Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Análise de acelerantes em detritos de incêndio: uma nova abordagem empregando pastilhas de carvão ativado para amostragem"

Lais Helena Picolo Bueno Carmona

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Ribeirão Preto -SP
2021

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Análise de acelerantes em detritos de incêndio: uma nova abordagem empregando pastilhas de carvão ativado para amostragem"

Lais Helena Picolo Bueno Carmona

Orientador: Bruno Spinosa De Martinis

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Ribeirão Preto -SP
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Carmona, Lais Helena Picolo Bueno

Análise de acelerantes em detritos de incêndio: uma nova abordagem empregando pastilhas de carvão ativado para amostragem. Ribeirão Preto, 2021.

46 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP –. Área de concentração: Química.

Orientador: De Martinis, Bruno Spinosa.

1. Pastilha de carvão ativado. 2. Preparo de amostra. 3. Acelerantes. 4. GC/MS. 5. Detritos de incêndio. 6. Química forense

Nome: Carmona, Lais Helena Picolo Bueno Carmona

Título: Análise de acelerantes em detritos de incêndio: uma nova abordagem empregando pastilhas de carvão ativado para amostragem

Teste apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Doutora em Ciências, Área de concentração: Química.

Orientador: Bruno Spinosa De Martinis

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____Instituição:_____

Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____Instituição:_____

Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____Instituição:_____

Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____Instituição:_____

Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____Instituição:_____

Julgamento:_____Assinatura:_____

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida.

Aos meus pais, que me apoiaram financeiramente e psicologicamente por esforços imensos, apostando na minha formação acadêmica desde a graduação para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus colegas de trabalho, Camila, Caio, Dayanne, Eduardo, Fabiana, Fernanda, Nayna, Natália, Wilson, Vitor, Ana Luiza, Flavia, Laiza, Tulio, Bruno Brandão, Bruno Toledo e Isabela por todo tipo de apoio que me deram nesses últimos anos.

Ao meu orientador, pela oportunidade de estudo e o incentivo que recebi para a realização deste projeto.

Ao meu marido Ivan, que sempre me incentivou em meus projetos, me ajudou em todas as fases do doutorado e principalmente nesta etapa final tão atribulada e ao meu filho Lucas por ser minha principal motivação todos os dias.

À CAPES pela bolsa de estudo e à FAPESP pelo apoio financeiro recebido.

RESUMO

Causar propositalmente um incêndio é crime, uma vez que tal ato põe em risco a vida e a integridade física de pessoas, bem como pode causar danos ao patrimônio alheio. Este crime está previsto no Código Penal e pode acarretar pena de reclusão, de 3 a 6 anos além de multa. Quando o crime deixa vestígios, é indispensável o exame do local do crime, realizado por perito oficial, que não pode ser substituído pela confissão do acusado. No exame do local são identificados e coletados todos os vestígios, que são necessários à elucidação do caso (que irão discriminar entre incêndios acidentais ou criminosos), encaminhando ao laboratório aqueles que necessitam de exames mais específicos. Em incêndios, a presença de líquidos inflamáveis nos detritos é um importante vestígio que pode discriminar entre incêndios acidentais e criminosos, considerando que tais substâncias podem ser intencionalmente utilizadas como acelerantes (AC) a fim de induzir e espalhar o fogo. No laboratório de análise, a escolha correta do método analítico para a identificação dos AC é fundamental. É amplamente utilizada a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) para a análise de AC, sendo necessária uma etapa de preparo de amostra antes da análise cromatográfica a fim de isolar os resíduos de AC e remover os interferentes. Neste contexto, foi desenvolvido um novo método para extração de gasolina e diesel de detritos de incêndio, já que são os AC mais comuns em locais de crime. O método consiste em adsorção/extração por pastilhas de carvão ativado (ACP), produzidas com carvão ativado em pó e glicose como aglutinante (na proporção 1:16 (m/m)), seguida por extração com solvente hexano e análise por GC/MS. A ACP desenvolvida neste estudo foi capaz de extrair todos os compostos alvos identificadores do diesel e da gasolina, com capacidade de extração de volumes 20 e 40 µL respectivamente. Este método demonstrou-se promissor para uma técnica eficiente e de baixo custo que possa ser utilizada em laboratórios forenses, facilitando o trabalho da perícia e incentivando o crescimento da área de perícia de incêndio no Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: pastilha de carvão ativado, preparo de amostra, acelerantes, GC/MS, detritos de incêndio, química forense.

ABSTRACT

Deliberately cause a fire is a crime, since this act puts the lives and physical integrity of people at risk, as well as causing damage to the property of others. This crime is detailed at the Brazilian criminal law and may lead to imprisonment, from 3 to 6 years, in addition to a fine. When the crime leaves traces, it is essential to examine the crime scene, carried out by an official forensic expert, which cannot be replaced by the confession of the offender. In the examination of the place, all the evidence, that are important to the elucidation of the case are identified and collected (which will help to discriminate between accidental or arson), sending to the laboratory those that need more specific tests. In fires, the presence of flammable liquids in the fire debris is an important trace that can discriminate between accidental fires and arson, considering that such substances can be intentionally used as accelerants (AC) to induce and spread fire. In the analytical laboratory, choosing the correct analytical method for identifying AC is essential. Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) is widely used for AC analysis, requiring a sample preparation step before chromatographic analysis to isolate AC residues and remove interfering agents. In this context, a new method for extracting gasoline and diesel from fire debris was developed, as they are the most common AC in crime scenes. The method consists of adsorption/extraction by activated carbon pellets (ACP), produced with activated carbon powder and glucose as a binder (1:16 (m/m)), followed by extraction with hexane solvent and analysis by GC/MS. The ACP developed in this study was able to extract all target compounds from diesel and gasoline, with an extraction capacity of 20 and 40 µL volumes, respectively. This method has shown to be promising for an efficient and low-cost technique that can be used in forensic laboratories, facilitating the work of forensics experts, and encouraging the growth of the fire investigation area in Brazil.

Keywords: activated charcoal pellets, sample preparation, accelerants, GC/MS, fire debris, forensic chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos que sustentam a reação em cadeia que dá origem ao fogo.....3

Figura 2 – Desenho esquemático da relação entre mistura de gás/vapor inflamável e ar e Limites Superior de Explosão (LSE) e Limite Inferior de Explosão (LIE).....7

Figura 3 – Ilustração de como é feita a extração e coleta de amostras no método HS.....12

Figura 4 - Ilustração de como é feita a extração no método *ACS*.....14

Figura 5 - Ilustração de como é feita a extração no método SPME.....15

Figura 6 – Exemplo de cromatograma típico do diesel.....21

Figura 7 - Mecanismo de degradação de polímeros por cisão aleatória: exemplo do polietileno.....22

Figura 8 - Mecanismo de degradação de polímeros por quebra de grupos laterais.....23

Figura 9 - Mecanismo de degradação de polímeros por reversão monomérica.....24

Figura 10 - Aspecto geral da pastilha de carvão ativado desenvolvida.....28

Figura 11 - A. Queima de tecido e papel para simular os detritos, B. A prensa manual e o molde cilíndrico onde as pastilhas foram produzidas e C. Recipiente de vidro contendo os detritos e a pastilha suspensa.....28

Figura 12 – Aspecto geral dos frascos contendo as amostras de detritos de incêndio.....30

Figura 13 - Cromatograma típico da gasolina (5 $mg.mL^{-1}$) em hexano. Os compostos numerados de 1 a 6 encontram-se listados na Tabela 12.....33

Figura 14 - Cromatograma típico do diesel (5 $mg.mL^{-1}$) em hexano. Os compostos identificados estão na Tabela 13.....33

Figura 15 - Cromatograma típico da mistura de gasolina e diesel extraídos dos detritos por ACP a 100°C por 240 min.....34

Figura 16 - Cromatograma da extração do branco.....35

Figura 17 - Resposta (áreas dos picos) para cada composto da gasolina (listados na Tabela 12) obtidas por diferentes temperaturas e tempos de extração.....36

Figura 18 - Resposta (áreas dos picos) para cada composto do diesel (listados na Tabela 13) obtidas por diferentes temperaturas e tempos de extração.....37

Figura 19 – Cromatograma da extração sem detritos de 40 µL de gasolina a 100°C por 240 min.....38

Figura 20 – Cromatograma da extração sem detritos de 20 µL de diesel a 100°C por 240 min....38

Figura 21 – Cromatograma da análise da amostra n° 6 da tabela 12 (em preto), sobreposto ao cromatograma da extração de 40 µL de gasolina sem detritos (em vermelho).....40

Figura 22 – Cromatograma da análise da amostra n° 6 da tabela 12.....40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de origens de energia térmica como fontes de ignição.....3

Tabela 2 - Ponto de fulgor (°C), temperatura de ignição (°C) e pressão de vapor (mmHg) de alguns líquidos inflamáveis….....6

Tabela 3 - Limites Inferiores de Explosão (LIE) e Limites Superior de Explosão (LSE) do butano, propano e gasolina.....8

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do método de extração por ES.....11

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens do método de extração por HS.....12

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do método de extração por ACS.....13

Tabela 7 - Vantagens e desvantagens do método de extração por SPME.....15

Tabela 8 - Esquema de classificação de líquidos inflamáveis.....18

Tabela 9 - Compostos alvos da gasolina.....20

Tabela 10 - Compostos alvos dos destilados de petróleo pesados.....20

Tabela 11 - Diferentes temperaturas e tempos que foram testados para a extração de gasolina e diesel dos detritos.....29

Tabela 12 - Amostras de detritos de incêndio analisadas por ACP e sua composição.....30

Tabela 13 - Compostos alvos monitorados para a gasolina.....31

Tabela 14 - Compostos alvos monitorados para o diesel.....32

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AC – Acelerante

ACC - Panos de Carvão Ativado (Activated Charcoal Cloth)

ACP – Pastilhas de Carvão Ativado (Activated Charcoal Pellets)

ACS – Tiras de carvão ativado (Activated Charcoal Strips)

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATD – Dessorção Térmica Automatizada (Automated Thermal Dessorption)

ATD/GC/MS - Dessorção Térmica Automatizada seguida de Cromatografia em fase Gasosa Acoplada à Espctrometria de Massas (Automated Thermal Dessorption followed by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry)

ES – Extração por solvente

GC – Cromatografia em fase gasosa (Gas Chromatography)

GC/MS – Cromatografia em fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry)

HP – material adsorvente hidrofóbico (hydrophopic pad)

HS – *Headspace*

LI – Líquido Inflamável

LIE – Limite Inferior de Explosão

LSE – Limite Superior de Explosão

PVC – Policloreto de Vinila

RLI – Resíduos de líquido inflamável

SPME – Micro extração em fase sólida

SUMÁRIO

RESUMO v
LISTA DE FIGURAS vii
LISTA DE TABELAS viii
LISTA DE ABREVIAÇÕES ix
INTRODUÇÃO 1
Aspectos legais 1
Aspectos gerais 2
Métodos de Extração e Estado da Arte 9
Análise cromatográfica de acelerantes 17
JUSTIFICATIVA 25
OBJETIVOS 26
MATERIAIS E MÉTODOS 27
Materiais e utensílio 27
Preparo das ACP e extração 27
Avaliação qualitativa da extração por ACP 29
Análise de amostras de detritos de incêndios 30
Instrumentação 31
RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
Seleção dos compostos alvos da gasolina e diesel 32
Otimização da extração de gasolina e diesel por ACP 34
Volumes limites na extração por ACP 37
Análise das amostras de detritos de incêndio 39
CONCLUSÃO 42
REFERÊNCIAS 45

INTRODUÇÃO

Aspectos legais

Causar propositalmente um incêndio é crime, uma vez que tal ato põe em risco a vida e a integridade física de pessoas, bem como pode causar danos ao patrimônio alheio. Este crime está previsto no Código Penal, Dos Crimes Contra a Incolumidade Publica, no capítulo: “Dos Crimes de Perigo Comum”, Art. 250, e pode acarretar pena de reclusão, de 3 a 6 anos além de multa (BRASIL, 1940).

