições utilizadas foram da marca CBC (Companhia Brasileira de Cartuchos). É importante destacar que não foram avaliadas munições não tóxicas (NTA, do inglês *non toxic ammunition*).

Para a amostragem, o sensor foi esfregado na mão (região de pinça: dedo indicador ao polegar, abrangendo o dorso e a palma das mãos) e na roupa de atiradores. As coletas de amostras na mão foram realizadas após 2 tiros (identificadas com 2T); 3 tiros (3T); 5 tiros (5T); 8 tiros (8T) e 10 tiros (10T). As amostras em roupas foram obtidas após três disparos e coleta realizada sobre a superfície da camisa (região do punho) (3T – Camisa) e sobre a calça (3T – calça) dos atiradores. Os brancos foram obtidos através do contato do eletrodo com as mãos e roupas dos atiradores anteriormente à realização dos disparos.

Todas as amostras de GSR foram coletadas imediatamente após os disparos utilizando os eletrodos obtidos a partir da impressão 3D e, após cada amostragem, os eletrodos foram rotulados e colocados em compartimentos separados de uma caixa organizadora, sendo, então, selados e armazenamento para a realização das análises posteriores. Os dados foram coletados de acordo com o número de tiros, uma vez que o principal objetivo do trabalho consistiu na identificação de metais em amostras de GSR, independentemente da munição ou arma de fogo utilizada no disparo.

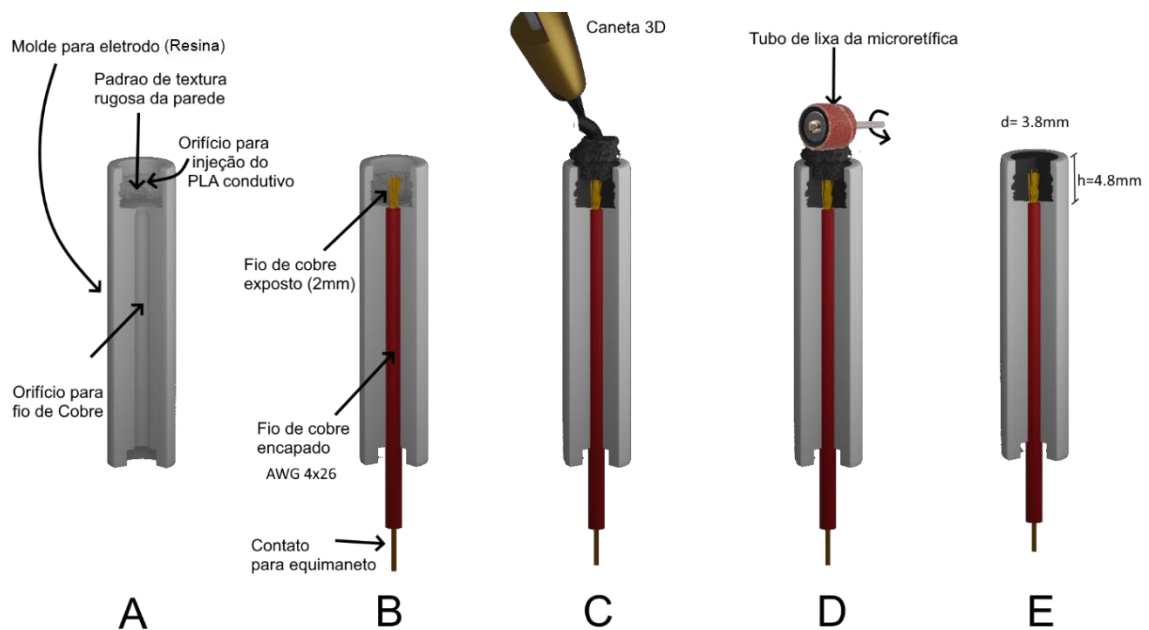
Posteriormente, o sensor contendo as micropartículas de GSR foi colocado na célula eletroquímica impressa em 3D, na qual também foram colocados os eletrodos de auxiliar (fio de platina) e referência (Ag|AgCl|KCl(sat.)) e 5 mL de eletrólito suporte otimizado nos estudos prévios.

3.2.5 Eletrodo obtido a partir da caneta 3D

Para avaliar a influência do design do coletor/eletrodo de trabalho, o presente trabalho também demonstrou a construção de um eletrodo no formato de bastão.

A Figura 15 mostra o dispositivo desenvolvido. Para a construção do sensor, duas etapas foram necessárias. A primeira delas consistiu na fabricação do corpo do dispositivo (1) em formato cilíndrico, que ocorreu através de uma impressora do tipo DLP (*digital light processing*). Posteriormente, o filamento de G/PLA (2) foi colocado no orifício superior (3) do corpo através da utilização de uma caneta impressora 3D, sendo também colocado um fio de cobre (4) para garantir o contato elétrico com o potenciostato, no qual foram programadas a aplicação de potenciais e a medida de corrente. O molde do eletrodo (corpo) foi construído com 4,6 cm de altura e design cilíndrico de diâmetro de 10 mm, com um orifício de 1,5 mm para inserção do fio encapado, e um orifício superior maior com diâmetro de 3,8 mm e profundidade de 4,2 mm. A construção deste molde ocorreu por impressão 3D utilizando uma resina clara. O fio de cobre (4) foi colocado de modo a ficar, no mínimo, 1 cm de fora do molde para facilitar o contato elétrico. O preenchimento com o filamento (2), então, foi realizado para preencher todo o recipiente (3), evitando problemas relacionados a entrada de água.

Figura 15 – Esquema de construção do eletrodo de G/PLA utilizando a caneta 3D com detalhamento de cada uma das etapas.



Fonte: Própria autora.

Tanto a resina quanto a impressora 3D Anycubic Photon (DLP) foram adquiridas da ANYCUBIC Co., Ltd. (Shenzhen, China) e a caneta 3D foi adquirida da Sanmersen (Shenzhen, China).

Após confeccionado e antes de qualquer utilização, o sensor foi submetido às mesmas etapas de pré-tratamento que o eletrodo de G/PLA planar, isto é, o polimento mecânico e a imersão em DMF por 10 minutos, seguido de estabilização através de varreduras de voltametria cíclica.

Para este design de eletrodo, um béquer (capacidade máxima de 10 mL) foi utilizado como célula eletroquímica, bem como eletrodo de Ag|AgCl|KCl(sat.) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) e fio de platina foram utilizados como eletrodo de referência e auxiliar, respectivamente. Todas as condições experimentais, como eletrólito suporte e parâmetros da técnica de SWASV foram os mesmos parâmetros otimizados para o eletrodo de G/PLA planar e serão discutidos nos resultados e apresentados na Tabela 10 (página 114).

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raio X (MEV/EDS)

Todas as análises de MEV/EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia Aplicada as Ciências da Vida, do Inmetro (Lamav/Immetro), segundo a norma internacional ASTM E1588-20 - *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray Spectrometry*.

Para a realização das análises, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), da marca FEI, modelo QUANTA 450 FEG. Para verificação da composição química das partículas, o microscópio foi equipado com acessório de espectroscopia de raios X em dispersão (EDS), da marca EDAX. O MEV-FEG do Inmetro possui sistema automatizado de análise de resíduos de disparo de arma de fogo - GSR Magnum V1.0 para microscópios eletrônicos de varredura equipados com EDS EDAX. O sistema utiliza voltagem de aceleração de 25 kV, distância de trabalho = 10 mm, velocidade de varredura = 3.0 μ s e detector de elétrons retroespalhados (BSE) para análise de GSR.

A análise das amostras foi realizada de acordo com a sequência descrita a seguir. Primeiramente, o microscópio foi alinhado e as amostras foram inseridas em porta-amostras do equipamento. Em seguida, o programa foi inicializado com dados referentes à análise em curso. Durante a análise, foram realizadas varreduras em toda a superfície do material contendo a amostra (eletrodo de G/PLA), na busca por partículas características/consistentes

de GSR, isto é, partículas esféricas ou irregulares com dimensões entre 0,5 μm e 100 μm de diâmetro. Para tal, o MEV-FEG operou com o detector de BSE. Quando as partículas foram encontradas, fez-se a análise por EDS das partículas, gravando os espectros analisados. Estes dados, gravados em disco rígido da máquina, forneceram relatórios resumidos para cada eletrodo analisado. Cada relatório trouxe as seguintes informações: número total de partículas analisadas e a classificação por elementos químicos.

A Tabela 3 detalha cada uma das amostras analisadas seguindo o procedimento descrito anteriormente. Nela, estão informações referentes ao número de disparos realizados em cada uma das amostras coletadas utilizando eletrodos de G/PLA no formato planar (impressos utilizando uma impressora 3D do tipo FDM).

Tabela 3 – Amostras coletadas de atiradores utilizando o eletrodo de G/PLA no formato planar e analisadas por MEV/EDS.

Amostra	Atirador	Número de disparos
A3	Atirador 1	3
A5	Atirador 1	5
A7	Atirador 1	7
B3	Atirador 2	3
B5	Atirador 2	5
B7	Atirador 2	7

Todas as amostras descritas na Tabela 3 foram coletadas após a realização dos disparos descritos na terceira coluna da tabela. Estes disparos foram realizados por dois atiradores diferentes, resultando nas amostras classificadas como A e B.

Com o intuito de observar o desempenho do eletrodo impresso por meio da caneta 3D e possibilidade de realização de análises diretas utilizando MEV/EDS, coletas também foram realizadas utilizando o eletrodo neste formato após a realização de disparos por um único atirador. A Tabela 4 contém as informações acerca do número de disparos realizados e das amostras coletadas utilizando eletrodo de G/PLA no formato de bastão.

Tabela 4 - Amostras coletadas de atiradores utilizando o eletrodo de G/PLA no formato de bastão e analisadas por MEV/EDS.

Amostra	Número de disparos
A	1
B	2
C	3

É importante ressaltar que todos os eletrodos de G/PLA no formato planar foram colocados no porta-amostras do equipamento, sem necessidade de qualquer alteração no seu formato de impressão. Por outro lado, os eletrodos de G/PLA no formato bastão (caneta 3D) foram cortados, preservando sua superfície condutiva, para facilitar o encaixe no porta-amostras, e sendo fixados utilizando cola de prata. Em função da elevada sensibilidade do material ao feixe de elétrons, foi necessário realizar a evaporação das amostras com 1 fio de carbono para estabilização.

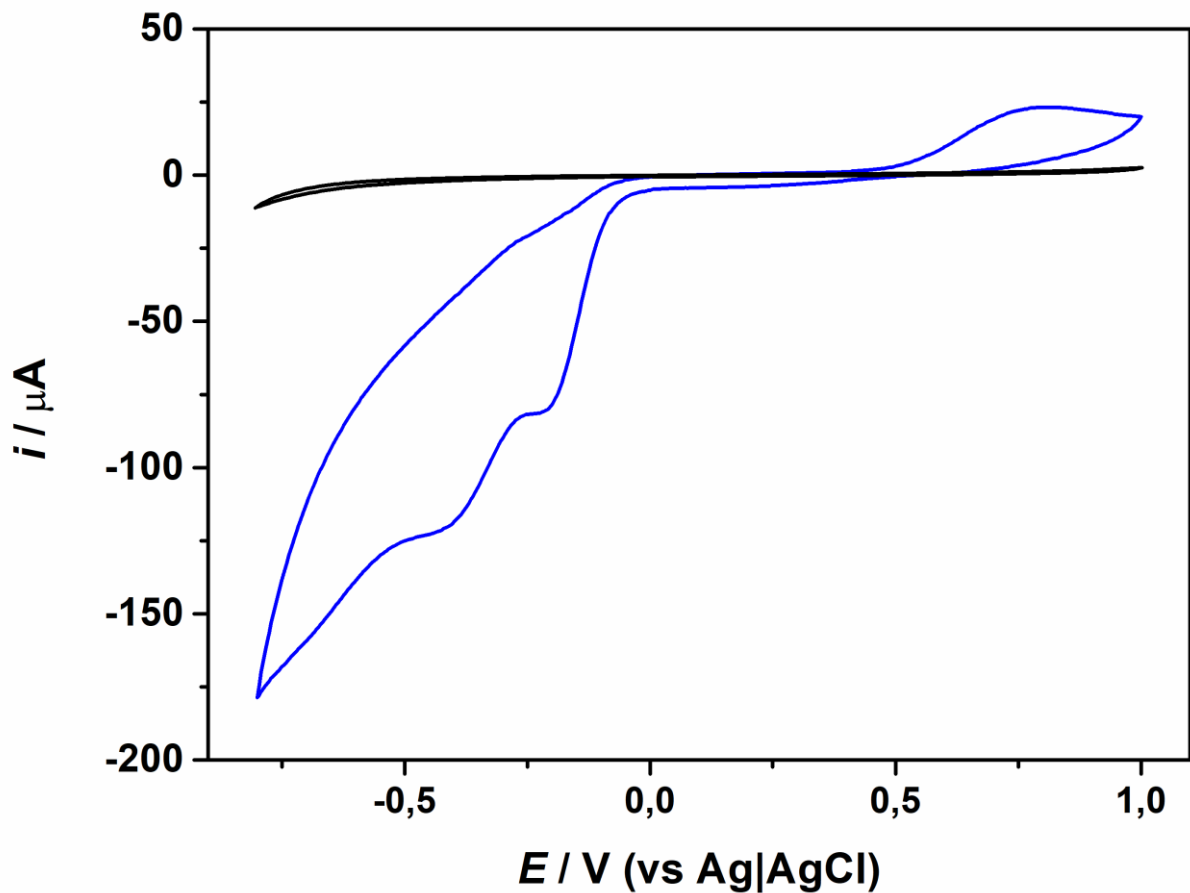
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Folha de grafite (GS) para a determinação de TNT em amostras de explosivos

4.1.1 Estudo da redução eletroquímica de TNT em GS

Os estudos iniciais realizados usando voltametria cíclica permitiram a investigação do perfil da redução eletroquímica de 1 mmol L^{-1} de TNT em GS (—) em solução de HCl na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura 16 e também evidenciam a ocorrência de baixa corrente residual para o sinal do branco (—).

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos para 1 mmol L^{-1} de TNT em GS (—) e respectivo branco (—) em solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: 0 a $-0,8 \text{ V}$; $-0,8 \text{ V}$ a $+1 \text{ V}$ e $+1 \text{ V}$ a 0 V).



Conforme discutido por Chua, Pumera e Rulísek (2012), a redução de TNT ocorre com a redução dos três grupos nitro, gerando três picos na região catódica de potencial

(CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012). Na Fig. 16, é possível observar a presença de dois picos bem definidos em -0,2 e -0,4 V. O terceiro processo de redução eletroquímica parece ocorrer em -0,7 V, como um ombro do segundo pico de redução. A explicação para esta ocorrência está relacionada com a região de potencial deste pico, na qual também pode ocorrer a redução de H^+ presente no eletrólito e prejudicar a definição do pico.

Também é possível observar a ocorrência de um pico na varredura reversa (+ 0,75 V), que é proveniente da oxidação do derivado da amina, gerada na redução eletroquímica e leva à formação de hidroxilamina, conforme mecanismo descrito na literatura (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012) e também discutido na Figura 10 (página 47).

4.1.2 Otimização das condições experimentais

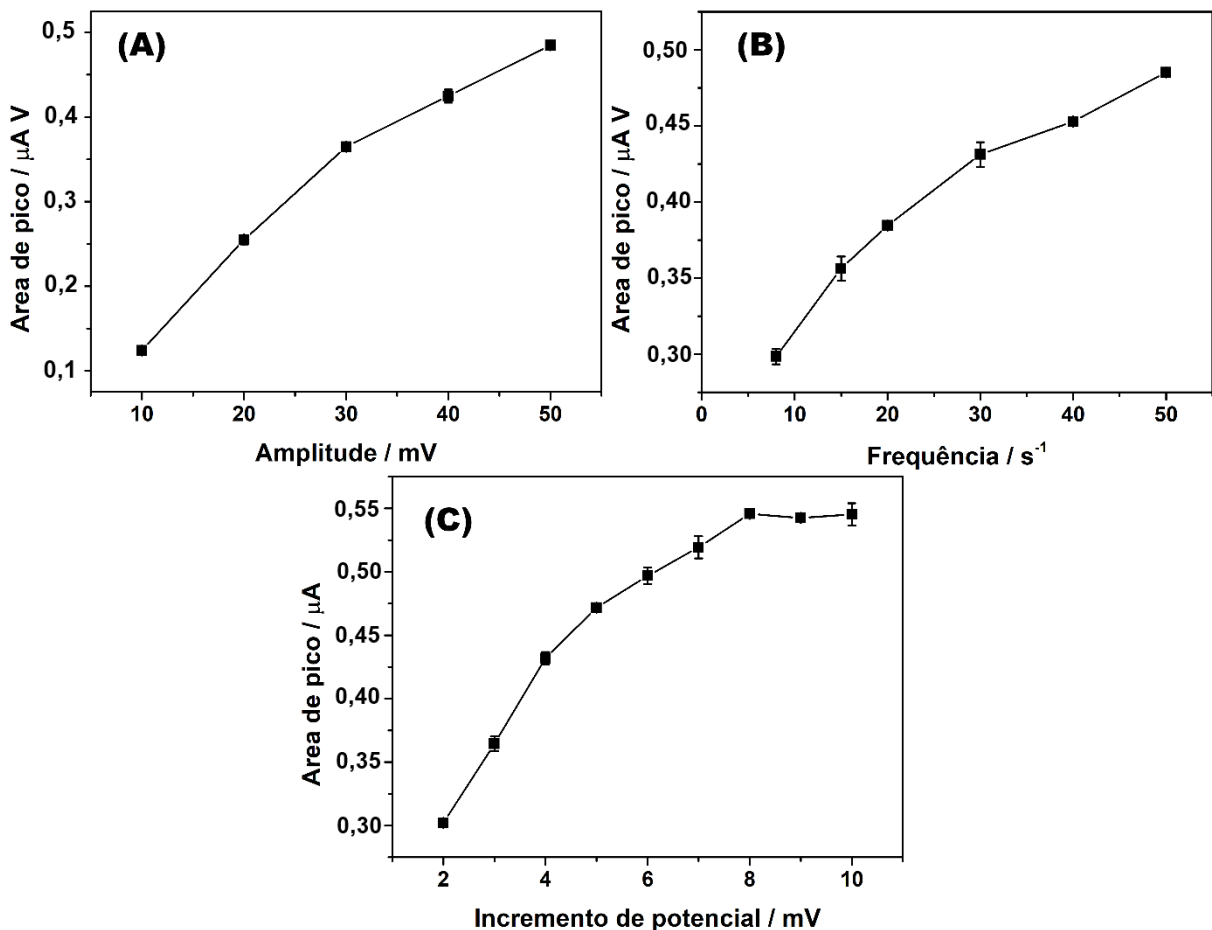
A escolha de HCl na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte foi baseada em estudos prévios realizados durante o mestrado, os quais mostraram que o meio ácido favorece a determinação de TNT neste eletrodo. Os resultados obtidos mostraram maior sensibilidade de TNT neste eletrólito, juntamente com a antecipação dos picos de redução para potenciais menos negativos, o que favorece determinações mais seletivas (CASTRO et al., 2018).

A otimização das condições experimentais da técnica de SWV foi realizada variando uma das condições, enquanto as outras duas são fixadas. Os estudos foram realizados com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em solução eletrolítica e o primeiro pico (- 0,34 V) foi utilizado para obtenção de todos os dados analíticos. A primeira condição otimizada foi a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (Fig. 17(A)). Para isto, a frequência foi fixada em 30 s^{-1} e o incremento de potencial em 6 mV. No intervalo de amplitude apresentado (10 a 50 mV), observou-se um aumento quase linear para a área de pico em função do aumento da amplitude. Entretanto, valores acima de 50 mV resultaram em alargamento do pico, o que acarreta em diminuição da seletividade do método. Desta forma, o valor de 50 mV foi escolhido para a realização dos estudos posteriores.

A segunda condição otimizada foi a frequência de aplicação dos pulsos de potencial. Neste estudo, a amplitude e o incremento de potencial foram fixados em 50 mV e 6 mV, respectivamente. Como a velocidade efetiva de uma varredura de SWV é produto entre a frequência de aplicação de pulsos e o incremento de potencial, este parâmetro pode influenciar diretamente na intensidade do sinal obtido. Assim, muitas vezes é comum que aumentos de frequência levem a um aumento na sensibilidade da técnica (DE SOUZA;

MACHADO; AVACA, 2003). Este aumento na intensidade do sinal de corrente da redução de TNT foi observado no intervalo de 10 a 50 s^{-1} , e está demonstrado na Fig. 17(B). Valores acima de 50 s^{-1} provocaram sinais ruidosos e distorcidos, tornando inviável a utilização de frequências elevadas. Desta forma, optou-se pelo valor de 50 s^{-1} para a obtenção de dados com precisão, sensibilidade e boa seletividade.

Figura 17 – Otimização das condições experimentais em SWV em solução eletrolítica de HCl 0,1 mol L^{-1} , contendo 50 $\mu mol L^{-1}$ de TNT, onde (A) amplitude, (B) frequência e (C) incremento de potencial. Condições experimentais: (A) 30 s^{-1} (frequência); 6 mV (incremento de potencial), (B) 50 mV (amplitude); 6 mV (incremento de potencial), (C) 50 mV (amplitude); 50 s^{-1} (frequência).



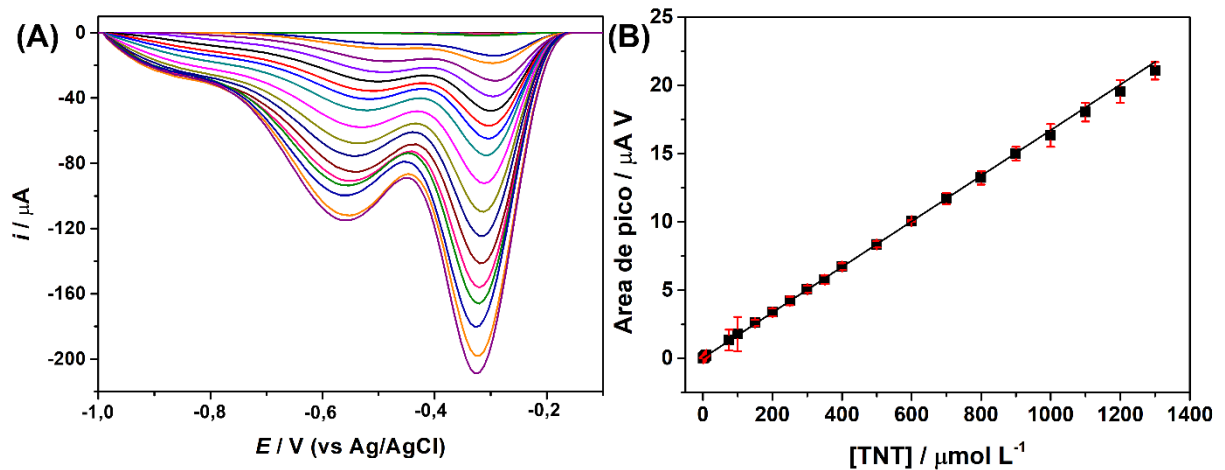
A otimização do incremento de potencial, outro fator diretamente relacionado com a velocidade de varredura, também foi realizada (Fig. 17(C)). O estudo foi realizado com amplitude fixada em 50 mV e a frequência em 50 s^{-1} . Novamente, um aumento na intensidade do sinal foi observado com o aumento do incremento, especialmente no intervalo de 2 a 8 mV, permanecendo constante em valores superiores. Assim, o valor de 8 mV foi selecionado

para a realização dos estudos posteriores. Com a escolha dos parâmetros, a velocidade de varredura do método proposto foi estabelecida em 400 mV s^{-1} .

4.1.3 Parâmetros analíticos

A construção de curvas de calibração foi realizada através de adições crescentes de TNT na célula eletroquímica contendo 5 mL de solução de HCl na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os dados analíticos foram coletados levando em consideração o primeiro pico por ordem de aparição na região catódica ($-0,3 \text{ V}$) Os voltamogramas estão apresentados na Figura 18(A), juntamente com a curva obtida (Fig. 18(B)).

Figura 18 – (A) Respostas de SWV para concentrações crescentes de TNT ($1 - 1300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), usando GS como eletrodo de trabalho e (B) respectiva curva analítica plotada considerando a área de pico ($-0,3 \text{ V}$) em função da concentração. Condições experimentais: HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte); 50 mV (amplitude); 50 s^{-1} (frequência) e 8 mV (incremento de potencial). Correção da linha de base realizada através do tratamento *moving average*, no software.



Os voltamogramas apresentados na Fig. 18 demonstram claramente os três processos de redução de TNT, com linearidade no intervalo de 1 a $1300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A curva obtida apresentou um bom coeficiente de correlação ($R > 0,999$) e boa sensibilidade, conforme a equação da reta $y = 0,0163x + 0,1005$. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir das seguintes fórmulas a seguir e todos os parâmetros analíticos estão resumidos na Tabela 5.

$$LD = \frac{3 \times DPRb}{s} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \times DPRb}{s} \quad (2)$$

Onde: DPRb: desvio padrão relativo do ruído do branco

s: sensibilidade da curva de calibração (coeficiente angular)

LD: limite de detecção

LQ: limite de quantificação

Tabela 5 – Parâmetros analíticos para a determinação de TNT em GS.

Intervalo linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1 – 1300
R	0,999
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,0163
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,06
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,20

A Tabela 6 a seguir apresenta um comparativo entre o desempenho de sensores eletroquímicos na detecção de TNT e relatados na literatura com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 6 – Comparação do limite de detecção (LD) obtido para a determinação eletroquímica de TNT entre este trabalho e a literatura.

Eletrodo	Técnica de detecção	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
K ₃ C ₆₀ -MPC/GCE	LSV	0,5	(ZHANG et al., 2013b)
Nanofitas de grafeno	DPV	0,6	(TAN; CHUA; PUMERA, 2013)
Nanofolhas de grafeno		2,25	
GNPE-CNT /SPCE	DPV	0,006	(RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014)
G-Na ₂ SO ₄ /GCE	DPV	17	(YEW; AMBROSI; PUMERA, 2016)
G-LiClO ₄ /GCE		8,9	
G-O/SiC	SWV	0,09	(TRAMMELL et al., 2016)
rGO-Ar/GCE	DPV	1,8	(SEAH et al., 2014)
rGO-H/GCE		2,2	
rGO-MWCNT/BDD	SWV	0,019	(CASTRO et al., 2018)
F-MWCNT	SWAdV	1,5	(STEFANO et al., 2019)
NF-MWCNT		0,15	
GS	SWV	0,06	Este trabalho

K₃C₆₀/MPC: compósito entre fulereno reduzido e carbono macroporoso; **GNPE-CNT**: nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono; **SPCE**: eletrodo impresso de carbono; **G-Na₂SO₄**: grafeno preparado em Na₂SO₄; **G-LiClO₄**: grafeno preparado em LiClO₄; **G-O/SiC**: grafeno modificado por plasma de O₂/Ar atmosférico e depositado em carbetto de silício; **rGO-Ar**: óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de argônio; **rGO-H**: óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de hidrogênio; **F-MWCNT**: nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados; **NF-MWCNT**: nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados; **rGO-MWCNT/BDD**: eletrodo de diamante dopado com boro modificado com nanocompósito de óxido de grafeno reduzido/nanotubos de carbono de paredes múltipla.

Os valores obtidos demonstraram uma boa performance para sensor eletroquímico, uma vez que o valor de LD obtido foi inferior a diversos outros trabalhos apresentados na literatura, (ZHANG et al., 2013b; TAN; CHUA; PUMERA, 2013; TRAMMELL et al., 2016; SEAH et al., 2014; YEW; AMBROSI; PUMERA, 2016; STEFANO et al., 2019), incluindo eletrodos modificados, o que indica que o sensor proposto é capaz de detectar o explosivo de mesmo em concentrações muito baixas e tendo como principais vantagens o baixo custo e ausência de etapas de modificação ou tratamento prévio.

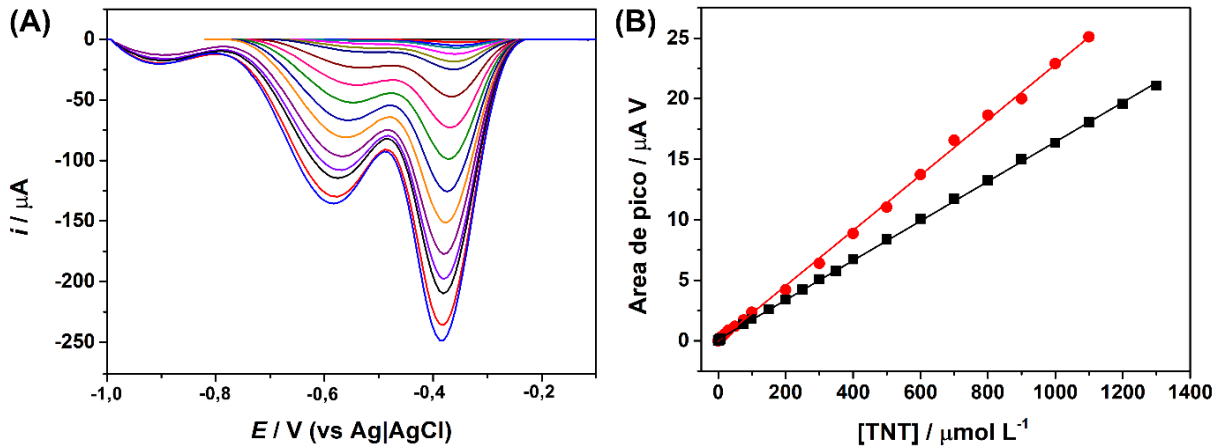
4.1.4 Efeito da presença de O₂

Em função das características estruturais do TNT, seu processo de redução eletroquímica é amplamente demonstrado na literatura. Entretanto, a aplicação de potenciais na região catódica pode ter um interferente natural: o oxigênio atmosférico (CAYGILL et al., 2013). Segundo (TICIANELLI; CAMARA; SANTOS, 2005) a redução eletroquímica de O₂ em meio ácido pode ocorrer de duas formas:



Desta forma, o efeito da presença de O₂ atmosférico dissolvido em solução na redução eletroquímica de TNT foi avaliado através da construção de uma curva analítica após o borbulhamento da solução eletrolítica com gás nitrogênio (N₂) por 3 minutos. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – (A) Respostas de SWV para concentrações crescentes de TNT (1 – 1100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) com remoção de O_2 pelo borbulhamento de N_2 durante 5 minutos e (B) comparação da respectiva curva analítica (●) com a curva obtida sem etapa de remoção de O_2 (■). Condições experimentais: ver Figura 18.

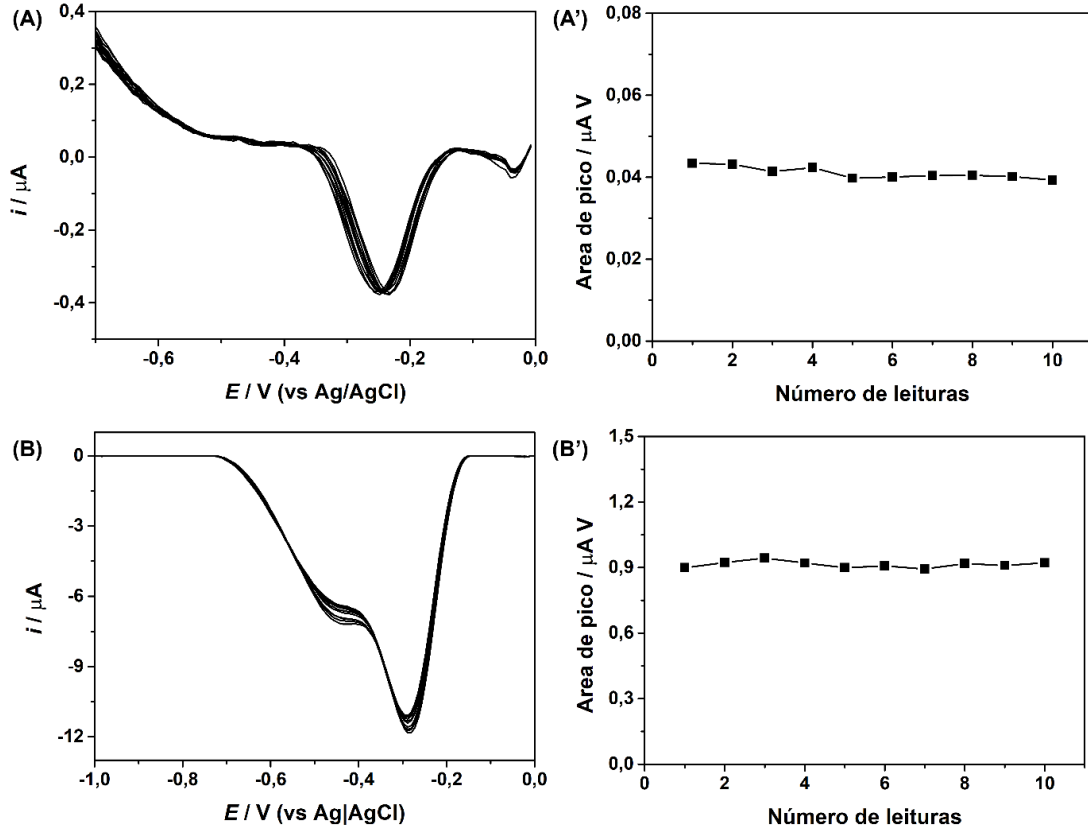


É possível observar que há uma influência da presença de O_2 em solução, uma vez que, após sua remoção, a curva de calibração apresentou uma maior inclinação ($0,0228 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) na ausência do interferente. A explicação deste fenômeno está relacionada com a competição de O_2 e TNT por sítios ativos na superfície do eletrodo, diminuindo o sinal analítico para o analito de interesse. Todavia, o procedimento de remoção de O_2 resulta na elevação do custo e do tempo de análise, além do fato de que este aumento de sensibilidade não se mostrou essencial para a detecção de TNT, ainda sendo possível determinar o analito em quantidades baixas. Desta forma, optou-se pela realização de todos os experimentos posteriores sem etapas de remoção de O_2 .

4.1.5 Precisão e exatidão do sensor

A precisão de GS como eletrodo de trabalho também foi estudada através da realização de varreduras sucessivas ($n = 10$) em duas diferentes concentrações de TNT: 1 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Respostas de SWV para varreduras sucessivas ($n = 10$) em (A) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (A') e (B') correspondem às respectivas áreas de pico em função do número de leituras. Condições experimentais: ver Figura 18.

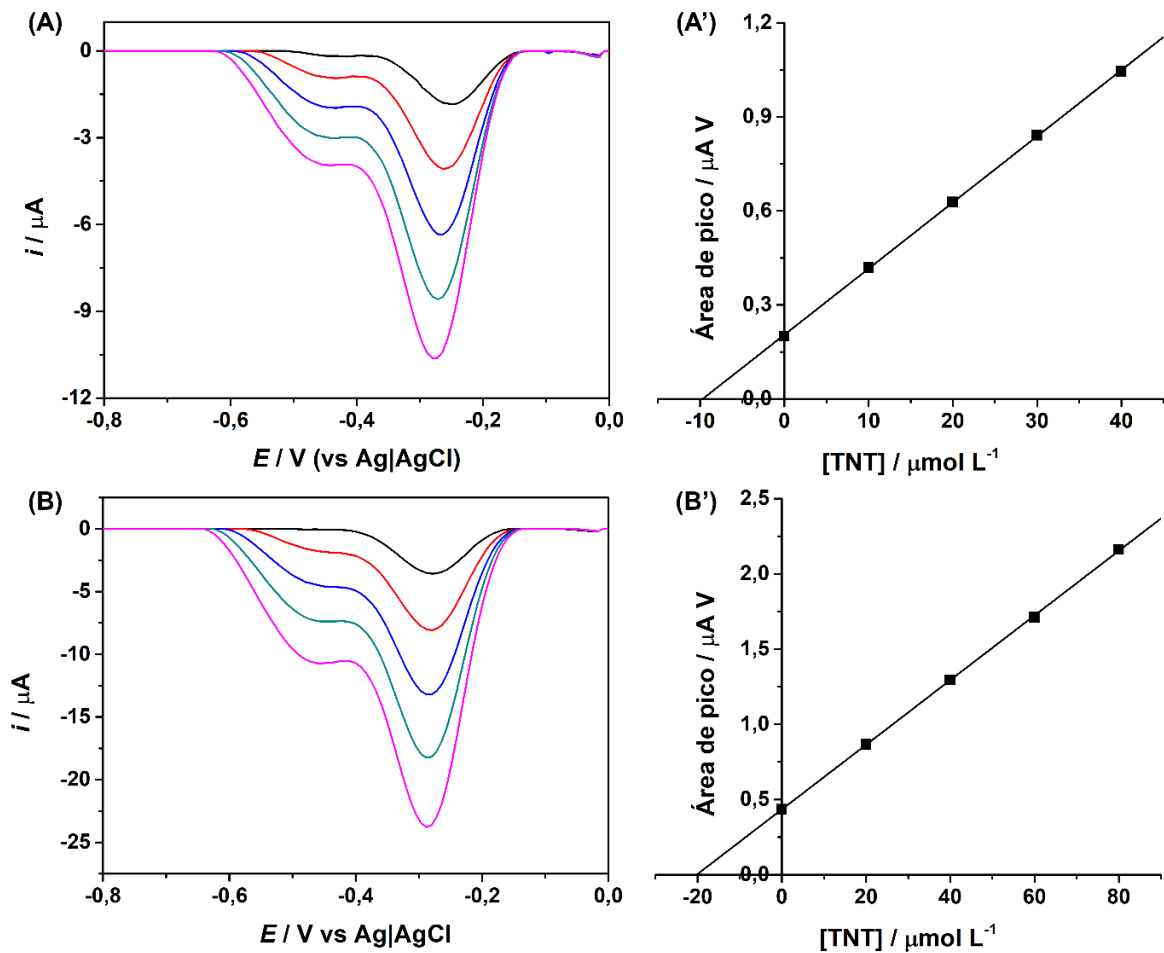


Os resultados demonstraram uma boa precisão entre as medidas, com o desvio padrão relativo de 4 e 2% para as concentrações de 1 e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Também é importante observar que, conforme apresentado na Figura 20(A), somente o primeiro pico da redução de TNT é observado quando o analito está presente em baixas concentrações. A explicação para esta ocorrência está relacionada com o mecanismo da redução eletroquímica de TNT em meio aquoso. Chua, Pumera e Rulisek (2012) reportaram que o primeiro grupo reduzido é um grupo orto (com relação ao grupo metil presente no TNT), levando à formação de 2-amino-4,6-dinitrotolueno (2-A-4,6-DNT) (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012). Devido à presença de dois grupos na posição orto em relação ao grupo metil, a formação de 2-A-4,6-DNT é favorecida cineticamente e, conseqüentemente, melhor resposta analítica é verificada para o primeiro pico de redução de TNT, sendo observado mesmo em concentrações baixas.

