

INFLUÊNCIA DO OXALATO NA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CHUMBO COM VERMELHO DE BROMOPIROGALOL

Fernanda Bomfim Madeira¹; André Vinícius dos Santos Canuto² & José Geraldo Rocha Junior³

1. Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 2. Perito Criminal, PCERJ; 3. Professor do DeQuim/ICE/UFRRJ.

Palavras-chave: métodos óticos; química forense; GSR.

Introdução

O chumbo, em conjunto com o antimônio e o bário, são os metais mais abundantes presentes nos resíduos oriundos por disparos de armas de fogo (GSR, *gunshot residue*) (TOCHETTO, 2009). A presença desses três elementos detectados através de análises químicas e físicas, na mesma amostra, que em geral é coletada das mãos do suspeito, pode ser prova de que esta procede de um disparo por arma de fogo (FARIAS, 2010).

Atualmente, a microscopia de varredura eletrônica (MEV) é técnica mais utilizada para análise de GSR (ROMOLO 2001). Porém, o tempo longo requerido para análises, as concentrações mínimas requeridas para os elementos que serão quantificados e o custo do equipamento limitam a disseminação desta técnica. No Brasil, o teste colorimétrico com o rodizonato de sódio é bastante utilizado para a detecção de Pb e Ba (LUCENA, 2012), mas por não ser quantitativo seus resultados podem ser questionados, pois os elementos analisados também estão presentes em outras fontes, como pastilhas de freio, soldas, baterias de carro e tintas.

O Pb(II) e o Sb(III) formam complexos estáveis com o vermelho de bromopirogalol (VBP), um ácido fraco orgânico de coloração avermelhada (DUPHAR *et al.*, 1973; RATH *et al.*, 1996). Assim, é possível que o VBP possa ser empregado na determinação espectrofotométrica destes elementos em GSR, o que renderia menor gasto de amostra, além de apresentar um custo relativamente menor que a MEV. Contudo, a solubilização e estabilização desses dois íons nas condições de análise são de difícil obtenção, pois o Sb só não precipita em meio extremamente ácido. O tartarato tem sido empregado na determinação do Sb(III) com VBP, por evitar a sua precipitação (RATH *et al.*, 1996). Contudo, o tartarato precipita com Pb(II). Assim, o oxalato surge como uma alternativa para evitar a precipitação do Sb(III), porém pode formar complexos com o Pb(II) de estequiometria 1:1 e 1:2 (SKOOG *et al.*, 2005), influenciando na sua determinação espectrofotométrica com o VBP.

Este trabalho propõe realizar o estudo da influência do oxalato na determinação espectrofotométrica do Pb com o VBP, visando encontrar condições adequadas para esta determinação, para que a mesma possa ser utilizada determinação de Pb e Sb em GSR.

Metodologia

A influência do oxalato foi estudada pela análise da curva de absorvância *versus* concentração de Pb, com e sem a adição de Na₂C₂O₄. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis modelo SP-22 (Biospectro). As medidas foram realizadas em $\lambda = 630$ nm, que corresponda ao λ de máxima absorção do complexo Pb-VBP (SANTOS *et al.*, 2015). As soluções padrão de Pb (SPPb) foram preparadas a partir da diluição de um padrão comercial de Pb(NO₃)₂ de concentração 1000 mg_{Pb} L⁻¹, em HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ (Scharlau – Barcelona, Espanha). Para a construção da curva sem o oxalato mediu-se a absorvância das soluções contendo: 2,00 mL de SPPb + 2,00 mL de solução tampão pH 5,0 + 2 mL de VBP 5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹. Para as curvas contendo oxalato misturou-se 2,00 mL de SPPb + 2,00 mL de solução tampão pH 5,0 + 2 mL de VBP 5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ + 2,00 mL de Na₂C₂O₄ 2,5 %m/v. Todas as

misturas foram diluídas em balão volumétrico de 10,00 mL e as análises foram feitas em triplicata. Posteriormente, repetiu-se o procedimento em pH 8,0.