Quando o crime deixa vestígios, é indispensável o exame de corpo de delito, realizado por perito oficial, que não pode ser substituído pela confissão do acusado. O corpo de delito são todos os elementos sensíveis (que afetam os sentidos), que podem ser visíveis ou não (latentes: possíveis de serem revelados através de metodologias específicas) e que estão diretamente relacionados à consumação criminosa (FIRMINO DE OLIVEIRA; BRUNI; VELHO, 2012) (SAAD NETTO, 2017).

Para o exame do corpo de delito e identificação dos vestígios, a investigação pericial segue uma ordem de trabalho, de modo a rastrear, preservar e coletar todos os vestígios, respeitando algumas etapas específicas. A primeira etapa é o reconhecimento daqueles vestígios que é de interesse para a elucidação do caso e em seguida isolar o local evitando-se que se altere o estado das coisas, garantindo a sua preservação e integridade dos vestígios. Com isso, inicia-se a fixação, que é o ato de descrever os vestígios, conforme se encontram no local, detalhando sua posição na área dos exames, que pode ser ilustrada por fotografias, filmagens ou croqui, que deverão obrigatoriamente constar no laudo pericial produzido pelo perito responsável pelo atendimento do local. Os vestígios que necessitarem de exames mais específicos realizados em laboratório devem ser coletados e acondicionados em embalagem apropriada, de modo a garantir que permaneçam inalterados no transporte para a análise específica (BRASIL, 1940).

Este minucioso trabalho descrito no parágrafo anterior, além da descrição do local, irá fornecer provas materiais para a caracterização do crime, identificação do criminoso e aplicação de aumento de pena, caso sejam provadas as seguintes situações previstas em lei (BRASIL, 1941):

"**Aumento de pena**

§ 1º - As penas aumentam-se de um terço:

I - se o crime é cometido com intuito de obter vantagem pecuniária em proveito próprio ou alheio;

II - se o incêndio é:

a) em casa habitada ou destinada a habitação;

b) em edifício público ou destinado a uso público ou a obra de assistência social ou de cultura;

c) em embarcação, aeronave, comboio ou veículo de transporte coletivo;

d) em estação ferroviária ou aeródromo;

e) em estaleiro, fábrica ou oficina;

f) em depósito de explosivo, combustível ou inflamável;

g) em poço petrolífico ou galeria de mineração;

h) em lavoura, pastagem, mata ou floresta.

Incêndio culposo

§ 2º - Se culposo o incêndio, é pena de detenção, de seis meses a dois anos."

Torna-se indispensável portanto, o trabalho da perícia criminal em casos de incêndio, porque só através dele é possível identificar quais elementos materiais levaram ao início, determinando se a causa foi natural ou criminosa para que as devidas providências judiciarias sejam tomadas.

Aspectos gerais

Fogo é o que se vê da energia liberada por uma série de reações oxidativas em cadeia. As moléculas de um material combustível são oxidadas, ou seja, reagem com oxidante (oxigênio) liberando grande quantidade de energia. Para a reação de oxidação que mantem a chama acesa se propagar, são necessários três elementos: combustível, oxidante e energia térmica, o chamado triângulo do fogo (Figura 1). Quando qualquer um destes elementos é consumido ou extinguido de alguma forma, o fogo cessa (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

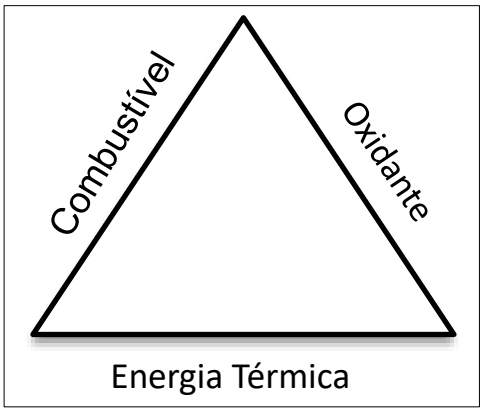


Figura 1 - Elementos que sustentam a reação em cadeia que dá origem ao fogo.

Fonte: (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

A energia térmica é chamada de fonte de ignição, se ela é suficientemente alta e possui o tempo de duração apropriado para iniciar o processo de combustão. Por exemplo, uma faísca ou arco elétrico tem energia suficiente para iniciar a combustão do propano, mas se não tiver a duração correta, se não for mantida por tempo suficiente, a reação não tem início. A energia térmica como fonte de ignição pode ser origem mecânica, elétrica, biológica ou química (Tabela 1) (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008):

Tabela 1 - Tipos de origens de energia térmica como fontes de ignição.

Fonte	Exemplo
Mecânica	Calor produzido pela fricção de dois metais sem lubrificação
Elétrica	Arco elétrico que é produzido quando um interruptor é aberto ou fechado
Biológica	Atividade bacteriana no feno
Química	Energia liberada com a reação exotérmica entre hipoclorito de sódio e etileno glicol

Fonte: (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

Qualquer material que possa ser oxidado na presença de uma fonte de ignição e oxidante é considerado um material combustível. Podem ser sólidos, como madeira, ceras e plásticos; líquidos, como etanol, gasolina, querosene ou gasosos, como metano e hidrogênio (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).

Um dos objetivos da perícia criminal em incêndios é determinar a causa e origem do fogo, que está diretamente relacionada com a identificação da fonte de ignição ou da presença de algum material combustível em específico que tenha contribuído para o incidente (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011).

O incêndio na boate Kiss, por exemplo, ocorreu devido ao uso indevido de artefatos pirotécnicos e de uma fonte de combustível em específico. O artefato, aceso no interior da boate, agiu como fonte de ignição para a combustão da espuma de poliuretano, que promovia o isolamento acústico do ambiente. A espuma, localizada no teto da boate, era altamente inflamável e conduziu rapidamente o fogo por todo ambiente. Se tal espuma não tivesse tal propriedade, a velocidade da reação de combustão seria menor e mais pessoas teriam tido a chance de sair com vida do local (DONINI, 2013; SANTOS; STRUCK, 2013).

A reação de combustão se dá com o combustível na fase vapor. Combustíveis na forma gasosa irão entrar em combustão imediatamente. Os líquidos não entram em combustão diretamente, o que acontece é que os vapores por eles liberados, acima do líquido, é que sustentam a reação. O mesmo irá acontecer aos sólidos, que irão derreter e evaporar, sendo que esses vapores liberados que irão entrar em combustão (existem algumas exceções: algumas substâncias não volatilizam e a reação se dá diretamente na superfície do sólido, tal como sódio, magnésio, fósforo e carvão). No caso dos plásticos, tal como a espuma de poliuretano, que é um material sintético, um polímero derivado do petróleo, o calor da fonte de ignição fornece energia suficiente para a quebra das ligações do polímero, degradando-o em seus monômeros e moléculas mais simples, mais estáveis e mais voláteis, os chamados produtos de pirólise. Um dos produtos de pirólise do poliuretano é o cianeto de hidrogênio (HCN), portanto, além da flamabilidade da espuma, quando sofre combustão, libera este gás extremamente tóxico, o que contribuiu para elevar o número de mortes no desastre da Boate Kiss (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011; DONINI, 2013; NCBI, 2021; STAUFFER, 2004).

O caso da boate Kiss foi acidental, ou seja, não houve intenção deliberada para que o incêndio desse início. Foi uma ação imprudente juntamente com a

logística prejudicada de evacuação de pessoas e material inadequado de vedação acústica que levaram ao desastre (DONINI, 2013). Há, no entanto, incêndios de causas criminosas, que são aqueles que foram deliberadamente iniciados. Neste caso, comumente os criminosos utilizam um acelerante, que é "um combustível (no geral um líquido inflamável (LI)) que é usado para iniciar ou aumentar a intensidade ou a velocidade do espalhamento do fogo" (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011). Os motivos para se cometer este tipo de incêndios são os mais variados: fraude de seguro, eliminação de competição comercial, vandalismo ou extorsão (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011). Pode existir uma outra finalidade para incendiar propositalmente um local: Ocultação de vestígios de outro crime, que podem levar à identificação do criminoso, tais como DNA e impressões digitais ou até mesmo dificultar a identificação da vítima, em casos de homicídio por exemplo (TONTARSKI et al., 2009).

Outro caso, este ocorrido na cidade de Ribeirão Preto, envolveu tentativa de eliminação comercial. Uma dupla de suspeitos, foi pega em flagrante com 2 botijões de gás de cozinha e 1 galão com líquido suspeito de ser gasolina (EPTV, 2020). Esta mesma situação, envolvendo o mesmo tipo de estabelecimento e os mesmos materiais, foi de fato executada em 2017. A equipe de perícias encontrou no local, deposito de LI (possivelmente gasolina) e 2 botijões de gás dispostos estrategicamente no interior do galpão da empresa. O dono chegou na empresa logo no início do incêndio, uma vez que o alarme disparou, e as chamas foram controladas pelo corpo de bombeiros. Este ocorrido não foi noticiado como o primeiro. As informações foram consultadas no boletim de ocorrência e no laudo expedido pelo perito responsável pelo exame do local.

Institivamente os criminosos utilizam líquidos inflamáveis, como acelerante (AC) no intuito de facilitar a propagação do fogo. Esta facilidade de inflamar é regida basicamente por 3 parâmetros, que são propriedades físico-químicas que devem ser consideradas, para avaliar a capacidade de um líquido de ser inflamável (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980):

1. Pressão de vapor: é a pressão exercida pelos vapores de um líquido evaporado até à sua saturação em um recipiente fechado. Quanto maior

a pressão de vapor de um líquido, maior sua volatilidade. É a propriedade físico-química que tem grande influência na flamabilidade;

2. Ponto de fulgor: menor temperatura na qual um líquido começa a produzir vapores capazes de serem inflamados. É um parâmetro utilizado para classificação dos líquidos:
    A. inflamáveis: ponto de fulgor abaixo de 38°C;
    B. combustíveis: ponto de fulgor acima de 38°C.
3. Temperatura de ignição: temperatura mínima que uma substância precisa atingir para que entre em combustão espontaneamente. A temperatura pode ser a do ar/ambiente ou então a temperatura mínima que uma fonte de ignição precisa atingir para inflamar tal substância.

Sendo assim, quanto mais inflamável uma substância, maior deverá ser sua pressão de vapor e menores o seu ponto de fulgor e temperatura de ignição (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980; DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011). A Tabela 2 apresenta dados sobre ponto de fulgor, temperatura de ignição e pressão de vapor de alguns líquidos inflamáveis, como exemplo.

Tabela 2 - Ponto de fulgor (°C), temperatura de ignição (°C) e pressão de vapor (mmHg) de alguns líquidos inflamáveis.

Substância	Ponto de fulgor (°C)	Temperatura de ignição (°C)	Pressão de vapor (mmHg)
Dissulfeto de carbono	-30	90	359
Éter dietilico	-45	160	442
Álcool etílico	12,8	365	59,3
Gasolina	-45,5	371,1	21,8 a 31,7[1]
Diesel	38	176,8 a 329,7	2,17[2]
Hexano	-21,6	225	120

Fontes: Pubchem, (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980), (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011). [1]a 37,8°C, (CATALUÑA; SILVA, 2006) e [2] a 21,1C (CETESB, [s.d.])