A exatidão do método também foi avaliada através de um estudo de adição e recuperação na presença de eletrólito suporte contendo 10 e $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Os resultados são mostrados na Figura 21. Valores de recuperação satisfatórios de 97 e 100%

foram obtidos, respectivamente, indicando que o método pode ser utilizado com confiabilidade para a determinação de TNT.

Figura 21 – Estudo de recuperação realizado com solução de eletrólito suporte contendo (A) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. (A') e (B') correspondem às respectivas áreas de pico em função dos incrementos de TNT realizados na célula eletroquímica. Condições experimentais: ver Figura 18.



4.1.6 Seletividade frente a outros explosivos

Em seguida, um estudo da seletividade do sensor para a detecção de TNT foi realizado utilizando dois compostos frequentemente encontrados na composição de explosivos comerciais: RDX e PETN (O'MAHONY; WANG, 2013b). Sob as condições experimentais utilizadas neste trabalho, nenhum dos compostos forneceu sinal eletroquímico, o que demonstra que a detecção seletiva de TNT na presença destes explosivos é possível. Alguns trabalhos na literatura reportaram a redução eletroquímica de RDX em diferentes tipos de

eletrodos. Entretanto, a redução de RDX somente foi observada em potenciais mais negativos do que $-0,85$ V e frequentemente requer uma etapa de acumulação do analito na superfície do eletrodo (BERGER; ZIEGLER; KRAUSA, 2000; BONIN et al., 2005; ERICKSON et al., 2017; REZAEI; DAMIRI, 2010; SAGLAM et al., 2018; SARAVANAN et al., 2006).

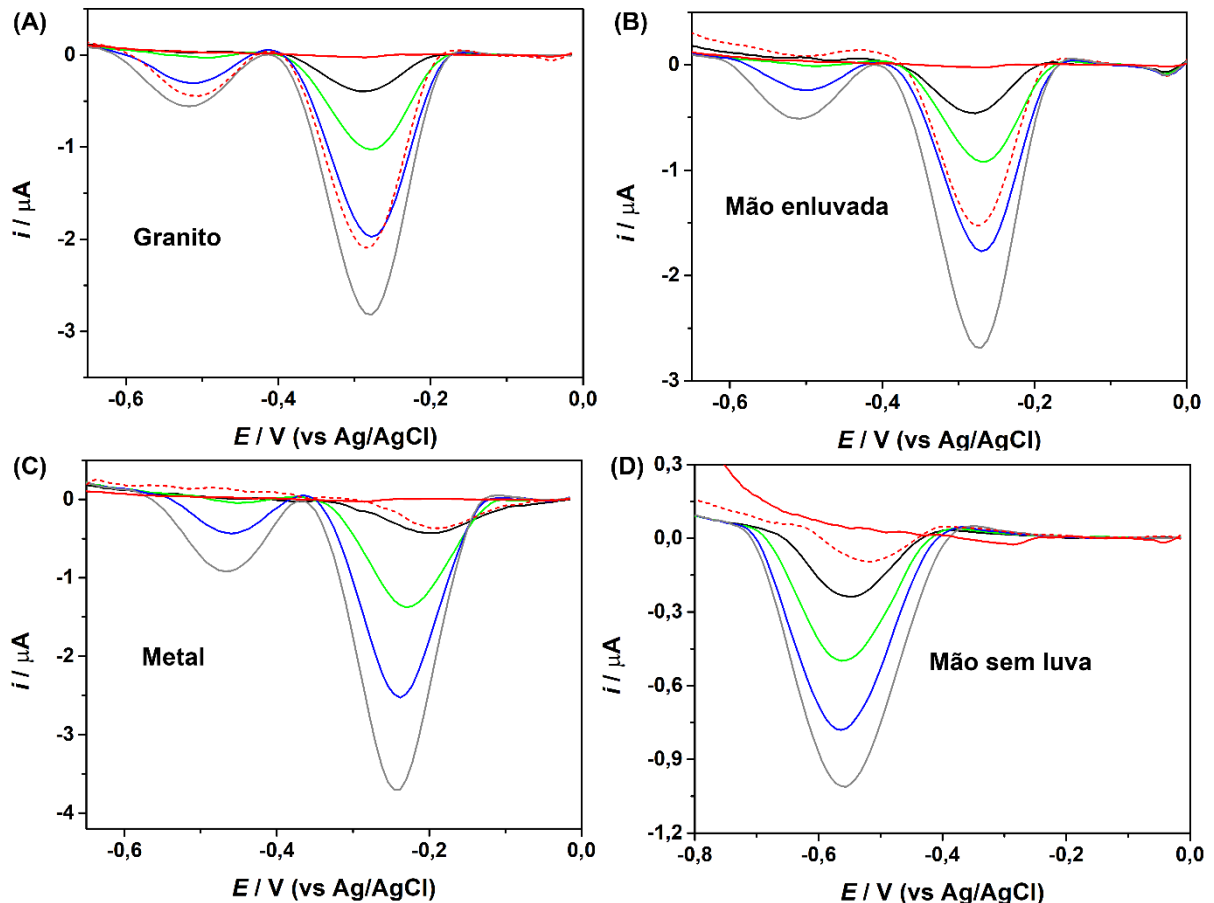
Da mesma forma, a redução de PETN também ocorre em potenciais mais negativos e requer etapa de acumulação para sua detecção (PRABU et al., 2011). Neste trabalho, o efeito de interferentes foi avaliado no intervalo de potencial entre $0,0$ e $-0,8$ V, uma vez que foi o intervalo de potencial utilizado para os estudos da redução de TNT. Assim, baseado em trabalhos anteriores que mostraram a necessidade de etapas de acumulação para a detecção de PETN e RDX, além de potenciais mais extremos, é provável que os sinais destes analitos não foram observados na superfície de GS porque, sob as condições selecionadas para a detecção de TNT, ambos os explosivos não podem ser detectados.

4.1.7 Coleta de resíduos de TNT com GS em superfícies simuladas

Os processos de coleta dos resíduos de explosivos foram realizados com o simples contato físico (esfregação) entre os pedaços de GS e as superfícies em que o TNT foi espalhado. Após, o pedaço de GS foi colocado na célula eletroquímica e a varredura de SWV foi realizada. Para isto, 5 mL de solução de HCl na concentração de $0,1$ mol L⁻¹ com 10 % de etanol (v/v) foi utilizada como eletrólito suporte para estabelecer o contato elétrico entre os eletrodos e auxiliar na solubilização de TNT. A Fig. 22 mostra os resultados para o sinal do branco (—) e a primeira varredura realizada imediatamente após a coleta e adição do eletrólito suporte (⋯). Em seguida, cinco varreduras foram realizadas com o objetivo de obter um sinal estabilizado (—) e, posteriormente, foi realizada a adição de três alíquotas de solução padrão de TNT na célula, seguido de varredura voltamétrica (—, — e — correspondem ao sinal obtido após primeira, segunda e terceira adição, respectivamente). A adição de padrão foi realizada para identificar a presença de TNT baseada em seu perfil de redução eletroquímica.

Picos claros e bem definidos foram observados na primeira varredura para a detecção de resíduos de TNT coletados em granito e em mão enluvada. No entanto, sinais ruidosos para a redução de TNT foram exibidos para após a coleta em superfície metálica e mão nua. Uma possível explicação para estes sinais analíticos ruidosos e de baixa intensidade pode estar relacionada com as características destas superfícies. A placa metálica apresentava pequenas ranhuras que podem ter danificado a superfície de GS, afetando a coleta de resíduos de TNT, bem como prejudicado a performance eletroquímica do sensor.

Figura 22 – Respostas de SWV para o branco (—) e a primeira varredura (---) realizada após a coleta de resíduos em (A) superfície de granito (B) mão enluvada, (C) superfície metálica e (D) mão sem luva, todos contaminados com TNT. (—) corresponde ao sinal detectado na primeira varredura após a realização de 5 varreduras para a estabilização do sinal e (—, — e —) correspondem a três adições de padrão de na célula eletroquímica nas concentrações finais de 2, 4 e 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Condições experimentais: ver Figura 18.

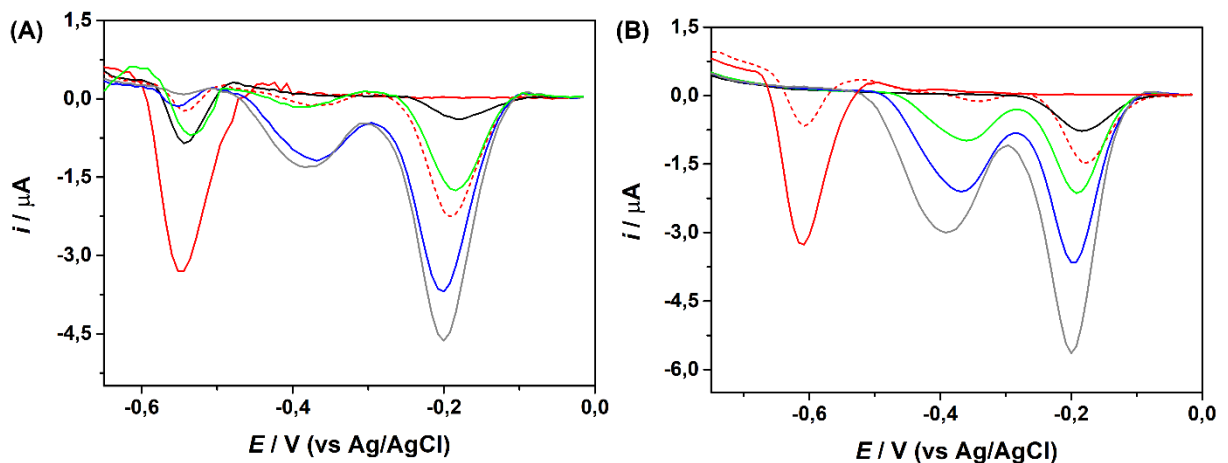


Com relação à mão nua, a presença de gordura natural da pele pode ter causado bloqueio dos sítios ativos presentes na superfície da folha, levando a uma diminuição do sinal analítico e o grande deslocamento de potencial observado com relação aos estudos voltamétricos preliminares (Fig.18). O deslocamento de potencial também foi verificado após a adição de solução padrão, o que evidencia a alteração da superfície de GS. Por outro lado, as adições de padrão permitiram a identificação de TNT mesmo com o deslocamento de potencial do processo de redução eletroquímica. Além disso, a maior retenção de resíduos na pele pode reduzir a quantidade de resíduos de TNT extraídos pelo sensor. Mesmo com estes problemas, foi observado que a GS foi efetiva para a coleta e detecção de resíduos de TNT (valores de massa apresentados a seguir, na Tabela 7). Apesar dos sinais não serem tão claros

após a coleta da superfície metálica e mão nua, uma simples adição de solução padrão permite a confirmação da presença de TNT no material coletado (curvas em (—, — e — na Fig. 22).

Outro teste realizado consistiu na avaliação da habilidade do sensor em detectar explosivos transferidos de uma superfície para a outra durante um curto intervalo de tempo (Fig. 23). Para isto, a presença de resíduos de TNT em notas de dinheiro manuseadas com luva e mão nua contaminados com TNT, foi avaliada. Os resultados demonstram a presença de um intenso sinal no branco em aproximadamente $-0,6$ V, que pode corresponder a alguma molécula eletroativa extraída da nota de dinheiro, uma vez que este sinal foi observado em várias notas que foram testadas. Entretanto, o sinal não impede a detecção eletroquímica de TNT, uma vez que o pico principal de sua redução ocorre próximo a $-0,2$ V, potencial próximo aos estudos voltamétricos prévios (Fig. 18). Assim, foi demonstrado que o explosivo adere as notas após um rápido contato, seja com mão nua ou enluvada, e o GS é capaz de detectar o TNT nestas superfícies.

Figura 23 - Respostas de SWV para o branco (—) e a primeira varredura (---) realizada após a coleta de resíduos em nota de dinheiro manuseada com (A) mão enluvada e (B) mão sem luva. (—) corresponde ao sinal detectado na primeira varredura após a realização de 5 varreduras para a estabilização do sinal e (—, — e —) correspondem a três adições de padrão de na célula eletroquímica nas concentrações finais de 2, 4 e 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Condições experimentais: ver Figura 18.



Além disso, as Figuras 22 e 23 também mostram a diminuição do sinal da amostra (---) após a realização de vários ciclos (—). Isto pode estar relacionado com o procedimento de análise usado neste trabalho. Como a varredura foi realizada imediatamente após a

amostragem do explosivo, seguida de adição de eletrólito suporte (sem homogeneização prévia da solução), a resposta de corrente foi relacionada com as partículas de TNT amostradas e acumuladas na superfície do eletrodo. Durante o contato com GS contendo TNT com a solução eletrolítica para realizar as varreduras sucessivas, o TNT adsorvido na superfície de GS se dissolve parcialmente na solução e difunde para o seio da solução. Assim, os sinais de TNT decrescem após as varreduras até a obtenção de uma resposta estável.

Com o objetivo de estimar, de forma semi-quantitativa, a massa de TNT encontrada na superfície do sensor e detectada durante a primeira varredura, a Lei de Faraday da eletrólise foi usada, uma vez que permite relacionar a carga elétrica gerada durante o processo de redução com a massa do analito. Para o cálculo da carga, a fórmula abaixo foi utilizada:

$$i = \frac{Q}{t} \quad (3)$$

onde: i corresponde a corrente,

Q é a carga (área de pico)

t é o tempo entre o potencial inicial e final do pico de redução do analito

Após encontrar a carga, a seguinte fórmula foi utilizada para calcular a massa:

$$m = \frac{MM \times Q}{96485,3329 \times n} \quad (4)$$

onde: m corresponde a massa

MM é a massa molecular

n é o número de elétrons envolvidos na redução

Q é a carga.

Como mostrado em trabalho anterior, o mecanismo de redução de TNT em eletrólitos aquosos comumente ocorre com a transferência de 6 elétrons (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012), este valor foi utilizado para o cálculo neste trabalho. Os valores de massa calculados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de massa de TNT coletados e quantificados utilizando a Lei de Faraday da eletrólise (método semi-quantitativo).

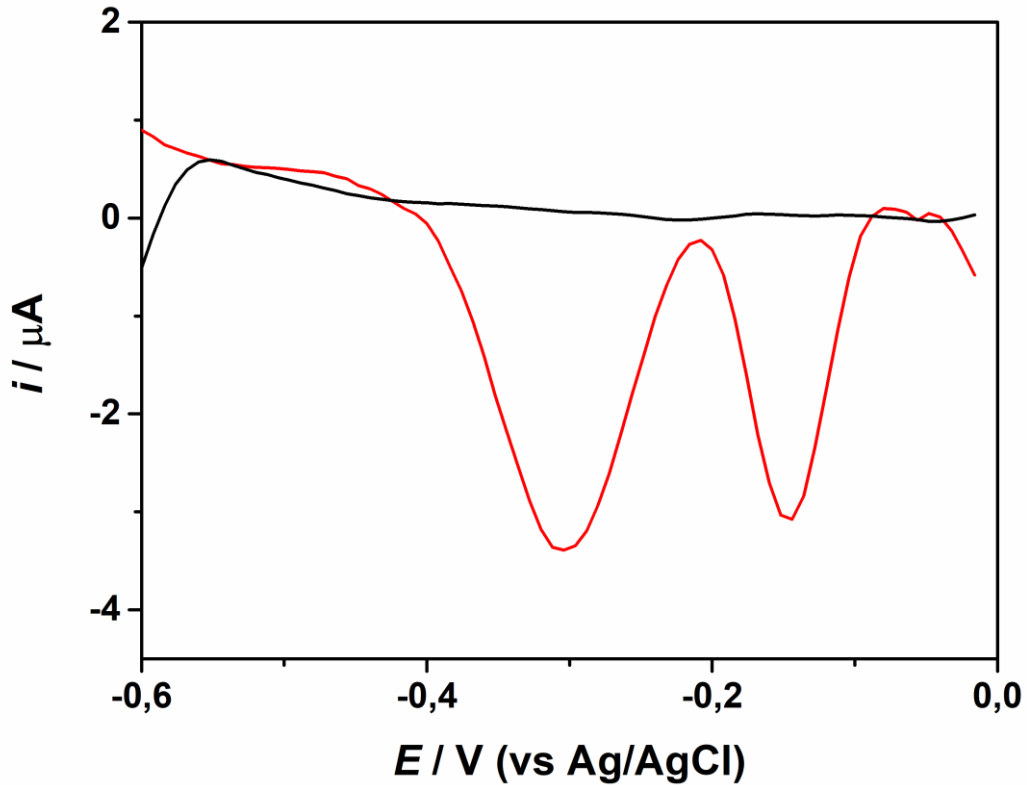
Superfície	Massa (ng)
Granito	0,18 ± 0,06
Mão enluvada	0,18 ± 0,06
Metal	0,026 ± 0,003
Mão sem luva	0,011 ± 0,005
Dinheiro (mão enluvada)	0,10 ± 0,07
Dinheiro (mão sem luva)	0,08 ± 0,01

Os valores apresentados na Tabela 7 mostram que o TNT apresenta baixa adesão na superfície de granito e na luva, sendo o material de GS capaz de extrair maiores quantidades de TNT após o procedimento de coleta, quando comparado com a superfície metálica e mão nua. Os resultados obtidos em notas de dinheiro mostram que os resíduos de TNT foram facilmente transferidos de mão nua e sem luva para a nova superfície. Um novo LD para a detecção de TNT usando a Lei de Faraday da eletrólise foi estimado baseado na menor área de pico (carga) discriminada do ruído. O valor de limite estimado foi de 0,007 ng de TNT.

4.1.8 Avaliação da estabilidade do TNT na superfície de GS frente a um período de armazenamento

Com o objetivo de simular uma situação em que a análise do resíduo não pode ser realizada imediatamente após a coleta, possivelmente devido a distância entre o local da coleta e o laboratório de análise e ausência de instrumentação portátil, ou fatores como tempo de acionamento de um suporte policial adequado para atender a ocorrência, um teste foi realizado para verificar a capacidade de GS em reter os resíduos por até 24 h. Para isto, a folha foi esfregada na superfície de granito e colocada imediatamente na célula eletroquímica, sem a presença de eletrólito suporte. A célula foi selada com filme de polivinil cloreto (PVC) e armazenada. Após 24 h, o eletrólito suporte foi adicionado na célula e a varredura de SWV foi realizada. Os resultados estão mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Voltamogramas obtidos para o branco (—) e primeira varredura (—) realizada após a coleta de resíduos de TNT em superfície de granito. GS usada para a coleta foi mantida em armazenamento por 24 h anteriormente à realização da análise. Condições experimentais: ver Figura 18.



A Figura 24 demonstra que, mesmo após 24 h de armazenamento, foi possível observar o sinal da redução eletroquímica de TNT, indicando que o explosivo é estável na superfície de GS. A massa estimada pela Lei de Faraday foi de 0,23 ng, o que mostra a capacidade do material de ser utilizado durante investigações forenses. Entretanto, o sinal observado apresenta um perfil diferente do estudo anterior apresentado na Figura 22(A), isto é, apresenta dois picos de redução com intensidades de corrente similares, enquanto que, em estudos anteriores, comumente o primeiro pico apresenta maior intensidade. A explicação está relacionada com as mudanças morfológicas que a folha de grafite sofre após o contato direto com cada superfície, como ranhuras ou dobras, que podem causar este tipo de mudança no sinal analítico e deslocamentos de potencial; entretanto, o dispositivo GS ainda mantém sua performance para a coleta e sensoriamento eletroquímico de resíduos de TNT.

4.1.9 Conclusões parciais

Este trabalho demonstrou o potencial de utilização do eletrodo de GS como sensor eletroquímico que permite a coleta e detecção de resíduos de TNT presentes em superfícies simuladas, imediatamente após a coleta ou após um período de armazenamento (24 h). O método desenvolvido apresenta elevada sensibilidade, rapidez e permite a análise direta (sem etapas de preparo de amostras), reduzindo o tempo de análise e minimizando o uso de reagentes e erros experimentais.

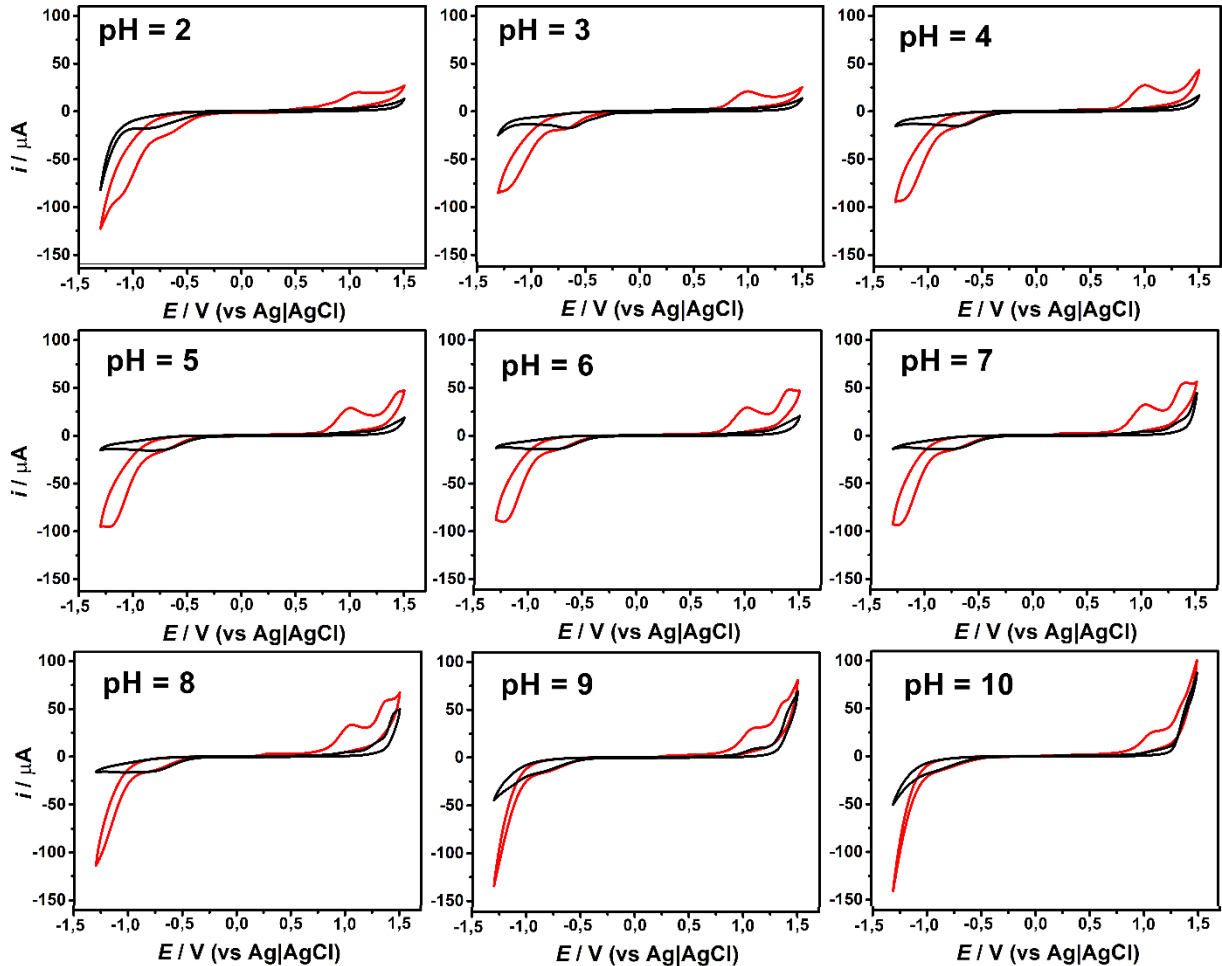
4.2 Determinação de TNT e RDX em amostras de explosivos

A realização do trabalho anterior voltado para a determinação de TNT em folha de grafite, que demonstrou o potencial de utilização do material neste tipo de análise, trouxe como ideia realizar a determinação de resíduos de outros explosivos, como o RDX. Conforme descrito, sob as condições utilizadas no trabalho, nenhum sinal de RDX foi observado. Desta forma, a ideia consistiu em utilizar técnicas de redissolução para a determinação dos dois analitos, visto que o RDX necessita de etapas prévias de pré-concentração e o TNT, comumente, apresenta uma melhora significativa na intensidade do sinal com este tipo de técnica por sofrer forte acumulação na superfície de alguns eletrodos (O'MAHONY; WANG, 2013b). Assim, a presente seção descreve a determinação eletroquímica de RDX e TNT.

4.2.1 Comportamento eletroquímico de RDX em GS

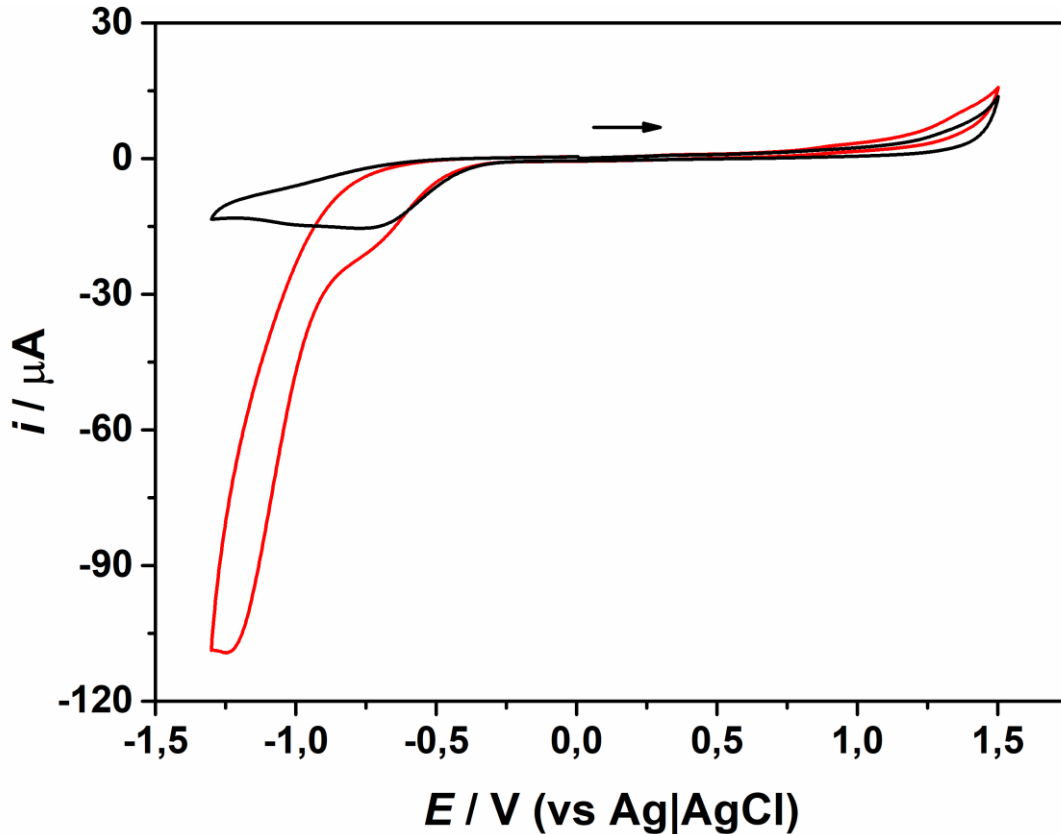
O comportamento eletroquímico da molécula de TNT já foi amplamente demonstrado na literatura e também descrito na seção anterior. Entretanto, não são encontrados muitos estudos envolvendo a análise eletroquímica de RDX, que comumente necessita de condições mais extremas para permitir sua determinação, como aplicação de janelas de trabalho mais extremas ou potenciais para a pré-concentração. Assim, com o objetivo de avaliar a detectabilidade de RDX utilizando GS como sensor, estudos de voltametria cíclica foram realizados em uma ampla faixa de pH (2 a 10), utilizando como solução eletrolítica uma solução de Tampão Britton-Robinson (BR), na concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Teste de pH (2 a 10) utilizando tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e contendo 2 mmol L^{-1} de RDX (—) na célula eletroquímica e respectivo branco (---). Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: $0 \text{ a } -1,3 \text{ V}$; $-1,3 \text{ V a } +1,5 \text{ V}$ e $+1,5 \text{ V a } 0 \text{ V}$).



O estudo de pH permitiu observar um comportamento da molécula de RDX similar ao da molécula de TNT, isto é, com a varredura catódica, observa-se um pico de redução ($\sim -1,0 \text{ V}$) e, quando o sentido da varredura é invertido para a realização da varredura anódica, observa-se a ocorrência de um pico de oxidação. Para comprovar este perfil similar ao do TNT, foi realizada uma medição com a varredura de voltametria cíclica sendo realizada em célula eletroquímica contendo 2 mmol L^{-1} de RDX em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), inicialmente, para o sentido anódico, conforme indica a seta na Figura 26.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 2 mmol L^{-1} RDX (—) em GS e respectivo branco (—) em solução tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6). A seta indica o potencial inicial e o sentido da varredura. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV .



Observa-se que não houve nenhum tipo de sinal de oxidação neste voltamograma, o que indica que a molécula de RDX, assim como a de TNT, não é oxidável nessas condições. Já na região catódica, o pico de redução ocorre de maneira similar ao apresentado na Figura 25, o que comprova que a oxidação vista na molécula de RDX é uma etapa que envolve a oxidação de um produto gerado na redução. Bonin *et al* (2004) demonstraram que a redução eletroquímica de RDX envolve duas transferências sucessivas de 2 elétrons e 2 prótons, com o grupo nitro formando os derivados de hidroxilamina e envolvendo um total de 4 elétrons para a redução de cada grupo nitro (BONIN et al., 2004; LY; KIM; KIM, 2002). Desta forma, estes derivados formados são suscetíveis à reação de oxidação, levando a observação do pico anódico apenas após a etapa de redução ser realizada.

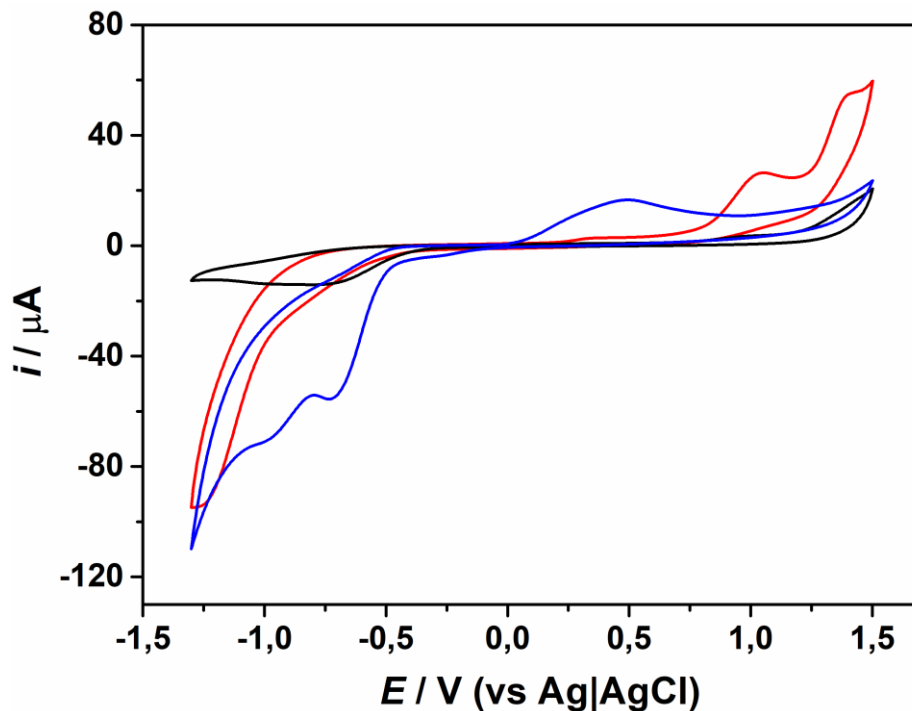
Com relação ao estudo de pH (Fig. 25), também é importante observar que, no intervalo de pH de 2 a 4, apenas um pico de oxidação é observado, enquanto que, no intervalo de pH de 5 a 10, dois picos podem ser observados. Além disso, o pH do meio também

influencia na intensidade do sinal de redução, em que a do meio ocasionou um aumento na corrente adquirida, o que mostra que este processo é dependente do pH. Para a oxidação do produto gerado na redução, o aumento do sinal ocorre em meios com menor acidez.

Entretanto, em valores de pH maiores que 7, observou-se a presença de picos para o branco na região anódica, na mesma faixa de potencial dos picos referentes a oxidação do produto gerado na redução de RDX, o que fez com que o pH 6 fosse considerado como ideal para a realização dos estudos para a determinação eletroquímica de RDX.

A Figura 27 a seguir mostra o comportamento eletroquímico de RDX (—) e TNT (—), em solução tampão BR (pH 6). Nela, é observado que os sinais de redução de TNT e RDX podem se sobrepôr, especialmente em função do segundo e terceiro pico da redução de TNT.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 2 mmol L⁻¹ de TNT (—) e RDX (—) em GS e respectivo branco (—) em solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH = 6). Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e incremento de potencial de 5 mV (intervalo de potencial: 0 a - 1,3 V; - 1,3 V a + 1,5 V e + 1,5 V a 0 V).



Assim, optou-se pela determinação de RDX através da determinação do pico de oxidação. Como a redução de TNT comumente ocorre em três etapas, cada uma em decorrência da redução de um dos grupos nitro presentes na molécula e levando em consideração o potencial de redução de RDX observado nos estudos de voltametria cíclica,

não seria possível realizar a discriminação entre os picos de redução de RDX e TNT. Todavia, ambos apresentam picos de oxidação, mas estes ocorrem em potenciais diferentes, especialmente com o pico que ocorre para TNT e o segundo pico de RDX (potencial mais positivo), o que possibilita a determinação de forma individual destes analitos quando estão presentes na mesma solução, conforme será discutido nos resultados posteriores.

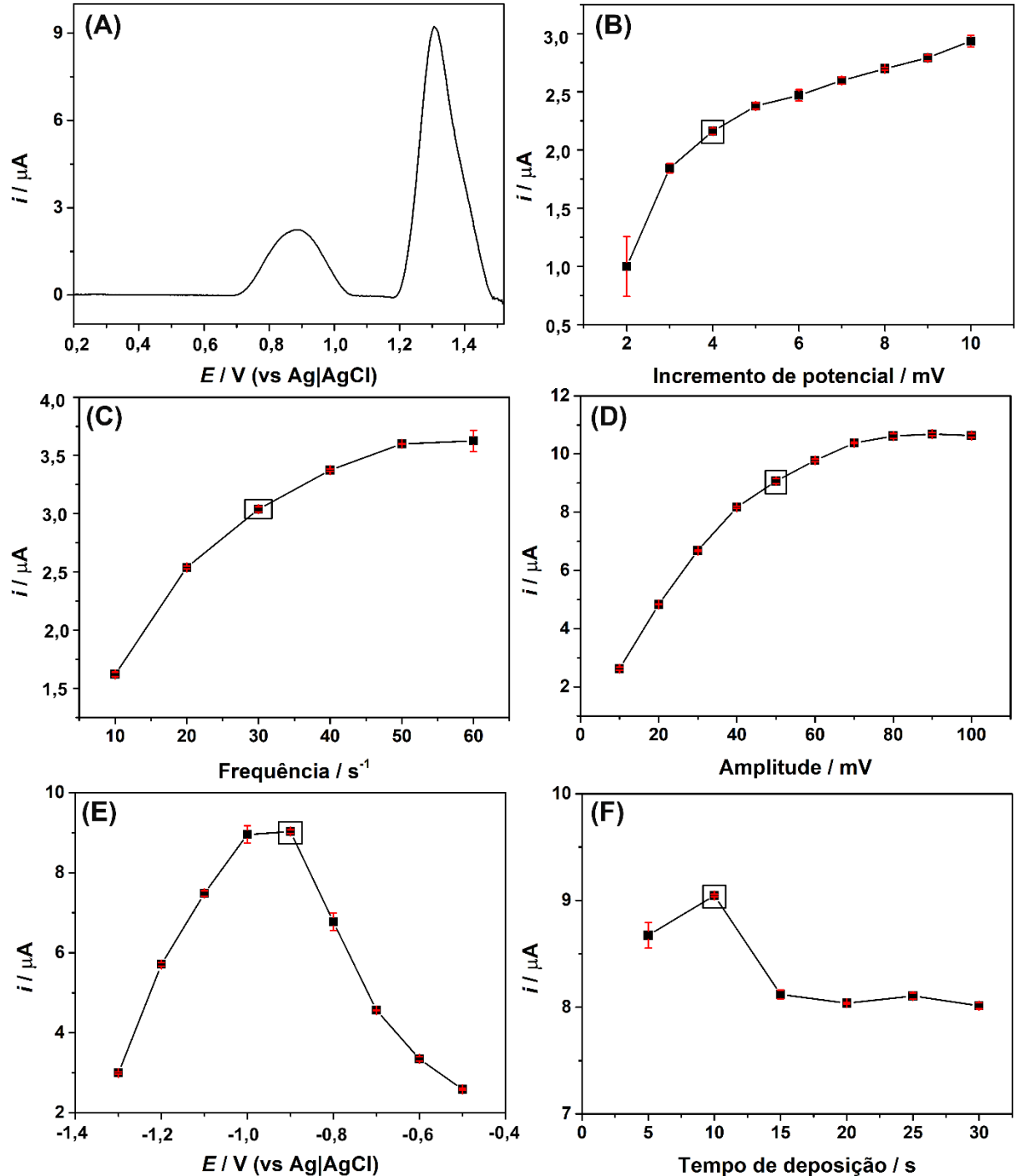
A partir disto, a ideia para possibilitar a determinação de ambos analitos em uma única solução consistiu em realizar esta determinação sequencialmente. Na primeira etapa, promover a adsorção e posterior redução de TNT e realizar sua determinação através do primeiro pico de redução ($\sim -0,5$ V) utilizando como técnica a SWAdSV e, posteriormente, alterar as condições experimentais com o intuito de detectar a oxidação do produto da redução de RDX. Para isso, na determinação de RDX a técnica escolhida foi a SWASV, uma vez que permite realizar pré-concentração/redução do RDX na superfície do eletrodo, seguida da etapa de redissolução, que permite oxidação do produto reduzido.