Resultados e Discussão

Pelas curvas de absorvância *versus* concentração de SPPb (Figura 1) pode-se observar que em pH 5,0 o oxalato influencia negativamente determinação de Pb(II). Como não foi observada variação significativa da absorvância neste caso, pode-se supor que o oxalato forma um complexo estável com o Pb neste pH, inibindo a formação do complexo Pb-VPB. Vale ressaltar que o pH empregado neste caso está dentro da faixa recomendada para esta determinação (na ausência de oxalato) (DUPHAR *et al.*, 1973).

Entretanto, quando o estudo foi realizado em pH 8,0 o oxalato apresentou uma influência positiva, pois permitiu correlação linear entre a absorvância e a concentração de Pb ($R^2 = 0,995$). Como o aumento do pH leva ao aumento da concentração de VBP desprotonado (forma ativa do ligante), pelo princípio de Le Chatelier, é provável que o VBP reaja com maior quantidade de íons Pb(II), desfazendo os complexos de Pb-Oxalato.

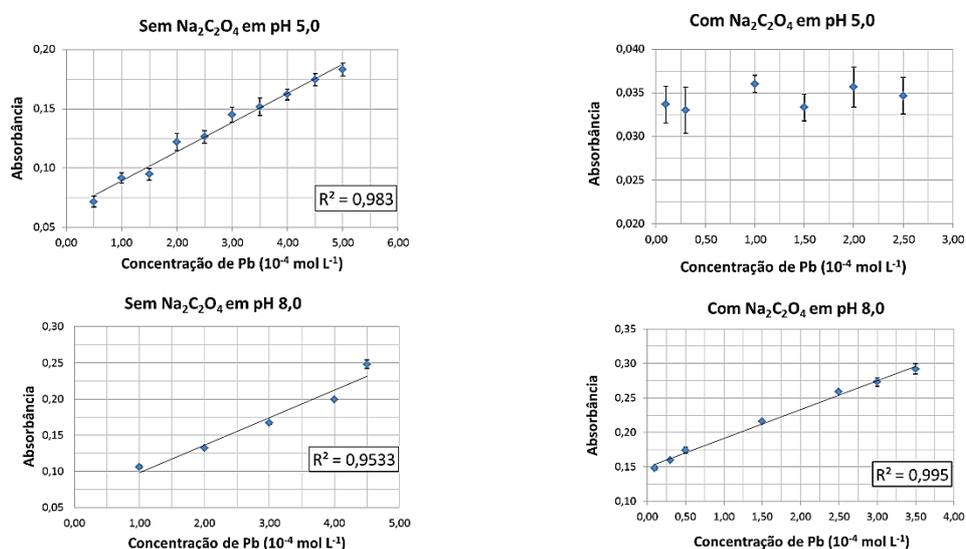


Figura 1. Curvas de absorvância *versus* concentração de SPPb em pH 5,0 e 8,0, com e sem Na₂C₂O₄. Concentração de VBP = $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Conclusão

Conclui-se que, com o oxalato influenciando negativamente em pH 5,0, não seria possível usá-lo para determinar Pb em GSR e, possivelmente, em pH's menores. No entanto, em pH 8,0 é possível usar o oxalato na determinação de Pb em GSR, visto que neste pH a formação do complexo Pb-VBP é favorecida.

Referências Bibliográficas

- DUPHAR, S. C. *et al.*. Complex formation of lead (II) with bromopyrogallol red. J. Chinese Chem Soc. 20:145-150. 1973.
- FARIAS, R. F. Introdução à química forense. 3ª Edição, Campinas – SP. Editora Átomo, 2010.
- LUCENA, M. A.M. Síntese, caracterização e avaliação do sistema ZnAl₂O₄:Tr³⁺ como marcador luminescente para resíduo de tiro. Universidade Federal de Pernambuco. Recife: Agosto, 2012.
- RATH, S. *et al.*. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs. Fresenius J Anal Chem. 358:548-550. 1997.
- ROMOLO, F. S.; MARGOT, P.; *Forensic Science International*, v.119, p.195-211, 2001.
- SKOOG, D. A. *et al.*. Fundamentos de Química Analítica. 8ª Edição. Editora Cengage Learning, 2005.

TOCHETTO, D.; Balística Forense. Aspectos Técnicos Jurídicos. 5ª Edição. Editora Millennium, 2009.