O acúmulo de vapores de AC e de gás no interior do galpão (ambiente fechado), na tentativa de eliminação comercial citada acima, poderia ter levado a danos mais catastróficos como uma explosão, o que poderia ter atingido um número maior de imóveis e possivelmente teria ceifado vidas. Quando se trata de líquidos inflamáveis e gases, existem limites de concentração de combustível

e oxidante nos quais ocorre inevitavelmente uma explosão. Tais limites são chamados de Limites Inferior e Superior de Explosão (LIE e LSE), descritos na figura 2. À direta nesta figura, temos a porcentagem de oxidante (ar) e à esquerda temos a porcentagem de combustível (gás/vapor). Nos dois extremos da figura, não há combustão nem explosão, uma vez que a mistura combustível oxidante não é ideal, hora temos porcentagens muito baixas de combustível e muito altas de oxidante outra temos o inverso. À medida que a porcentagem de gás/vapor aumenta e a de ar vai diminuindo, chega-se ao LIE, no qual ao acionar a fonte de ignição, a mistura explode. A explosão pode ocorrer numa faixa de mistura gás/vapor e ar que é específica para cada tipo de combustível, que tem fim no LSE. Após este limite superior, ocorre apenas o fenômeno da combustão, até que a porcentagem de oxidante fique tão baixa frente à quantidade de combustível que nem mesmo a combustão acontece (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980; DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011).

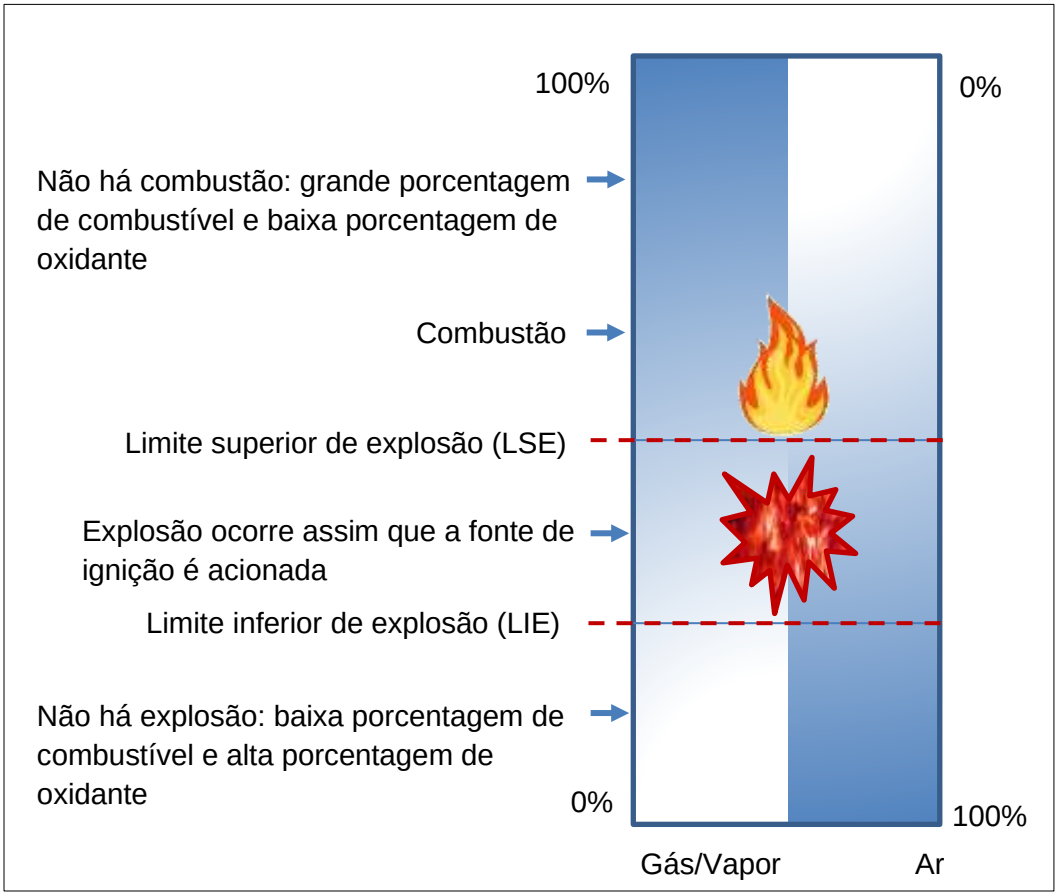


Figura 2 – Desenho esquemático da relação entre mistura de gás/vapor inflamável e ar e Limites Superior de Explosão (LSE) e Limite Inferior de Explosão (LIE).

Fontes: (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980; DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011).

A Tabela 3 contém os LIE e LSE do butano e propano (componentes do gás de cozinha) e da gasolina. O menor LIE é o da gasolina, basta apenas que haja 1,3% de gasolina em 98,7% de ar para que possa haver explosão. A magnitude dessa explosão depende da porcentagem de combustível, que para fornecer maior quantidade de energia e, portanto, maior capacidade de destruição, deve ser a maior possível, limitada ao LSE. Nas imediações superiores a este limite, o combustível não sofrerá explosão, mas será capaz de entrar em combustão e propagar o incêndio (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011).

Tabela 3 - Limites Inferiores de Explosão (LIE) e Limites Superior de Explosão (LSE) do butano, propano e gasolina.

Substância	LIE (% volume)	LSE (% volume)
Butano	1,8	8,4
Propano	2,1	9,5
Gasolina	1,3	6,0

Fonte: (BRANNIGNAN; BRIGHT; JASON, 1980)

Em química forense, as evidências coletadas em cena de crime são essenciais para elucidar apropriadamente um caso. Resíduos de líquidos inflamáveis recuperados de um incêndio são um importante achado para discriminar incêndios acidentais e criminosos (FABRITIUS et al., 2018; FERREIRO-GONZÁLEZ et al., 2016). Apesar de um incêndio ser capaz de destruir a grande parte das evidências de um crime, a presença desses resíduos pode, na maioria das vezes, ser identificada, se as técnicas de amostragem, extração e análises forem corretamente utilizadas (HOWARD; BRUCE M., 1984).

É importante ressaltar que nem todo LI encontrado em uma cena de crime é necessariamente um acelerante. Por exemplo, a presença de gasolina em um tapete de uma oficina de automóveis, que é utilizado para absorver fluidos automotivos não pode ser definida como acelerante, apenas como presença natural ou decorrente do tipo de trabalho desenvolvido no local. Portanto os LI deverão ser chamados de AC somente quando houver provas, por meio de investigação que seu uso foi intencional e criminoso (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).

A investigação de um incêndio é necessária não só para determinação da causa e do autor do delito, mas também para eventos futuros, para que novos projetos arquitetônicos, leis ou estratégias de segurança possam ser aplicados para que o número de mortes, danos patrimoniais ou números de incêndios possam ser reduzidos (DEHAN; KIRK; ICOVE, 2011).

Utilizando-se de metodologias de uso bem estabelecido no ramo da química analítica, para identificação de AC em cena de crime, consegue-se embasar cientificamente os argumentos de um laudo de perícia criminal para determinação de incêndios criminosos (ASTM E1618-11, 2011). Não ficando restrito apenas à descrição do visual e olfativa do local, como “presença de depósito de líquido com odor característico de substância combustível”.

Métodos de Extração e Estado da Arte

Os tipos de detritos coletados em cena de crime são variados, podendo ser desde papéis, madeira, tecidos, espuma até amostras de solo (em caso de incêndios ambientais) e objetos pessoais tais como roupas e calçados. A escolha, ou seja, quais detritos que serão amostrados, dependerá da capacidade de retenção e absorção dos AC que determinado objeto possua. Detritos mais absorventes contribuem para a preservação dos resíduos e quanto maior concentração de resíduos do líquido, maior será o sucesso da análise. Os detritos podem também não estar chamuscados e não tendo sofrido a ação do fogo, terem preservado os resíduos de AC em sua forma não evaporada, mas pode se ter a necessidade de coleta, por falta do primeiro tipo citado, daqueles que estão chamuscados, carbonizados (totalmente ou parcialmente) e que conterão provavelmente resíduos mais evaporados e com a presença de interferentes. Os interferentes são produtos formados pela ação do fogo sobre o substrato/material em que estão depositados os AC (STAUFFER, 2004). Os tipos de interferentes que podem ser formados serão discutidos no tópico seguinte.

O método de escolha para análise dos AC extraídos dos detritos é a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) pela capacidade de identificação de compostos que a técnica oferece (FABRITIUS et al., 2018; FERREIRO-GONZÁLEZ et al., 2016; HALL; WHITE;

GAUTAM, 2016; TOTTEN; WILLIS, 2020). Sendo assim, os detritos ao chegarem ao laboratório, deverão passar por um preparo de amostra, para extrair os resíduos de AC neles adsorvidos, de forma a concentrá-los e eliminar interferentes, aumentando o sinal dos analitos e reduzindo as chances de ser obtido um falso positivo ou negativo.

Existem alguns métodos tradicionais que ainda são utilizados na extração de AC em detritos de incêndio e que são padronizados pela ASTM (American Society for Testing and Materials). Dentre eles, podemos citar, por ordem de sensibilidade (menor para a maior), por *headspace* (HS) (ASTM-E1388-12, 2012), a extração por solvente (ES) (ASTM-E1386-15, 2015), por tiras de carvão ativado (ACS) (ASTM-E1412-07, 2019) e por Microextração em Fase Sólida (SPME) (ASTM-E2154-15A, 2015).

A ES consiste em extração sólido-líquido, adicionando-se um solvente (que seja mais volátil que os AC que possam ser encontrados nos detritos) tal como dissulfeto de carbono ou hexano. O solvente é adicionado diretamente aos detritos e agitado para a extração, depois ele é filtrado para a remoção de resíduos sólidos e passa por uma etapa de concentração, que é feita a temperatura ambiente, borbulhando-se um gás inerte (N_2) ao extrato, de maneira branda, até que se observe uma mudança de coloração, que é indicativo de que a concentração foi efetuada satisfatoriamente. A evaporação não deve ocorrer além deste ponto, já que os AC extraídos dos detritos podem começar a evaporar junto com o solvente extrator, resultando em uma baixa recuperação. Quanto à capacidade de detecção, segundo à ASTM 1386-15, o método detecta quantidades menores que 1 µL, já Stauffer, Dollan e Newman, (2008) cita a quantidade de 10 µL, provavelmente esta diferença se dá pelo substrato/superfície em que estão inseridos os AC. Se possuem menor capacidade de retenção tal como vidro, galão/recipiente em que estavam armazenados haverá maior capacidade de recuperação (ASTM-E1386-15, 2015; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008). A vantagens e desvantagens deste método podem ser vistas na Tabela 4:

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do método de ES.

	Vantagens	**Desvantagens**
1	Boa recuperação para compostos menos voláteis: diesel.	Baixa recuperação de compostos menos voláteis (perdas na etapa de concentração)
2	Boa recuperação de AC em substratos com grande capacidade de retenção (concreto, madeira e carbonizados).	Grande volume de solvente utilizado.
3		Solvente extrator pode ser fonte de contaminação: ser o mesmo utilizado como acelerante.

Fonte: (ASTM-E1386-15, 2015; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008).

Em contrapartida ao uso excessivo de solventes, a técnica *HS* consiste na extração dos AC na fase vapor. Os detritos são aquecidos no interior de um recipiente hermético e que contenha um septo. Com o aquecimento, os AC irão evaporar do substrato e preencher a atmosfera do interior no recipiente, no espaço localizado entre os detritos e a tampa, o chamado *headspace*. Quando o processo de evaporação entra em equilíbrio e com o auxílio de uma seringa *gastight* (específica para a coleta de vapores), perfura-se o septo do recipiente para coletar uma amostra dos AC na fase vapor, que podem ser diretamente injetados no equipamento de GC. Não foi encontrado, nas pesquisas realizadas, dados acerca do volume de acelerante que esta técnica é capaz de recuperar, apenas cita que ela é a técnica menos eficiente em recuperação se comparado às outras citadas. Esta técnica é adequada tanto na extração para identificação de compostos quanto para realizar *screening* da amostra, ou seja, investigar quais AC podem estar presentes e com esta informação, utilizar a técnica mais apropriada para a extração e análise cromatográfica (ASTM-E1388-12, 2012; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008). Existem algumas vantagens e desvantagens deste método que podem ser visualizadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens do método de extração por *HS*.