Como a molécula de TNT é facilmente reduzida em diferentes eletrólitos e diferentes intervalos de pH, conforme apresentado em vários trabalhos da literatura (CASTRO et al., 2018; LIMA et al., 2019; STEFANO et al., 2020; YEW; AMBROSI; PUMERA, 2016), este trabalho foi realizado considerando como ideal o pH 6, pois se apresentou como a melhor condição na análise de RDX, um analito mais complexo de ser determinado.

4.2.2 Otimização dos parâmetros da técnica para cada analito

Inicialmente, buscou-se as melhores condições experimentais para a determinação eletroquímica de RDX através da otimização dos parâmetros da técnica de SWASV. Assim, parâmetros como amplitude e frequência dos pulsos de potencial, incremento de potencial, potencial e tempo de deposição foram avaliados. Para isto, $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX foram adicionados na célula eletroquímica contendo tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6) e cada um dos parâmetros foi estudado individualmente. A Figura 28(A) apresenta o voltamograma obtido após todas as otimizações, enquanto as Figuras 28(B - F) mostram o efeito de cada parâmetro na intensidade do sinal de oxidação de RDX.

Figura 28 – (A) Resposta de SWASV para solução eletrolítica contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX após a otimização de todas as condições experimentais. (B) a (F) mostram as variações de corrente obtidas em função de cada um dos parâmetros variados.



Observando o voltamograma, é possível notar claramente a ocorrência de dois picos de oxidação e todos os estudos foram realizados levando em consideração o segundo pico (potencial mais positivo), escolha esta que foi realizada levando em consideração a seletividade da determinação de RDX. Foi observado nas Figuras 28 (B), (C) e (D) que o

aumento dos valores de incremento de potencial (2 a 10 mV), frequência (10 a 60 s⁻¹) e amplitude (10 a 100 mV), respectivamente, provocam um aumento na intensidade do sinal eletroquímico de RDX. Também foram observados pequenos desvios, indicando uma boa concordância entre as medições. Todavia, valores elevados de frequência levaram a geração de sinais mais ruidosos, assim como o aumento da amplitude gerou deformação no pico de RDX. O alargamento do pico de RDX também foi observado com o aumento do incremento de potencial. Estes fatores fizeram com que valores intermediários fossem escolhidos, uma vez que ótima relação entre intensidade de sinal, precisão e resolução/definição do pico de interesse do analito foi obtida. Assim, optou-se pelos valores de 4 mV de incremento de potencial, 30 s⁻¹ de frequência e 50 mV de amplitude.

A Figura 28(E) mostra a influência do potencial de deposição na resposta eletroquímica de RDX. Os resultados foram mostrados no intervalo de -0,5 a -1,3 V, uma vez que potenciais menos negativos que -0,5 V não levaram à observação de nenhum sinal de RDX. A análise da figura mostra um aumento na intensidade de corrente para a oxidação de RDX quando o potencial é variado entre -0,5 a -0,9 V, indicando que este potencial mais negativo favorece o processo de redução de RDX e, conseqüentemente, sua redissolução na solução. A partir deste potencial, observa-se que a intensidade do sinal se mantém quando o potencial de -1,0 V é aplicado, embora um maior desvio entre as medições seja observado. Em potenciais mais negativos, há uma queda considerável no sinal, que pode estar associada com a redução de H⁺ presente na solução e posterior formação de H₂ (evidenciada pela formação de bolhas na superfície do eletrodo), que pode concorrer com RDX por sítios ativos e prejudicar sua deposição na superfície do eletrodo de GS, o que prejudica diretamente a intensidade do sinal relativo à redissolução de RDX. Desta forma, o valor de potencial de -0,9 V foi escolhido para a realização dos experimentos posteriores.

O último parâmetro avaliado foi a influência do tempo de aplicação do potencial de deposição. O estudo foi realizado em um intervalo de 5 a 30 s. A Fig. 28(F) mostra um aumento de corrente quando o tempo de deposição é aumentado de 5 para 10 s. Todavia, nos tempos de 15 a 30 s, o sinal observado foi menor e se manteve constante com a variação do tempo. Desta forma, o tempo de 10 s foi o escolhido para realização dos estudos posteriores.

De maneira análoga, os parâmetros da técnica de SWAdSV também foram otimizados para a determinação de TNT e os valores foram escolhidos seguindo os mesmos critérios: boa relação entre intensidade do sinal, precisão entre as medições e boa resolução/definição do pico, especialmente escolhendo-se os parâmetros que favoreceram a melhor separação entre o primeiro pico (utilizado para realização dos estudos quantitativos) e o segundo pico. A Tabela

8 resume o intervalo estudado para cada um dos analitos e o valor selecionado para realização dos estudos posteriores.

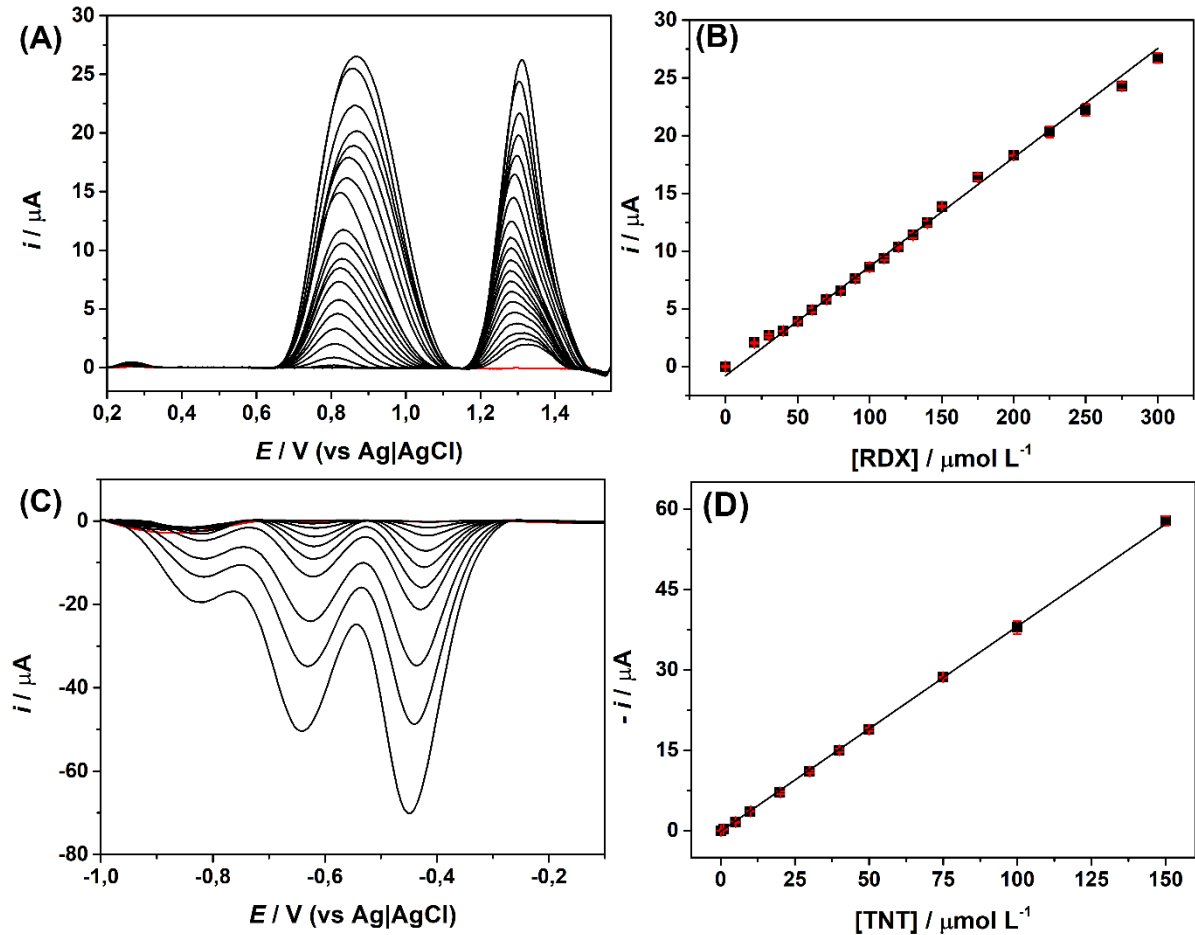
Tabela 8 – Valores estudados e selecionados para os estudos de SWAdSV envolvendo a determinação de TNT; e SWASV envolvendo a determinação de RDX.

Parâmetro	RDX		TNT	
	Intervalo estudado	Valor selecionado	Intervalo estudado	Valor selecionado
Incremento de potencial (mV)	2 a 10	4	2 a 10	6
Frequência (s ⁻¹)	10 a 60	30	10 a 100	50
Amplitude (mV)	10 a 100	50	10 a 100	40
Potencial de deposição (V)	-0,5 a -1,3	-0,9	-0,5 a 0,5	0.0
Tempo de deposição (s)	5 a 30	10	5 a 30	15

4.2.3 Determinação sequencial de TNT e RDX em GS

Posteriormente a escolha do eletrólito suporte e otimização individual para cada um dos analitos, curvas de calibração foram construídas separadamente. Os voltamogramas e a curva construída para RDX estão apresentados na Figura 29(A) e (B) , enquanto os resultados obtidos para TNT estão apresentados na Figura 29(C) e (D). Conforme descrito anteriormente, para RDX, foram observados dois picos durante a oxidação, o segundo pico (~ 1,3 V) foi escolhido visando principalmente uma maior seletividade em função da sua ocorrência em potenciais mais extremos. Assim, todos os estudos posteriores foram realizados considerando o sinal referente a este pico.

Figura 29 – (A) Respostas de SWASV para incrementos de concentração (20 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de RDX e (C) respostas de SWAdSV para incrementos de concentração (1 e 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de TNT. (B) e (D) correspondem às respectivas curvas de calibração. Condições experimentais: ver Tabela 8. Correção da linha de base realizada através do tratamento *moving average*, no software.



Para a construção da curva de RDX, adições crescentes de solução estoque foram realizadas na célula eletroquímica contendo tampão BR (pH 6), sendo possível obter um intervalo linear de 20 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A curva também evidenciou uma boa sensibilidade ($0,0945 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$), conforme evidenciado pela equação da reta $y = 0,0945x - 0,7908$, com $R > 0,999$. O limite de detecção (LD) foi estimado em $2,42 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Este LD alcançado para a determinação de RDX se mostra interessante quando comparado com outros trabalhos relatados na literatura que também realizaram sua determinação eletroquímica, conforme apresentado na Tabela 9. Nela, observa-se que a determinação de RDX comumente é realizada em eletrodos modificados, etapa esta que não

foi necessária neste trabalho. Ainda assim, foi possível realizar a determinação de baixas quantidades de RDX.

Tabela 9 – Comparação de desempenho analítico de GS e outros sensores eletroquímicos relatados na literatura para a determinação de RDX.

Sensor	Técnica de detecção	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
MF/GCE	SWAdSV	0,54	(LY; KIM; KIM, 2002)
GCE	SWAdSV	45,02	(SARAVANAN et al., 2006)
pTTP/GCE	DPV	0,43	(CHEN et al., 2010)
MWCNTs/GCE	CV ($t_{\text{ads}} = 7 \text{ min}$)	0,025	(REZAEI; DAMIRI, 2010)
P(Cz-co-ANI)-Au _{nano} /GCE	SWV	0,045	(SAGLAM et al., 2018)
MIP/AuE	CV	0,0001	(LEIBL et al., 2020)
GS	SWASV	2,42	Este trabalho

GCE: eletrodo de carbono vítreo; **MF:** filme de mercúrio; **pTTP/GCE:** meso-tetra(2-tienil)porfirina eletropolimerizado em GCE; **MWCNTs:** nanotubos de carbono de paredes múltiplas; **P(Cz-co-ANI)-Au_{nano}:** filme de copolímero de memória-poli(carbazol-anilina) e nanopartículas de ouro; **MIP/AuE:** eletrodo de ouro modificado com filme fino de polidopamina por impressão molecular.

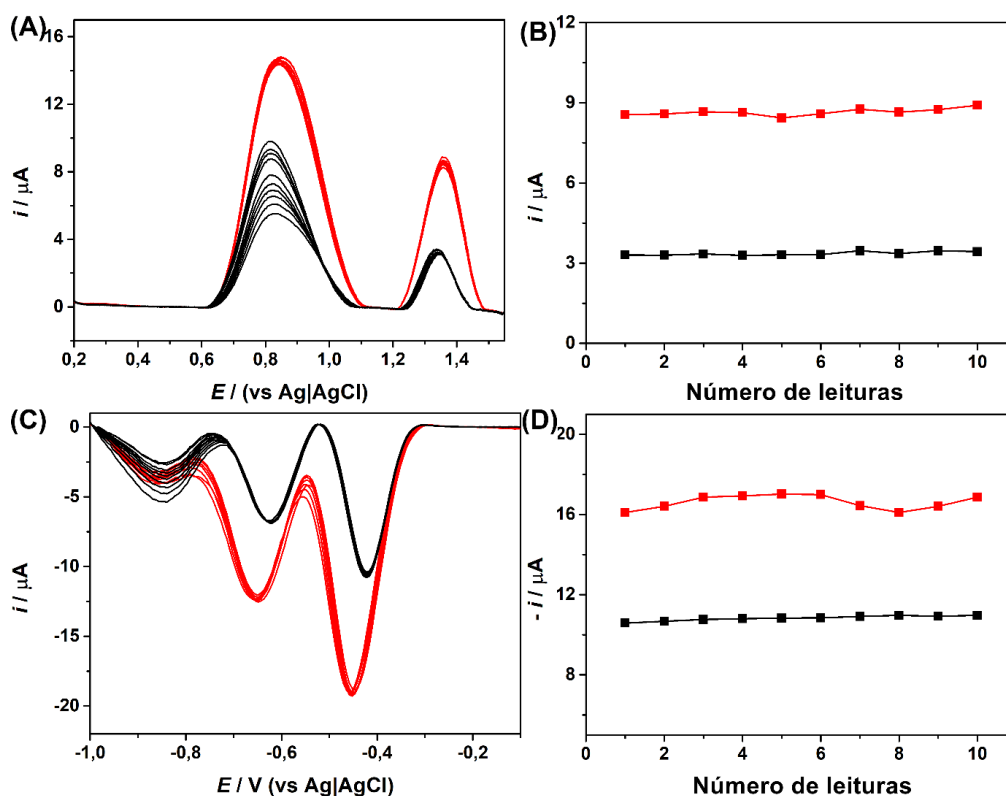
Para TNT, foi possível obter um intervalo linear entre 1 e 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R > 0,999$), com elevada sensibilidade de 0,3821 $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$, evidenciada pela equação da reta $y = 0,3821x - 0,1075$. O LD também foi calculado e evidenciou um valor de 0,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Esses resultados se mostram superiores aos resultados anteriores obtidos para a determinação de TNT em GS (Tabela 5). A principal razão para esta diferença consiste na realização da etapa de pré-concentração, que, embora tenha contribuído para um pequeno aumento no tempo de análise, foi capaz de aumentar consideravelmente a sensibilidade (cerca de 23 vezes) e diminuir o limite de detecção (de 0,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para 0,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Estes resultados iniciais após etapas de pré-concentração se mostram promissores para a realização de análises voltadas para a determinação de resíduos, especialmente em função das elevadas sensibilidades que as técnicas de redissolução fornecem durante a realização de medições eletroquímicas.

4.2.4 Precisão do sensor

Estudos de repetibilidade também foram realizados com o intuito de avaliar a precisão de medidas com os eletrodos (Figura 30). Para RDX (Fig. 30(A) e (B)), foram realizadas 10 varreduras de SWASV na presença de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e, posteriormente, $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—). O DPR obtido para as duas faixas de concentração foi estimado em 2%, o que evidencia uma elevada precisão de GS como eletrodo na determinação de RDX.

Figura 30 – (A) Respostas de SWASV para varreduras sucessivas ($n = 10$) em $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e (C) respostas de SWAdSV para varreduras sucessivas ($n = 10$) em $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—). (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente em função do número de leituras. Condições experimentais: ver Tabela 8.

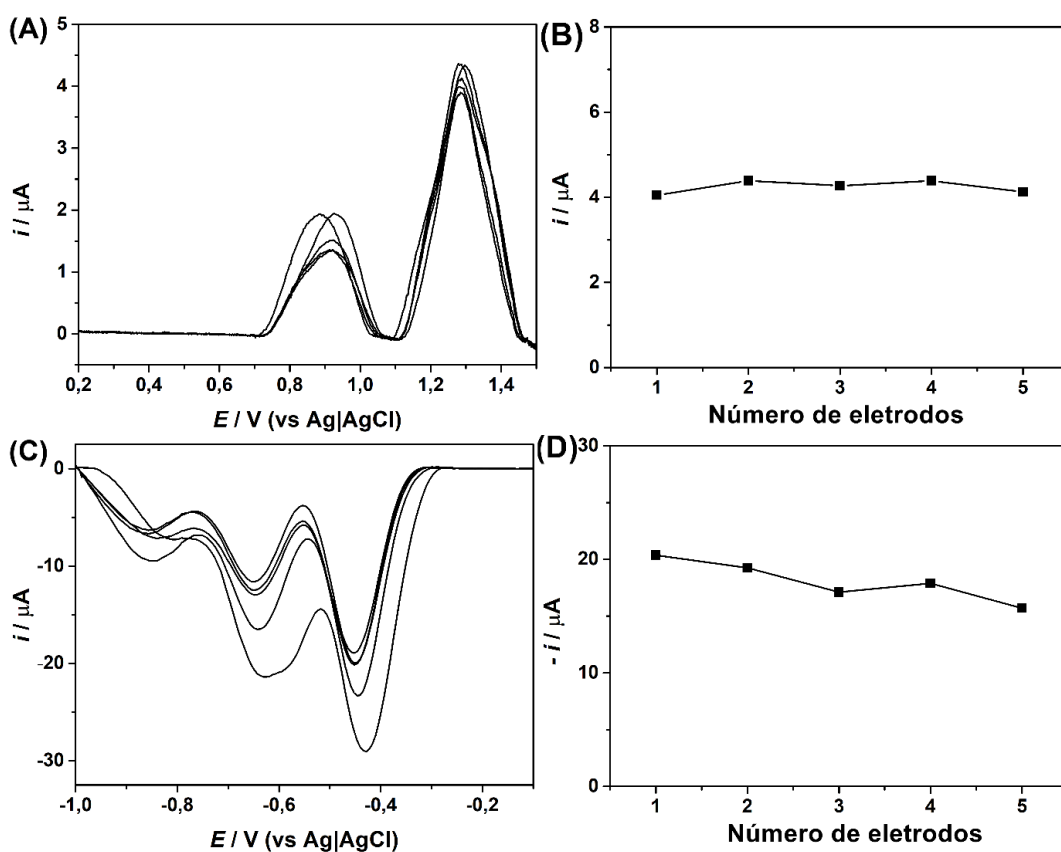


O estudo similar também foi realizado para TNT e 10 varreduras de SWAdSV também foram realizadas nas concentrações de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) e $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) para a

redução de TNT em GS (Fig. 30(C) e (D)). Novamente, GS apresentou elevada precisão para a determinação dos analitos, obtendo-se DPR de 1 e 2% para as concentrações estudadas, respectivamente.

A reprodutibilidade inter-eletrodo de GS para a determinação de ambos analitos também foi avaliada ($n = 5$) (Figura 31). Para RDX, varreduras de SWASV foram realizadas na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em cada eletrodo e os resultados (Fig. 31(A)) evidenciaram uma elevada precisão entre os eletrodos (DPR = 4%). Com TNT (Fig. 31(C)), a concentração também foi fixada em $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, novamente, bons valores DPR foram obtidos (10%). Estes resultados evidenciam a elevada uniformidade da folha de grafite, que permite que 5 pedaços recortados em diferentes regiões apresentem resultados similares durante a determinação dos analitos estudados. Estes resultados também se mostram condizentes com trabalhos anteriores que também utilizaram GS como sensor eletroquímico (PEREIRA et al., 2019; SILVA et al., 2019).

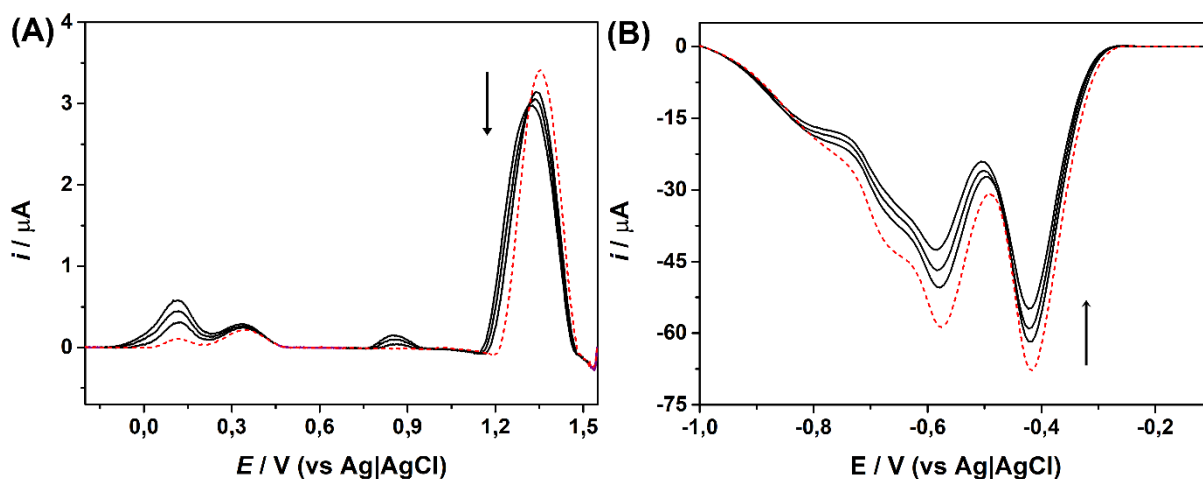
Figura 31 – (A) Respostas de SWASV para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX e (C) respostas de SWAdSV para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em 5 diferentes eletrodos de GS. (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente obtidos para cada um dos eletrodos avaliados. Condições experimentais: ver Tabela 8.



4.2.5 Seletividade

Conforme descrito por O'Mahony e Wang (2013b), muitos dos explosivos utilizados são constituídos por misturas que comumente contém RDX, TNT e PETN, como Pentolite (50% TNT e 50% PETN), Semtex 1A (43,2% RDX, 28.8% TNT e 28% PETN), e Semtex H (41,2% RDX e 40,9% PETN) (O'MAHONY; WANG, 2013b). Em decorrência disto, um estudo foi realizado para avaliar a influência de PETN na determinação de cada um destes analitos (Fig. 32). Em cada um destes estudos, foi adicionado $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX (Fig. 32(A) - (···)) e $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT (Fig. 32(B) - (···)). Em seguida, foram adicionadas sucessivamente 100, 200 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PETN na célula eletroquímica (—).

Figura 32 – (A) Respostas de SWASV para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX e respostas de SWAdSV para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. A linha (···) indica os sinais obtidos sem a presença do interferente PETN. As linhas (—) correspondem aos sinais obtidos na presença de incrementos de concentração (100, 200 e 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de PETN. As setas indicam a variação de corrente após as adições de PETN. Condições experimentais: ver Tabela 8.



Embora picos referentes a redução ou oxidação de PETN não tenham sido observados sob as condições experimentais utilizadas, os resultados mostram uma pequena variação do sinal a cada concentração de PETN incrementada. Para RDX, o sinal caiu cerca de 3% a cada incremento de PETN, enquanto para TNT, a queda foi de 5% a cada incremento de concentração. Estes resultados são explicados em função da realização de etapas prévias de pré-concentração, nas quais a presença de PETN pode concorrer para a deposição ou provocar

uma ação de “bloqueio”, dificultando a deposição dos analitos, o que provoca a diminuição do sinal.

Todavia, a variação do sinal é consideravelmente baixa e não traz prejuízos para a determinação dos analitos de interesse, sendo possível realizar as análises de forma satisfatória, mesmo na presença deste interferente comumente encontrado na composição de alguns explosivos comerciais.

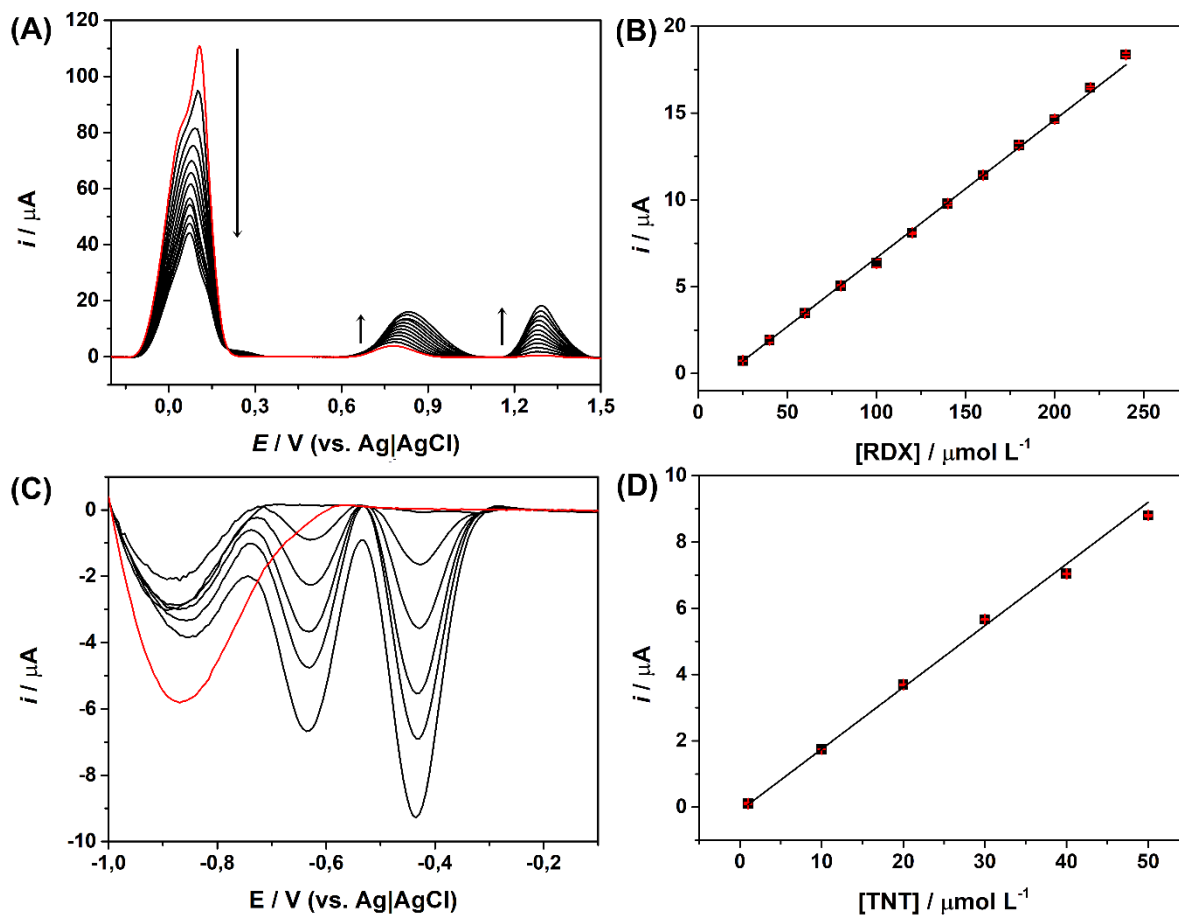
4.2.6 Determinação sequencial de RDX e TNT em duas etapas (única solução)

Após os estudos iniciais realizados e voltados para a determinação individual dos analitos, os quais demonstraram a boa performance do eletrodo de GS, estudos posteriores foram realizados com o intuito de verificar a possibilidade de determinação sequencial de ambos os analitos na mesma solução.

Para isto, inicialmente foram construídas curvas de calibração para a redissolução de RDX contendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ TNT em solução do eletrólito suporte (Fig. 33(A)). Os resultados demonstram que a redissolução de TNT também ocorre em cerca de 0,1 V, com um pico com grande intensidade. Após as adições crescentes de RDX em um intervalo de 20 a $240 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi evidenciado que a presença de TNT provoca uma pequena diminuição da sensibilidade, uma vez que o coeficiente angular obtido foi de $0,0794 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$, valor um pouco inferior ao obtido na curva de calibração construída sem a presença de TNT na célula eletroquímica ($0,0945 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$). Além disso, também observa-se que os incrementos de concentração de RDX provocam a diminuição do sinal de TNT, uma decorrência da competição entre os analitos por sítios ativos do eletrodo. Entretanto, ainda foi possível observar um amplo intervalo linear, o que indica que, mesmo na presença de TNT, ainda é possível realizar a determinação de RDX com elevada sensibilidade.

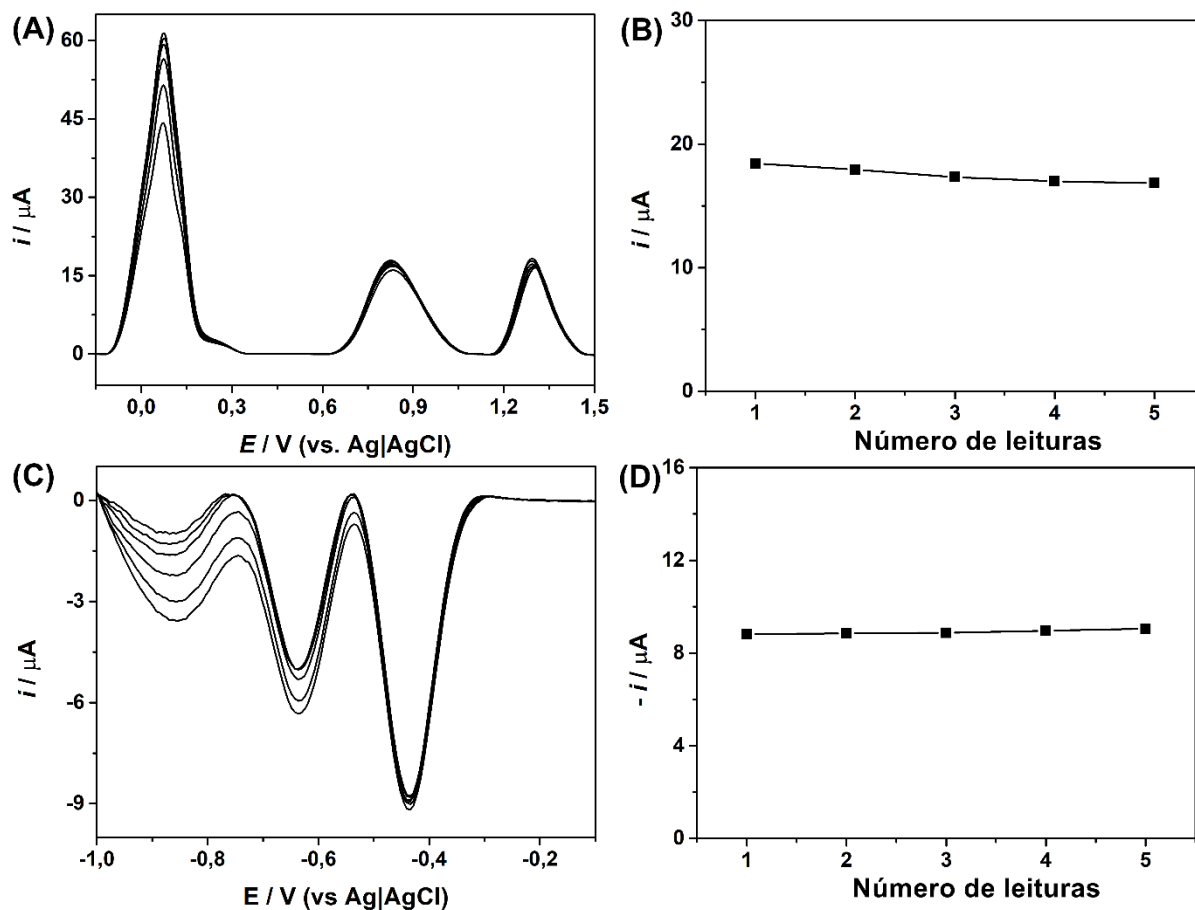
O efeito da presença de RDX na redução de TNT também foi observado com a construção da curva de calibração de TNT (1 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$), na célula eletroquímica contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX (Fig. 33(C)). O coeficiente angular desta curva foi de $0,1861 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$, novamente indicando uma diminuição na sensibilidade ocasionada pela presença do interferente (sensibilidade de $0,3821 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$ na curva construída sem a presença de RDX). Entretanto, a linearidade foi mantida, um indicativo que a determinação de TNT, mesmo na presença de RDX, ainda é possível de ser realizada.

Figura 33 – (A) Respostas de SWASV para solução contendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT (—) e realização de adições crescentes (20 a $240 \mu\text{mol L}^{-1}$) de RDX e (B) respectiva curva de calibração de RDX. (C) Respostas de SWAdSV para solução contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX (—) e realização de adições crescentes (1 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) de TNT e (D) respectiva curva de calibração de TNT. Condições experimentais: ver Tabela 8.



Em seguida, a precisão de GS para cada analito na presença do possível interferente foi avaliada. Para este estudo, $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e $240 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX foram adicionados na célula eletroquímica e as varreduras sucessivas ($n = 10$) de SWASV (Fig. 34(A)) e SWAdSV (Fig. 34(C)) foram realizadas. O DPR para o sinal eletroquímico de TNT e RDX foi estimado em 1 e 4%, respectivamente.

Figura 34 - (A) Respostas de SWASV para varreduras sucessivas ($n = 10$) e (C) respostas de SWAdSV para varreduras sucessivas ($n = 10$) em $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e $240 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. (B) e (D) correspondem aos respectivos sinais de corrente em função do número de leituras realizadas. Condições experimentais: ver Tabela 8.



Todos os resultados iniciais demonstram o potencial de GS na determinação de RDX e TNT, especialmente pela elevada sensibilidade, precisão e a baixa interferência apresentada pelos analitos. Assim, para análise de amostras residuais contendo estes tipos de explosivos, propõe-se aqui um método baseado na determinação de ambos os analitos presentes na amostra em uma única solução de eletrólito, alterando-se apenas o procedimento experimental: após a etapa de coleta, duas varreduras são realizadas: SWAdSV, para a detecção de TNT; e, posteriormente, SWASV, para a detecção de RDX.

4.2.7 Análise de amostras

Para testar a eficácia do método eletroquímico proposto neste trabalho para a detecção de RDX e TNT presentes em misturas de explosivos, algumas superfícies foram contaminadas

com pequenas quantidades de partículas sólidas destes explosivos e GS foi esfregada na superfície com o intuito de realizar a coleta e identificar os explosivos em solução em função dos seus picos característicos em cada faixa de potencial estudada. A metodologia utilizada foi similar ao trabalho descrito na seção anterior (4.1.7), onde foi possível demonstrar o bom potencial de GS na adesão e determinação de TNT. GS apresenta características fundamentais para este tipo de análise: trata-se de um material barato, descartável, com elevadas flexibilidade e condutividade, além de boa resistência mecânica.

Para estes testes, 10 mg de cada explosivo foram pesados e misturados e, posteriormente, espalhados nas superfícies descrito no procedimento experimental. GS foi, então, utilizada como coletor e, após cada coleta, foi colocada na célula eletroquímica, na qual foram adicionados 5 mL de tampão BR (pH 6), na concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (10% etanol v/v). Em seguida, realizou-se uma varredura de SWAdSV, com o intuito de identificar a presença de TNT. Posteriormente, na mesma solução, o procedimento experimental foi alterado para a realização de SWASV, para a identificar a presença de RDX. A adição de concentrações conhecidas da solução estoque de cada um dos explosivos também foi realizada, objetivando comprovar a identidade dos picos observados. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Os resultados obtidos para as amostras referentes às superfícies de granito, a mesa de madeira e mão contaminada após manuseio dos explosivos estão demonstrados na Figura 35. Observa-se que sinais claros e bem definidos referentes a ambos os analitos estão demonstrados na linha pontilhada (...), enquanto as outras cores representam os sinais de ambos analitos após a estabilização do sinal (—) e após as adições de padrão (— e —), que permitiram a comprovação da identidade de TNT (A, B e C) e RDX (A', B' e C').

A possibilidade de transferência dos explosivos de uma superfície para a outra também foi avaliada. Para este teste, 10 mg de explosivo foram espalhados na mão de um voluntário que, posteriormente, segurou o celular por cerca de 15 segundos. Em seguida, GS foi utilizada para a coleta através do esfregão em toda a superfície do celular (frente e verso). Testes similares também foram realizados com roupas, na qual o voluntário, após o contato com os explosivos, esfregou a mão na calça como movimento de “limpar”. A transferência para notas de dinheiro também foi estudada. Os resultados são apresentados na Figura 36 e novamente mostram que a GS atuou de forma satisfatória como coletor de ambos explosivos e que estes podem ser facilmente transferidos de uma superfície para a outra.

Figura 35 – Respostas de SWASV para a primeira varredura realizada nas superfícies de (A) granito, (B) madeira e (C) mão. (A'), (B') e (C') demonstram a primeira varredura (...) de SWAdSV realizada nas mesmas superfícies. Os brancos obtidos estão demonstrados por (—). O sinal estabilizado após a realização de 5 varreduras é representado por (—); (— e —) indicam as adições de padrão de cada um dos explosivos: em (A), (B) e (C) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e em (A'), (B') e (C') foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. Condições experimentais: ver Tabela 8.

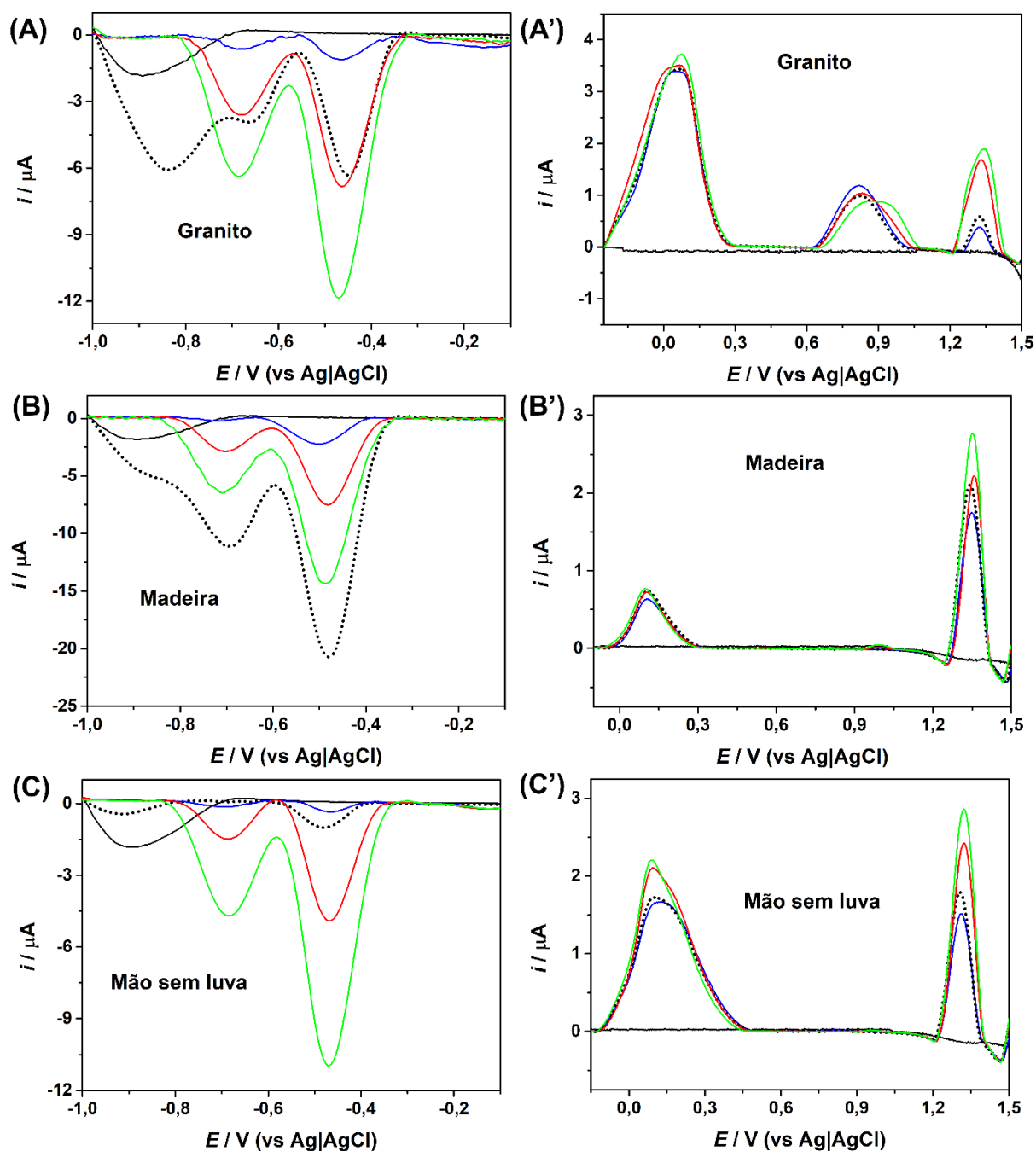
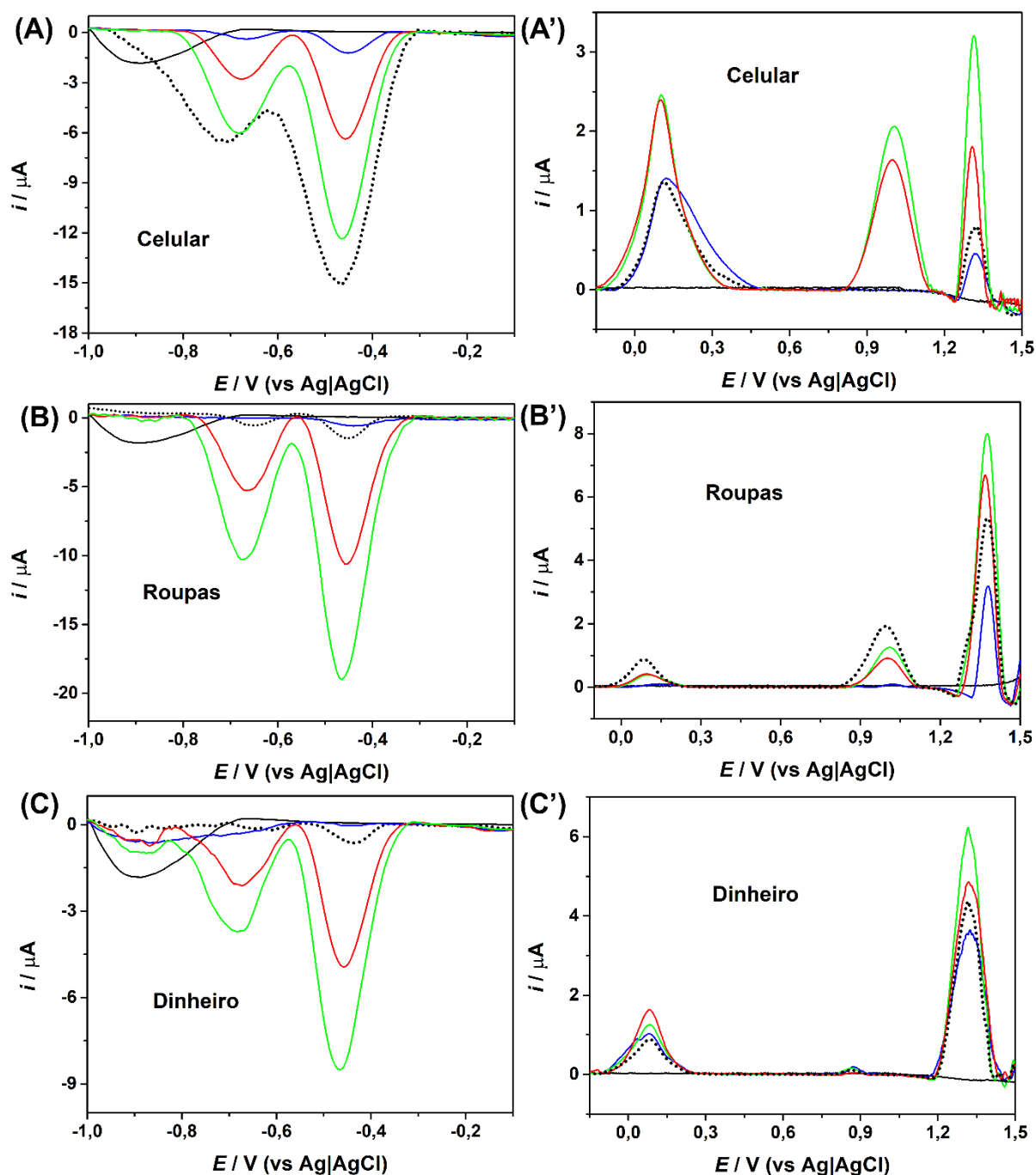


Figura 36 - Respostas de SWASV para a primeira varredura realizada nas superfícies do (A) celular, (B) roupas e (C) notas de dinheiro. (A'), (B') e (C') demonstram a primeira varredura (...) de SWAdSV realizada nas mesmas superfícies. Os brancos obtidos estão demonstrados por (—); (—) indicam as adições de padrão de cada um dos explosivos: em (A), (B) e (C) foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT e em (A'), (B') e (C') foram adicionados incrementos de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de RDX. Condições experimentais: ver Tabela 8.



Todos os resultados obtidos com as amostras evidenciam o bom desempenho de GS e também das técnicas de redissolução que, embora aumentem o tempo de realização da análise, trazem um ganho de sensibilidade e permitem a detecção de quantidades extremamente baixas dos explosivos.

4.2.8 Conclusões parciais

Novamente, o método proposto apresentou resultados promissores, especialmente em função da utilização das técnicas envolvendo etapas de pré-concentração, uma vez que tornou possível a detecção sequencial de RDX e TNT com elevada sensibilidade, seletividade e precisão. Estes resultados tornam o método uma alternativa portátil, de baixo custo e com ótimo desempenho para a identificação destes analitos em análises residuográficas envolvendo o uso de explosivos.

4.3 G/PLA para a determinação de chumbo e antimônio em amostras de GSR

4.3.1 Otimização das condições experimentais para a determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+}

Nesta segunda parte do trabalho, é demonstrada a utilização de um eletrodo de G/PLA para determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} em amostras contendo GSR. Inicialmente, os estudos preliminares foram feitos com o intuito de otimizar a determinação de ambos analitos em solução. Como os analitos estão na forma oxidada, torna-se necessário a utilização da técnica de SWASV para a determinação dos mesmos. Anteriormente, um trabalho de Cardoso et al. (2019) demonstrou o uso de SWASV na determinação de Pb^{2+} usando eletrodo de G/PLA impresso em 3D e solução de HCl foi selecionada como eletrólito suporte (CARDOSO et al., 2019a). Entretanto, esta é primeira demonstração da aplicação deste material para a determinação de Sb^{3+} , uma vez que ambos os metais são de grande interesse em análises de IGSR (O'MAHONY; WANG, 2013a). Assim, a determinação simultânea de ambos materiais por SWASV foi investigada e todos os parâmetros experimentais foram estudados e otimizados, conforme será descrito a seguir.

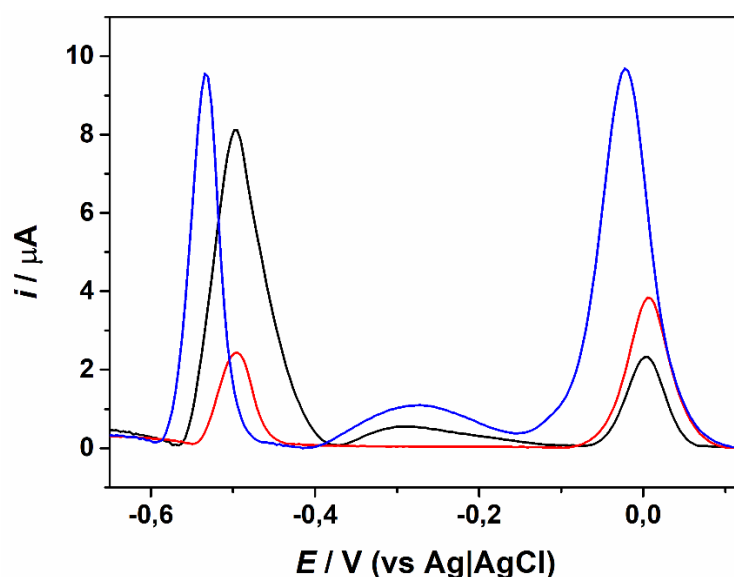
Os estudos preliminares para a otimização do eletrólito suporte foram realizados na presença de $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} e solução de HCl em três diferentes concentrações: 0,5 (—), 0,1 (—) e 0,01 mol L^{-1} (—). A Figura 37 mostra os picos referentes a oxidação de Pb^{2+} (entre -0,6 e -0,5 V) e Sb^{3+} (entre -0,1 e 0,0 V) nas três diferentes concentrações de solução de HCl avaliadas.

É possível observar que a redissolução eletroquímica de Pb^{2+} (em aproximadamente -0,5 V) e Sb^{3+} (em aproximadamente 0,0 V) são favorecidas na presença de concentrações elevadas (0,5 mol L^{-1}) de HCl, especialmente para Sb^{3+} . No entanto, em concentrações entre 0,5 e 0,1 mol L^{-1} , uma flutuação na linha de base entre os picos de oxidação dos dois analitos foi observada. Como esta flutuação pode prejudicar a determinação de Sb^{3+} em maiores concentrações, a solução eletrolítica de HCl na concentração de 0,01 mol L^{-1} foi escolhida e todos os experimentos posteriores foram realizados sob esta condição.

Soluções de ácido nítrico nas mesmas concentrações e solução tampão acetato (pH 4,5), na concentração de 0,1 mol L^{-1} também foram avaliadas. Entretanto, os resultados demonstraram menores respostas analíticas e menor sensibilidade para medidas em meio de ácido nítrico. Em solução tampão acetato, foi observado que o sinal de redissolução de Sb^{3+} é completamente sobreposto por uma flutuação presente no branco, tornando inviável a utilização destas soluções como eletrólito suporte. A diferença de performance entre solução

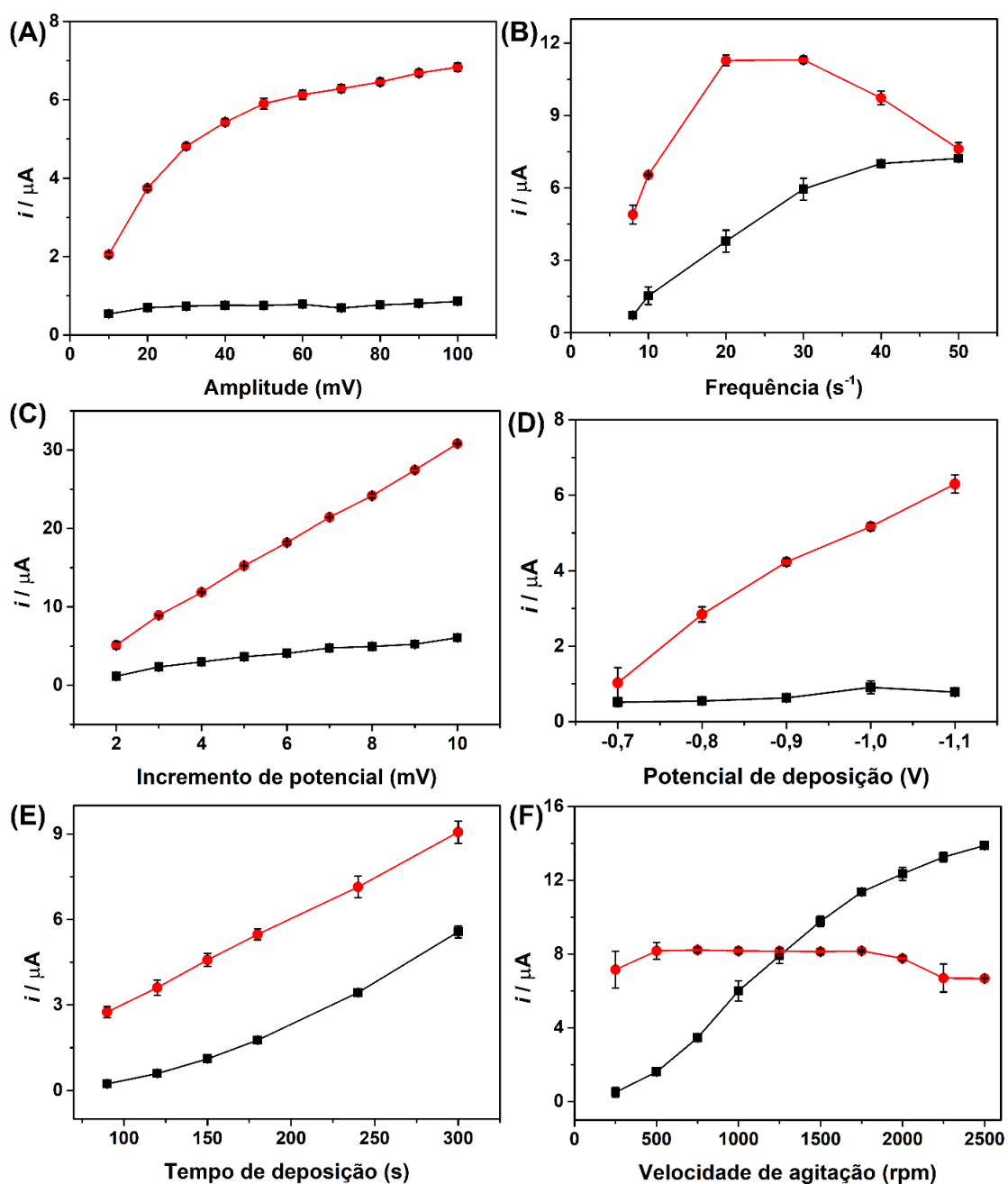
de ácido nítrico e ácido clorídrico pode ser explicada pela presença de íons cloreto na solução de HCl, uma vez que estes íons podem facilitar a deposição de chumbo e aumentar a corrente observada durante sua redissolução (SALLES; NAOZUKA; BERTOTTI, 2012).

Figura 37 – Efeito da concentração de HCl: 0,5 (—), 0,1 (—) e 0,01 mol L⁻¹ (—). Condições experimentais: 90 mV (amplitude); 30 s⁻¹ (frequência); 9 mV (incremento de potencial); +0,5 V (potencial de condicionamento) por 30 s; -0,9 V (potencial de deposição); 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação). Correção da linha de base realizada através do tratamento *moving average*, no software.



Posteriormente, todos os parâmetros da técnica eletroquímica foram otimizados na presença de soluções mistas de 400 μg L⁻¹ de Pb²⁺ e Sb³⁺. O primeiro parâmetro avaliado foi a amplitude dos pulsos de potencial (intervalo: 10 a 100 mV). A Figura 38(A) mostra os resultados obtidos e é possível perceber um aumento de sinal eletroquímico resultante da oxidação de Sb (●) com o aumento da amplitude dos pulsos, diferentemente do observado para a oxidação de Pb (■), que apresentou comportamento praticamente constante. Uma vez que, em todo o intervalo estudado foi obtida uma boa precisão entre as medidas, optou-se pelo valor de 90 mV por favorecer uma determinação mais sensível para Sb e não afetar a determinação de Pb.

Figura 38 – Otimização das condições experimentais de SWASV para a redissolução de $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} (■) e Sb^{3+} (●) em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Parâmetros da técnica: (A), (B) e (C) foram otimizados utilizando: $-0,9 \text{ V}$ (potencial de deposição), 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação) e, em (A), utilizou-se 20 s^{-1} (frequência), 5 mV (incremento de potencial; em (B) 90 (amplitude), 5 mV (incremento de potencial); em (C) 90 mV (amplitude), 30 s^{-1} (frequência); (D), (E) e (F) foram otimizados utilizando: 90 mV (amplitude), 30 s^{-1} (frequência) e 9 mV (incremento de potencial) e, em (D), utilizou-se 90 s (tempo de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação); em (E) $-1,0 \text{ V}$ (potencial de deposição) e 1000 rpm (velocidade de agitação); em (F) $-1,0 \text{ V}$ (potencial de deposição) e 180 s (tempo de deposição).



Em seguida, a influência da frequência de aplicação de pulsos de potencial (intervalo: 8 a 50 s⁻¹) na SWASV também foi estudada. Conforme apresentado na Figura 38(B), o aumento da frequência leva a um aumento da intensidade de corrente para a redissolução de Pb²⁺ em toda a faixa estudada, enquanto que, para a oxidação de Sb, valores superiores a 30 s⁻¹ resultaram em diminuição do sinal analítico. Desta forma, o valor de 30 s⁻¹ foi escolhido para a realização das medidas posteriores, uma vez que favorece a determinação de ambos os metais com boa sensibilidade e boa precisão entre as medidas.

O incremento de potencial também foi otimizado (intervalo: 2 a 10 mV) e foi possível observar aumentos lineares na resposta de ambos analitos com o aumento do valor do incremento (Fig. 38(C)). Assim, o valor de 9 mV foi escolhido para a determinação simultânea dos metais.

A influência do potencial para a deposição das espécies foi avaliada (intervalo: -0,7 a -1,1 V) e os resultados demonstrados na Fig. 38(D) mostram que potenciais mais negativos favorecem a determinação de Sb³⁺, mas, para a oxidação de Pb²⁺, a influência foi menor e o analito apresentou comportamento quase constante no intervalo de potenciais estudados. Assim, o valor de -1,0 V foi escolhido devido a boa relação entre intensidade do sinal e precisão da medida.

O tempo de deposição também foi avaliado (intervalo: 90 a 300 s) e os resultados (Fig. 38(E)) evidenciaram um comportamento linear para o sinal de oxidação dos dois analitos com o aumento do tempo. Desta forma, optou-se pelo valor de 180 s para a obtenção de dados analíticos com boa relação entre tempo de medição e intensidade de corrente.

O último parâmetro avaliado foi a velocidade de agitação da solução (250 a 2500 rpm), uma vez que influencia diretamente no transporte de massa da solução para a superfície do eletrodo de G/PLA. Neste estudo (Fig. 38(F)), foi observado que a velocidade de agitação apresenta grande influência na determinação de Pb²⁺, com aumento quase linear do sinal analítico com o aumento da velocidade. Por outro lado, a intensidade do sinal de oxidação de Sb³⁺ permaneceu quase constante entre o intervalo de 500 a 2000 rpm. Uma possível explicação para esta ocorrência consiste na saturação do eletrodo com Sb na superfície do eletrodo de trabalho e a formação de um filme, conforme descrito na literatura (HOCEVAR et al., 2007). Por outro lado, a deposição de Pb²⁺ foi favorecida e, conseqüentemente, a resposta analítica aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Assim, o valor de 1750 rpm foi escolhido devido à intensidade do sinal de oxidação para ambos analitos e propiciar precisão entre as medidas. A Tabela 10 resume o intervalo de estudo de cada parâmetro e o valor selecionado.

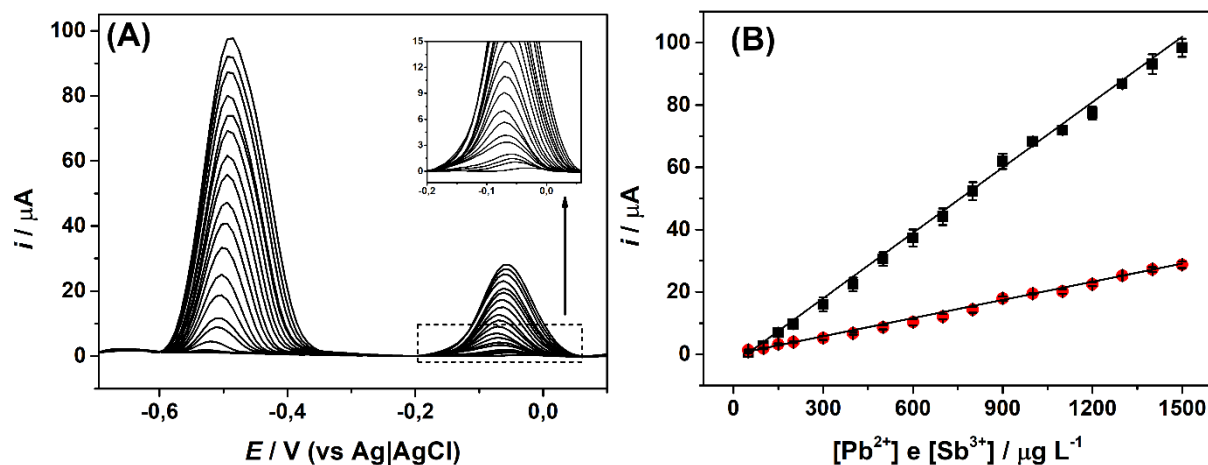
Tabela 10 – Parâmetros de SWASV otimizados e utilizados neste trabalho para a determinação simultânea de Pb^{2+} e Sb^{3+} utilizando eletrodo de G/PLA impresso em 3D.

Parâmetros	Intervalo de estudo	Valor selecionado
Frequência (s^{-1})	8 a 50	30
Incremento de potencial (mV)	2 a 10	9
Amplitude (mV)	10 a 100	90
Potencial de deposição (V)	-0,7 a -1,1	-1,0
Tempo de deposição (s)	90 a 300	180
Velocidade de agitação (rpm)	250 a 2500	1750

4.3.2 Propriedades analíticas do método

A curva analítica foi construída através da adição de incrementos de concentração de Pb^{2+} e Sb^{3+} na célula eletroquímica. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Fig. 39 (A), enquanto as curvas de calibração são mostradas na Fig. 39(B).

Figura 39 – (A) Respostas de SWASV para o estudo da faixa linear (50 – 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos analitos) e (B) respectivas curvas de calibração (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●, para $n=3$). Condições experimentais: 0,01 mol L^{-1} de HCl (eletrólito suporte); 90 mV (amplitude); 30 s^{-1} (frequência); 9 mV (incremento de potencial); -1,0 V (potencial de deposição); 180 s (tempo de deposição) e 1750 rpm (velocidade de agitação). Correção da linha de base realizada através do tratamento *moving average*, no software.



A Tabela 11 resume os principais parâmetros analíticos do método proposto para Pb^{2+} e Sb^{3+} neste trabalho.

Tabela 11 – Parâmetros analíticos da determinação simultânea de chumbo e antimônio utilizando SWASV e eletrodo de G/PLA impresso em 3D.

Parâmetros analíticos	Pb^{2+}	Sb^{3+}
Intervalo linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50 – 1500	50 – 1500
R	>0,999	>0,999
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$)	0,07	0,02
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5	1,8
LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,7	6,0

Os resultados demonstraram uma boa performance para o sensor proposto, uma vez que foi obtido um amplo intervalo linear ($R > 0,999$) entre 50 e 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para a redissolução de Pb^{2+} , obteve-se a seguinte equação da reta $y = 0,07x - 3,05$. Para a redissolução de Sb^{3+} , a equação da reta foi $y = 0,02x - 0,04$. Tais resultados evidenciam uma elevada sensibilidade, com valores de 0,07 e 0,02 $\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{2+} e Sb^{3+} , respectivamente.

O limite de detecção (LD) para cada analito foi calculado conforme a equação (1) e os valores foram estimados em 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{2+} e 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Sb^{3+} , o que demonstra um bom desempenho quando comparado com outros métodos reportados na literatura e que calcularam o LD de forma similar, conforme resume a Tabela 12 a seguir. Na Tabela, observa-se a utilização de algumas técnicas com instrumentação de alto custo e, ainda assim, os valores obtidos neste trabalho são próximos e ainda demandam um menor custo para a realização das análises.

Além disso, LDs mais próximos da realidade foram determinados experimentalmente medindo as concentrações mais baixas de ambos os elementos até atingir as concentrações mensuráveis mais baixas. Esses valores de LD determinados de forma experimental foram 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{2+} e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Sb^{3+} .

Tabela 12 – Comparação dos valores de limite de detecção (LD) obtidos para Pb^{2+} e Sb^{3+} usando o método proposto baseado em SWASV com outros métodos analíticos reportados na literatura.

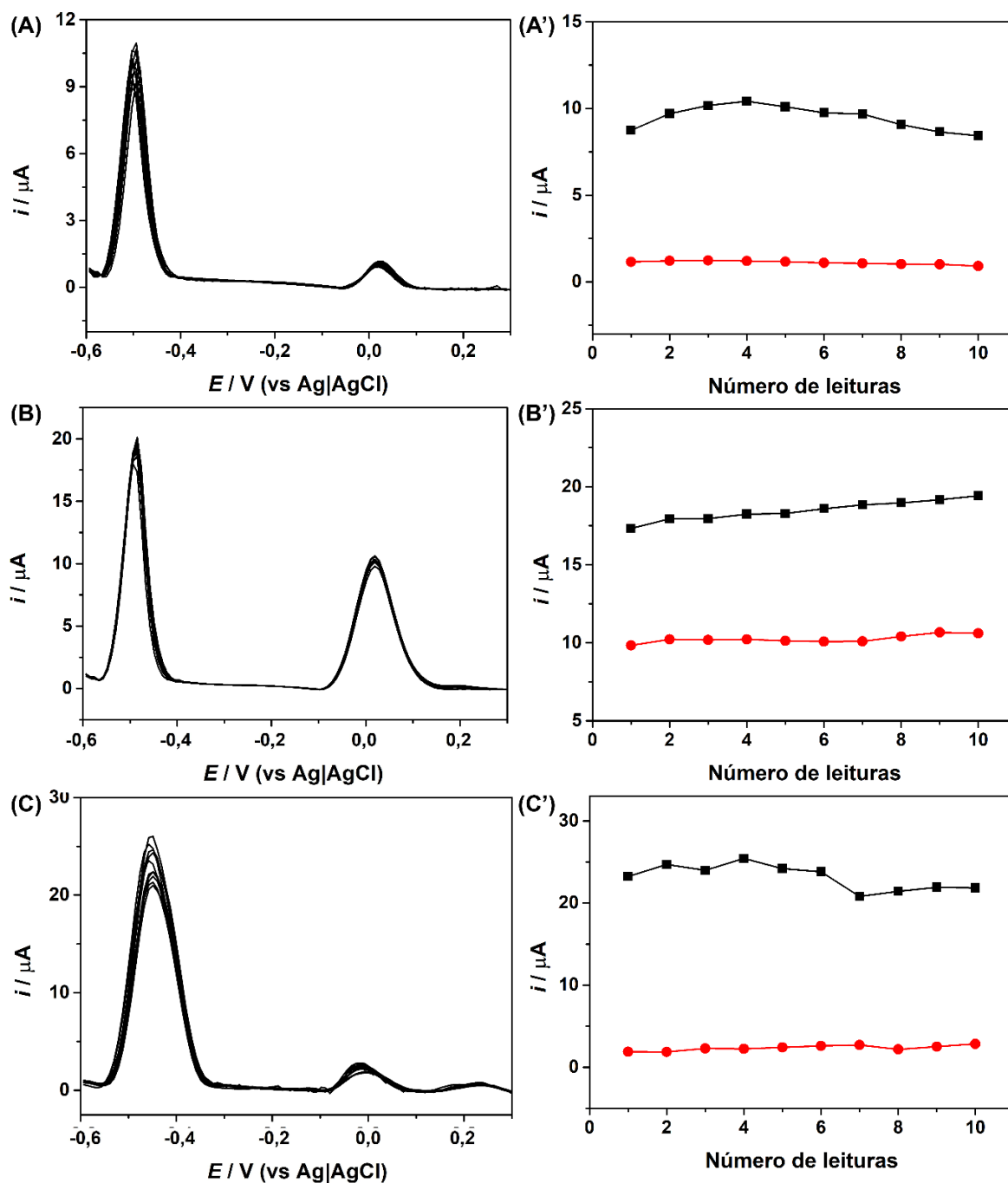
Técnica Analítica	Analito	LD ($\mu g L^{-1}$)	Ref.
HRICP-MS	Antimônio	0,045	(REIS et al., 2003)
	Bário	0,507	
	Chumbo	0,117	
HRICP-MS	Antimônio	45	(REIS; SARKIS; RODRIGUES, 2004)
	Bário	507	
ETAAS	Antimônio	0,4	(FIDAN; IZGI, 2009)
GFAAS	Antimônio	3,30	(YÜKSEL et al., 2016)
	Bário	11,94	
	Chumbo	56,22	
ICP OES	Antimônio	4,79	(VANINI et al., 2014)
	Bário	0,15	
	Chumbo	4,97	
DPASV	Chumbo	200	(RODRIGUEZ et al., 2009)
DPCAdSV	Antimônio	0,16	(ERDEN; DURMUS; KILIÇ, 2011)
	Chumbo	0,6	
SWAdSV	Antimônio	0,09	(ERDEN; DURMUS; KILIÇ, 2011)
	Chumbo	0,12	
SWASV	Chumbo	0,37	(SALLES; NAOZUKA; BERTOTTI, 2012)
SWASV	Antimônio	1,8	Este trabalho
	Chumbo	0,5	

4.3.3 Precisão do método

A precisão do sensor para a determinação de ambos os metais também foi avaliada sob três diferentes condições. Na primeira, varreduras sucessivas ($n = 10$) foram realizadas na

presença de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos. Os resultados (Fig. 40(A)) demonstraram uma precisão satisfatória para os analitos, com DPR de 7 e 10 % para Pb^{2+} (■) e Sb^{3+} (●), respectivamente.

Figura 40 – Respostas de SWASV para o estudo da precisão do eletrodo para as medições ($n = 10$) da oxidação eletroquímica de (A) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} , (B) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $800 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb^{3+} e (C) $800 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb^{3+} . (A'), (B') e (C') corresponde às correntes geradas em função do número de leituras (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●). Condições experimentais: ver Figura 39.



No segundo estudo (Fig. 40(B)), a concentração de Pb^{2+} foi mantida em $150 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que a de Sb^{3+} foi elevada para $800 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados demonstraram uma elevada precisão para o sensor na determinação dos analitos, com DPR de 3 e 2% para Pb^{2+} e Sb^{3+} , respectivamente. Além disso, os resultados também mostraram que a presença de Sb^{3+} em maiores quantidades contribui para melhorar a intensidade do sinal de oxidação de Pb^{2+} , o que pode estar relacionado com a formação de um filme de antimônio na superfície do G/PLA durante a aplicação do potencial de deposição, aumentando a sensibilidade para a determinação de Pb^{2+} (HOCEVAR et al., 2007; LIU et al., 2016).

Na terceira condição avaliada (Fig. 40(C)), a concentração de Sb^{3+} foi fixada em $150 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de Pb^{2+} foi mantida em $800 \mu\text{g L}^{-1}$. Novamente, uma precisão satisfatória entre as medidas foi obtida, com valores de DPR de 12 e 7%, respectivamente. Estes resultados obtidos em diferentes concentrações dos analitos demonstram que o sensor pode ser usado com confiança para amostras que apresentem diferentes proporções de Pb^{2+} e Sb^{3+} .

4.3.4 Estudo de interferência

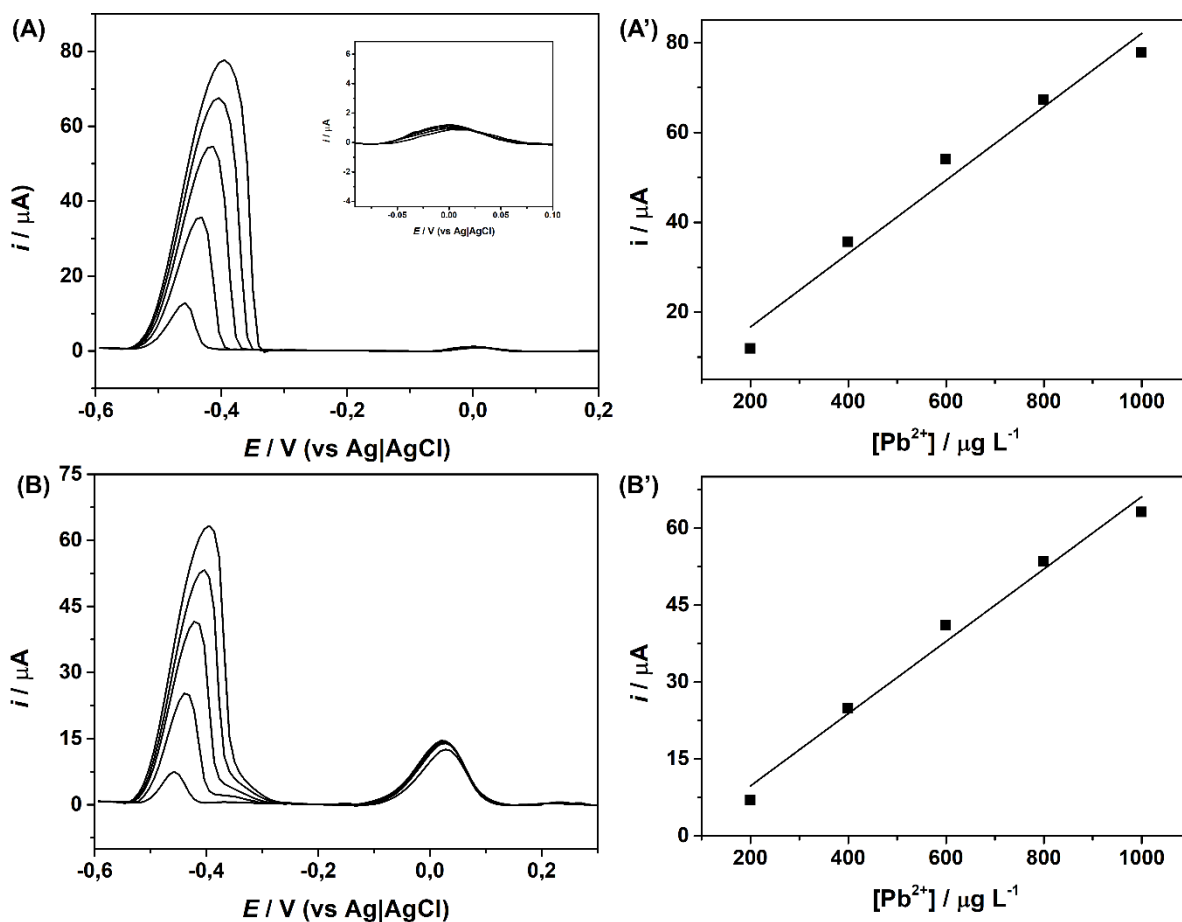
O efeito de um analito na corrente de resposta do outro foi avaliado para Pb^{2+} e Sb^{3+} em diferentes condições. Primeiro, a concentração de Sb^{3+} foi fixada em $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e concentrações crescentes de Pb^{2+} (de 200 a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$) foram adicionadas na célula eletroquímica e os resultados estão apresentados na Figura 41(A) e (A').