	Vantagens	Desvantagens
1	Boa recuperação de compostos mais voláteis (de maior pressão de vapor).	Baixa recuperação de compostos menos voláteis (de menor pressão de vapor).
2	Método simples de ser executado.	Apenas compostos de maior concentração são recuperados: não há etapa de concentração.
3	Não utiliza solventes.	
4	Não existe a possibilidade de contaminação no processo (por não utilizar solventes na extração).	
5	Não destrutiva: A amostra é preservada para outros exames caso necessário.	

Fonte: (ASTM-E1388-12, 2012; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

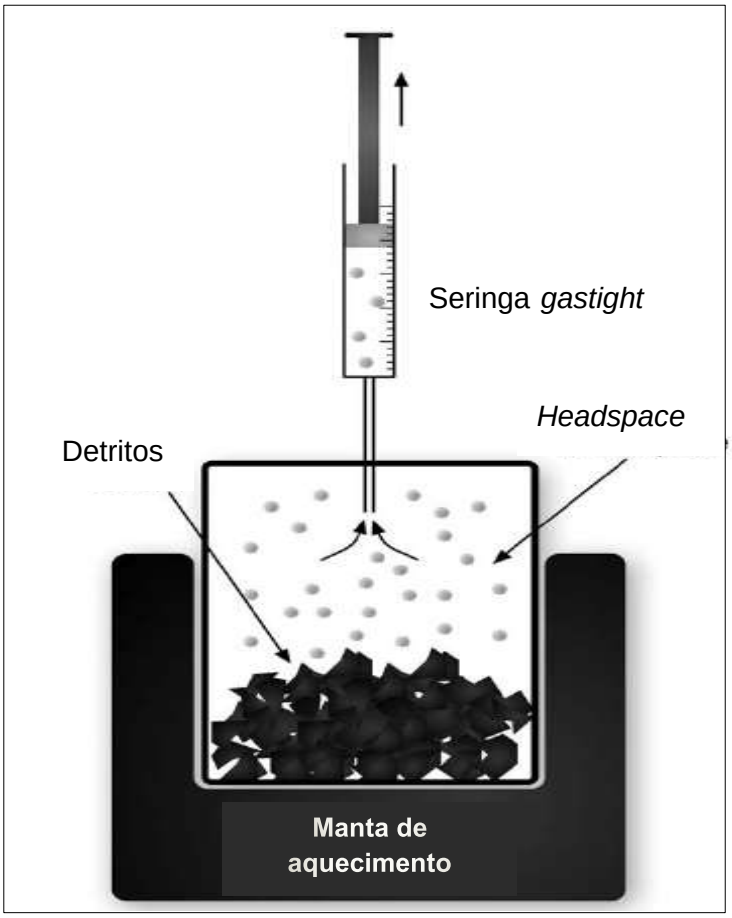


Figura 3 – Ilustração de como é feita a extração e coleta de amostras no método *HS*.

Fonte: (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

Como aprimoramento da técnica de *HS*, temos as que utilizam materiais adsorventes que concentram os vapores dos resíduos extraídos por aquecimento, aumentando a sensibilidade do método, tal como extração por ACS e SPME. As ACS são tiras maleáveis de carvão ativado que podem ser cortadas, e perfuradas com algum metal, para que sejam suspensas no *HS* do recipiente hermético. A maleabilidade do material é devida à presença de politetrafluoretileno (Teflon ®) que é utilizado com aglutinante no processo de fabricação com carvão ativado (MARK; SANDERCOCK, 2016; REE et al., 1977); o metal pode ser um clip ou alfinete que é fixado na tampa, com auxílio de um imã ou barbante. No caso da ACS, após o período de adsorção, os resíduos devem ser extraídos com solvente para então serem injetados no GC. Segundo a ASTM E1412-07, esta técnica é capaz de recuperar 0,1 µL de acelerante e apresenta vantagens e desvantagens citadas na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens do método de extração por ACS.

	Vantagens	**Desvantagens**
1	Quantidade de solvente é reduzida em comparação a extração por solvente.	Solvente extrator pode ser fonte de contaminação – mesmo utilizado como acelerante.
2	Possuí uma recuperação mais efetiva que o *HS* devido à concentração.	

Fonte: (ASTM-E1412-07, 2019; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

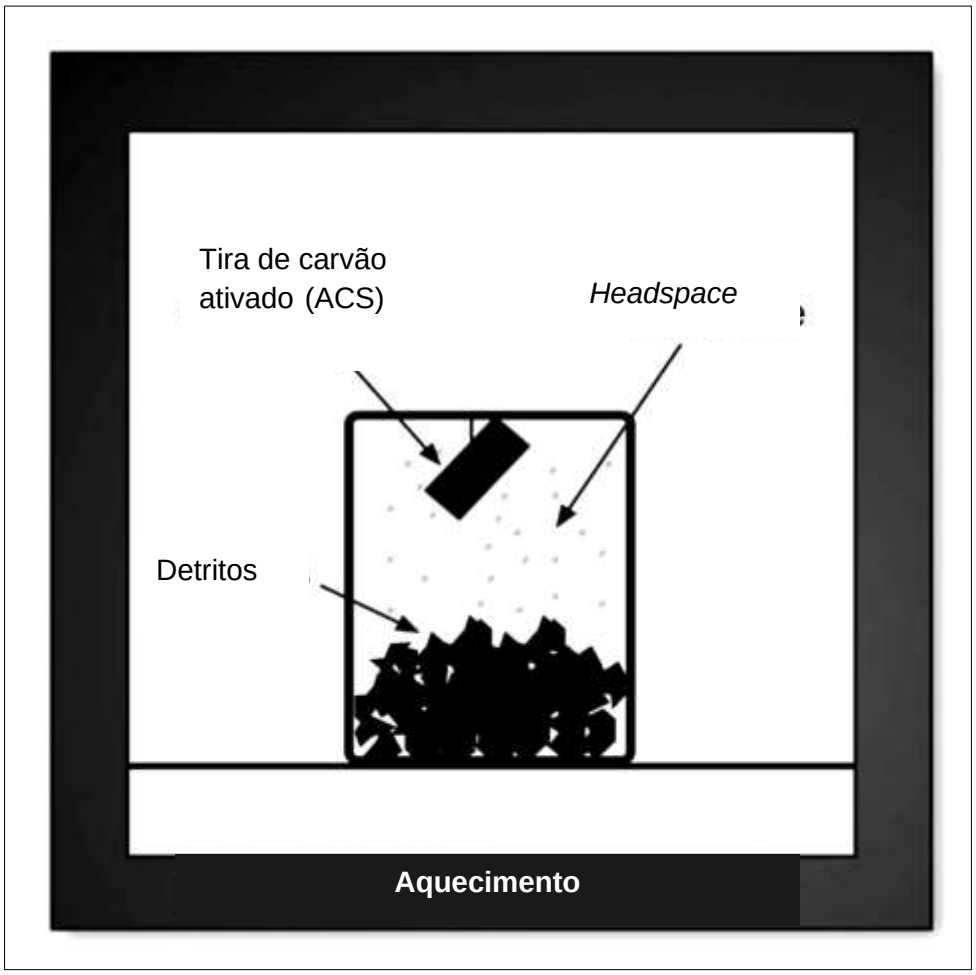


Figura 4 - Ilustração de como é feita a extração no método *ACS*.

Fonte: (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

Por fim, a técnica de extração por SPME, é uma evolução da técnica ACS porque concentra os analitos sem a necessidade do uso de solventes. O dispositivo SPME consiste em uma espécie de seringa, que contém uma fibra recoberta com um filme, que é o adsorvente, dentro da agulha. Esta fibra é controlada pelo dispositivo no qual a agulha está instalada e pode ser exposta ou retraída. Para perfurar o septo, a fibra é retraída e exposta somente quando no interior do recipiente hermético para entrar em contato com o *HS*. Após o período de adsorção, a fibra é recolhida (GRAFIT et al., 2018). A agulha então é inserida diretamente no injetor do GC e exposta, para que em contato com a alta temperatura, os resíduos se dessorvam e entrem diretamente no sistema cromatográfico. Segundo a ASTM E2154-15A, esta técnica é capaz de recuperar 0,1 µL de acelerante adsorvido em substrato como o papel e apresenta as seguintes vantagens e desvantagens (Tabela 7):

Tabela 7 - Vantagens e desvantagens do método de extração por SPME.

	Vantagens	Desvantagens
1	A ausência de outras etapas evita perdas por evaporação.	Alto custo
2	Não utiliza solventes.	Baixa durabilidade das fibras – sensíveis ao manuseio e podem quebrar.
3	Pode ser utilizada mais de uma vez.	

Fonte: (ASTM-E2154-15A, 2015; GRAFIT et al., 2018; STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008)

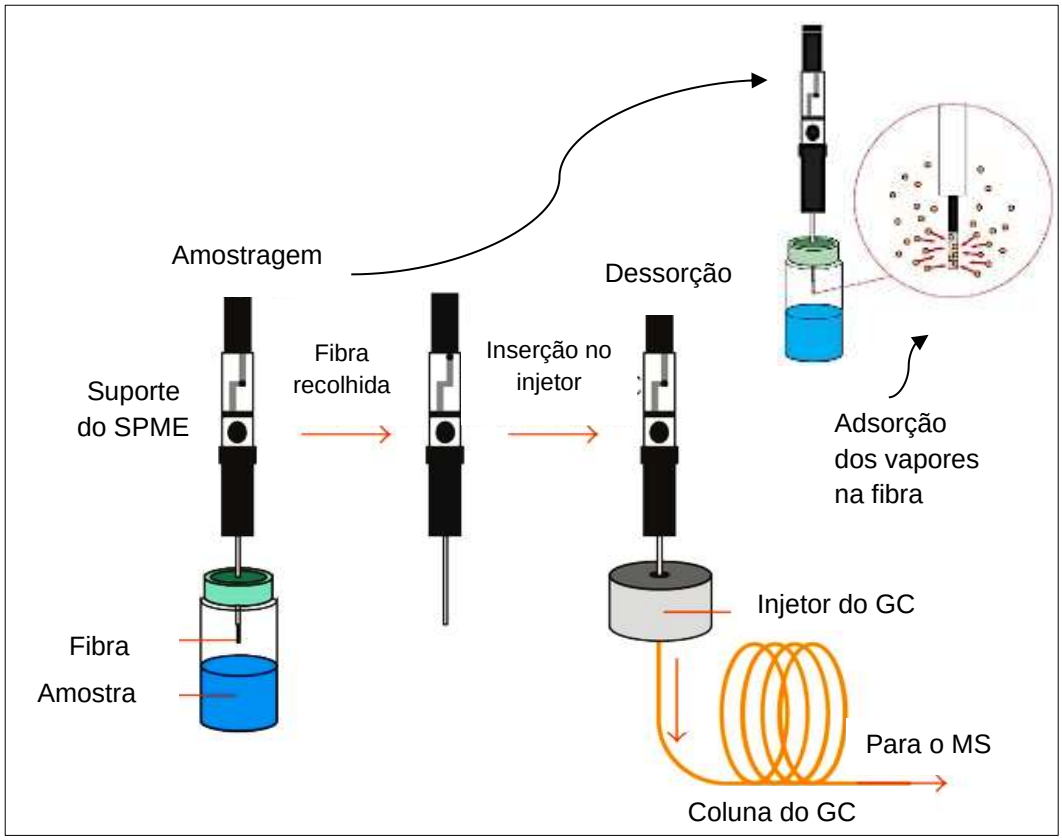


Figura 5 - Ilustração de como é feita a extração no método SPME.

Fontes: (SCHMIDT; PODMORE, 2015; UFPR, [s.d.])

Em buscas por artigos científicos mais recentes na área (últimos 5 anos), foi observada uma tendência no desenvolvimento de novos métodos de extração, seja com combinação de técnicas já existentes, na tentativa de reduzir o consumo de solventes, ou no desenvolvimento de novos materiais adsorventes para extração de resíduos de líquidos inflamáveis, de locais em que os detritos não podem ser amostrados ou visando eliminar interferentes (tal como água). Alguns dos métodos citados desenvolveram métodos eficientes, mais baratos

que as técnicas já existentes, e que possam ser facilmente preparados em laboratório, sem a necessidade de adquirir adsorventes comercialmente.