Estes resultados demonstraram uma baixa influência no sinal de oxidação Sb^{3+} , uma vez que o DPR foi de apenas 9%. Também foi possível observar que a presença de Sb^{3+} não interfere na determinação seletiva e independente de Pb^{2+} , uma vez que, como mostrado na Fig. 41(A'), um bom comportamento linear foi observado ($R > 0,999$) e sensibilidade de $0,08 \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$, o que indica uma elevada sensibilidade para a determinação de Pb^{2+} na presença de baixas concentrações de Sb^{3+} , quando comparado com a curva para a determinação simultânea ($0,07 \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$).

Um estudo similar (Fig. 41(B) e (B')) foi realizado com concentrações mais elevadas de Sb^{3+} ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) na célula e incrementos de concentração de Pb^{2+} (200 a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$) e, novamente, os resultados apontaram para um baixo desvio no sinal de Sb^{3+} (DPR = 5%) e os incrementos de Pb^{2+} resultaram no mesmo valor de sensibilidade obtido para o estudo da determinação simultânea ($0,07 \mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$), indicando que elevadas concentrações de Sb^{3+} na solução não afetam a determinação independente de Pb^{2+} . Entretanto, é importante observar

que não foi observada melhora no sinal ou na sensibilidade analítica para a determinação de Pb^{2+} , como ocorreu no estudo de repetibilidade (Figura 40(B)).

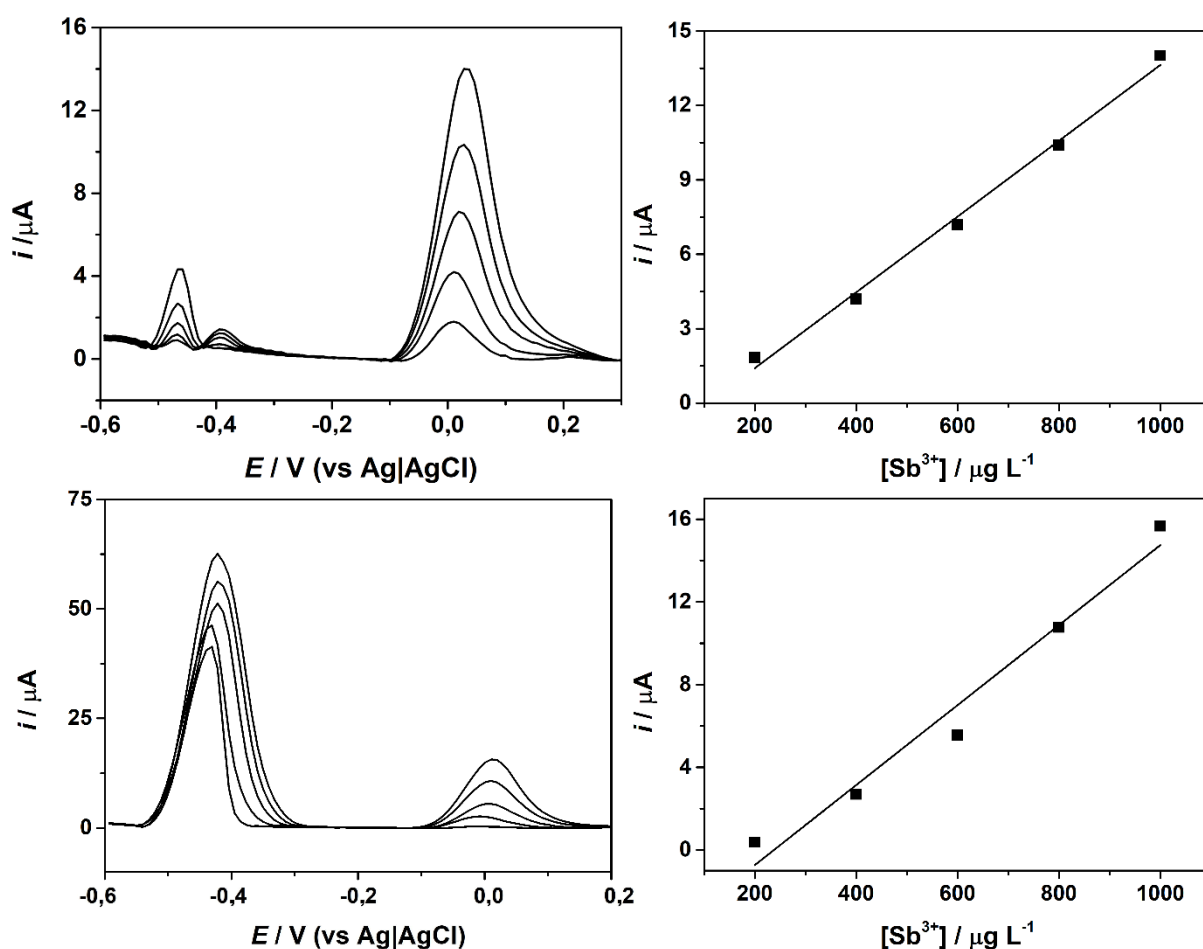
Figura 41 – Respostas de SWASV para concentrações de Sb^{3+} fixadas em (A) 200 e (B) 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e incrementos na concentração de Pb^{2+} (200 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). (A') e (B') correspondem às respectivas curvas de calibração para a oxidação de Pb^{2+} . Condições experimentais: ver Figura 39.



O estudo oposto também foi realizado, desta vez fixando a concentração de Pb^{2+} em 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 42(A) e (A')) e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ((Fig. 42(B) e (B')) e incrementos de 200 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sb^{3+} na célula. Diferentemente do que foi observado nos estudos anteriores, foi possível perceber que o aumento das concentrações de Sb^{3+} tem uma grande influência na oxidação de Pb^{2+} . A Figura 42(A) mostra que o sinal de Pb^{2+} tende a diminuir a cada incremento na concentração de Sb^{3+} , além do aparecimento de um segundo pico de oxidação (-0,4 V), o que é um indício de que a redução eletroquímica de Pb^{2+} e posterior redissolução podem estar ocorrendo sob duas condições: a primeira, diretamente na superfície condutiva do G/PLA, e a segunda através da formação de um intermetálico entre Pb^0 e Sb^0 durante o tempo

de deposição, conforme reportado em trabalho anterior (HOCEVAR et al., 2007). Entretanto, a presença de Pb^{2+} não afeta a linearidade para a variação nas concentrações de Sb^{3+} , com $R > 0,999$ e sensibilidade $0,02 \mu A/\mu g L^{-1}$, o mesmo valor encontrado para a determinação simultânea (Fig. 39).

Figura 42 – Respostas de SWASV para concentrações de Pb^{2+} fixadas em (A) 200 e (B) 1000 $\mu g L^{-1}$ e incrementos na concentração de Sb^{3+} (200 a 1000 $\mu g L^{-1}$). (A') e (B') correspondem às respectivas curvas de calibração para a oxidação de Sb^{3+} . Condições experimentais: ver Figura 39.



Os resultados na Figura 42(B) e (B') mostram um aumento no sinal de Pb^{2+} a cada concentração de Sb^{3+} adicionada na célula eletroquímica, apresentando uma variação de cerca de 16%. Como discutido anteriormente, o aumento da concentração de Sb^{3+} aumenta a detectabilidade de Pb^{2+} . A linearidade de Sb^{3+} foi observada com $R > 0,999$ e sensibilidade $0,02 \mu A/\mu g L^{-1}$, similar aos estudos prévios (Tabela 11). De maneira similar, elevadas concentrações de Pb^{2+} não afetam de forma significativa a determinação de Sb^{3+} .

4.3.5 Seletividade frente a outros metais

A seletividade do método proposto foi avaliada na presença de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , considerando a possibilidade destes metais estarem presentes em amostras de GSR, agindo como interferentes (O'MAHONY; WANG, 2013a). Para isto, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} foram adicionados na célula eletroquímica contendo eletrólito suporte. Em seguida, a mesma concentração de cada um dos metais interferentes foi adicionada e a variação do sinal de Pb^{2+} e Sb^{3+} , expressa em porcentagem, foi monitorada. As respostas de SWASV para este estudo e os valores de porcentagem são apresentados na Tabela 13. Posteriormente, a concentração dos interferentes foi dobrada para $400 \mu\text{g L}^{-1}$ e a variação do sinal de ambos analitos também está apresentada na Tabela 13.

Figura 43 – Respostas de SWASV para $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} antes (—) e depois da adição de Cd^{2+} (—), Cu^{2+} (—), Fe^{3+} (—), Hg^{2+} (—) e Zn^{2+} (—) em duas faixas de concentração, 200 e $400 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: ver Figura 39.

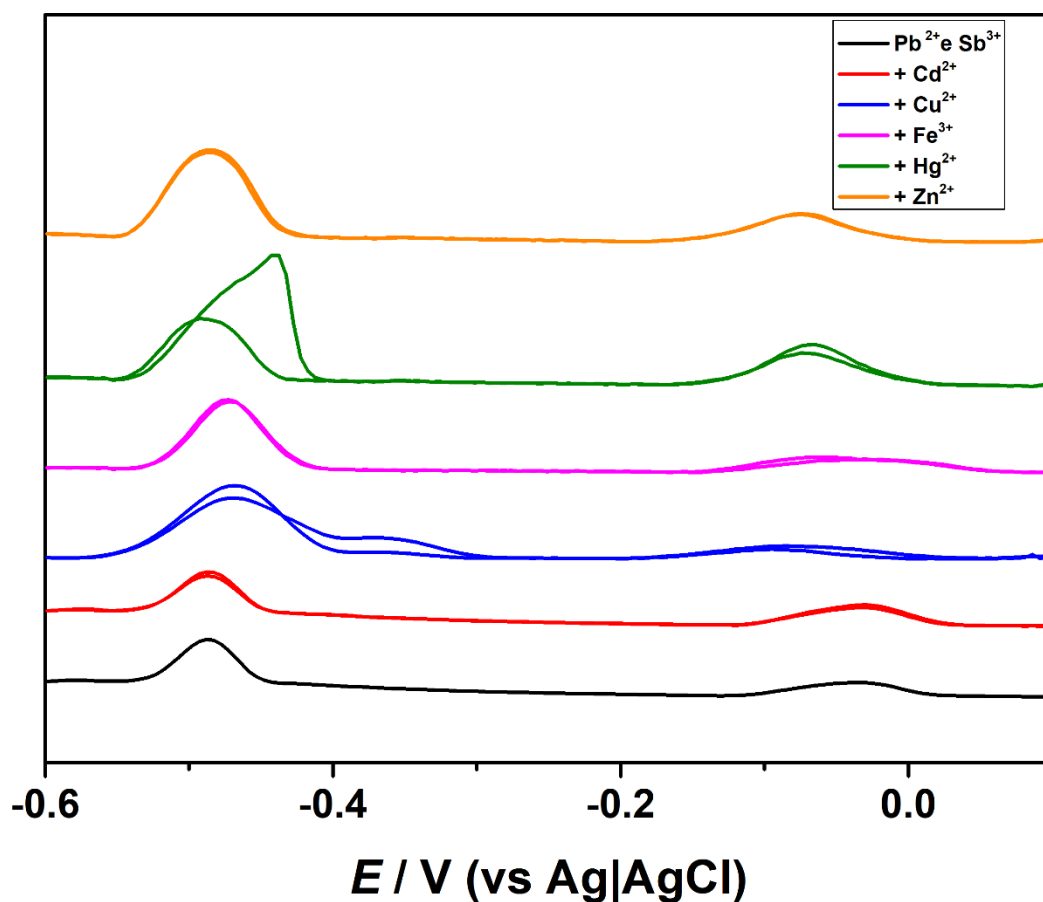


Tabela 13 – Variação da intensidade de corrente (μA) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} e Sb^{3+} na presença de metais interferentes nas concentrações de 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ (valores positivos indicam aumento do sinal; valores negativos indicam decréscimo).

Interferentes	Pb^{2+}		Sb^{3+}	
	200 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	400 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	200 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	400 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	14,91 μA		1,24 μA	
Cd^{2+}	-2%	+1%	+4%	+10%
Cu^{2+}	+1%	-12%	+2%	-10%
Fe^{3+}	+9%	+6%	+6%	+8%
Hg^{2+}	+20%	+120%	+69%	+117%
Zn^{2+}	+4%	+8%	+8%	+5%

Durante o estudo, foi observado que Cu^{2+} foi o único dos metais avaliados que apresentou sinal de oxidação no intervalo de potencial estudado (-0,8 a 0,2 V). O sinal apareceu na forma de um ombro do pico de Pb^{2+} (-0,35 V). Assim, como mostrado na Tabela 13, a presença de Cu^{2+} em grandes quantidades leva a uma pequena diminuição no sinal de Pb^{2+} e Sb^{3+} , o que pode estar relacionado com a competição por sítios ativos durante a aplicação do potencial de deposição. Entretanto, como Pb^{2+} está entre os metais presentes em maiores quantidades, diferentemente de Cu^{2+} , estes resultados não representam um grande problema.

Também é possível observar que Cd^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} não representam uma grande influência na oxidação dos analitos, com desvio de até 10%, valor este que está dentro do desvio do próprio método (estudo de repetibilidade – Fig. 40). Por outro lado, a presença de Hg^{2+} resulta em um grande aumento no sinal dos analitos, principalmente quando a concentração foi elevada para 400 $\mu\text{g L}^{-1}$. A explicação pode estar relacionada com a formação de filmes de mercúrio na superfície do G/PLA durante a aplicação do potencial de deposição e a consequente formação de amálgamas com os analitos, melhorando a sensibilidade da detecção de Pb^{2+} e Sb^{3+} (ERDEN; DURMUS; KILIÇ, 2011; WOOLEVER; STARKEY; DEWALD, 1999). Assim, observa-se que os resultados obtidos demonstraram a

possibilidade de determinação seletiva dos analitos de interesse na presença de outros metais interferentes, especialmente devido à ausência de picos no intervalo de potencial estudado.

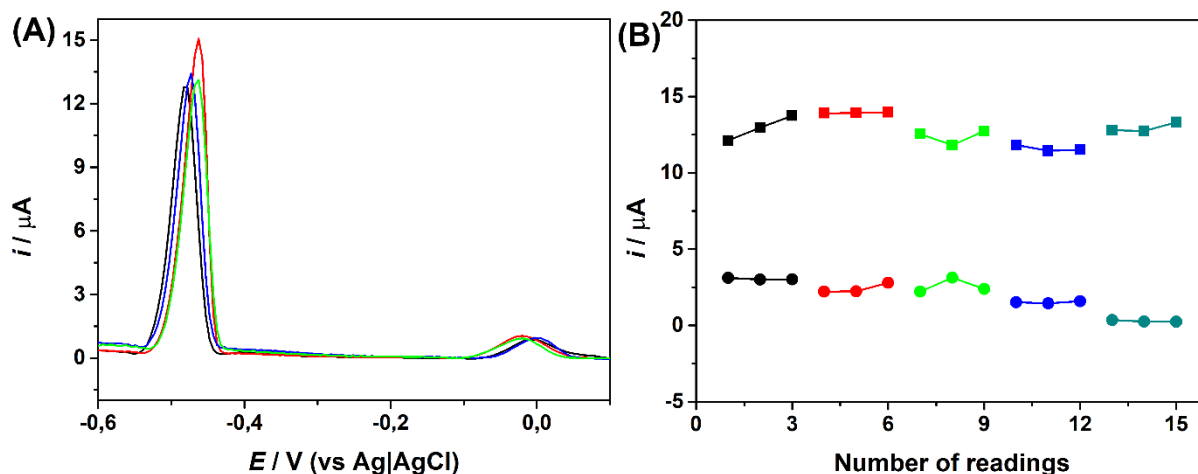
Também é importante enfatizar que, em caso de utilização do método de adição de padrão, é possível realizar a quantificação precisa de ambos os metais, uma vez que a concentração dos metais interferentes permanecerá constante durante as análises.

4.3.6 Desempenho entre eletrodos e reutilização do sensor

A reprodutibilidade da fabricação de eletrodos G/PLA foi avaliada por um estudo comparativo entre diferentes eletrodos. Para isto, quatro diferentes eletrodos foram colocados em solução eletrolítica contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} para a realização da varredura de SWASV e os resultados estão mostrados na Figura 44(A). Os valores de DPR foram estimados em 7% para ambos os analitos, o que indica uma elevada reprodutibilidade na fabricação e tratamento dos eletrodos. A figura também mostra pequenos deslocamentos de potencial para ambos analitos, o que pode estar relacionado com pequenas variações durante a impressão do eletrodo ou o polimento mecânico. Entretanto, estes pequenos desvios são aceitáveis e não afetam a performance analítica do G/PLA na determinação dos metais.

Apesar do sensor desenvolvido ter um baixo custo de produção (inferior a US\$ 0,50 por eletrodo), a possibilidade de reutilização em mais análises também foi estudada. Como apresentado na metodologia, anteriormente ao uso, o eletrodo foi polido mecanicamente por 30 s e, então, imerso em DMF por 10 minutos, seguido de ciclos voltamétricos para a estabilização do sinal. Neste estudo, o eletrodo foi submetido a três varreduras na presença de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} em solução de eletrólito suporte. Em seguida, foi retirado da solução, polido novamente por mais 30 s, estabilizado e colocado na célula para repetição das medidas sob as mesmas condições. Este teste foi realizado cinco vezes, com o mesmo eletrodo, e a Figura 44(B) mostra os resultados obtidos.

Figura 44 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 4$) na presença de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Correntes geradas no estudo de avaliação do efeito do polimento mecânico em um mesmo eletrodo ($n = 3$) para a redissolução eletroquímica de Pb^{2+} (■) e Sb^{3+} (●), em que cada cor representa uma única medição após um polimento mecânico ($n = 5$). Condições experimentais: ver Figura 39.

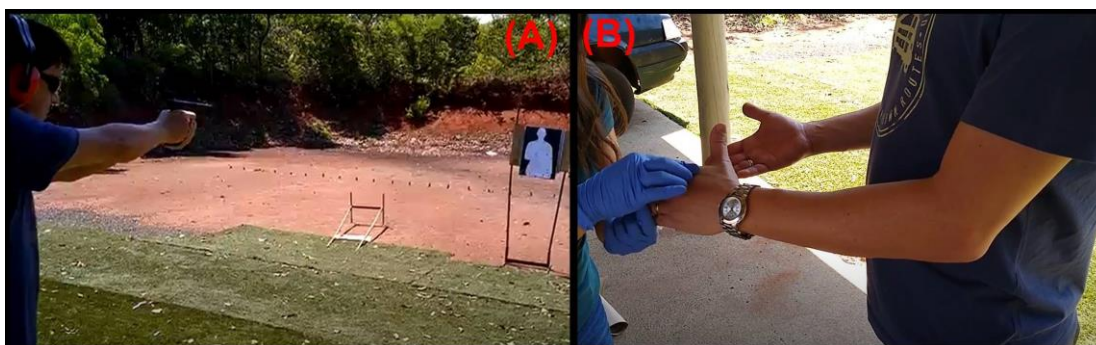


A reprodutibilidade entre as três primeiras medições foi avaliada, com DPR de 8 e 15% para Pb^{2+} e Sb^{3+} , respectivamente. Estes resultados indicam que a superfície do eletrodo foi limpa e renovada durante o polimento. Na quarta e quinta medição, embora o sinal de Pb^{2+} tenha apresentado uma pequena variação, foi observado que o sinal de Sb^{3+} tendeu a cair a cada novo polimento, o que pode ser um indício de desgaste na superfície do eletrodo pelo excesso de polimentos realizados. Ainda assim, o eletrodo continuou respondendo para ambos analitos, com picos claros e bem definidos quando polido até três vezes, sem perda considerável no desempenho eletroquímico. Entretanto, determinações qualitativas ainda são possíveis com a utilização do eletrodo em mais análises ($n = 5$).

4.3.7 Análises de amostras reais de GSR

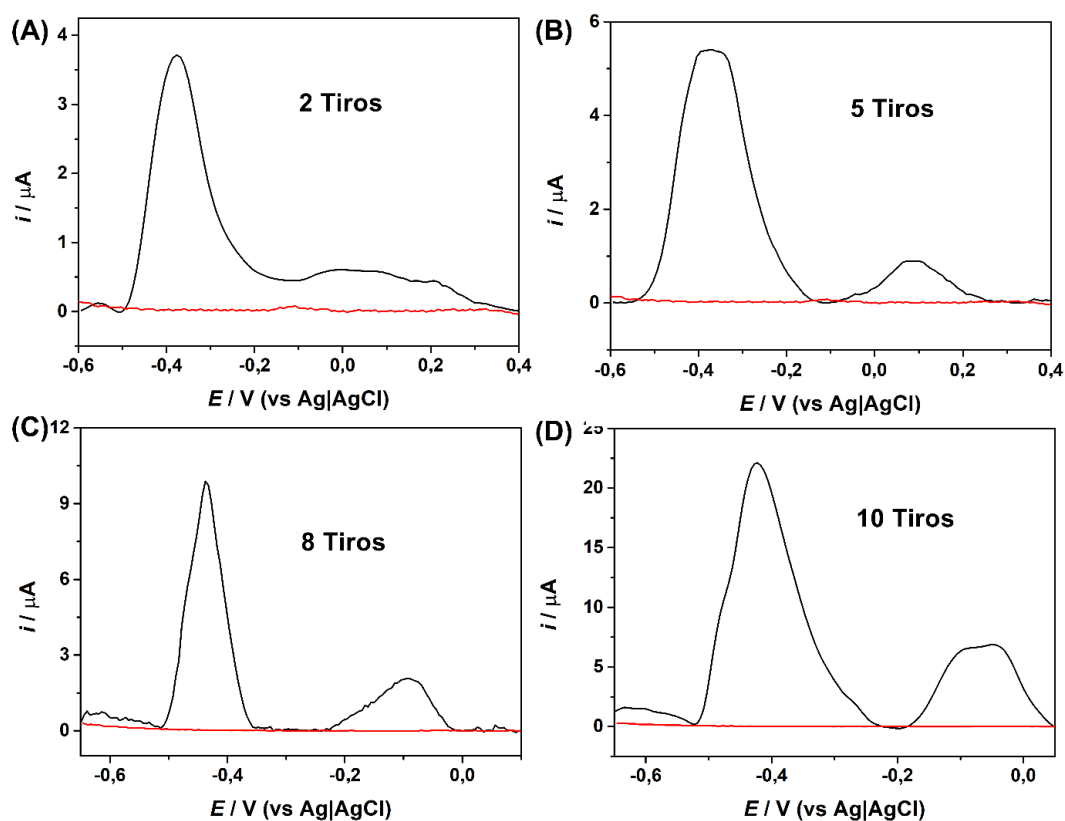
Para verificar o desempenho do sensor de G/PLA em amostras reais, foram realizados testes de disparos de arma de fogo em estandes de tiro da cidade de Uberlândia-MG. Os disparos foram efetuados por atiradores profissionais voluntários e a Figura 45 mostra a realização dos disparos e a etapa de coleta utilizando o sensor proposto neste trabalho.

Figura 45 – (A) Realização dos testes de disparo e da (B) etapa de amostragem utilizando G/PLA como coletor.



Após o uso como coletor de amostra, o eletrodo de G/PLA foi colocado na célula eletroquímica contendo 5 mL de solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ e a varredura de SWASV foi realizada. O processo de coleta das amostras resultou na adsorção das micropartículas metálicas na superfície do G/PLA, tornando necessária a etapa de redução eletroquímica, uma vez que os metais, após o disparo, são encontrados nas amostras de GSR na forma oxidada (HOUCK; CRISPINO; McADAM, 2017). Assim, a varredura de SWASV envolve a redução eletroquímica dos respectivos óxidos em Pb⁰ e Sb⁰ sem a etapa de agitação, uma vez que as micropartículas já estão imobilizadas na superfície do eletrodo. Para isto, aplicou-se o potencial de -1,0 V durante 180 s, conforme otimizado previamente nos estudos realizados em solução. Posteriormente, o processo de redissolução (re-oxidação de ambos os metais) ocorre na varredura voltamétrica, resultando em dois picos. Os resultados obtidos para as amostras coletadas de mãos de atiradores após 2, 5, 8 e 10 disparos estão mostrados na Figura 46 (—), juntamente com os respectivos brancos (amostragem antes do tiro) (—).

Figura 46 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e para as amostras coletadas após (A) 2, (B) 5, (C) 8 e (D) 10 disparos (---). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.



É importante observar a ausência de qualquer sinal de oxidação no branco (realizado por meio do contato do eletrodo com a mão do atirador antes do disparo), indicando que não havia contaminação prévia dos analitos (ou outros metais) na mão dos atiradores. Após o contato com as amostras, o perfil característico da oxidação eletroquímica de Pb^{2+} e Sb^{3+} nas amostras foi observado, com os picos aparecendo em intervalos de potencial característicos dos estudos prévios (Fig. 39). Também se observaram deformações dos picos e pequenas variações no potencial de pico, o que pode estar relacionado com a gordura natural da pele que pode impregnar a superfície do eletrodo e provocar alterações no seu desempenho. Entretanto, ainda foi possível observar os sinais de oxidação de ambos analitos nas amostras avaliadas.

A estimativa das quantidades de massa coletadas foi calculada pelo método semi-quantitativo utilizando a Lei de Faraday da eletrólise (Equação 4). Esta equação mostra que a carga é proporcional a massa do respectivo metal. A Tabela 14 mostra os valores de massa calculados para Pb^{2+} e Sb^{3+} usando os dados da primeira varredura de SWASV obtidos para três diferentes eletrodos utilizados na amostragem (triplicata).

Tabela 14 – Valores de massa encontrados na superfície do eletrodo e estimados utilizando a Lei de Faraday para os picos obtidos na primeira varredura de SWASV em eletrodo de G/PLA após a coleta.

Amostras	Pb ²⁺ (ng)	Sb ³⁺ (ng)
2T	1,7 ± 1,0	0,04 ± 0,02
3T	2,00 ± 0,02	0,2 ± 0,1
5T	6 ± 2	0,3 ± 0,2
8T	16 ± 6	1,1 ± 0,2
10T	29 ± 7	4 ± 1
3T – camisa	0,9 ± 0,3	6 ± 3
3T - calça	2,50 ± 0,04	0,5 ± 0,3

Os valores de massa encontrados na superfície do G/PLA mostram que o número de disparos tem uma influência direta na quantidade de resíduos gerados, uma vez que houve um aumento nas quantidades recuperadas de ambos os analitos nas amostras 2T, 3T, 5T, 8T e 10T. Como os resíduos podem espalhar-se durante o disparo e depositar-se em outras superfícies, como roupas dos atiradores, a capacidade do sensor em coletar, identificar e quantificar resíduos depositados na camisa (3T - camisa) e calça (3T - calça) foi avaliada (com a realização de três disparos). Os resultados foram satisfatórios, uma vez que, como mostrado na Tabela 14, foi possível encontrar e quantificar Pb²⁺ e Sb³⁺ nestas amostras.

Para a amostragem realizada na mão do atirador após 1 único disparo, e também nas roupas após 2 disparos, não foram observados picos da redissolução de Pb²⁺ e Sb³⁺, indicando que as concentrações dos metais são menores do que os valores de LD do procedimento proposto. Baseado nestes resultados, os valores de LD usando esta abordagem podem ser estimados em 0,04 e 0,02 ng para Pb²⁺ e Sb³⁺, respectivamente. A Figura 47 a seguir mostra uma representação da portabilidade do sistema proposto neste trabalho para a detecção de GSR.

Figura 47 – Sistema portátil para análise de GSR contendo um notebook, um potenciostato portátil (DropSens) e célula eletroquímica contendo os três eletrodos e a solução eletrolítica.

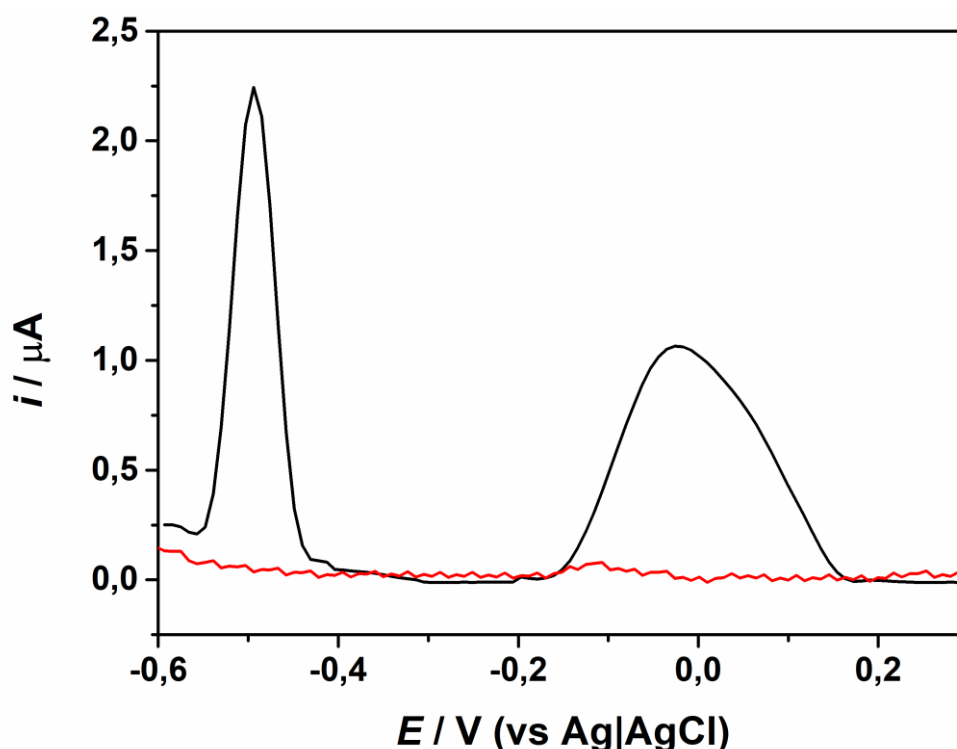


Trabalhos prévios têm reportado que *stubs* são melhores dispositivos coletores do que *swabs* (GASSNER; WEYERMANN, 2016; REID et al., 2010; TAUDTE et al., 2016; TAUDTE; ROUX; BEAVIS, 2017). Considerando a quantidade recuperada em superfícies, a comparação deste trabalho com outros relatados na literatura e que utilizaram *stubs* como coletores de IGSR é difícil, uma vez que a metodologia para coleta e a análise de dados é muito diferente. Além disso, *stubs* associados com MEV/EDS são a metodologia padrão adotada durante investigações envolvendo GSR (CHARLES et al., 2020) e os resultados são avaliados em função da morfologia, do número e da composição química das partículas, não em função das quantidades em massa. No método proposto neste trabalho, o sensor impresso em 3D, combinado com SWASV, pode-se obter informação similar a respeito da identidade de dois dos principais metais presentes.

Ao considerar a estabilidade de GSR frente a um período de armazenamento, Taudte et al. (2017) reportaram uma degradação substancial de OGSR nos primeiros 4 dias de armazenamento (TAUDTE; ROUX; BEAVIS, 2017). Para IGSR, até o momento da realização deste trabalho, não foram encontrados estudos na literatura que avaliassem a degradação de partículas inorgânicas em superfícies de *stubs*. Entretanto, considerando os experimentos realizados neste trabalho, foi verificado que os resíduos metálicos ainda permanecem estáveis na superfície do G/PLA impresso em 3D mesmo após 8 meses após os testes de disparo e a amostragem.

A capacidade do sensor em coletar GSR das mãos dos atiradores 1 hora após efetuar o disparo também foi avaliada. O resultado obtido neste teste efetuado com um disparo está apresentado na Figura 48.

Figura 48 – Respostas de SWASV obtidas pelo contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e após o disparo (—). Amostras de GSR foram coletadas e analisadas após 1 hora do disparo. Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.



Os resultados obtidos foram satisfatórios para se alcançar a identificação dos metais, especialmente em função da intensidade e clareza do sinal eletroquímico obtido para ambos e apresentados na varredura de SWASV expressa na Figura 48. Usando a Lei de Faraday, foi possível estimar os valores de massa para Pb^{2+} e Sb^{3+} presentes na superfície de G/PLA, obtendo valores de 0,44 e 0,28 ng, respectivamente.

É importante destacar que a polícia ou os responsáveis pela investigação necessitam identificar os metais característicos nas amostras coletadas nas diferentes superfícies para confirmar a presença de GSR no material analisado. A informação qualitativa pode confirmar se um suspeito é o atirador na cena do crime e permitir a elucidação do crime de forma rápida, enquanto a quantificação dos metais em GSR é secundária nestes casos. Portanto, a combinação dos eletrodos de G/PLA impressos em 3D para amostragem e detecção

voltamétrica de Pb^{2+} e Sb^{3+} é aplicável em cenas de crime, requerendo pequenos volumes de eletrólito suporte (5 mL de solução de HCl 0,01 mol L^{-1} por medição), uma célula compacta (que também pode ser impressa em 3D) e um mini-potenciostato portátil que está disponível comercialmente (ARAUJO et al., 2018).

4.3.8 Conclusões parciais

Este trabalho demonstrou a excelente performance analítica do eletrodo de G/PLA para a determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} . O sensor proposto apresentou respostas estáveis e repetitivas em diferentes proporções dos analitos, boa seletividade, elevada sensibilidade (LD = 0,5 e 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{2+} Sb^{3+} , respectivamente), além de reprodutibilidade entre diferentes eletrodos (DPR = 7%) e capacidade de reutilização do sensor devido a renovação da superfície através de simples polimento mecânico. O desempenho foi também avaliado na análise em amostras reais a partir da coleta realizada através de simples contato do sensor com mão e roupas de atiradores, o que permitiu a determinação qualitativa de ambos analitos através do perfil eletroquímico da análise simultânea, e a estimativa da quantidade de metais aderidos a superfície do material através da Lei de Faraday usando os dados voltamétricos. Estes resultados demonstraram o elevado potencial deste material que associa baixo custo com boa performance para análises de interesse forense, ampliando ainda mais o uso da impressão 3D nos dias de hoje. Além disso, este trabalho mostrou que a abordagem de amostragem e detecção usando a plataforma de G/PLA impressa em 3D, combinada com a célula também impressa em 3D e um potenciostato portátil é viável para servir a especialistas em cenários forenses.

4.4 Eletrodo impresso utilizando a caneta 3D

Na seção anterior, foi possível observar que o G/PLA apresenta ótimo desempenho na coleta e determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} presentes em amostras de GSR. Entretanto, em função do design do sensor construído, acredita-se que a etapa de coleta possa ser otimizada para melhorar a sensibilidade do método, uma vez que não foi possível detectar os analitos nas amostras coletadas após a realização de um único disparo. Por ser construído na forma de uma placa retangular, com dimensões de 40 x 40 x 20 mm (comprimento x largura x altura), e apenas uma área delimitada desta placa ser analisada na célula eletroquímica (5,4 mm) parte do material coletado pode estar sendo não analisado.

Assim, optou-se por construir um novo formato de sensor baseado em G/PLA no formato de bastão, similar ao carbono vítreo, e com área geométrica similar ao tamanho do o-ring. Desta forma, o novo coletor/sensor é imerso na célula eletroquímica, o que faz com que todo material coletado na superfície do sensor seja analisado.

Para a construção deste novo design sensor, utilizou-se também uma caneta 3D, a qual já teve algumas aplicações relatadas na literatura para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos (CARDOSO et al., 2020c) e a seção 3.2.5 (página 70) descreve todas as etapas de manufatura do sensor. A escolha pela caneta 3D se deu em função de algumas das principais vantagens da utilização deste método, como a necessidade de menores quantidades de filamento e fabricação de um sensor com instrumentação mais acessível e portátil.

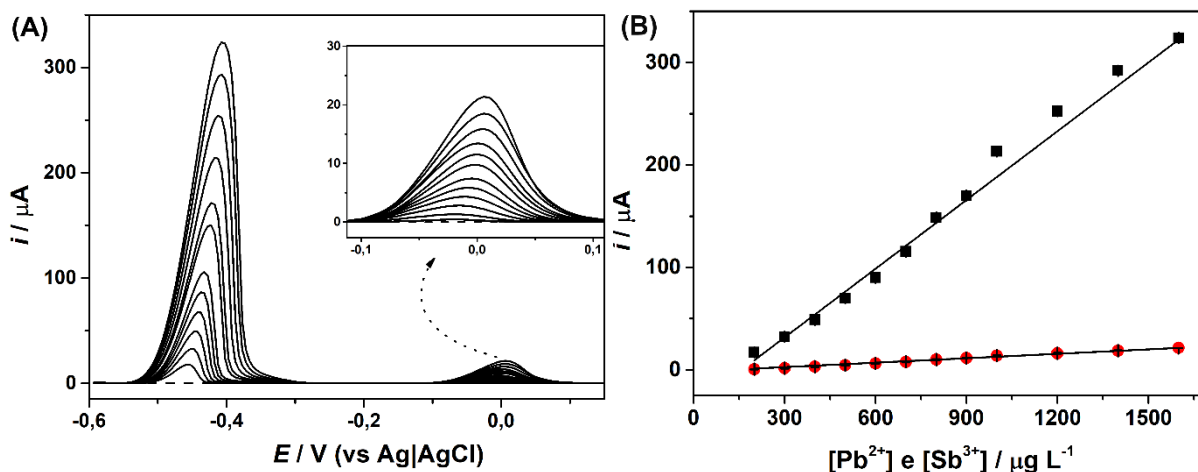
Desta forma, as etapas posteriores mostram todos os resultados obtidos utilizando o sensor na forma de bastão, com o intuito de comparar o seu desempenho com o eletrodo planar e as mudanças que esta nova forma de design podem resultar, considerando tanto a realização de análises rotineiras em solução, quanto o desempenho como amostrador/detector.

4.4.1 Comparação do desempenho analítico

Para a realização de todos os estudos analíticos apresentados neste trabalho, utilizou-se as mesmas condições experimentais otimizadas utilizadas no trabalho envolvendo o eletrodo em formato planar e que já foram descritas anteriormente. Assim, a solução de HCl na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada como melhor eletrólito suporte e todos os parâmetros da técnica de SWASV estão resumidos na Tabela 10 (página 114).