O primeiro artigo a ser citado é o de Fabritius *et al*. (2018), que propôs um novo modo de extrair AC de detritos de incêndio utilizando ACS seguida de dessorção térmica automatizada (ATD) e GC/MS (ATD/GC/MS). Após a etapa de extração e adsorção dos AC suspendendo a ACS no *HS* de um frasco de vidro, um segmento de ACS de 8mm² foi colocado dentro de um tubo de vidro para dessorção térmica automatizada. Dentro deste tubo havia uma pequena quantidade de adsorvente Tenax TA resfriado à -30°C. Ao dessorver termicamente os AC (a 265°C por 10 min) das ACS, eles eram aprisionados no Tenax (resfriados à -30°C), que eram posteriormente dessorvidos com aquecimento a 265°C. Os AC dessorvidos foram transferidos para o injetor do GC pelo gás de arraste (He). A identificação dos AC foi feita por GC/MS por comparação dos espectros com a biblioteca NIST (FABRITIUS et al., 2018).

Quando os AC são depositados no chão de concreto ou piso de madeira de uma casa (que absorvem o LI), para coletar uma amostra dos AC, é necessário serrar ou quebrar o local, para que seja possível enviar ao laboratório. Isso é um procedimento indesejado, seja pela complexidade de execução ou por alterar o local de crime. Pensado na solução deste problema Hall, White e Gautam (2016) desenvolveram um novo adsorvente que consiste na mistura de calcário e *British Fuller´s Earth* (um tipo pó de argila) na proporção 10:1 m/m. A mistura em pó foi depositada diretamente sobre o local onde foram depositados os LI, coletada com o auxílio de um pincel/pá de lixo e foi transferida para uma embalagem plástica e vedada com abraçadeira. A extração do LI do adsorvente foi realizada por ATD/GC/MS. Este novo adsorvente foi capaz de recuperar desde etanol até docosano e biodiesel (HALL; WHITE; GAUTAM, 2016)

Mark e Sandercock (2016), testaram panos de carvão ativado (ACC) (Activated Charcoal Cloth) (cortado em tiras de 1 x 2 cm) para extração de líquidos inflamáveis. O ACC foi suspenso juntamente com ACS no interior de latas de metal, uma folha de lenço de papel foi colocada no fundo da lata e 10 e 20 µL (latas diferentes) de líquidos inflamáveis foram adicionados ao lenço. O aparato foi aquecido à 60 °C por 16 horas e após este período LI foram extraídos

da ACS e ACC separadamente, utilizando-se dissulfeto de carbono. Os LI utilizados foram fluido de isqueiro, tíner, removedor, querosene, gasolina e diesel. Neste estudo o ACC extraiu os mesmos compostos e em maior concentração que a ACS (MARK; SANDERCOCK, 2016).

Por fim, para amostragem do AC na presença de água, Totten e Willis (2020) desenvolveram um método de extração utilizando um material adsorvente hidrofóbico (HP) (*hydrophobic pad*), que é um adsorvente à base de polipropileno, semelhante a um disco de algodão. O HP (cortado a 2,5 x 2,5 cm) foi colocado por 1 min sobre a água para remoção de líquido inflável (10 µL de LI para 100µL de água), depois o LI foi removido utilizando-se ACS e ACC, simultaneamente, suspensos em uma lata de metal. O estudo demonstrou que o método foi capaz de recuperar os 10 µL de derivados de petróleo, classificados pela ASTM como médios e pesados (ASTM E1618-11, 2011). Compostos mais leves (de cadeia menor que C_6) foram recuperados somente em volumes maiores (25 µL) (TOTTEN; WILLIS, 2020).

Análise cromatográfica de acelerantes

A gasolina e o diesel são produtos originários do petróleo, obtidos a partir de processos de seu refino, sendo os combustíveis de maior consumo no Brasil (CARVALHO; FILHO, 2014; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). São uma mistura complexa de hidrocarbonetos, cujo número de átomos de carbonos varia de 4 a 12 para a gasolina e de 9 a 20 para o diesel (ou mais) (ASTM-E1388-12, 2012).

Devido à sua abundância e disponibilidade, a gasolina é o acelerante de preferência dos criminosos incendiários. Ela, no entanto, não é a única utilizada. Outros líquidos inflamáveis tais como álcoois, tíner e diesel também podem ser utilizados. Os criminosos não precisam se deslocar em grandes distâncias buscando AC, apenas fazem uso daqueles que estão mais acessíveis a eles no momento e que desempenham satisfatoriamente o papel de incendiar, ou seja, facilmente ignitáveis e que produzem grande quantidade de energia para acelerar um incêndio (STAUFFER; DOLAN; NEWMAN, 2008). Gasolina e diesel, são facilmente comercializados em postos de combustíveis, ou até mesmo podem ser retirados de tanques de combustíveis de veículos próximos. Portanto,

o foco deste trabalho e descrição de métodos a seguir serão direcionados para a gasolina e diesel.

A análise de gasolina e diesel, assim como a de todos os líquidos inflamáveis que possam ser recuperados de detritos de incêndio é preferencialmente realizada por GC/MS. Assim como os métodos de extração, a análise por GC/MS de líquidos inflamáveis recuperados de locais de incêndio é padronizada pela ASTM (ASTM E1618-11, 2011).

A análise inicial consiste em uma comparação visual dos cromatogramas dos íons totais dos líquidos extraídos dos detritos com os de referência. Estes líquidos de referência não são necessariamente padrões de líquidos inflamáveis certificados, podendo ser os adquiridos no comércio local, mesmo porque os criminosos irão utilizar os líquidos oriundos deste comércio local e a comparação terá maior compatibilidade. O laboratório deve manter um registro cromatográfico da análise desses líquidos de referência, analisados sob mesmos parâmetros, visando manter uma biblioteca com a representatividade da Tabela 8, que contém um esquema de classificação de líquidos inflamáveis (ASTM E1618-11, 2011).

Tabela 8 - Esquema de classificação de líquidos inflamáveis.

Classe	**Leve (C_4-C_9)**	**Médio (C_8-C_{19})**	**Pesado (C_9-C_{20+})**
Todas as marcas de gasolina incluindo gasolina mistura com álcool (gasohol) e E85		Gasolina nova (fresh) é tipicamanete da faixa C_4 – C_{12}	
Destilados de petróleo (incluindo os desaromatizados)	Éter de petróleo Alguns fluídos de isqueiro Alguns "*camping fuels*"	Alguns acendedores de carvão Alguns tiners Alguns solventes de limpeza à seco *"Dry cleaning"*	Querosene Diesel Alguns combustíveis de jato Alguns acendedores de carvão
Produtos isoparafínicos	Combustível de aviação Alguns solventes	Alguns acendedores de carvão Alguns tiners Alguns toners de copiadora	Alguns solventes comerciais
Produtos aromáticos	Algumas tintas e removedores de verniz Alguns limpadores de peças automotivas Produtos à base de xileno e tolueno	Alguns limpadores de peças automotivas Alguns solventes de limpeza Alguns veículos de inseticida Aditivos de combustíveis	Alguns veículos de inseticida Solventes de limpeza industrial
Produtos aftalenico-parafinicos	Produtos/solventes à base de ciclohexano	Alguns acendedores de carvão Alguns veículos de inseticida	Alguns veículos de inseticida Alguns óleos de lâmpadas Solventes industriais

		Alguns óleos de lâmpadas	
Produtos alcanos-normais	Solventes Pentano Hexano Heptano	Alguns óleos de lâmpadas Alguns toners de copiadora	Alguns óleos de vela Papel sem carbono (*carbonless forms*) Alguns toners de copiadora
Solventes oxigenados	Álcoois Cetonas Alguns tiners laca Aditivos de combustível Solventes de preparo de superfície	Alguns tiners laca Alguns solventes industriais Limpadores de metais/removedores de brilho	
Outros – miscelânea	Produtos de componente único Produtos com mistura Alguns redutores de esmalte	Produtos derivados de turpetina Alguns produtos com mistura Alguns produtos "*specialty"*	Alguns produtos com mistura Alguns produtos "*specialty*"

Fonte: (ASTM E1618-11, 2011)

A gasolina e o diesel estão classificados como compostos médios e pesados respectivamente. Pode-se dizer que a gasolina se encontra no limite entre leve e pesado, por que engloba hidrocarbonetos desde 4 carbonos (C_4) que faz parte dos compostos mais leves até 12 carbonos (C_{12}) que já são classificados como médios. Não há um critério muito definido para cada classe dos produtos descritos na Tabela 8 acima, no que tange a identidade de compostos, isso por que o guia entende que a composição química de cada líquido poderá variar entre marcas, lotes e até mesmo alterar devido a fatores externos tais como evaporação ou degradação por bactérias ou fungos (HENDRIKSE; SCHÄFER; GRUTTERS, 2016). Cada laboratório irá obter pequenas diferenças na abundância relativa de componentes individuais e nos tempos de retenção, dependendo do histórico da amostra, do procedimento de separação e das condições cromatográficas. (ASTM-E1388-12, 2012).

A biblioteca formada pela análise dos mais variados líquidos inflamáveis servirá de referência, para comparar com o cromatograma do acelerante extraído e direcionar o analista para a identificação do líquido. Por exemplo, se na análise de um cromatograma de um LI extraído e desconhecido, for verificada a presença de compostos classificados como Médios (vide Tabela 8) e que vão de C_4 a C_{19}, o analista pode suspeitar da presença de gasolina, e, para que esta hipótese seja confirmada, deve-se buscar compostos específicos que possam levar a confirmar que se trata definitivamente de gasolina. Tais compostos são

chamados de compostos alvo (TC – Target Compounds) e são específicos para cada tipo de líquido. Na análise de compostos alvo da gasolina (TCA – Target Compound Analysis) geralmente os compostos encontrados são os seguintes (Tabela 9) (ASTM E1618-11, 2011):

Tabela 9 - Compostos alvos da gasolina.

Composto
1,3,5 - trimetilbenzeno
1,2,4-trimetilbenzeno
1,2,3-trimetilbenzeno
Indano
1,2,4,5 – tetrametilbenzeno
1,2,3,5 – tetrametilbenzeno
5- metilindano
4- metilindano
Dodecano
4,7-dimetilindano
2-metilnaftaleno
1-metilnaftaleno
Etilnaftalenos (mistura)
1,3-dimetilnaftaleno
2,3-dimetilnaftaleno

Fonte:(ASTM E1618-11, 2011).

Todos os tipos de gasolina possuem aromáticos em grande quantidade e sua concentração é substancialmente maior que a de alcanos (ASTM E1618-11, 2011).

O Diesel, ao contrário da gasolina, não possui aromáticos e sim alcanos em grande quantidade e do tipo série homóloga (Figura 6). Para os derivados de petróleo pesados, tal como o diesel, os compostos alvos que se deve buscar estão listados na Tabela 10 (ASTM E1618-11, 2011):

Tabela 10 - Compostos alvos dos destilados de petróleo pesados

Composto
Decano
n-butilciclohexano
Trans decalina
Undecano
1,2,3,5 – tetrametilbenzeno
n-pentilciclohexano
Dodecano
n-hexilciclohexano

2-metilnaftaleno
1-metilnaftaleno
Tridecano
n-heptilciclohexano
1,3-dimetilnaftaleno
Tetradecano
n-octilciclohexano
2,3,5 – trimetilnaftaleno
Pentadecano
n-hexano não cíclico
Hexadecano
Heptadecano
Pristano
Octadecano
Fitano
Nonadecano
Eicosano
Heneicosano

Fonte:(ASTM E1618-11, 2011).

Além de se guiar pela busca de compostos apresentados nas Tabela 9 e 10, deve-se também analisar semi-quantitativamente os picos, comparando-se as abundâncias dos compostos alvo com as dos compostos do padrão, que devem manter a mesma proporção tanto no líquido em si quanto em comparação com o padrão.

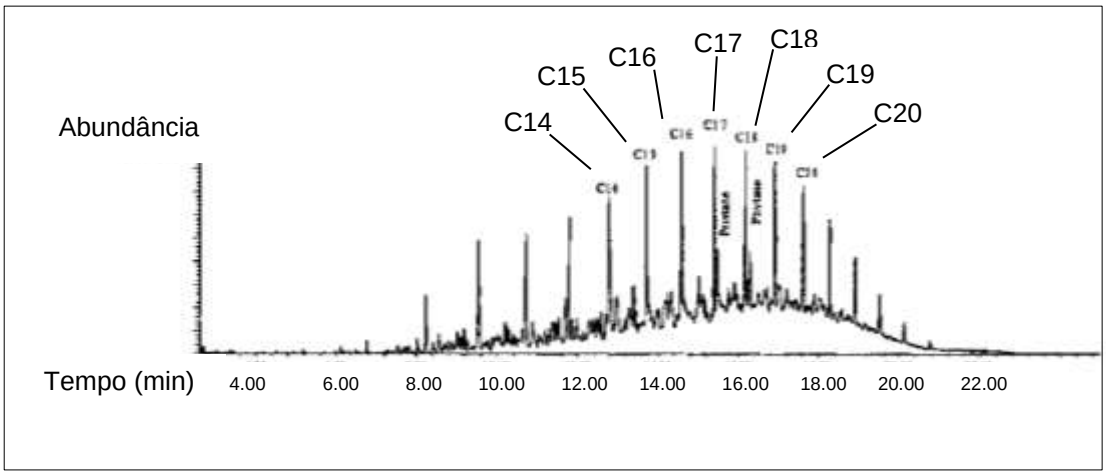


Figura 6 – Exemplo de cromatograma típico do diesel.

Fonte:(ASTM E1618-11, 2011).

Na análise de AC deve-se levar em conta a presença de interferentes que são encontrados nas amostras de detritos e que podem prejudicar a identificação, uma vez que alguns substratos em que estão inseridos os AC são, podem conter, ou serem similares aos derivados de petróleo. É possível

distinguir três classes de interferentes: produtos do substrato, de pirólise e de combustão (STAUFFER, 2004).

Os produtos do substrato são aqueles que já estavam na superfície do detrito antes de ocorrer o incêndio. Eles podem ser de origem natural (como os terpenos que são constituintes naturais de alguns tipos de madeira) ou industrial, como algumas tintas que possuem solventes como querosene em sua composição (STAUFFER, 2004).

Os produtos de pirólise são substâncias produzidas quando o substrato é submetido ao calor, sofrendo degradação de seus componentes em moléculas menores e mais voláteis, sem a presença de oxigênio ou outro tipo de oxidante. O substrato sofre a degradação por três mecanismos principais: cisão aleatória (Figura 7), quebra de grupos laterais (Figura 8) e reversão monomérica (Figura 9). Os produtos gerados para cada substrato são diferentes, pois dependem de sua composição. Com o conhecimento da composição de um material é possível predizer os possíveis interferentes que estarão presentes na análise (STAUFFER, 2004).

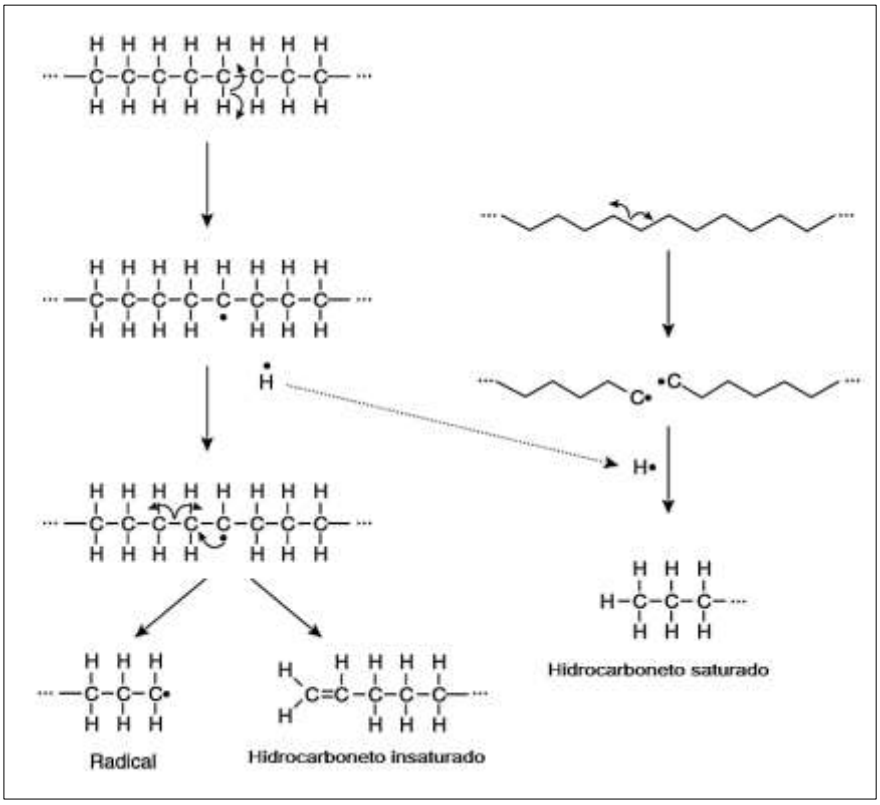


Figura 7 - Mecanismo de degradação de polímeros por cisão aleatória: exemplo do polietileno.
Fonte: (STAUFFER, 2004).

A cisão leva à produção de uma série de alcanos, alcenos e alcadienos, que pode gerar algum tipo de interferência na análise dos cromatogramas do diesel por exemplo, interferindo nas abundâncias dos picos dos compostos alvo.

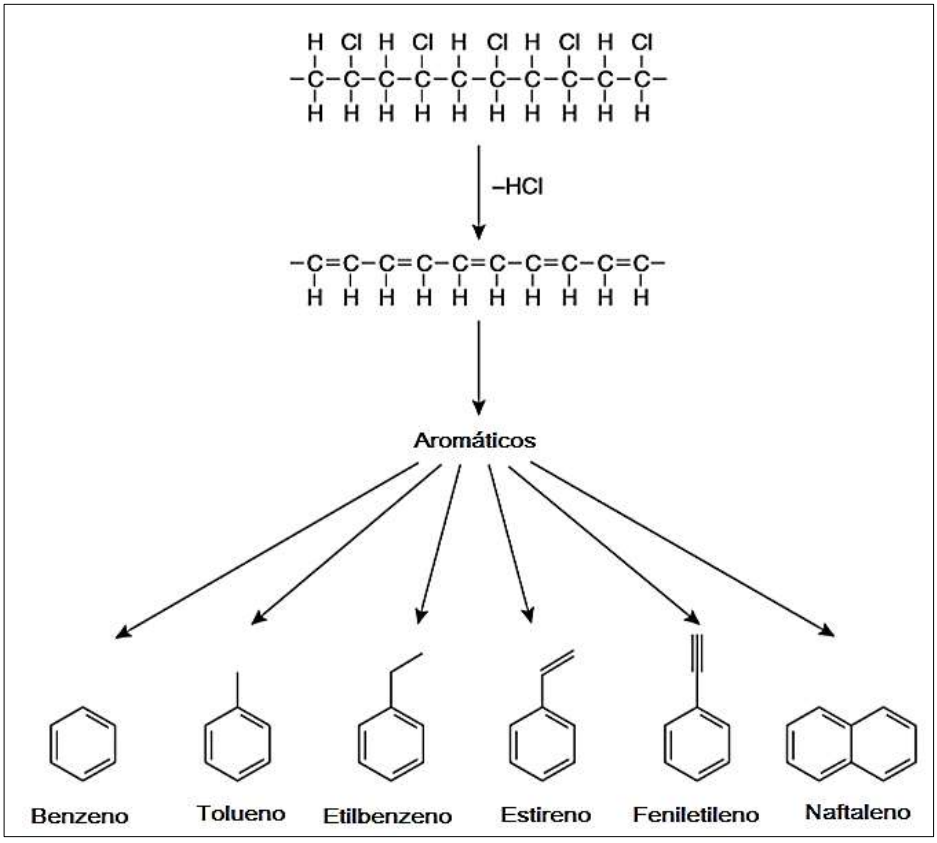


Figura 8 - Mecanismo de degradação de polímeros por quebra de grupos laterais.

Fonte: (STAUFFER, 2004).

Na figura 8, é ilustrada a quebra de grupos laterais do policloreto de vinila (PVC), levando à formação de compostos aromáticos que podem resultar em um falso positivo para gasolina, se o analista não se atentar à composição do substrato. O PVC libera ácido clorídrico (HCl) gasoso no processo, já o poliuretano libera o cianeto de hidrogênio (HCN) pois sua cadeia polimérica contém ao invés de átomos de cloro o cianeto (CN), presentes nos compostos utilizados em sua fabricação tal como o tolueno diisocianato e o 4,4'-difenilmetileno diisocianato (CLEMENTE et al., 2014; STAUFFER, 2004).

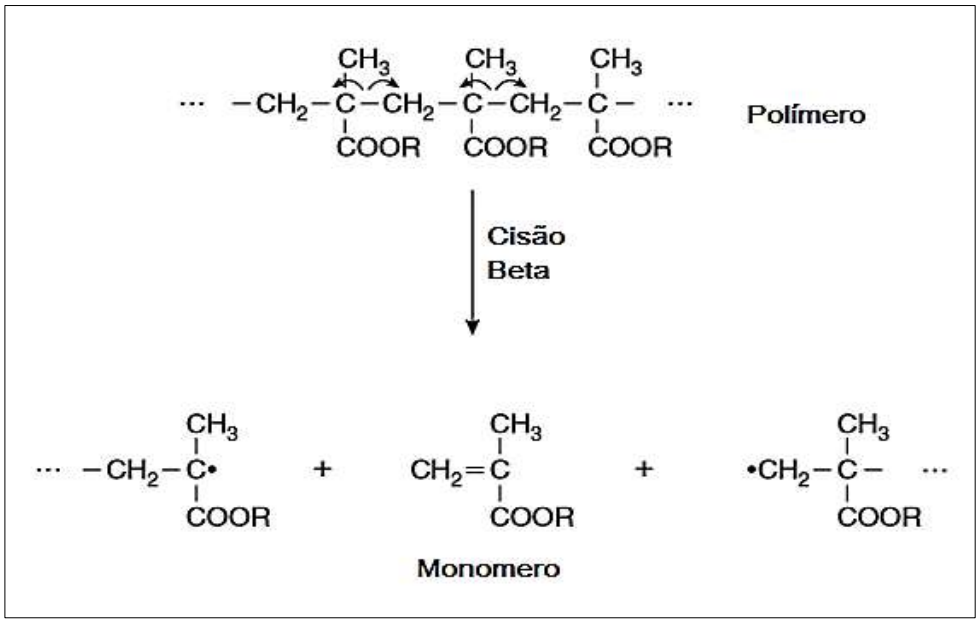


Figura 9 - Mecanismo de degradação de polímeros por reversão monomérica.

Fonte: (STAUFFER, 2004).

Os produtos da reversão monomérica são de menor preocupação para os analistas, por que tais produtos geralmente aparecem em apenas 1 pico como interferente e que é facilmente previsto com o conhecimento da composição do substrato (STAUFFER, 2004).

Por último, os produtos de combustão são formados pela reação do substrato com oxigênio. Se a oxidação for completa, o produto final será CO_2 e H_2O, mas se há falta de oxidante, a queima é incompleta, gerando produtos que não foram completamente oxidados. Como exemplo, podemos citar o polietileno, que ao sofrer combustão gera polipropileno, nylon, polimetilacrilato, entre outros. A maioria dos compostos gerados com a combustão são uma versão oxidada dos produtos originários com a pirólise (STAUFFER, 2004).