Partindo-se destas condições, com o objetivo de avaliar o desempenho analítico do eletrodo de bastão na determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} , construiu-se uma curva de calibração. Os voltamogramas obtidos a partir de incrementos de concentração (200 a $1600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) dos analitos na célula eletroquímica estão apresentados na Figura 49, juntamente com a curva de calibração. Para Pb^{2+} , a equação da reta obtida foi $y = 0,222x - 35,498$, enquanto que para Sb^{3+} obteve-se a equação $y = 0,014x - 1,673$.

Figura 49 – Respostas de SWASV para o estudo do intervalo linear (200 a 1600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos analitos) e (B) respectivas curvas de calibração (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●) Condições experimentais: ver Figura 39.



Através dos voltamogramas e respectiva curva de calibração, todos os parâmetros analíticos referentes a redissolução dos analitos em eletrodo de bastão foram obtidos e estão apresentados na Tabela 15, juntamente com os parâmetros obtidos com o eletrodo planar.

Tabela 15 – Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Pb^{2+} e Sb^{3+} utilizando G/PLA no formato planar e no formato de bastão e impresso pela caneta 3D.

Parâmetros analíticos	G/PLA planar		G/PLA bastão	
	Pb^{2+}	Sb^{3+}	Pb^{2+}	Sb^{3+}
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50 a 1500		200 a 1600	
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$)	0,070	0,020	0,222	0,014
R	> 0,999	> 0,999	> 0,999	> 0,999
LD* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5	1,8	0,2	3,0
LD** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	40	10	120

LD*: limite de detecção (IUPAC); LD**: limite de detecção experimental

Analisando os parâmetros obtidos para o G/PLA impresso pela caneta 3D, no formato de bastão, observa-se um ótimo desempenho para este sensor. O material desenvolvido fornece um amplo intervalo linear, com boa detectabilidade para ambos os analitos, o que resulta em baixos limites de detecção, tanto o experimental quanto o teórico, calculado segundo a IUPAC (Equação 1).

Ao comparar estes resultados com os obtidos no eletrodo planar, foram observadas pequenas variações, o que indica que os diferentes métodos de fabricação resultam em diferenças na superfície de cada sensor, mesmo ambos sendo obtidos a partir do filamento condutivo de G/PLA. No eletrodo planar, observa-se maior sensibilidade para a determinação de Sb^{3+} , evidenciado pelo maior valor do coeficiente angular e menor limite de detecção. Entretanto, observa-se que a determinação de Pb^{2+} é favorecida na superfície do eletrodo de bastão. Com relação à determinação simultânea, a baixa sensibilidade de Sb^{3+} resultou em um intervalo linear iniciando concentrações superiores. Uma possível explicação para estas diferenças pode estar relacionada tanto com diferenças no método de impressão quanto com as diferenças no transporte de massa dos analitos até a interface do eletrodo, visto que o eletrodo planar está localizado na parte inferior da célula, enquanto o eletrodo de bastão é imerso na solução, podendo resultar em pequenas variações nas medidas.

Diferenças na área geométrica também podem ser a razão pelas quais as pequenas diferenças podem ter ocorrido. Conforme descrito, o eletrodo planar utilizado neste trabalho tem como área geométrica o tamanho do O-ring, equivalente a $(0,22 \text{ cm}^2)$, enquanto o eletrodo no formato de bastão tem área geométrica de $0,11 \text{ cm}^2$ (CARDOSO et al., 2020b).

Entretanto, embora tais diferenças estejam presentes, é possível perceber que o novo design de eletrodo proposto apresenta o mesmo perfil eletroquímico para a oxidação de ambos os analitos, além de parâmetros analíticos comparáveis e um amplo intervalo de trabalho, o que evidencia o potencial deste novo design de sensor para a aplicação nas amostras de GSR nas quais Pb^{2+} e Sb^{3+} podem ser encontrados.

4.4.2 Precisão do sensor e seletividade

A avaliação do sensor no fornecimento de respostas precisas foi feita através de um estudo de repetibilidade ($n = 10$) adicionando-se $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . Os resultados, apresentados na Figura 50, mostram pequenas oscilações, correspondendo a um desvio padrão relativo de 9% para Pb^{2+} e 8% para Sb^{3+} . Estes resultados são aceitáveis e demonstram que o sensor é capaz de apresentar respostas confiáveis durante os estudos realizados.

O comportamento do sensor também foi avaliado frente a outros metais e a seletividade do método foi estudada. Para este estudo, adicionou-se $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{2+} na célula eletroquímica e varredura de SWASV foi realizada. Posteriormente, concentrações de 200 e $400 \mu\text{g L}^{-1}$ dos possíveis interferentes Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} e Fe^{3+} foram

adicionados na célula eletroquímica e as variações no sinal dos analitos de interesse na presença dos interferentes estão apresentadas na Tabela 16.

Figura 50 – (A) Respostas de SWASV para o estudo da precisão do eletrodo nas medições ($n=10$) da oxidação eletroquímica de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} e (B) respectivas correntes obtidas em função do número de leituras (Pb^{2+} : ■; Sb^{3+} : ●). Condições experimentais: ver Figura 39.

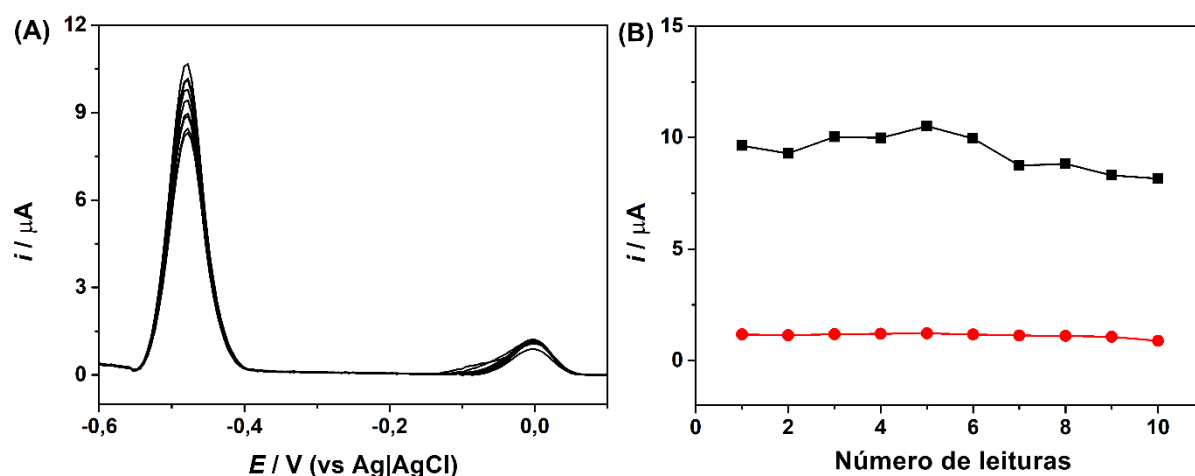


Tabela 16 – Variação da intensidade de corrente na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} e Sb^{3+} na presença de metais interferentes nas concentrações de 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ (valores positivos indicam aumento do sinal; valores negativos indicam decréscimo).

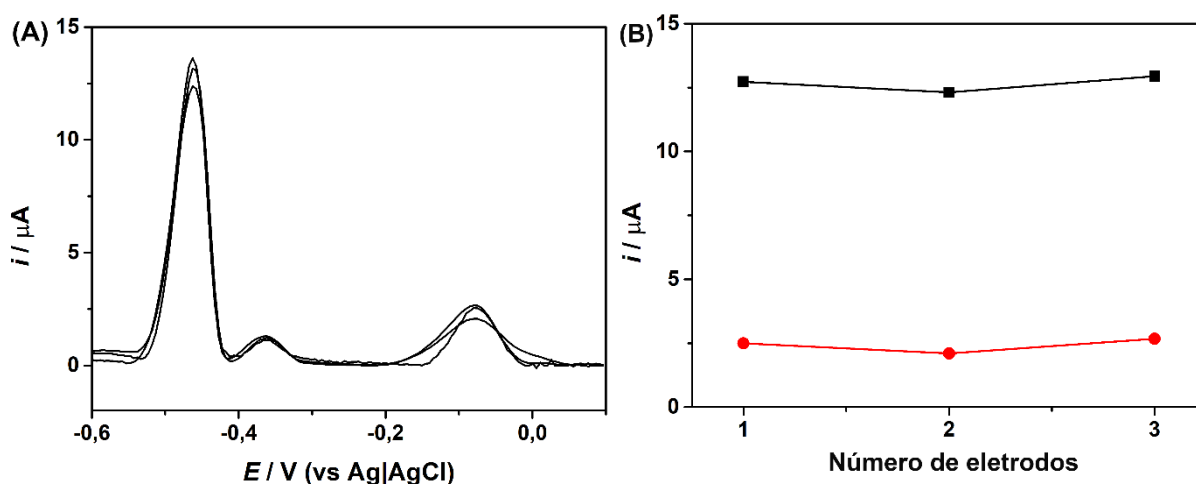
Interferentes	Pb^{2+}		Sb^{3+}	
	200 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	400 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	200 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	400 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	19,72 μA		0,97 μA	
Cd^{2+}	+1%	+3%	+1%	-1%
Cu^{2+}	-1%	-1%	+5%	+5%
Fe^{3+}	-3%	-4%	+4%	+8%
Hg^{2+}	+3%	+221%	+1%	+6%
Zn^{2+}	-3%	+6%	+4%	+4%

Os resultados obtidos foram similares aos resultados para o eletrodo planar, com apenas uma pequena variação da corrente ($< 10\%$) sendo observada para Pb^{2+} e Sb^{3+} , na presença de todos interferentes, exceto Hg^{2+} , no qual houve um grande aumento na intensidade da corrente dos picos referentes a oxidação de Pb^{2+} , resultado também similar aos obtidos no eletrodo planar.

4.4.3 Reprodutibilidade no método de fabricação e avaliação do desempenho do sensor após 6 meses da fabricação

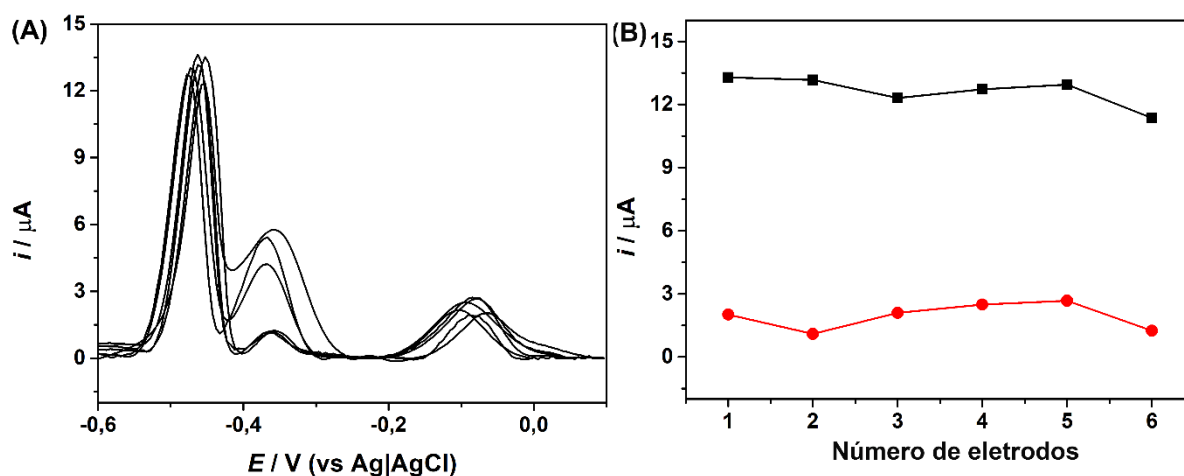
Embora se trate de um sensor obtido a partir da impressão portátil (caneta 3D), a atuação de um operador também é de fundamental importância para o preenchimento do tubo de resina com o G/PLA. Desta forma, o estudo de reprodutibilidade entre eletrodos foi realizado com o objetivo de avaliar se as variações a que o material é submetido são capazes de prejudicar a confiabilidade do método. Para isso, três diferentes eletrodos foram imersos na célula eletroquímica, na presença de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} , e as varreduras de SWASV ($n = 10$) foram realizadas. A Figura 51 mostra o valor médio referente a redissolução dos analitos obtido para cada um dos eletrodos. O desvio calculado para este estudo foi de 3% para Pb^{2+} e 11% para Sb^{3+} , demonstrando que os métodos de fabricação e de tratamento prévio utilizados neste trabalho apresentam uma boa reprodutibilidade.

Figura 51 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 3$) na presença de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Respostas de corrente ($n = 3$) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} : ■ e Sb^{3+} : ●. Condições experimentais: ver Figura 39.



O desempenho do sensor na determinação de chumbo e antimônio também foi estudado após 6 meses da data de fabricação do eletrodo, com o intuito de avaliar uma possível perda na atividade eletroquímica da superfície do G/PLA após um período de armazenamento. Estudos recentes têm mostrado que o PLA pode sofrer degradação, especialmente em função da absorção de água, que promove a quebra de ligações em sua estrutura por meio de hidrólise (QI; REN; WANG, 2017). Para este estudo, 6 diferentes eletrodos foram submetidos ao tratamento prévio (polimento mecânico / imersão em DMF) e armazenados posteriormente em ambiente fechado e na presença de sílica, para minimizar possíveis problemas relacionados com a umidade. Após 6 meses, estes eletrodos foram submetidos a um simples polimento mecânico (30 s) e imersos na célula eletroquímica contendo solução do eletrólito suporte com $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos os analitos e os resultados estão apresentados na Figura 52.

Figura 52 – (A) Respostas de SWASV para diferentes eletrodos ($n = 6$) após 6 meses da data de fabricação na presença de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Sb^{3+} . (B) Respostas de corrente ($n = 6$) na oxidação eletroquímica de Pb^{2+} : ■ e Sb^{3+} : ●. Condições experimentais: ver Figura 39.



Ao comparar a resposta média fornecida por cada sensor, observa-se uma boa concordância entre as medições, o que evidencia que, mesmo após o período de armazenamento, os sensores permanecem com desempenhos analíticos similares. Através da comparação com o estudo da reprodutibilidade entre eletrodos (Figura 51), é evidente que não houve perda significativa da atividade eletroquímica, visto que os valores de corrente são similares. Considerando as aplicações práticas em amostras reais, este estudo é de grande importância em função de dois aspectos principais: o primeiro, considerando que vários sensores podem ser fabricados e usados em investigações mesmo após um período de tempo

sem nenhum prejuízo na confiabilidade dos dados obtidos; e o segundo, considerando a possibilidade de armazenar amostras coletadas e que só serão submetidas a varreduras após um intervalo de tempo, visto que, conforme observado durante a realização do trabalho com o G/PLA no formato planar, os resíduos metálicos permanecem estáveis na superfície do G/PLA mesmo após 8 meses.

É importante também ressaltar o surgimento de um segundo pico referente a oxidação de chumbo, como uma espécie de ombro, tanto na realização do estudo da reprodutibilidade entre eletrodos (Fig. 51) quanto no estudo acerca do desempenho do sensor após um longo tempo da data de fabricação (Fig. 52). Acredita-se que este comportamento possa estar associado a um pequeno envelhecimento do G/PLA que pode promover pequenas alterações na superfície do sensor e fazer com que a oxidação de chumbo ocorra em duas etapas, uma vez que, ambos os testes não foram realizados imediatamente após a data de confecção do sensor. A avaliação da reprodutibilidade foi realizada cerca de um mês após a data de confecção do sensor, enquanto que o estudo acerca do desempenho do sensor após um longo prazo da sua data de fabricação foi realizado após um período consideravelmente maior (6 meses).

Este envelhecimento do G/PLA já foi demonstrado na literatura em um estudo que avaliou o desempenho de sensores eletroquímicos impressos em 3D utilizando filamentos de G/PLA e CB/PLA com o passar dos anos (um a três anos) (KALINKE et al., 2021). Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que o envelhecimento provocou o aparecimento de fissuras no PLA e o material se tornou mais frágil. Também foi possível observar diminuição da área ativa e a influência nas propriedades condutivas, como o aumento da resistência a transferência de carga e diminuição da condutividade elétrica, associando o envelhecimento do sensor com a piora do desempenho eletroquímico.

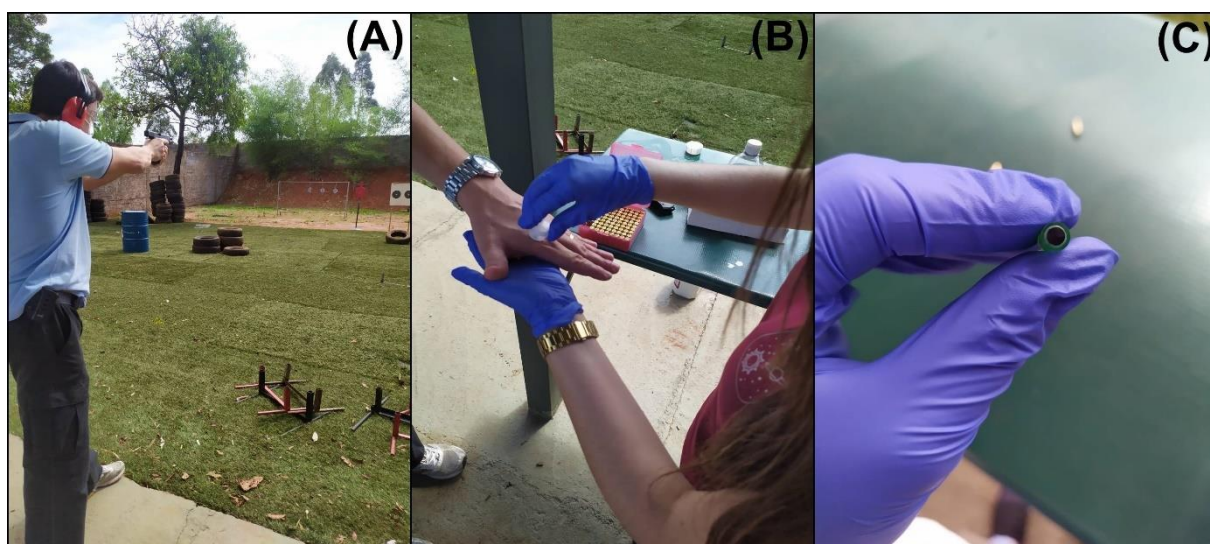
Neste trabalho, os resultados obtidos evidenciam alterações na estrutura do sensor que provocaram a mudança de perfil eletroquímico, especialmente de chumbo, podendo ser ocasionados especialmente pelo aparecimento de fissuras no sensor. Entretanto, mesmo com este perfil, a determinação de chumbo e antimônio não é prejudicada caso seja realizada em um sensor impresso e utilizado em um intervalo máximo de 6 meses.

4.4.4 Amostragem

Para verificação do desempenho do sensor proposto em amostras reais, estudos similares aos realizados no eletrodo planar foram realizados. Novamente, os testes de disparo foram realizados em estandes de tiro por atiradores profissionais e as amostras foram

coletadas em função do número de disparos. A Figura 53 resume algumas das principais etapas realizadas nos estandes de tiro, isto é, a realização dos disparos e a etapa de coleta.

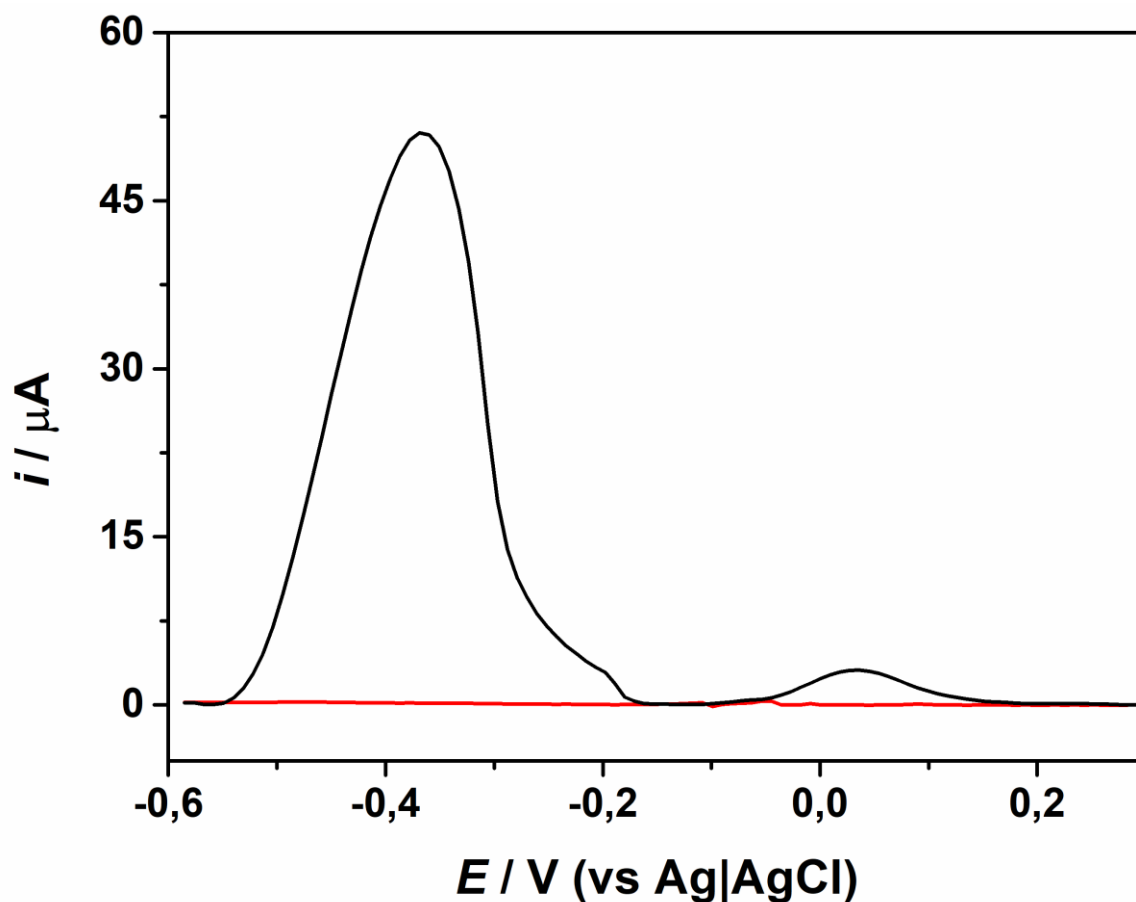
Figura 53– Realização dos testes de disparo (A) e da etapa de amostragem (B) utilizando como coletor o eletrodo de G/PLA no formato de bastão e construído com a caneta 3D (C).



O desenho do sensor neste novo formato foi realizado especialmente com o objetivo de otimizar a etapa de coleta e buscar uma melhoria na sensibilidade do método proposto. A seção anterior mostra que, no eletrodo planar, nenhuma resposta eletroquímica foi obtida quando a coleta foi realizada após a realização de um único disparo. Contudo, muitas cenas de crimes podem envolver a realização de apenas um disparo e possibilitar a identificação de GSR nestes casos é um desafio no qual esta alteração no design buscou resolver. A Figura 54 a seguir apresenta a varredura de SWASV realizada após a realização da coleta na mão do atirador que efetuou um único disparo.

Este resultado evidencia a presença de sinais eletroquímicos claros e nítidos para Pb^{2+} e Sb^{3+} quando o sensor no formato de bastão foi utilizado como coletor após a realização de um único disparo. Estes sinais apresentam um aumento médio de cerca de 13 vezes na intensidade de corrente quando comparado com os resultados obtidos para o sensor planar utilizado como coletor após a realização de 2 tiros (Figura 46(A) – página 126), o que demonstra que o novo design do sensor foi capaz de otimizar consideravelmente a etapa de amostragem e minimizou possíveis perdas associadas a esta etapa.

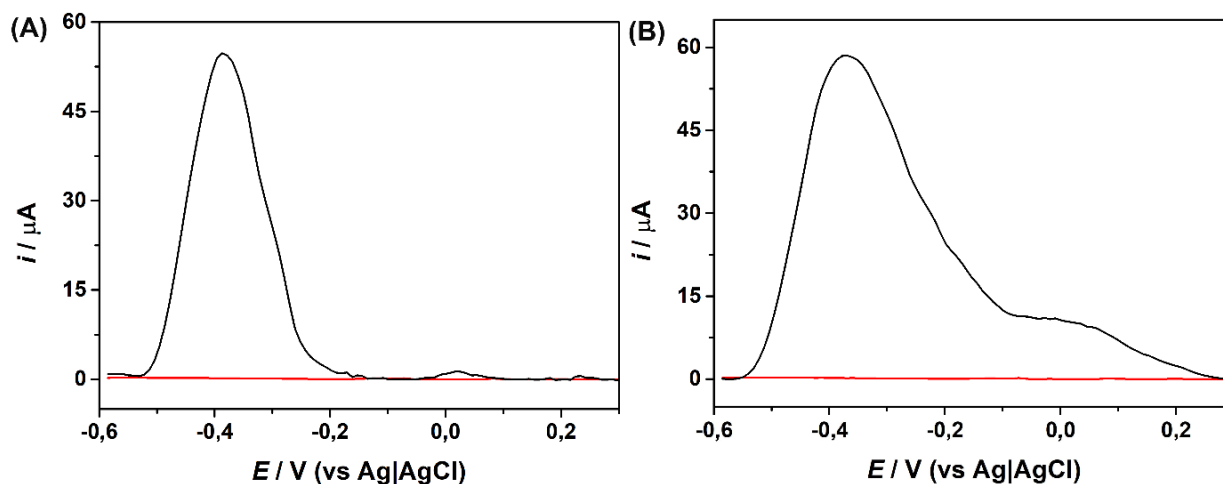
Figura 54 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e para a amostra coletada após 1 disparo (—). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.



A Figura 54 mostra os resultados obtidos com a realização da amostragem após os atiradores terem efetuado 2 e 3 tiros. Novamente, observa-se que os resultados obtidos foram satisfatórios e permitiram a identificação de GSR também nestas amostras em função da observação do perfil eletroquímico referente a redissolução de Pb^{2+} e Sb^{3+} presentes nestas amostras.

Ao comparar a intensidade de corrente entre os resultados obtidos após a realização de um, dois e três disparos, não foram encontradas diferenças significativas, especialmente para chumbo, diferentemente do sensor planar, no qual um aumento na quantidade de disparos realizados resulta em um aumento da intensidade do sinal de ambos analitos. As principais razões para isto podem estar relacionadas com uma espécie de saturação da superfície do sensor que, mesmo após um disparo, consegue coletar grandes quantidades de GSR.

Figura 55 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e para as amostras coletadas após (A) 2 e (B) 3 tiros (—). Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.



A Lei de Faraday (Equação 4) também foi utilizada como método semi-quantitativo para estimar as quantidades coletadas e realizar a comparação com os resultados obtidos nas medições realizadas com o sensor planar. Os resultados, expressos em massa, após a amostragem realizada após a realização de um (1T), dois (2T) e três tiros (3T), estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de massa encontrados na superfície do eletrodo e estimados utilizando a Lei de Faraday para os picos obtidos na primeira varredura de SWASV após a coleta usando sensor de G/PLA impresso com a caneta 3D.

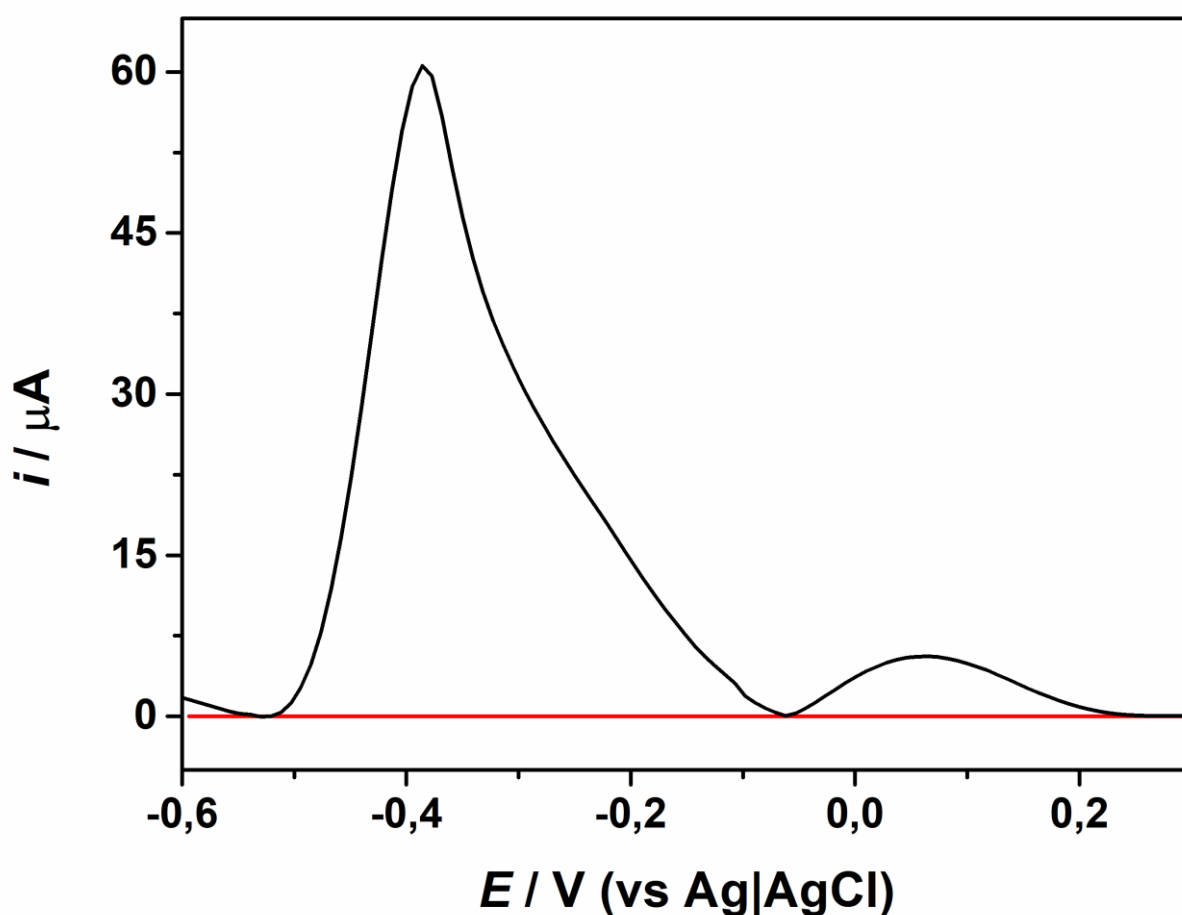
Amostras	Pb ²⁺ (ng)	Sb ³⁺ (ng)
1T	32,3 ± 21,1	3,44 ± 2,21
2T	25,2 ± 17,6	1,83 ± 0,56
3T	44,8 ± 13,2	0,93 ± 0,36

4.4.4 Estabilidade frente a um período de armazenamento

O estudo referente a estabilidade dos analitos na superfície do amostrador/sensor foi realizado através da coleta após a realização de 1 único disparo, na qual o sensor foi

submetido a um período de armazenamento de três meses. Os resultados obtidos e expressos na forma de uma varredura de SWASV estão apresentados na Figura 56.

Figura 56 – Respostas de SWASV para o branco obtido através do contato do G/PLA com as mãos dos atiradores anteriormente ao disparo (—) e para as amostras coletadas após 1 disparo (—) e analisadas após um período de 3 meses de armazenamento. Condições experimentais: ver Figura 39, exceto pela ausência da etapa de agitação.

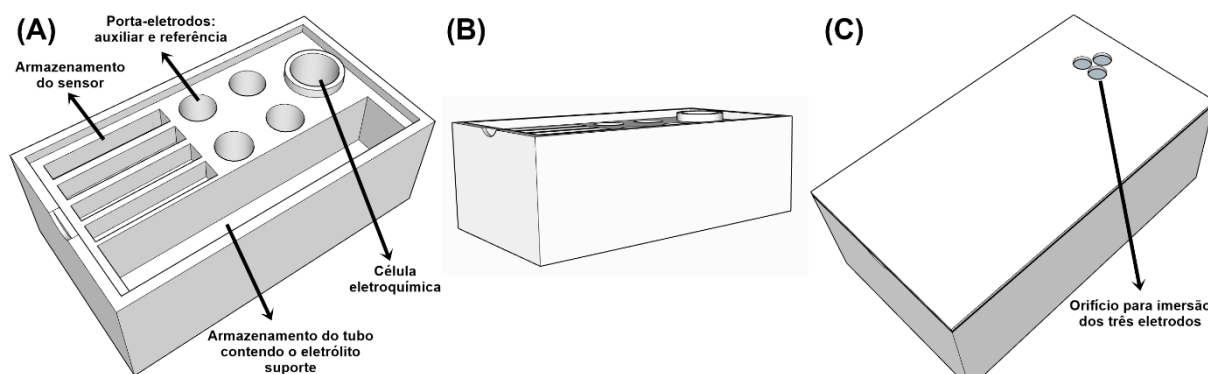


Usando a Lei de Faraday (Equação 4), foi possível estimar a quantidade de massa equivalente ao sinal analítico de ambos analitos. Para chumbo, a massa calculada foi de 37,2 ng, enquanto que, para Sb, a massa foi estimada em 2,66 ng, resultados similares aos obtidos no teste anterior. Estes resultados demonstram que o sensor foi capaz de manter o bom desempenho após o armazenamento, indicando boa estabilidade dos resíduos em sua superfície e também foi capaz de conservar sua performance mesmo após um intervalo de tempo que pode ocasionar envelhecimento do G/PLA.

4.4.5 Desenvolvimento de um kit de análise de GSR

Após a obtenção de todos os resultados descritos anteriormente, buscou-se o desenvolvimento de um sistema totalmente portátil para aplicação em análises de GSR *in-situ*, com objetivo de facilitar o armazenamento e transporte dos sensores. Para atingir este objetivo, a tecnologia de impressão 3D foi escolhida para o desenvolvimento de uma caixa, impressa em ABS, utilizando a mesma impressora descrita na metodologia (sessão 3.1.3). A Figura 57 mostra o desenho da caixa construída.

Figura 57 – Esquema da caixa desenvolvida como proposta do kit portátil para análise de GSR. Em (A) tem-se os principais compartimentos; em (B) a visão lateral da caixa; e, em (C) a caixa com a tampa contendo os três orifícios.



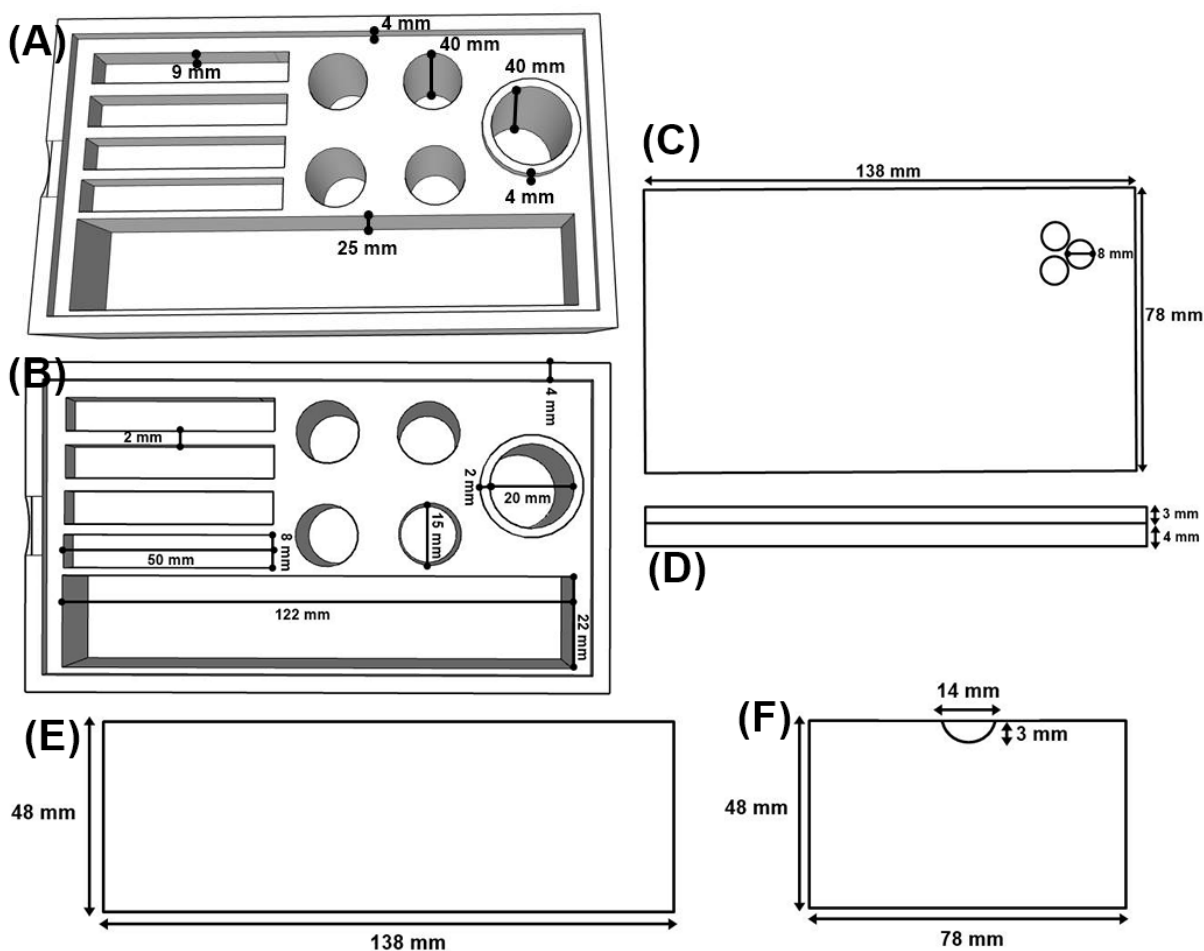
Fonte: Própria Autora.

Como pode ser visto na Figura 57(A), a caixa possui diferentes compartimentos, descritos a seguir:

- Armazenamento do sensor: quatro compartimentos retangulares para armazenar 4 sensores de G-PLA impressos com a caneta 3D;
- Porta-eletrodos: quatro compartimentos compatíveis com tubos do tipo eppendorf (1.5 e 2 mL) para armazenar eletrodos de referência e auxiliar;
- Célula eletroquímica: um orifício com volume de até 6 mL para ser utilizado como célula eletroquímica.
- Armazenamento do eletrólito suporte: um compartimento compatível com um tubo do tipo Falcon (15 mL) para armazenar a solução de HCl na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.
- Tampa contendo 3 orifícios compatíveis com os três eletrodos necessários para realização da análise.