A melhor maneira de identificar os interferentes que serão gerados com a queima de um certo material é adquirir uma amostra deste material isenta de acelerante e queimá-la em laboratório sob condições controladas, mantendo-se os cromatogramas destes interferentes em uma biblioteca de referência para consultas nas análises de AC em detritos de incêndio (STAUFFER, 2004).

JUSTIFICATIVA

Não foram encontrados, nas pesquisas realizadas até o momento, estudos brasileiros em periódicos científicos sobre análise de acelerantes em detritos de incêndio, embora existam inúmeros estudos estrangeiros a respeito (citados principalmente no tópico “Métodos de Extração e Estado da Arte”) discutindo melhores métodos de extração, análise e preparo de amostra, visando obter cada vez mais resultados confiáveis no âmbito da química forense e que suportem os argumentos de um laudo pericial.

Tendo em vista o incentivo do uso destas técnicas no âmbito nacional, o desenvolvimento de pesquisas na área e de técnicas acessíveis à realidade brasileira, no que tange acessibilidade à técnica e o uso de recursos financeiros governamentais de maneira consciente, foi desenvolvido este projeto de pesquisa.

OBJETIVOS

1- Desenvolver um método qualitativo de análise de gasolina e diesel, em detritos de incêndio por GC/MS.
2- Desenvolver um dispositivo adsorvente de baixo custo à base de carvão ativado, que possa ser preparado e utilizado em qualquer laboratório de perícia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e utensílio

Padrões de referência de gasolina sem chumbo e diesel (5000 µg.mL^{-1} em metanol) e padrão de referência de alcanos de C_8 a C_{20} (40 µg.mL^{-1} em hexano) foram adquiridos da Sigma – Aldrich (EUA) foram utilizados na etapa do desenvolvimento do método cromatográfico. Para o desenvolvimento do método de extração foi utilizado solvente hexano grau HPLC adquirido da Sigma – Aldrich (EUA), gasolina e diesel combustíveis que foram adquiridos do comércio local. Carvão ativado em pó e D-Glicose anidra, ambos grau analítico, foram adquiridos da Synth (Brasil) e foram utilizados na produção das ACP utilizando-se uma prensa de comprimidos manual.

Preparo das ACP e extração

As ACP foram preparadas na prensa manual, adicionando-se no interior do molde, 0,3 mg de uma mistura de carvão ativado e glicose na proporção 1:16 (m/m) (Figura 10), o molde foi umedecido com água deionizada (com o auxílio de um cotonete) antes da adição da mistura. Foram testados outros tipos de aglutinantes, tais como o sal cloreto de cálcio e sílica, mas somente a glicose foi capaz de aglutinar o carvão ativado apropriadamente no formato de pastilhas. Sendo assim, várias proporções de carvão ativado e glicose foram testadas, e a que resultou em pastilhas mais fisicamente estáveis, isto é, resistentes à manipulação foi a citada acima. A mistura então foi prensada e mantida sob pressão por 5 min, a pastilha formada foi retirada e submetida ao aquecimento por 12h à 60 °C em estufa, como procedimento de limpeza de eventuais contaminantes e secagem da pastilha.

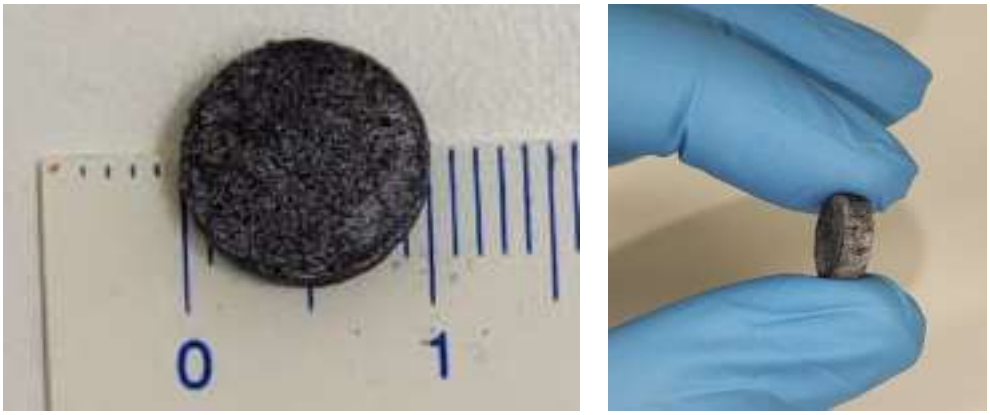


Figura 10 - Aspecto geral da ACP desenvolvida.

Detritos de incêndio foram simulados em laboratório queimando-se tecido de algodão e papel em contato direto com chama. Uma porção destes detritos foi colocada no fundo de um recipiente de vidro dotado de tampa de metal e 400 µL de gasolina e de diesel foram adicionados aos detritos (para os brancos, esta etapa de adição não foi efetuada). A ACP foi suspensa no espaço intermediário à tampa e aos detritos, utilizando-se um barbante (de algodão de 1mm de espessura) fixado à tampa com fita adesiva incolor. O recipiente de vidro montado do modo descrito acima foi colocado em estufa a 100 °C por 240 min. A Figura 11 contém ilustrações dos aparatos descritos:

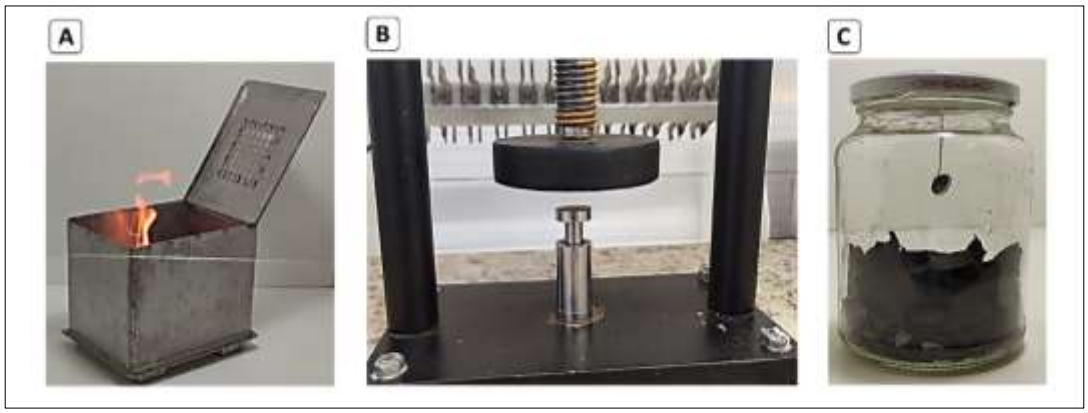


Figura 11 - A. Queima de tecido e papel para simular os detritos, B. Prensa manual e o molde cilíndrico onde as pastilhas foram produzidas e C. Recipiente de vidro contendo os detritos e a pastilha suspensa.

Após o período de aquecimento e resfriamento do frasco à temperatura ambiente, a ACP foi removida do recipiente de vidro e colocada em tubos de vidro, 1 mL de hexano foi adicionado para a extração, que foi realizada sob agitação horizontal por 5 min a 120 rpm. Então 10 µL do extrato foi coletado e

transferido para um frasco de vidro de 1,5 mL, diluído com 50 µL de hexano e injetado no GC/MS.

Foram realizados seis ensaios (de 1 a 6 na Tabela 11), em duplicata, a fim de verificar a melhor condição de temperatura e tempo para o método de extração, de acordo com a Tabela 11. A duplicata foi realizada com 2 vidros contendo a ACP suspensa, os detritos e uma mistura de gasolina e diesel, tal como descrito acima.

Tabela 11 - Diferentes temperaturas e tempos que foram testados para a extração de gasolina e diesel dos detritos.

Ensaio	Temperaturas (°C)	Tempo (min)
1	50	240
2	60	155
3	60	325
4	75	120
5	75	240
6	100	240
Branco	100	240

Avaliação qualitativa da extração por ACP

Foi avaliada a extração por ACP de modo qualitativo, ou seja, qual volume de AC o método é capaz de recuperar e que ainda seja possível a identificação dos compostos alvos. Para isso, foram utilizados frascos de HS de 20 mL, no qual foram suspensas as ACP com o uso de um fio de poliamida (0,25 mm de espessura) sem a presença dos detritos. Foram preparados 12 frascos, metade deles contendo gasolina e a outra diesel, adicionando-se 6 diferentes volumes: 1, 5, 10, 20, 30 e 40 µL de AC no fundo de cada frasco. Foi realizada também uma extração por ACP na ausência de AC, para avaliar o “branco” do frasco e fio de poliamida. Os frascos foram colocados em estufa e submetidos à aquecimento por 100°C por 240 min. A extração e o preparo do frasco para a injeção no GC/MS, foram efetuados como descrito no tópico anterior.

Foram utilizados frascos HS uma vez que se pretendia padronizar a vedação do frasco evitando-se possíveis perdas desiguais por evaporação. O fio de poliamida foi escolhido com o propósito de não interferir na capacidade de

adsorção dos vapores, já que não é poroso (como o fio de algodão) e seu diâmetro é reduzido.

Análise de amostras de detritos de incêndios

Utilizando-se o método de extração por ACP descrito acima, foram analisadas 7 amostras de detritos de incêndio, com as seguintes características:

Tabela 12 – Amostras de detritos de incêndio analisadas por ACP e sua composição.

Amostra	Composição dos detritos
1	Papel e papelão
2	Saco de plástico de cor branca
3	Vidro, tecido de algodão e folhas
4	Vidro
5	Papelão
6	Papelão e papel
7	Papelão e tecido de algodão

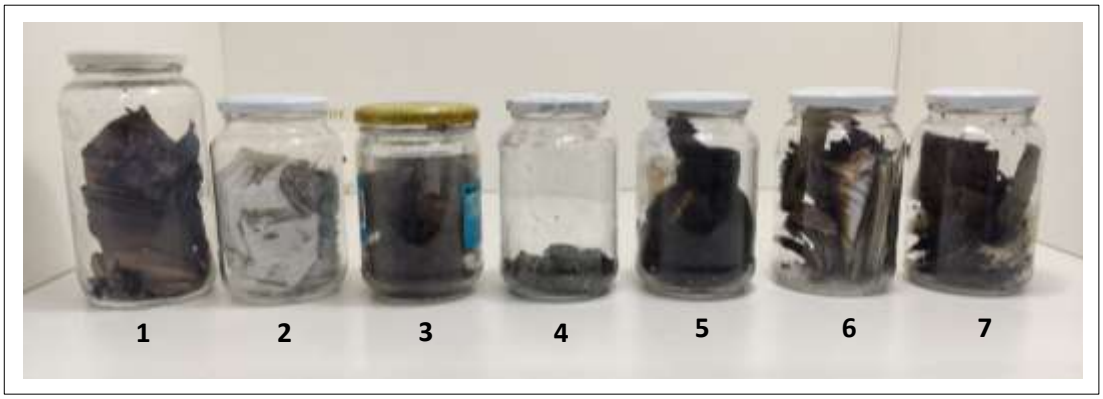


Figura 12 – Aspecto geral dos frascos contendo as amostras de detritos de incêndio.

As amostras de 1 a 5 foram coletadas de cena de crime de incêndio nos quais se suspeitava do uso de AC. As amostras 6 e 7 foram simuladas, utilizando-se gasolina e diesel respectivamente. Papelão e papel (frasco n° 6) e papelão e tecido de algodão (frasco n° 7) foram embebidos em gasolina e diesel respectivamente e o fogo foi iniciado. As chamas progrediram até que 80% aproximadamente do material estivesse chamuscado/carbonizado e então as chamas foram apagadas por abafamento.

As amostras foram armazenadas em frascos de vidro à -20 °C até o momento da análise.