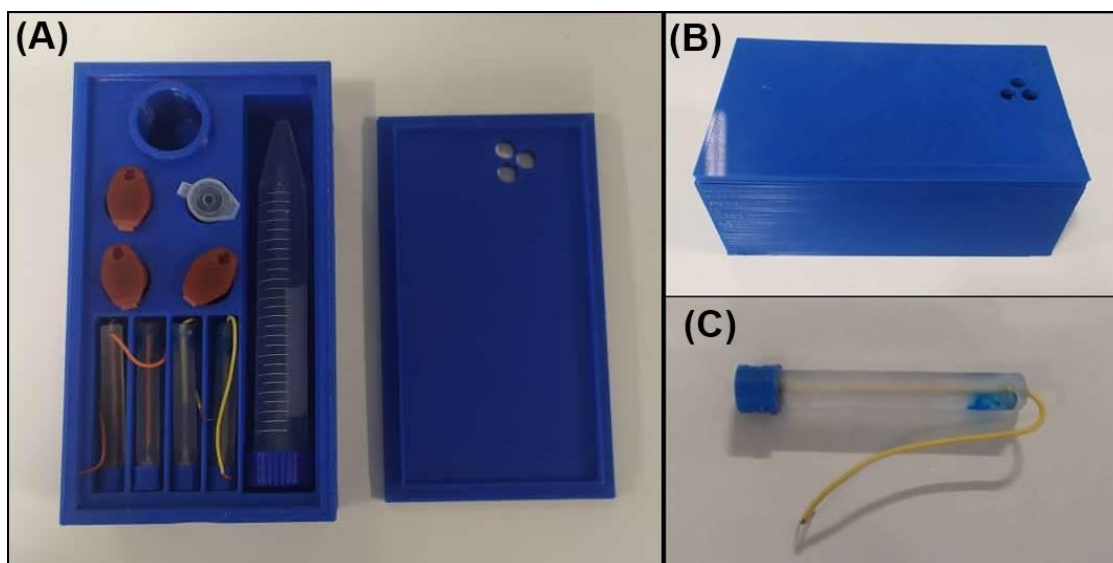
A Figura 58 mostra as dimensões de todas as partes da caixa proposta.

Figura 58 – Dimensões da caixa do kit portátil de GSR. As medidas de todos os compartimentos internos são mostradas em (A) e (B), detalhando a altura e o comprimento, respectivamente. (C) mostra o comprimento e a largura da tampa, bem como o diâmetro dos orifícios e (D) a altura da tampa. (E) contém as dimensões da lateral da caixa e (F) as dimensões frontais.



A Figura 59, a seguir, resume uma foto real da caixa impressa contendo os componentes necessários para a realização da análise eletroquímica.

Figura 59 - Imagens reais da caixa (A) aberta com os componentes e (B) fechada. (C) Mostra o eletrodo de trabalho com a tampa também impressa em 3D.



Com o intuito de facilitar o transporte, mas também de evitar possíveis perdas de amostra e contaminação da caixa, foram confeccionadas tampas (também em ABS) para proteger a superfície do sensor (parte condutiva). Destaca-se que a tampa foi feita para funcionar por meio de encaixe com o sensor, todavia, mantendo uma distância mínima de 3 mm da superfície, o que evita que a amostra possa ser perdida neste processo. Considerando a disponibilidade de computadores e potenciostatos portáteis, o kit se mostra uma alternativa para realização de análises no campo e também fornece uma alternativa para armazenamento e transporte de amostras para a realização de análises no laboratório.

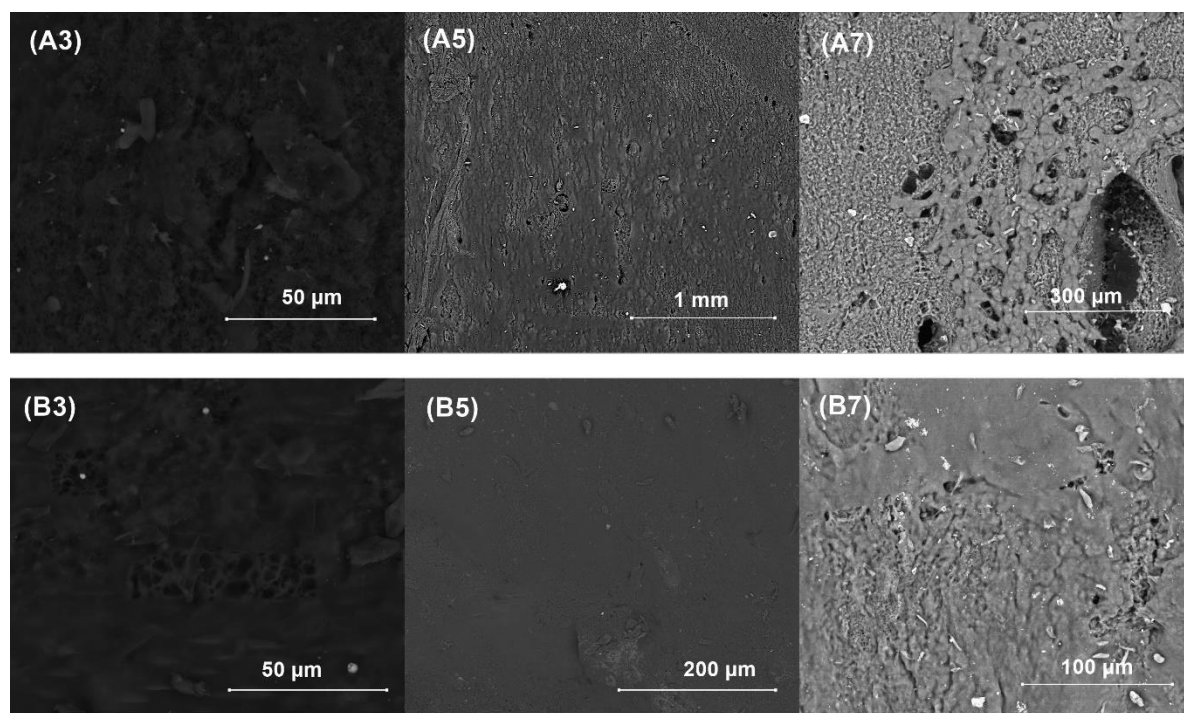
4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raio X (MEV/EDS)

Seguindo a metodologia descrita na seção 3.2.6 (página 71) e a norma internacional ASTM E1588-20, os eletrodos de G/PLA no formato planar utilizados como amostradores/coletores foram analisados por MEV/EDS. Destaca-se também que cada amostra foi analisada de duas formas distintas: um percentual da área analisado de forma automatizada e o restante da área de forma manual, com o objetivo de obter uma análise mais refinada. Os dados contendo o percentual da área analisada de forma automatizada estão apresentados na Tabela 18 e uma visão geral de cada uma das superfícies está representada na Figura 60.

Tabela 18 – Percentual da área do eletrodo de G/PLA (planar) analisado por meio da análise automatizada. Amostras A3, A5 e A7 foram coletadas do Atirador 1 após a realização de 3, 5 e 7 disparos, respectivamente. Amostras B3, B5 e B7 foram coletadas do Atirador 2 após a realização de 3, 5 e 7 disparos, respectivamente.

Amostra	Área analisada de forma automatizada
A3	~ 50%
B3	62,4%
A5	92%
B5	64%
A7	56,6%
B7	57,8%

Figura 60 – Visão geral de cada amostra de GSR, coletada em G/PLA planar, analisada por MEV. (Informações sobre cada amostra: ver Tabela 18).



Analisando a Figura 60, observa-se que as superfícies do eletrodo apresentam irregularidade, especialmente rugas e poros. Tais características são importantes para ajudar

no “aprisionamento” das partículas geradas durante um disparo e favorecem seu desempenho como coletor. Também se observa a presença de pequenas partículas esbranquiçadas, as quais foram analisadas via EDS para análise de sua composição. Os resultados de cada amostra com área analisada por meio das análises automatizada e manual estão resumidos na Tabela 19. Esta tabela mostra o número de partículas características de GSR, isto é, o número de partículas contendo PbBaSb que foram encontradas em cada amostra. Algumas das partículas esferoides características de GSR estão apresentadas na Figura 61 e a Figura 62 mostra o espectro de EDS de uma das partículas de GSR encontradas na amostra A3.

Figura 61 - Imagem das partículas características de GSR encontradas em cada amostra. (Informações sobre cada amostra: ver Tabela 18).

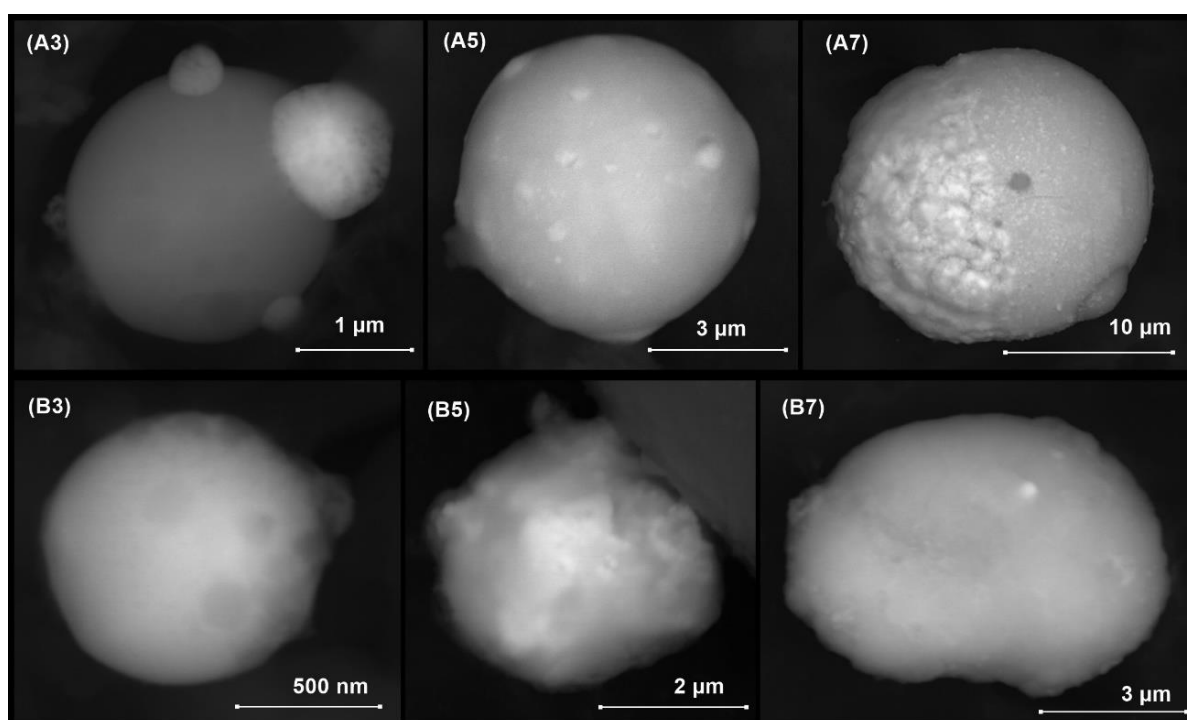
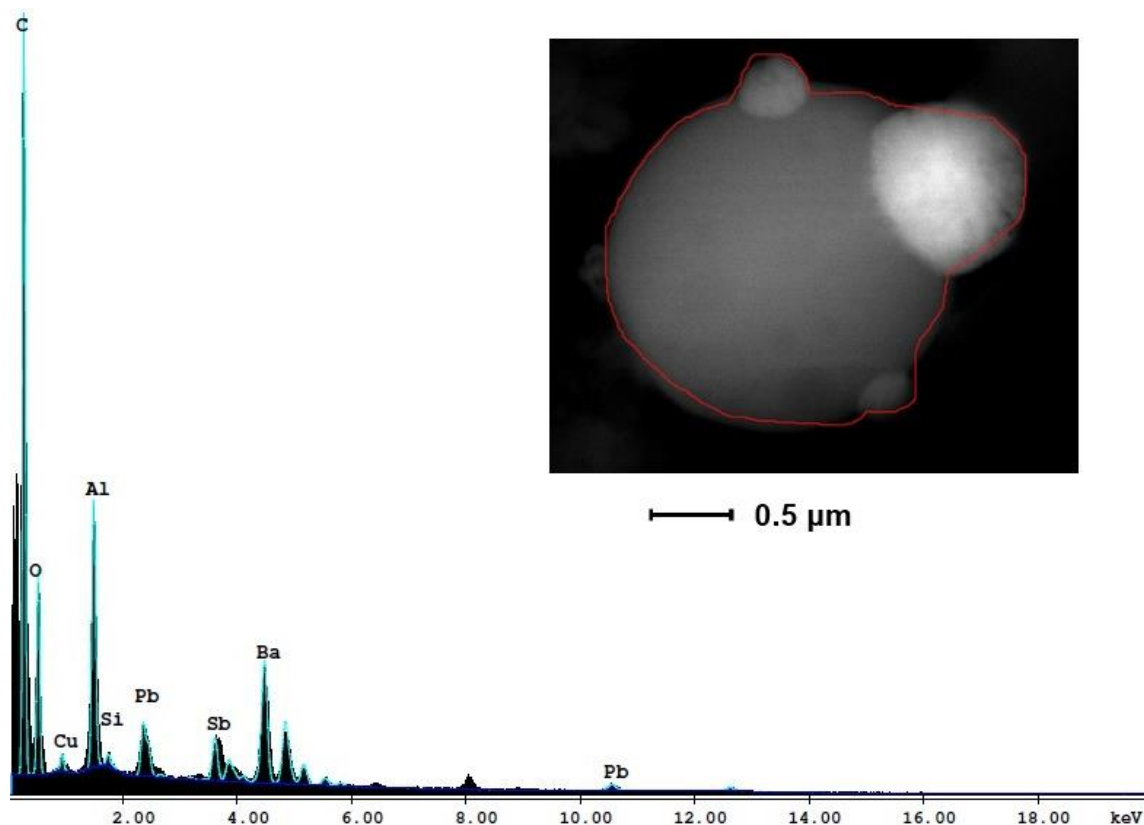


Figura 62 - Espectro de EDS obtido na análise de partícula esferoide presente na amostra A3.**Tabela 19** – Partículas características de GSR (PbBaSb) encontradas durante a análise por meio do MEV/EDS de amostras coletadas utilizando o eletrodo de G/PLA no formato planar.

Amostra	Nº de partículas – análise automatizada	Nº de partículas – análise manual	Nº de partículas total
A3	1	2	3
B3	1	4	5
A5	4	6	10
B5	2	13	15
A7	1	16	17
B7	1	12	13

A Tabela 19 destaca o número de partículas em cada uma das amostras, sendo possível perceber, especialmente pelo número total de partículas encontradas, que o número de

disparos contribui diretamente para o número de partículas. Percebe-se que, nas amostras com mais disparos, o número de partículas características coletadas tende a ser superior. Além disso, estes resultados mostram um bom desempenho do G/PLA no formato planar como coletor, especialmente em função da rugosidade/porosidade apresentada pela superfície, o que auxilia no aprisionamento das partículas e permite sua detecção e identificação pela análise de MEV/EDS, o que corrobora com os resultados eletroquímicos obtidos neste trabalho e detalhados na seção 4.3.7 (página 124).

Além disso, a análise de partículas consistentes e comumente associadas também foi realizada e os resultados estão demonstrados na Tabela 20, uma vez que sua identificação, juntamente com as partículas características, é de grande relevância para comprovar a realização de um disparo.

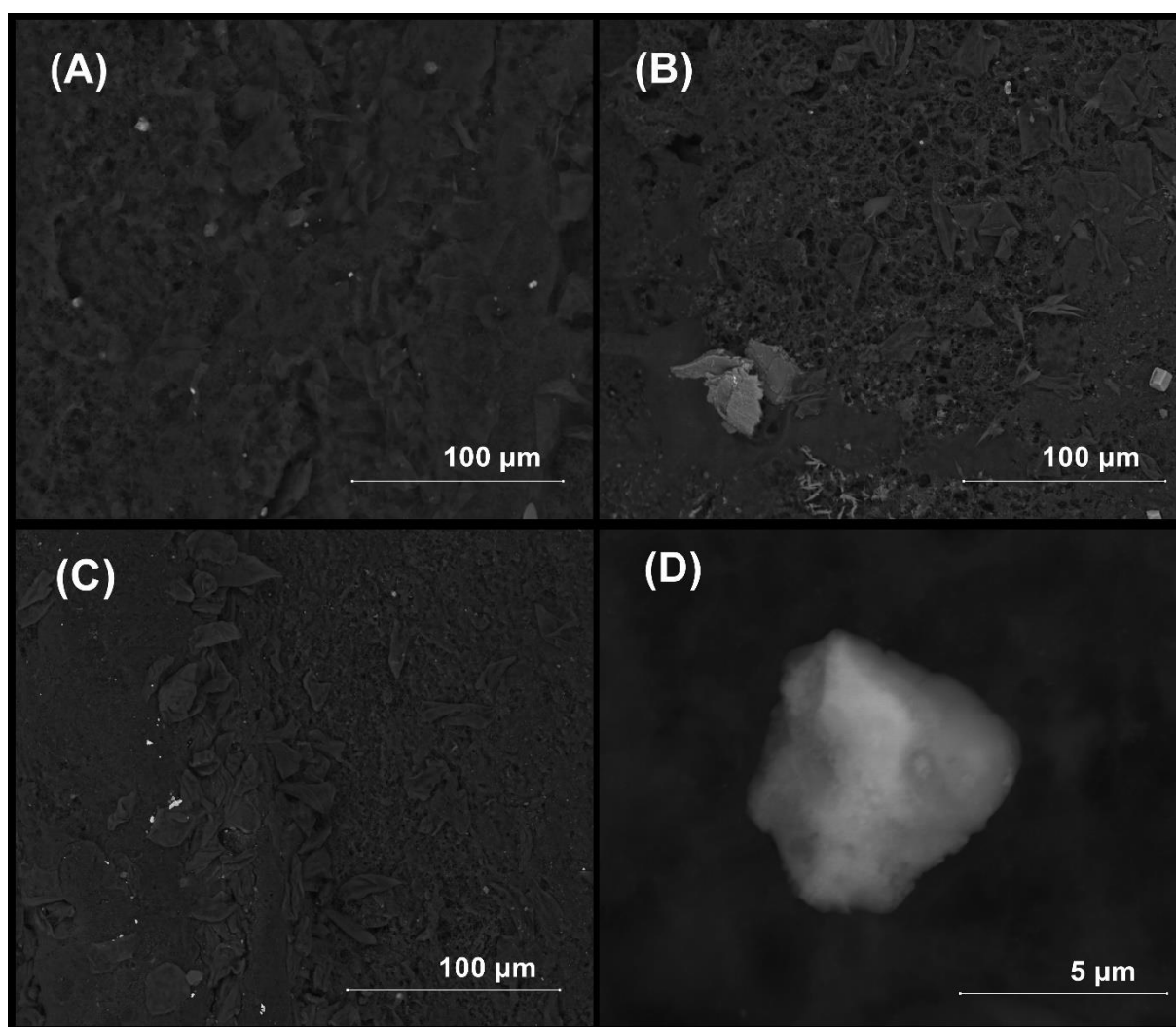
Tabela 20 – Número e composição de partículas consistentes e comumente associadas encontradas nas amostras coletadas utilizando eletrodo de G/PLA no formato planar e analisadas por meio do MEV/EDS.

Amostras	Partículas Consistentes				Partículas Associadas			
	BaSb	PbBa	PbSb	BaAl	Sb	Ba	Pb	BaS
A3	5	-	-	6	121	17	12	13
B3	4	1	6	4	21	19	17	6
A5	8	3	10	3	-	12	14	-
B5	11	3	2	21	7	41	64	10
A7	16	33	16	36	2	359	94	12
B7	1	5	3	15	1	25	34	6

Observa-se que, em todas as amostras, foram encontradas partículas consistentes e comumente associadas a disparo de arma de fogo. Com relação às partículas consistentes, observa-se um aumento na quantidade de partículas à medida que o número de disparos também aumentou. A exceção está na amostra B7, na qual, mesmo com a realização de 7 disparos, um número relativamente baixo de partículas consistentes e comumente associadas foi encontrado, o que pode estar relacionado a uma perda de material durante a coleta ou armazenamento da amostra.

De maneira similar, os sensores de G/PLA no formato de bastão, isto é, fabricados por meio da caneta 3D, foram utilizados como coletores e também avaliados por MEV/EDS, segundo a mesma metodologia (seção 3.2.6 – página 71). A Figura 63 mostra a superfície de cada uma das amostras A, B e C, que equivalem a coleta realizada pelo sensor após a realização de 1, 2 e 3 disparos respectivamente, bem como uma das partículas características encontradas.

Figura 63 - Visão geral de cada amostra de GSR, coletada em G/PLA em bastão, analisada por MEV. (A) representa a superfície da amostra A, coletada após a realização de um único disparo. (B) e (C) representam as amostras B e C, coletadas após a realização de 2 e 3 disparos, respectivamente. (D) mostra a partícula característica de GSR encontrada na amostra A.



Novamente, observa-se a presença de partícula esferoide, com dimensões características de partículas GSR comumente encontradas nestas análises. A comprovação de PbBaSb foi dada por meio das análises de EDS e a Tabela 21 a seguir resume o número destas partículas características encontradas em cada superfície. Destaca-se que novamente a superfície do sensor foi analisada primeiramente de forma automatizada e, posteriormente, a análise manual foi realizada com o intuito de obter uma análise mais refinada.

Tabela 21 - Número e composição de partículas características, consistentes e comumente associadas encontradas nas amostras coletadas utilizando eletrodo de G/PLA no formato bastão e analisadas por meio do MEV/EDS.

Amostras	Partículas Características	Partículas Consistentes	Partículas Associadas
A	1	-	16
B	1	3	6
C	2	15	30

Nestas análises, foi possível identificar a presença de partículas características de GSR (PbBaSb) em todas as superfícies, mostrando que o material foi capaz de aprisionar as partículas mesmo após a realização de um baixo número de disparos. A realização da análise automatizada para as amostras A e B resultou na identificação de partículas consistentes, como PbBa e BaSb. Todavia, quando analisadas por meio da análise manual, estas partículas foram comprovadas como sendo características de GSR, resultando no número de partículas características totais encontrados na superfície do sensor e descritos na Tabela 21. Além das partículas características, também foram encontradas partículas consistentes e comumente associadas, resultados estes que corroboram para a confirmação da realização de disparos pelo indivíduo no qual as amostras foram coletadas.

Os resultados obtidos no MEV/EDS evidenciam novamente o desempenho satisfatório dos sensores propostos neste trabalho para a detecção de GSR. Em função da condutividade, os sensores puderam ser analisados diretamente no equipamento e possibilitaram a detecção das partículas características, evidenciando o bom desempenho do material condutor para este tipo de análise.

4.4.6 Conclusões parciais

O novo design de sensor eletroquímico construído utilizando a caneta 3D foi capaz de melhorar consideravelmente a etapa de amostragem, fornecendo um grande aumento na sensibilidade do método. Este aumento foi associado ao formato do sensor, no qual toda a superfície utilizada durante a coleta foi imersa na célula eletroquímica, o que ajuda a evitar possíveis perdas de amostra. O sensor proposto foi capaz de identificar resíduos de disparo em mãos de atiradores mesmo após a realização de um único disparo, com respostas claras e bem definidas, o que evidencia o potencial do material para ser utilizado para análises residuográficas em cenas de crimes e o potencial da tecnologia de impressão 3D em permitir uma grande variedade de formas e desenhos para se atender as principais demandas da sociedade. Além disso, a realização de análises via MEV/EDS também permitiu a identificação de partículas características, consistentes e comumente associadas a disparos de fogo, demonstrando que o G/PLA, tanto em formato planar, quanto no formato de bastão, apresenta características em sua superfície que favorecem a coleta destas partículas e, conseqüentemente, possibilitam o fornecimento de respostas que confirmam a realização de um disparo de arma de fogo.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, foi demonstrado o potencial que as técnicas eletroquímicas apresentam na realização de análises de interesse forense, especialmente em análises residuográficas, uma vez que foi possível obter elevadas sensibilidade, precisão e seletividade na determinação de diversos analitos utilizando eletrodos de folhas de grafite e construídos a partir de impressão 3D, como coletores e sensores. Estes materiais reuniram características promissoras, como elevada condutividade elétrica, resistência mecânica, flexibilidade e baixo custo.

Como proposta para a análise de explosivos, conseguiu-se obter um método capaz de identificar resíduos de TNT em superfícies contaminadas, utilizando as vantagens das técnicas eletroquímicas, como baixo custo de instrumentação, portabilidade, sensibilidade e rapidez nas análises, associadas com as vantagens da folha de grafite, como reprodutibilidade, baixo custo, dispensando a realização de etapas de tratamento prévio e tornando possível a obtenção de resultados similares e até mesmo superiores a diversos eletrodos relatados na literatura.

Além disso, os resultados obtidos incentivaram a busca por alternativas na determinação de outros explosivos, como RDX. Assim, também foi possível desenvolver um método eletroquímico altamente sensível capaz de determinar, em uma única coleta, RDX e TNT através da realização de varreduras de SWASV e SWAdSV. Estes resultados se mostram promissores na busca por alternativas para identificar resíduos em cenas de crimes que possam favorecer a investigação no sentido de informar o tipo de explosivo utilizado, especialmente pela possibilidade de realização de análises diretamente na cena do crime e por dispensar qualquer etapa de tratamento para extração de amostras, uma vez que os explosivos são coletados no próprio sensor.

Como tecnologia amplamente explorada nos últimos anos, a utilização de eletrodos obtidos por impressão 3D também foi demonstrada na busca por alternativas para análises de resíduos forenses, com foco principal na análise de resíduos de disparo de arma de fogo. Nesta aplicação, o filamento condutivo de G/PLA apresentou excelente desempenho na determinação de chumbo e antimônio nos estudos preliminares realizados e também na coleta das amostras após a realização de testes de disparos com armas de fogo. Este desempenho surgiu como consequência das propriedades excepcionais do G/PLA e das técnicas de impressão, que resultaram em sensores com elevadas reprodutibilidade, sensibilidade e rugosidade, favorecendo a coleta na mão e roupas de atiradores.

Entretanto, mesmo com o ótimo desempenho do eletrodo de G/PLA no formato planar, observou-se que o formato de bastão se mostra mais vantajoso para a realização da

etapa de coleta e posterior varredura eletroquímica, uma vez que o novo design permitiu maior aproveitamento dos resíduos coletados e minimizou possíveis perdas de material que, no formato planar, faziam com que parte dos resíduos coletados não fossem analisados. Além disso, o novo formato construído através da associação entre impressora 3D desktop e caneta 3D se mostrou extremamente promissor, principalmente pelo desempenho alcançado associado com a diminuição da quantidade de filamento necessária para obtenção do sensor, diminuição dos custos e de possíveis vazamentos que podem ocorrer na célula eletroquímica contendo eletrodos planares.

Além disso, destaca-se o bom desempenho dos eletrodos impressos como coletores, uma vez que a realização de análises via MEV/EDS possibilitou a verificação de partículas características de disparos na superfície dos sensores, tanto no formato planar, quanto no formato de bastão.

Assim, os métodos apresentados na análise de GSR trazem um grande potencial como alternativa aos métodos existentes, principalmente com relação a análise realizada com rodizonato de sódio, pois também é uma alternativa seletiva, sensível, portátil e de baixo custo, além de permitir a determinação de chumbo e antimônio e a possibilidade de realização de estudos comparativos com MEV/EDS. Tais vantagens apontam este método como uma alternativa potencial para a utilização em diversos laboratórios do país, especialmente em laboratórios que não dispõem de verba para implementação e manutenção do MEV/EDS.

Como perspectivas, tem-se a realização de mais estudos no MEV/EDS, especialmente comparativos com os *stubs* em termos de desempenho de coleta e também análises em ICP/MS. Como a ideia principal consiste em uma alternativa para *screening* no campo, a análise por MEV/EDS também deve ser realizada após a realização da varredura eletroquímica com o intuito de identificar o perfil morfológico das partículas presentes no eletrodo.

Outra perspectiva também diz respeito a estudos com o intuito de otimizar a etapa de coleta, avaliando variáveis como forma e tempo de esfregaço, além da realização de estudos para detectar a presença dos resíduos no alvo do disparo, o que pode ajudar a fornecer informações a respeito da distância do disparo.

Por fim, o principal desafio encontrado neste trabalho diz respeito a determinação de bário e estudos posteriores devem ser conduzidos com o objetivo de alcançar estratégias para a sua determinação, juntamente com chumbo e antimônio, o que elevaria ainda mais o potencial do eletroquímico para um cenário de destaque no campo forense.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, U. K.; RAJENDRAN, S.; HASSAN, S. A. Forensic analysis of explosive residues from hand swabs. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 12, n. 1, p. 25–31, 2008.
- ALAM, A. U.; HOWLADER, M. M. R.; HU, N. X.; DEEN, M. J. Electrochemical sensing of lead in drinking water using B-cyclodextrin-modified MWCNTs. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 296, p. 126632, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126632>
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys - Liberdade para aprender**, n. 3, p. 1-21, 2003. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>
- ALISTE, M.; CHÁVEZ, L. G. Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS. **Forensic Science International**, v. 261, p. 14–18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.01.034>
- ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Voltammetric lead determination in aviation fuel samples using a screen-printed gold electrode and batch-injection analysis. **Electroanalysis**, v. 28, p. 633–639, 2016. <https://doi.org/10.1002/elan.201500466>
- AMADASI, A.; MERLI, D.; BRANDONE, A.; POPPA, P.; GIBELLI, D.; CATTANEO, C. The Survival of Gunshot Residues in Cremated Bone : An Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Study. **Journal of Forensic Sciences**, v. 58, n. 4, p. 964–966, 2013. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12149>
- AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 2740–2755, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5CS00714C>
- ARAUJO, W. R.; CARDOSO, T. M. G.; ROCHA, R. G.; SANTANA, H. P. M.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; COLTRO, W. K. T. Portable analytical platforms for forensic chemistry : A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1034, p. 1-21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.014>
- ARNDT, J.; BELL, S.; CROOKSHANKS, L.; LOVEJOY, M.; OLESKA, C.; TULLEY, T.; WOLFE, D. Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue. **Forensic Science International**, v. 222, p. 137–145, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.05.011>
- BANDODKAR, A. J.; O'MAHONY, A.; RAMÍREZ, J.; SAMEK, I. A.; ANDERSON, S. M.; WINDMILLER, J. R.; WANG, J. Solid-state forensic finger sensor for integrated sampling and detection of gunshot residue and explosives: towards “Lab-on-a-finger”. **Analyst**, v. 138, p. 5288-5295, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3an01179h>
- BENITO, S.; ABREGO, Z.; SÁNCHEZ, A.; UNCETA, N. GOICOLEA, M. A.; BARRIO, R. J. Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatography – quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 246, p. 79–85, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.11.002>

BERGER, T.; ZIEGLER, H.; KRAUSA, M. Development of electrochemical sensors for the trace detection of explosives and for the detection of chemical warfare agents. **Proceedings SPIE**, v. 4038, p. 452–461, 2000. <https://doi.org/10.1117/12.396272>

BONIN, P. M. L.; BEJAN, D.; SCHUTT, L.; HAWARI, J. Electrochemical reduction of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 5, p. 1595–1599, 2004. <https://doi.org/10.1021/es0305611>

BONIN, P. M. L.; BEJAN, D.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; HALASZ, A.; HAWARI, J.; BUNCE, N. J. Indirect oxidation of RDX, HMX, and CL-20 cyclic nitramines in aqueous solution at boron-doped diamond electrodes. **Environmental Chemistry**, vol. 2, n. 2, p. 125–129, 2005. <https://doi.org/10.1071/EN05006>

BORUSIEWICZ, R.; ZADORA, G.; ZIEBA-PALUS, J. Chemical analysis of post explosion samples obtained as a result of model field experiments. **Talanta**, v. 116, p. 630–636, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.050>

BRASIL, Departamento de Polícia Federal (DPF). **Manual de orientação de quesitos da perícia criminal**. Departamento de Polícia Federal, Instituto de Criminalística. 1ed. - Brasília: Diretoria Técnico-Científica, 2012. Disponível em: <http://www.mpce.mp.br/wp-content/uploads/2016/03/Manual-de-orienta%C3%A7%C3%A3o-de-quesitos-da-per%C3%ADcia-criminal.pdf>. Acesso em 14 de abril de 2022.

BRASIL, Perícia oficial de natureza criminal. **Recomendação técnica - Revogação da técnica colorimétrica rodizonato de sódio para análise de resíduos de disparo de arma de fogo**. Perícia oficial de natureza criminal, 2021.

BRUNI, A. T.; VELHO, A. J.; OLIVEIRA, M. F. **Fundamentos de Química Forense: uma análise prática da Química que soluciona crimes**. 1 ed. Campinas, SP: Millennium, 2012.

CAI, W.; LAI, T.; DU, H.; YE, J. Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 193, p. 492–500, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.004>

CARDOSO, R. M.; MENDONÇA, D. M. H.; SILVA, W. P.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1033, p. 49–57, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>

CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; LIMA, A. P.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 292, p. 308–313, 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>

CARDOSO, R. M.; SILVA, P. R. L.; LIMA, A. P.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, T. C.; PRADO, T. M.; FAVA, E. L.; FATIBELO-FILHO, O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and

simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, vol. 307, p. 127621, 2019b. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127621>

CARDOSO, R. M.; KALINKE, C.; ROCHA, R. G.; SANTOS, P. L.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, P. R.; JANEGITZ, B. C.; BONACIN, J. A.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors : a critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1118, p. 73–91, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>

CARDOSO, R. M.; ROCHA, D. P.; ROCHA, R. G.; STEFANO, J. S.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printing pen versus desktop 3D-printers : Fabrication of carbon black / polylactic acid electrodes for single-drop detection of 2,4,6-trinitrotoluene. **Analytica Chimica Acta**, v. 1132, p. 10-19, 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.034>

CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; STEFANO, J. S.; MUÑOZ, R. A. A. Drawing electrochemical sensors using a 3d printing pen. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1764–1770, 2020c. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200129>

CARVALHO, L.M.; HILGEMANN, M.; SPENGLER, C.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. Voltametria de micropartículas imobilizadas: fundamentos e aplicações analíticas. **Química Nova**, vol. 33, n. 8, p. 1765-1772, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800025>

CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; TORMIN, T. F.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1035, p. 14–21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>

CASTRO, S. V. F.; LIMA, A. P.; ROCHA, R. G.; CARDOSO, R. M.; MONTES, R. H. O.; SANTANA, M. H. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1130, p. 126–136, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.033>

CASTRO, S. V. F.; ROCHA, R. G.; JOÃO, A. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Promising applications of additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors for forensic chemistry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, vol. 9, p. 79-105, 2022. <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.RV-50-2021>

CAYGILL, J. S.; COLLYER, S. D.; HOLMES, J. L.; DAVIS, F.; HIGSON, S. P. J. Electrochemical detection of TNT at cobalt phthalocyanine mediated screen-printed electrodes and application to detection of airborne vapours. **Electroanalysis**, v. 25, n. 11, p. 2445–2452, 2013. <https://doi.org/10.1002/elan.201300327>

CERCADO, B.; CHÁZARO-RUIZ, L. F.; TREJO-CÓRDOVA, G.; BUITRÓN, G.; RAZO-FLORES, E. Characterization of oxidized carbon foil as a low-cost alternative to carbon felt-based electrodes in bioelectrochemical systems. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, p. 217–227, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0906-0>

CERQUEIRA, D. Atlas da violência 2020. **Instituto de pesquisa econômica aplicada**, p. 1–

96, 2020. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/atlasviolencia/download/24/atlas-da-violencia-2020>. Acesso em 21 de setembro de 2022.

CHARLES, S.; GEUSENS, N.; VERGALITO, E.; NYS, B. Interpol review of gunshot residue 2016–2019. **Forensic Science International: Synergy**, v. 2, p. 416–428, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2020.01.011>

CHEN, W.; WANG, Y.; BRUCKNER, C.; LI, C. M.; LEI, Y. Poly[meso-tetrakis(2-thienyl)porphyrin] for the sensitive electrochemical detection of explosives. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 147, p. 191–197, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.046>

CHO, H.; KIM, J.; PARK, S.; KIM, S.; KIM, H.; OH, H. J.; KO, D. H. Demonstration of solar cell on a graphite sheet with carbon diffusion barrier evaluation. **Molecules**, v. 25, p. 785–793, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25040785>

CHUA, C. K.; PUMERA, M.; RULÍŠEK, L. Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 4243–4251, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp209631x>

CONTRAF-CUT; CONTRASP. **Pesquisa Nacional sobre Ataques a Bancos no Brasil, 2019**. Disponível em: <https://contrafcut.com.br/wp-content/uploads/2019/04/Nova-Pesquisa-Nacional-de-Ataques-a-Bancos-e-outras-2017-2018-2.pdf?x68561>. Acesso em: 15 de junho de 2020.

CRONIN, M. J.; BOWTELL, R. Quantifying MRI frequency shifts due to structures with anisotropic magnetic susceptibility using pyrolytic graphite sheet. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1–11, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24650-2>

DARE, A. J.; IRVING, H.; GUERRERO-LÓPEZ, C. M.; WATSON, L. K.; KOLPAK, P.; SHIGEMATSU, L. M. R. Geospatial, racial, and educational variation in firearm mortality in the USA, Mexico, Brazil, and Colombia, 1990 – 2015: a comparative analysis of vital statistics data. **The Lancet Public Health**, vol. 4, p. e281–290, 2019. [https://doi.org/10.1016/S2468-2667\(19\)30018-0](https://doi.org/10.1016/S2468-2667(19)30018-0)

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

DOCKERY, C. R.; GOODE, S. R. Laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter. **Applied Optics**, v. 42, n. 30, p. 6153–6158, 2003. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006153>

DU, X.; WANG, B.; MU, C.; WEN, F.; XIANG, J.; NIE, A.; LIU, Z. Facile synthesis of carbon encapsulated Ni nanoparticles embedded into porous graphite sheets as high-performance microwave absorber. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 12, p. 16179–16185, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02944>

ELBARDISY, H. M.; RICHTER, E. M.; CRAPNELL, R. D.; DOWN, M. P.; GOUGH, P. G.; BELAL, T. S.; TALAAT, W.; DAABEES, H. G.; BANKS, C. E. Versatile additively manufactured (3D printed) wall-jet flow cell for high performance liquid chromatography-

amperometric analysis: Application to the detection and quantification of new psychoactive substances (NBOMes). **Analytical Methods**, v. 12, n. 16, p. 2152–2165, 2020.

<https://doi.org/10.1039/D0AY00500B>

ERDEN, S.; DURMUS, Z.; KILIÇ, E. Simultaneous determination of antimony and lead in gunshot residue by cathodic adsorptive stripping voltammetric methods. **Electroanalysis**, v. 23, n. 8, p. 1967–1974, 2011. <https://doi.org/10.1002/elan.201000612>

ERICKSON, J. S.; SHRIVER-LAKE, L. C.; ZABETAKIS, D.; STENGER, D. A.; TRAMMELL, S. A. A Simple and Inexpensive Electrochemical Assay for in the Field. **Sensors**, v. 17, p. 1769–1780, 2017. <https://doi.org/10.3390/s17081769>

EROL, O. O.; ERDOGAN, B. Y.; ONAR, A. N. Nitrate and nitrite determination in gunshot residue samples by capillary electrophoresis in acidic run buffer. **Journal of Forensic Sciences**, v. 62, n. 2, p. 423–427, 2017. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13275>

FAN, G.; LUO, X. Disposable electrochemical sensor for the detection of lead(II) ions in the natural water. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, p. 1–10, 2021. <https://doi.org/10.20964/2021.09.30>

FAN, L.; HAO, Q.; KAN, X. Three-dimensional graphite paper based imprinted electrochemical sensor for tertiary butylhydroquinone selective recognition and sensitive detection. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 256, p. 520–527, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.085>

FAN, L.; LI, X.; KAN, X. Disposable graphite paper based sensor for sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 504–511, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.096>

FARAHANI, R. D.; DUBÉ, M.; THERRIault, D. Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites : manufacturing techniques and applications. **Advanced Materials**, vol. 28, n. 28, p. 5797–5821, 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201506215>

FARAJI, M.; ABEDINI, A. Fabrication of electrochemically interconnected MoO₃/GO/MWCNTs/graphite sheets for high performance all-solid-state symmetric supercapacitor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 2741–2751, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.015>

FARIAS, R. F. **Introdução à Química Forense**. 1 ed. Campinas - SP: Átomo, 2017. <https://doi.org/10.5151/9788580392746-00>

FATAH, A. A. et al. Guide for the Selection of Explosives Detection and Blast Mitigation Equipment for Emergency First Responders. **Homeland Security**, p. 1-364, 2008. Disponível em: https://www.nist.gov/system/files/documents/oles/105-07_32812-ExploxivesGuideFinal5-12-08.pdf. Acesso em 26 de agosto de 2022.

FEDICK, P. W.; BAIN, R. M. Swab touch spray mass spectrometry for rapid analysis of organic gunshot residue from human hand and various surfaces using commercial and fieldable mass spectrometry systems. **Forensic Chemistry**, v. 5, p. 53–57, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.06.005>

FERREIRA, L. P.; NASCENTES, C. C.; VALLADÃO, F. N.; LORDEIRO, R. A. Feasibility of a new method for identification and discrimination of gunshot residues by total reflection X-ray fluorescence and principal component analysis. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 12, p. 2582–2589, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190173>

FERREIRA, P. A.; OLIVEIRA, F. M.; MELO, E. I.; CARVALHO, A. E.; LUCCA, B. G.; FERREIRA, V. S.; SILVA, R. A. B. Multi sensor compatible 3D-printed electrochemical cell for voltammetric drug screening. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1169, p. 338568, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338568>

FIDAN, N. S.; IZGI, B. Determination of antimony in gunshot residues (GSR) by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 41, n. 4, p. 404–408, 2009.

FRANK, P. R. O. **Uma Introdução à Criminalística: Uma Guia para Perícia Criminal**. 2 ed. ebook - Editora Ruta, 2019.

GASSNER, A.; WEYERMANN, C. LC – MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues. **Forensic Science International**, v. 264, p. 47–55, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.03.022>

Global Burden of Disease 2016 Injury Collaborators. Global Mortality From Firearms, 1990–2016. **JAMA**, v. 764, n. 8, p. 792–814, 2018. <https://doi.org/10.1001/jama.2018.10060>.

GLOCK Pistols. Disponível em: <https://us.glock.com/en/Pistols>. Acesso em: 04 de janeiro de 2022.

GONG, Z.; DU, H.; CHENG, F.; WANG, C.; WANG, C.; FAN, M. Fabrication of SERS swab for direct detection of trace explosives in fingerprints. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 21931–21937, 2014. <https://doi.org/10.1021/am507424v>

HALIM, M. I. A.; SAFIAN, M. F.; SHAZALI, S. S. Identification of Gunshot Residue from Trace Element by Using ICP / OES. **IEEE Symposium on Computers & Informatics**, p. 231–235, 2013.

HASHIM, N. H. M.; ZAIN, Z. M.; JAAFAR, M. Z. Cooper determination in gunshot residue by cyclic voltammetric and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy. **MATEC Web of Conferences**, v. 59, p. 04005, 2016. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20165904005>

HERINGER, R. D.; RANVILLE, J. F. Gunshot residue (GSR) analysis by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS). **Forensic Science International**, v. 288, p. e20–e25, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.05.010>

HOCEVAR, S. B.; SVANCARA, I.; OGOREVC, B.; VYTRAS, K. Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 22, p. 8639–8643, 2007. <https://doi.org/10.1021/ac070478m>

HONEYCHURCH, K. C.; RYMANSOIB, Z.; IRAVANI, P. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Zinc at a 3-D Printed Carbon Nanofiber–Graphite–Polystyrene Electrode

Using a Carbon Pseudo-Reference Electrode. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 267, p. 476–482, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.054>

HOUCK, M.M.; CRISPINO, F.; McADAM, T. **The science of crime scenes**. 2 ed. Academic Press, Waltham, p. 231-257, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849878-1.00020-X>

HURI, M. A. M.; AHMAD, U. K.; IBRAHIM, R.; OMAR, M. A review of explosive residue detection from forensic chemistry perspective. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 21, n. 2, p. 267–282, 2017. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2102-01>

IJSN - INSTITUTO JONES DOS SANTOS NEVES. Sistematização do projeto modelo integrado de controle de armas de fogo no Espírito Santo. 2022. Disponível em: <<http://www.ijsn.es.gov.br/component/attachments/download/7921>>. Acesso em 23 de outubro de 2022.

JABERI, S. Y. S.; GHAFARINEJAD, A. A graphite sheet modified with reduced graphene oxide-hyper-branched gold nanostructure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 57, p. 29922–29932, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.154>

JAGADEESH, R. V.; LAKSHMINARAYANAN, V. Enhanced electrocatalytic activity of Pd and Pd-polyaniline nanoparticles on electrochemically exfoliated graphite sheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 251, p. 25–36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.030>

JANG, D. S.; KIM, D.; HONG, S. H.; KIM, Y. Comparative thermal performance evaluation between ultrathin fl at plate pulsating heat pipe and graphite sheet for mobile electronic devices at various operating conditions. **Applied Thermal Engineering**, v. 149, p. 1427–1434, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.12.146>

JOÃO, A. F.; CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; GAMELA, R. R.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 876, p. 114701, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114701>

JOÃO, A. F.; SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Additive-manufactured sensors for biofuel analysis : copper determination in bioethanol using a 3D-printed carbon black/polylactic electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, p. 2755-2762, 2020b. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02513-y>

JOÃO, A. F.; ROCHA, R. G.; MATIAS, T. A.; RICHTER, E. M.; PETRUCI, J. F. S.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printing in forensic electrochemistry: Atropine determination in beverages using an additively manufactured graphene-polylactic acid electrode. **Microchemical Journal**, v. 167, p. 106324, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106324>

JÚNIOR, J.B.S. Anexo técnico III do procedimento operacional padrão em locais de explosão de caixas eletrônicos, agências de valores e similares. **Superintendência da Polícia Técnico-Científica da Polícia Civil de Minas Gerais**, 2017.

KALINKE, C.; OLIVEIRA, P. R.; NEUMSTEIR, N. V.; HENRIQUES, B. F.; APARECIDO, H. C. L.; JANEGITZ, B. C.; BONACIN, J. A. Influence of filament aging and conductive additive in 3D printed sensors. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1191, p. 339228, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339228>

KATIC, V.; SANTOS, P. L.; SANTOS, M. F.; PIRES, B. M.; LOUREIRO, H. C.; LIMA, A. P.; QUEIROZ, J. C. M.; LANDERS, R.; MUÑOZ, R. A. A.; BONACIN, J. A. 3D Printed graphene electrodes modified with Prussian blue: emerging electrochemical sensing platform for peroxide detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, p. 35068–35078, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09305>

KIM, J. R.; JUNG, S. H.; REGAN, J. M.; LOGAN, B. E. Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2568–2577, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.036>

KOTRLÝ, M.; MARES, B.; TURKOVÁ, I.; BEROUN, I. Identification of improvised explosives residues using physical- chemical analytical methods under real conditions after an explosion. **Proceedings of SPIE**, v. 9823, p. 98230S, 2016. <https://doi.org/10.1117/12.2224216>

LAZA, D.; NYS, B.; DE KINDER, J.; MESMAEKER, A. K.; MOUCHERON, C. Development of a quantitative LC-MS/MS method for the analysis of common propellant powder stabilizers in gunshot residue. **Journal of Forensic Sciences**, v. 52, n. 4, p. 842–850, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00490.x>

LEIBL, N.; DUMA, L.; GONZATO, C.; HAUPT, K. Polydopamine-based molecularly imprinted thin films for electro-chemical sensing of nitro-explosives in aqueous solutions. **Bioelectrochemistry**, vol. 135, p. 107541, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107541>

LI, C.; XIE, B.; CHEN, D.; CHEN, J.; LI, W.; CHEN, Z.; GIBB, S. W.; LONG, Y. Ultrathin graphite sheets stabilized stearic acid as a composite phase change material for thermal energy storage. **Energy**, v. 166, p. 246–255, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.082>

LIMA, A. P.; ALMEIDA, P. L. M. R.; SOUSA, R. M. F.; RICHTER, E. M.; NOSSOL, E.; MUÑOZ, R. A. A. Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 851, p. 113385, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113385>

LIU, R.; CAO, H.; NIE, Z.; SI, S.; ZHAO, X.; ZENG, X. A disposable expanded graphite paper electrode with self-doped sulfonated polyaniline/antimony for stripping voltammetric determination of trace Cd and Pb. **Analytical Methods**, v. 8, n. 7, p. 1618–1625, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5AY03094C>

LIU, S.; HUI, K. S.; HUI, K. N. Flower-like copper cobaltite nanosheets on graphite paper as high-performance supercapacitor electrodes and enzymeless glucose sensors. **Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3258–3267, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11001>

LIU, W.; ZHANG, H.; YANG, B.; LI, Z.; LEI, L.; ZHANG, X. A non-enzymatic hydrogen Peroxide Sensor Based on Vertical NiO Nanosheets Supported on the Graphite Sheet. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 749, p. 62–67, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.037>

LLOYD, J. B. F.; KING, R. M. One-pot processing of swabs for organic explosives and firearms residue traces. **Journal of Forensic Sciences**, v. 35, p. 956–959, 1990. <https://doi.org/10.1520/JFS12910J>

LY, S.; KIM, D.; KIM, M. Square-wave cathodic stripping voltammetric analysis of RDX using mercury-film plated glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 58, p. 919–926, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00442-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00442-3)

NOVOTNY, F.; URBANOVÁ, V.; PLUTNAR, J.; PUMERA, M. Preserving fine structure details and dramatically enhancing electron transfer rates in graphene 3D-printed electrodes via thermal annealing: toward nitroaromatic explosives sensing. **Applied Materials & Interfaces**, v. 11, p. 35371–35375, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06683>

O'MAHONY, A. M.; WINDMILLER, J. R.; SAMEK, I. A.; BANDODKAR, A. J.; WANG, J. “Swipe and Scan”: Integration of sampling and analysis of gunshot metal residues at screen-printed electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 23, p. 52–55, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.07.004>

O'MAHONY, A. M.; SAMEK, I. A.; SATTAYASAMITSATHIT, S.; WANG, J. Orthogonal identification of gunshot residue with complementary detection principles of voltammetry, scanning electron microscopy, and energy-Dispersive X-ray spectroscopy: sample, screen, and Confirm. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 86, p. 8031–8036, 2014. <https://doi.org/10.1021/ac5016112>

O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Electrochemical detection of gunshot residue for forensic analysis : a review. **Electroanalysis**, v. 25, n. 6, p. 1341–1358, 2013a. <https://doi.org/10.1002/elan.201300054>

O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: A review of recent developments. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4296–4309, 2013b. <https://doi.org/10.1039/c3ay40636a>

OIYE, É. N.; RIBEIRO, M. F. M.; FERREIRA, B.; BOTELHO, R. C. B.; OLIVEIRA, M. F. Disposable 3D printed electrode for the electrochemical detection of delta-9-tetrahydrocannabinol in aqueous solution and 11-nor-9-carboxy-tetrahydrocannabinol in saliva. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 9, n. 4, p. 521–533, 2020. [https://doi.org/10.17063/bjfs9\(4\)y2020521-533](https://doi.org/10.17063/bjfs9(4)y2020521-533)

OLIVEIRA, A. G.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Disposable graphite foil based electrodes and their application in pharmaceutical analysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 12, p. 1290–1296, 2010. <https://doi.org/10.1002/elan.200900548>

OLIVEIRA, L. P.; ROCHA, D. P.; ARAÚJO, W. R.; MUÑOZ, R. A. A.; PAIXÃO, T. R. L. C.; SALLES, M. O. Forensics in hand: new trends in forensic devices (2013–2017). **Analytical Methods**, v. 10, p. 5135–5163, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8AY01389F>

OLIVEIRA, F. M.; MELO, E. I.; SILVA, R. A. B. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 321, p. 128528, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128528>

OXLEY, J. C.; SMITH, J. L.; KIRSCHENBAUM, L. J.; MARIMGANTI, S.; VADLAMANNATI, S. Detection of explosives in hair using ion mobility spectrometry. **Journal of Forensic Sciences**, v. 53, n. 3, p. 690–693, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00719.x>

PALENZUELA, C. L. M.; NOVOTNÝ, F.; KRUPICKA, P.; SOFER, Z.; PUMERA, M. 3D-printed graphene/polylactic acid electrodes promise high sensitivity in electroanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 5753–5757, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00083>

Panasonic Corporation, Automotive & Industrial Systems Company. Disponível em: <<https://industrial.panasonic.com/cdbs/www-data/pdf/AYA0000/AYA0000C27.pdf>>. Acesso em 30 de junho de 2020.

PAULA, K. T.; GAÁL, G.; ALMEIDA, G. F. B.; ANDRADE, M. B.; FACURE, M. H. M.; CORREA, D. S.; JÚNIOR, A. R.; RODRIGUES, V.; MENDONÇA, C. R. Femtosecond laser micromachining of polylactic acid/graphene composites for designing interdigitated microelectrodes for sensor applications. **Optics and Laser Technology**, v. 101, p. 74–79, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.006>

PAWLOWSKI, W.; MATYJASEK, L.; CIESLAK, K.; KARPINSKA, M. Contamination with explosives in analytical laboratory procedure. **Forensic Science International**, v. 281, p. 13–17, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.10.018>

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>

PEREIRA, I. E. A. et al. **Manual de solicitação de perícia**. 160 p. Maceió : Imprensa Oficial Graciliano Ramos, 2019.

PEREIRA, J. F. S.; BORGES, P. H. S.; MOURA, G. M.; GELAMO, R. V.; NOSSOL, E.; CANOBRE, S. C.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper : electrochemical versus reactive cold-plasma activation. **Electrochemistry Communications**, v. 105, p. 106497, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106497>

PixBay. Disponível em: < <https://pixabay.com/pt/>>. Acesso em 07 de fevereiro de 2021.

POLÍCIA MILITAR DE MINAS GERAIS, Instrução n. 3.03.23/17-CG: **Procedimentos Operacionais em Ocorrências de Ataques a Agências Bancárias e Similares**. 60 p. Belo Horizonte: Assessoria Estratégica de Emprego Operacional (AE/3), 2017. Disponível em: <http://www.periciaoficial.al.gov.br/phocadownload/Manual%20Pericia%20-%20POAL%201.0.pdf>. Acesso em 21 de maio de 2022.

PRABU, H. G.; TALAWAR, M. B.; MUKUNDAN, T.; ASTHANA, S. N. Studies on the utilization of stripping voltammetry technique in the detection of high-energy materials. **Combustion, Explosion and Shock**, v. 47, n. 1, p. 87–95, 2011. <https://doi.org/10.1134/S0010508211010126>

PROMSUWAN, K.; KANATHARANA, P.; THAVARUNGKUL, P.; LIMBUT, W. Nitrite amperometric sensor for gunshot residue screening. **Electrochimica Acta**, p. 135309, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135309>

QI, X.; REN, Y.; WANG, X. New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 117, p. 215–223, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.010>

QURESHI, A. KANG, W. P.; DAVIDSON, J. L.; GURBUZ, Y. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 12, p. 1401–1420, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.09.008>

REEDY, D. C.; KOPER, C. S. Impact of handgun types on gun assault outcomes: a comparison of gun assaults involving semiautomatic pistols and revolvers. **Injury Prevention**, v. 9, p. 151–156, 2003. <https://doi.org/10.1136/ip.9.2.151>

REICHENHEIM, M. E.; SOUZA, E. R.; MORAES, C. L.; JORGE, M. H. P. M.; SILVA, C. M. F. P.; MINAYO, M. C. S. Violência e lesões no Brasil : efeitos , avanços alcançados e desafios futuros. **The Lancet**, p. 75–89, 2011.

REID, L.; CHM, K. C. C.; PHIL, J. W. B. D.; 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, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2010.01332.x>

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*. **Journal of Forensic Sciences**, v. 48, n. 6, p. 1–6, 2003. <https://doi.org/10.1520/JFS2002441>

REIS, E. L. T.; SARKIS, J. E. S.; RODRIGUES, C. Identificação de resíduos de disparo de arma de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 409–413, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300009>

REZAEI, B.; DAMIRI, S. Using of multi-walled carbon nanotubes electrode for adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace levels of RDX explosive in the environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 138–144, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.127>

RIDGWAY, S.; VAJRAK, M. Development of an infield method for the detection of barium in various water samples using differential pulse anodic stripping voltammetry. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2019, p. 1–7, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/5813492>

RIEDEL, J.; BERTHOLD, M.; GUTH, U. Electrochemical determination of dissolved

nitrogen-containing explosives. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 85–90, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.067>

RITCHIE, H; HASELL, J; APPEL, C; ROSER, MAX. Terrorism. **Our World Data**. Disponível em: < <https://ourworldindata.org/terrorism#note-10>>. Acesso em 10 de junho de 2020.

ROCHA, D. P.; SQUISSATO, A. L.; SILVA, S. M.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, v. 335, p. 135688, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135688>

ROCHA, D. P.; FOSTER, C. W.; MUÑOZ, R. A. A.; BULLER, G. A.; KEEFE, E. M.; BANKS, C. E. Trace manganese detection via differential pulse cathodic stripping voltammetry using disposable electrodes: additively manufactured nanographite electrochemical sensing platforms. **Analyst**, vol. 145, p. 3424-3430, 2020b. <https://doi.org/10.1039/D0AN00018C>

ROCHA, D. P.; ATAIDE, V. N.; DE SIERVO, A.; GONÇALVES, J. M.; MUÑOZ, R. A. A.; PAIXÃO, T. R. L. C.; ANGNES, L. Reagentless and sub-minute laser-scribing treatment to produce enhanced disposable electrochemical sensors via additive manufacture. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 1–12, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130594>

ROCHA, D. P.; ROCHA, R. G.; CASTRO, S. V. F.; TRINDADE, M. A. G.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications : A critical review on proposed protocols. **Electrochemical Science Advances**, e2100136, 2022. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100136>

ROCHA, R. G.; STEFANO, J. S.; CARDOSO, R. M.; ZAMBIAZI, P. J.; BONACIN, J. A.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Electrochemical synthesis of Prussian blue from iron impurities in 3D-printed graphene electrodes: Amperometric sensing platform for hydrogen peroxide. **Talanta**, v. 219, p. 121289, 2020c. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121289>

ROCHA, R. G.; RIBEIRO, J. S.; SANTANA, M. H. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printing for forensic chemistry: Voltammetric determination of cocaine on additively manufactured graphene-polylactic acid electrodes. **Analytical Methods**, vol. 13, p. 1788-1794, 2021b. <https://doi.org/10.1039/D1AY00181G>

RODRIGUEZ, J. A.; IBARRA, I. S.; GALAN-VIDAL, C. A.; VEGA, M.; BARRADO, E. Multicommutated anodic stripping voltammetry at tubular bismuth film electrode for lead determination in gunshot residues. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3–5, p. 452–458, 2009. <https://doi.org/10.1002/elan.200804420>

ROMOLO, F. S.; FERRI, E.; MIRASOLI, M.; D'ELIA, M.; RIPANI, L.; PELUSO, G.; RISOLUTI, R.; MAIOLINI, E.; GIROTTI, S. Field detection capability of immunochemical assays during criminal investigations involving the use of TNT. **Forensic Science International**, v. 246, p. 25–30, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.10.037>

SAGLAM, S.; UZER, A.; ERÇAG, E.; APAK, R. Electrochemical determination of TNT,

DNT, RDX, and HMX with gold nanoparticles/poly(carbazole-aniline) film – modified glassy carbon sensor electrodes imprinted for molecular recognition of nitroaromatics and nitramines. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 7364–7370, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00715>

SALLES, M. O.; BERTOTTI, M.; PAIXÃO, T. R. L. C. Use of a gold microelectrode for discrimination of gunshot residues. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 166–167, p. 848–852, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.097>

SALLES, M. O.; NAOZUKA, J.; BERTOTTI, M. A forensic study: Lead determination in gunshot residues. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 49–53, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.004>

SANTOS, P. L.; KATIC, V.; LOUREIRO, H. C.; SANTOS, M. F.; SANTOS, D. P.; FORMIGA, A. L. B.; BONACIN, J. A. Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: Role of exposed graphene sheets. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 281, p. 837–848, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.013>

SANTOS, F. S.; SILVA, L. V.; CAMPOS, P. V. S.; STRUNKIS, C. M.; RIBEIRO, C. M. G.; SALLES, M. O. Recent advances of electrochemical techniques in food, energy, environment, and forensic applications. **ECS Sensor Plus**, v. 1, p. 013603, 2022. <https://doi.org/10.1149/2754-2726/ac5cdf>

SARAVANAN, N. P.; VENUGOPALAN, S.; SENTHILKUMAR, N.; SANTHOSH, P.; KAVITA, B.; PRABU, H. G. Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil. **Talanta**, v. 69, p. 656–662, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.041>

SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; VIEBIG, S.; DURRANT, S. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry — Further studies with pistols. **Forensic Science International**, v. 172, p. 63–66, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.12.007>

SELTENHAMMER, M. H.; FITZL, C.; WIESER, I.; BINDER, R.; PAULA, P.; RISSER, D. U. Does the prior application of the field kit bullet hole testing kit 3 on a suspected bullet hole bias the analysis of atomic absorption spectrophotometry? **Journal of Forensic Sciences**, v. 59, n. 5, p. 1364–1367, 2014. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12530>

SENEL, M.; ALACHKAR, A. Lab-in-a-pencil graphite: A 3D-printed microfluidic sensing platform for real-time measurement of antipsychotic clozapine level. **Lab on a Chip**, v. 21, n. 2, p. 405–411, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0LC00970A>

SHAO, Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, I. A.; LIN, Y. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. **Electroanalysis**, v. 22, n. 10, p. 1027–1036, 2010. <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>

SILVA, A. L.; SALVADOR, G. M. S.; CASTRO, S. V. F.; CARVALHO, N. M. F.; MUÑOZ, R. A. A. A 3D printer guide for the development and application of electrochemical cells and devices. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, p. 684256, 2021. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256>

SILVA, L. A. J.; STEFANO, J. S.; CARDOSO, R. M.; PRADO, N. S.; SOARES, P. H. T.; NOSSOL, E.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; RICHTER, E. M. Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 560–567, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.029>

SINDESPE - Sindicato dos Agentes de Escolta e V. Penitenciária do Estado de São Paulo. 2014. Disponível em: <<https://sindespe.org.br/portal/instrucao-belica-iii-qual-a-melhor-municao-a-ser-usada/>>. Acesso em 07 de maio de 2020.

SONG-IM, N.; BENSON, S.; LENNARD, C. Establishing a universal swabbing and clean-up protocol for the combined recovery of organic and inorganic explosive residues. **Forensic Science International**, v. 223, p. 136–147, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.08.017>

STAYMATES, J. L.; GRANDNER, J.; GILLEN, G. Fabrication of adhesive coated swabs for improved swipe-based particle collection efficiency. **Analytical Methods**, v. 3, p. 2056–2060, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ay05299c>

STEFANO, J. S.; LIMA, A. P.; NASCENTES, C. C.; KRZYZANIAK, S. R.; MELLO, P. A.; GONÇALVES, J. M.; RICHTER, E. M.; NOSSOL, E.; MUÑOZ, R. A. A. Electrochemical detection of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon nanotube modified electrode: Effect of acid functionalization. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 1, p. 121–129, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04465-5>

STEVENS, B.; BELL, S.; ADAMS, K. Initial evaluation of inlet thermal desorption GC–MS analysis for organic gunshot residue collected from the hands of known shooters. **Forensic Chemistry**, v. 2, p. 55–62, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2016.10.001>

SUNG, T.; LEE, J. H.; CHO, J. Introduction of a novel swabbing material of a wiper and establishment of an optimal method for the collection of organic explosive residues. **Analytical Science & Technology**, v. 30, n. 6, p. 1–10, 2017.

TALATY, N.; MULLIGAN, C. C.; JUSTES, D. R.; JACKSON, A. U.; NOLL, R. J.; COOKS, R. G. Fabric analysis by ambient mass spectrometry for explosives and drugs. **The Analyst**, v. 133, p. 1532–1540, 2008. <https://doi.org/10.1039/b807934j>

TAN, S. M.; CHUA, C. K.; PUMERA, M. Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater. **The Analyst**, v. 138, n. 6, p. 1700, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3an00089c>

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BLANES, L.; HORDER, M.; KIRKBRIDE, K. P.; BEAVIS, A. The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, p. 2567–2576, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9357-7>

TAUDTE, R. V.; ROUX, C.; BEAVIS, A. Stability of smokeless powder compounds on collection devices. **Forensic Science International**, v. 270, p. 55–60, 2017.

TAURUS. Disponível em: <https://us.glock.com/en/Pistols>. Acesso em: 04 de janeiro de 2022., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.11.027>

TESAROVA, E.; BARDRIANOVA, L.; HOCEVAR, S. B.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; OGOREVC, B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1506–1510, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.030>

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 2, n. 4, p. 664–669, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400020>

TOGHILL, K. E.; XIAO, L.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electroanalytical determination of cadmium (II) and lead (II) using an antimony nanoparticle modified boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 10, p. 1113–1118, 2009. <https://doi.org/10.1002/elan.200904547>

TONG, Y.; WU, Z.; YANG, C.; YU, J.; ZHANG, X.; YANG, S.; DENG, X.; XU, Y.; WEN, Y. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. **The Analyst**, v. 126, p. 480–484, 2001. <https://doi.org/10.1039/b010183o>

TRAMMELL, S. A.; HERNÁNDEZ, S. C.; MYERS-WARD, R. L.; ZABETAKIS, D.; STENGER, D. A.; GASKILL, D. K.; WALTON, S. G. Plasma-modified, epitaxial fabricated graphene on SiC for the electrochemical detection of TNT. **Sensors**, v. 16, n. 8, 2016. <https://doi.org/10.3390/s16081281>

TREJOS, T.; PYL, C. V.; MENKING-HOGGATT, K.; ALVARADO, A. L.; ARROYO, L. E. Fast identification of inorganic and organic gunshot residues by LIBS and electrochemical methods. **Forensic Chemistry**, v. 8, p. 146–156, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.02.006>

TURILLAZZI, E.; MONACI, F.; NERI, M.; POMARA, C.; RIEZZO, I.; BARONI, D.; FINESCHI, V. Collection of trace evidence of explosive residues from the skin in a death due to a disguised letter bomb. The synergy between confocal laser scanning microscope and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer analyses. **Forensic Science International**, v. 197, n. 1–3, p. e7–e12, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.12.012>

ÜZER, A.; SAGLAM, S.; TEKDEMIR, Y.; USTAMEHMETOGLU, B.; SEZER, E.; ERÇAG, E.; APAK, R. Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry. **Talanta**, v. 115, p. 768–778, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.06.047>

VALERA, D.; SÁNCHEZ, M.; DOMÍNGUEZ, J. R.; ALVARADO, J.; ESPINOZA-MONTERO, P. J.; CARRERA, P.; BONILLA, P.; MANCIATI, C.; GONZÁLEZ, G.; FERNÁNDEZ, L. Electrochemical determination of lead in human blood serum and urine by anodic stripping voltammetry using glassy carbon electrodes covered with Ag-Hg and Ag-Bi bimetallic nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 10, p. 4114–4121, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8AY01314D>

VANINI, G.; SOUZA, R. M.; DESTEFANI, C. A.; MERLO, B. B.; PIOROTTI, T. M.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; ROMÃO, W. Analysis of gunshot residues

produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 115, p. 106–112, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.03.003>

VASCONCELLOS, M. L. S.; ROCHA, D. P.; CASTRO, S. V. F.; SILVA, L. R. G.; MUÑOZ, R. A. A.; FREITAS, M. B. J. G.; FERREIRA, R. Q. Electroanalytical method for determination of trace metals in struvite using electrochemically treated screen-printed gold electrodes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1873-1882, 2020.

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200081>

VUKI, M. et al.; SHIU, K. K.; GALIK, M.; O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues. **Analyst**, v. 137, p. 3265–3270, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2an35379b>

WALLACE, J. S. **Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue**. 2 ed. Boca Raton, FL, 2018.

WANG, J. Electrochemical sensing of explosives. **Counterterrorist Detection Techniques of Explosives**, p. 91–107, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044452204-7/50023-7>

WANG, M.; KAN, X. Multilayer sensing platform: gold nanoparticles/ prussian blue decorated graphite paper for NADH and H₂O₂ detection. **Analyst**, v. 143, p. 5278–5284, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8AN01502C>

WEI, X.; LI, D.; JIANG, W.; GU, Z.; WANG, X.; ZHANG, Z.; SUN, Z. 3D Printable graphene composite. **Scientific Reports**, v. 5, n. 11181, 2015.

<https://doi.org/10.1038/srep11181>

WINTEMUTE, G. The relationship between firearm design and firearm violence: handguns em 1990s. **JAMA**, v. 275, n. 22, p. 1749–1753, 1996.

<https://doi.org/10.1001/jama.275.22.1749>

WOOLEVER, C. A.; DEWALD, H. D. Stripping voltammetry of barium ion in the presence of lead. **Electroanalysis**, v. 13, n. 4, p. 309–312, 2001a. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200103\)13:4<309::AID-ELAN309>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200103)13:4<309::AID-ELAN309>3.0.CO;2-6)

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

[https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(00\)00402-3](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(00)00402-3)

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

[https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(99\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(99)00036-5)

WU, S.; LI, T.; TONG, Z.; CHAO, J.; ZHAI, T.; XU, J.; YAN, T.; WU, M.; XU, Z.; BAO, H. DENG, T.; WANG, R. High-performance thermally conductive phase change composites by large-size oriented graphite sheets for scalable thermal energy harvesting. **Advanced Materials**, v. 31, p. 1905099, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201905099>

WU, Z.; TONG, Y.; YU, J.; ZHANG, X.; PAN, C.; DENG, X.; XU, Y.; WEN, Y. Detection

of N,N'-diphenyl-N,N'-dimethylurea (methyl centralite) in gunshot residues using MS-MS method. **The Analyst**, v. 124, p. 1563–1567, 1999. <https://doi.org/10.1039/a904917g>

XIE, X.; JIN, G.; XU, M. Thermal Design of Large-Power Focal Plane Components for a Microsatellite Based on Pyrolytic Graphite Sheet. **International Journal of Aerospace Engineering**, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/3683671>

YANG, G.; YAN, Z.; CUI, L.; QU, Y.; LI, Q.; LI, X. WANG, Y.; WANG, H. Electroless plating of a Sn – Ni/graphite sheet composite with improved cyclability as an anode material for lithium ion batteries. **RSC Advances**, v. 8, p. 15427–15435, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA01940A>

YAO, C.; ZHANG, H.; LIU, T.; LI, X.; LIU, Z. Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 455–461, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.072>

YEAGER, B.; BUSTIN, K.; STEWART, J.; DROSS, R. Evaluation and validation of ion mobility spectrometry for presumptive testing targeting the organic constituents of firearm discharge residue. **Analytical Methods**, v. 7, p. 9683–9691, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5AY02417J>

YEW, Y. T.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–11, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep33276>

YU, F.; LIU, Z.; ZHOU, R.; TAN, D.; WANG, H.; WANG, F. Pseudocapacitance contribution in boron-doped graphite sheets for anion storage enables. **Materials Horizons**, v. 5, p. 529–535, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8MH00156A>

YU, H. A.; DETATA, D. A.; LEWIS, S. W.; SILVESTER, D.S. Recent developments in the electrochemical detection of explosives: Towards field-deployable devices for forensic science. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 374–384, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.007>

YUAN, H.; YAN, F.; LI, C.; ZHU, C.; ZHANG, X.; CHEN, Y. Nickel nanoparticle encapsulated in few-layer nitrogen-doped graphene supported by nitrogen-doped graphite sheets as a high-performance electromagnetic wave absorbing material. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, p. 1399–1407, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15559>

YÜKSEL, B.; OZLER-YIGITER, A.; BORA, T.; SEN, N.; KAYAALTI, Z. GFAAS determination of antimony, barium, and lead levels in gunshot residue swabs: an application in forensic chemistry. **Atomic Spectroscopy**, v. 37, n. 4, p. 164–169, 2016. <https://doi.org/10.46770/AS.2016.04.006>

NASIR, M. Z. M.; NOVOTNÝ, F.; ALDUHAISH, O.; PUMERA, M. 3D-printed electrodes for the detection of mycotoxins in food. **Electrochemistry Communications**, v. 115, p. 106735, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106735>

ZEICHNER, A.; ABRAMOVICH, S.; TAMIRI, T.; ALMOG, J. A feasibility study on the use of double-sided adhesive coated stubs for sampling of explosive traces from hands.

Forensic Science International, v. 184, p. 42–46, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.11.012>

ZHANG, D.; CHI, B.; LI, B.; GAO, Z.; DU, Y.; GUO, J.; WEI, J. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 79–86, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.014>

ZHANG, J.; WANG, X.; MA, J.; LIU, S.; YI, X. Preparation of cobalt hydroxide nanosheets on carbon nanotubes / carbon paper conductive substrate for supercapacitor application.

Electrochimica Acta, v. 104, p. 110–116, 2013a.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.052>

ZHANG, Y.; BO, X.; LUHANA, C.; WANG, H.; LI, M.; GUO, L. A partially reduced C₆₀-grafted macroporous carbon composite for the enhanced electrocatalysis of nitroaromatic compounds. **RSC Advances**, v. 3, n. 38, p. 17300–17306, 2013b.

<https://doi.org/10.1039/c3ra42449a>

TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO RELACIONADOS À TESE

CASTRO, S. V. F. et al. Additively manufactured collectors of gunshot residues compatible with both SEM-EDS or portable voltammetric analyzers, **em redação**.

CASTRO, S. V. F. et al. Sequential voltammetric determination of the explosives 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) using disposable graphite sheet sensors, **em redação**.

CASTRO, S. V. F. et al. Graphite sheet as a novel material for the collection and electrochemical sensing of explosive residues. **Talanta**, v. 203, p. pp 106-111, 2019.

CASTRO, S. V. F. et al. Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1130, p. 126–136, 2020a.

CASTRO, S. V. F. et al. Promising Applications of Additive-Manufactured (3D-printed) Electrochemical Sensors for Forensic Chemistry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, 2021a.

CASTRO, S. V. F. et al. Impressão 3D como aliada da perícia criminal. **Ciência Hoje**, p. 1–7, 2021b.

OUTROS TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO MESMO PERÍODO

ROCHA, D. P. et al. Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications : A critical review on proposed protocols. **Electrochemical Science Advances**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100136>.

SILVA, A. L. et al. A 3D Printer Guide for the Development and Application of Electrochemical Cells and Devices. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, p. 684256, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.684256>.

PEREIRA, J. F. S. et al. Reactive oxygen plasma treatment of 3D-printed carbon electrodes towards high-performance electrochemical sensors. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 347, p. 130651, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130651>

CASTRO, S. V. F. et al. Voltammetric determination of traces of 4-chloroaniline in antiseptic samples on a cathodically-treated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 877, p. 114500, 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114500>

ROCHA, R. G. et al. Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 1132, p. 1–9, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.028>

VASCONCELLOS, M. L. S. et al. Electroanalytical method for determination of trace metals in struvite using electrochemically treated screen-printed gold electrodes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1873–1882, 2020. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200081>

ELIAS, A. C. et al. Voltammetric Determination of Free and Total Manganese in Tea Infusions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 7, p. 1485–1491, 2020. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200035>

CARDOSO, R. M. et al. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 292, p. 308–313, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>