Instrumentação

As análises foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa modelo 7890A acoplado com espectrômetro de massas modelo 7683, com amostrador automático da Agilent Technologies® (Santa Clara, CA, USA). A coluna capilar de sílica fundida utilizada foi a DB-5MS, com fase (5%-fenil)-metilpolisiloxano (30m × 0,25mm × 0,25µm) (Agilent, Santa Clara, CA, USA). Como gás de arraste foi utilizado Hélio a um fluxo de 1 $mL.min^{-1}$. A temperatura do injetor foi mantida à 260°C e o modo de injeção foi *splitless*. O seguinte programa de temperatura foi utilizado: temperatura inicial de 50 °C (tempo de espera de 5 min) aumentando para 260°C a uma taxa de $20°C.min^{-1}$, com um tempo de espera final de 0,2 min e tempo total de análise de 15,7 min. A temperatura da fonte e do quadrupolo foram ajustadas em 230°C e 150°C, respectivamente. O detector foi ajustado para operar no modo *full scan* e nas tabelas 13 e 14 estão os compostos monitorados para gasolina e diesel.

Tabela 13 - Compostos alvos monitorados para a gasolina.

N°	m/z	Tempo de retenção (min)	Composto Alvo
1	105,120,91	8,117	1-etil-3-metilbenzeno
2	119,105,134	8,884	1,4-dietilbenzeno
3	119,134,91	9,548	1,2,3,5-tetrametilbenzeno
4	117,132,115	9,754	1-metil-2-(2-propenil)benzeno
5	117,132,115	9,84	1-metil-4-(2-propenil)benzeno
6	131,146,115	10,191	2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-indano

Tabela 14 - Compostos alvos monitorados para o diesel.

N°	m/z	Tempo de retenção (min)	Composto Alvo
7	57,43,41	9,332	undecano
8	57,4371	10,24	dodecano
9	57,43,41	11,023	tridecano
10	57,43,41	11,731	tetradecano
11	57,43,41	12,39	pentadecano
12	57,43,41	13,011	hexadecano
13	57,43,41	13,594	heptadecano
14	57,43,41	14,145	octadecano

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seleção dos compostos alvos da gasolina e diesel

Soluções de gasolina e diesel combustível na concentração de 5 $mg.mL^{-1}$ em hexano, foram analisados por GC/MS separadamente e sem terem sido extraídos por ACP. Analisando-se os cromatogramas, foram selecionados os picos mais bem definidos para serem os compostos alvos (Figuras 13 e 14). Eles foram identificados por análise do espectro de massas e comparação com a biblioteca NIST nas mesmas condições de ionização. Os picos que foram identificados estão numerados de 1 a 6 para a gasolina e de 7 a 12 para o diesel e a identidade deles se encontra nas Tabelas 13 e 14.

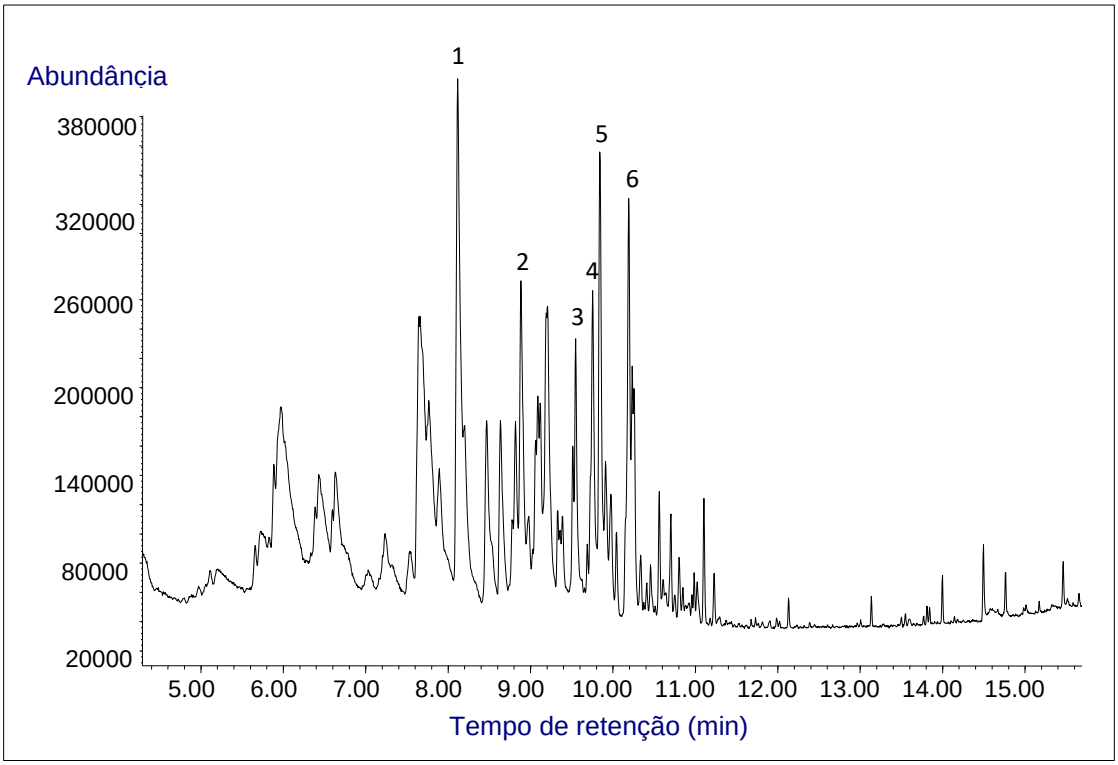


Figura 13 - Cromatograma típico da gasolina (5 mg.mL^{-1}) em hexano. Os compostos numerados de 1 a 6 encontram-se listados na Tabela 13.

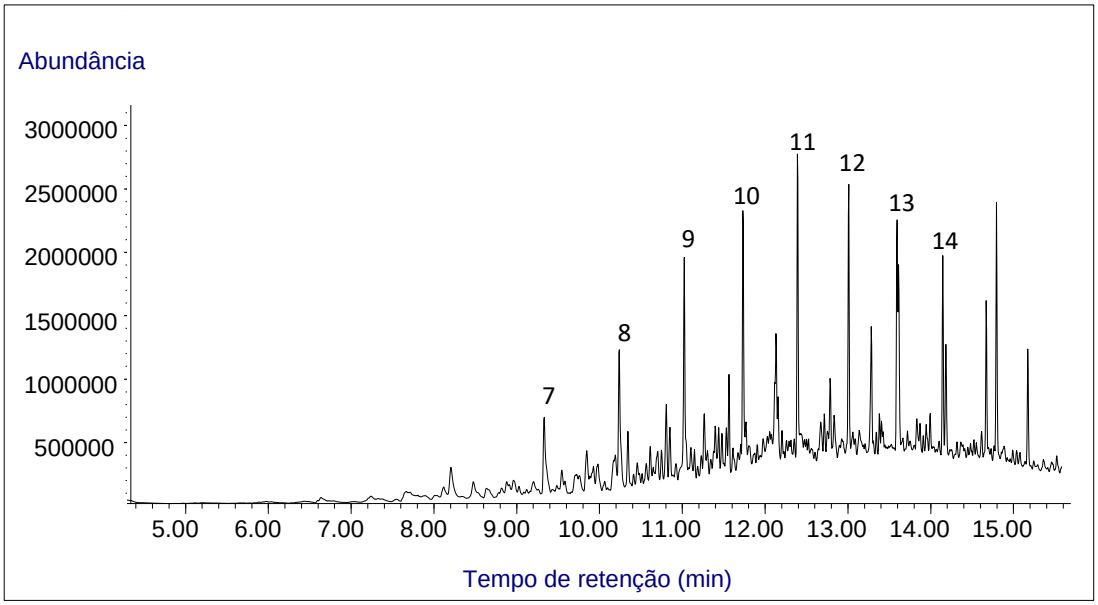


Figura 14 - Cromatograma típico do diesel (5 mg.mL^{-1}) em hexano. Os compostos identificados estão na Tabela 14.

Otimização da extração de gasolina e diesel por ACP

Assim que os compostos alvo para gasolina e diesel foram definidos, as condições de extração desses combustíveis por ACP foi otimizada. As condições de extração testadas, ou seja, tempo e temperatura, estão listadas na Tabela 11. Na Figura 15 está o cromatograma da extração da mistura de gasolina e diesel na condição testada n°6 (100°C for 240 min). Também foi testada uma extração do “branco” (com o recipiente de vidro contendo os detritos, a pastilha suspensa e sem adição de gasolina ou diesel), que foi submetido à extração à 100°C por 240 min, para investigar possível presença de interferentes nas pastilhas, recipiente ou detritos. O cromatograma da extração do “branco” pode ser visto na Figura 16. A fim de evitar possível *carryover*, 1 µL de hexano foi injetado no GC/MS entre cada análise cromatográfica.

Pelo cromatograma da Figura 16, verifica-se que o aparato utilizado na extração, recipiente, detritos, linha de suspensão e a própria pastilha não possuíam interferentes de análise que pudessem suprimir o sinal dos analitos ou que levassem à uma falsa interpretação.

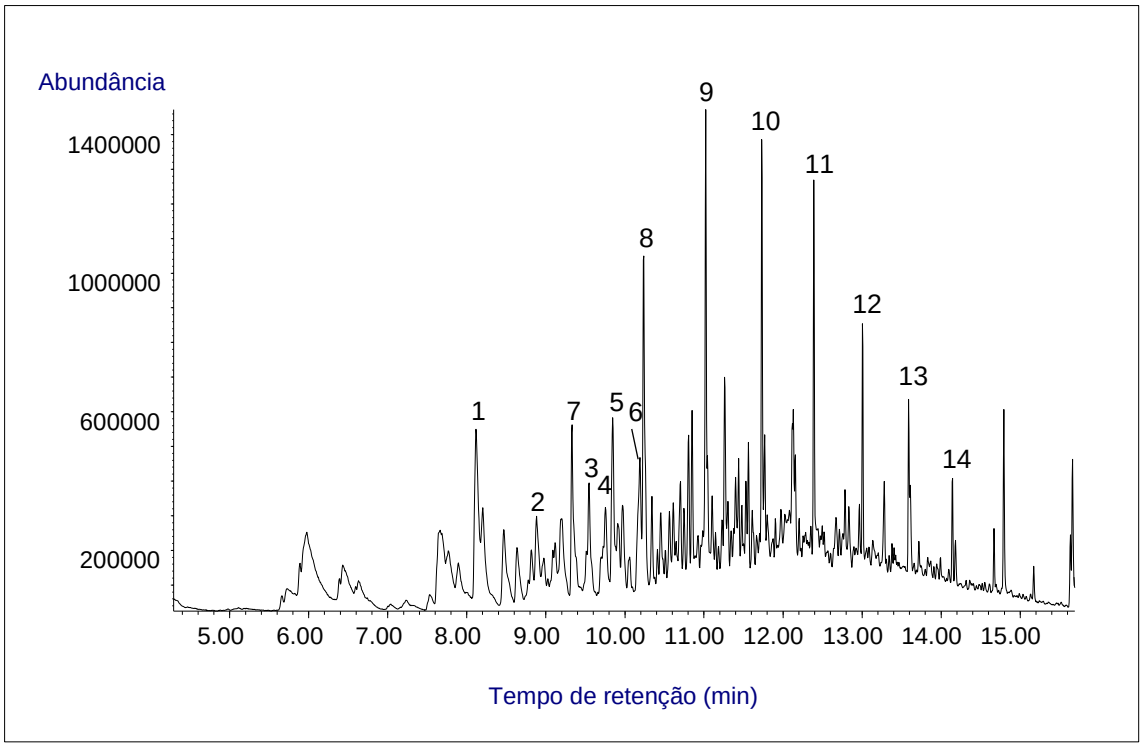


Figura 15 - Cromatograma típico da mistura de gasolina e diesel extraídos dos detritos por ACP a 100°C por 240 min.

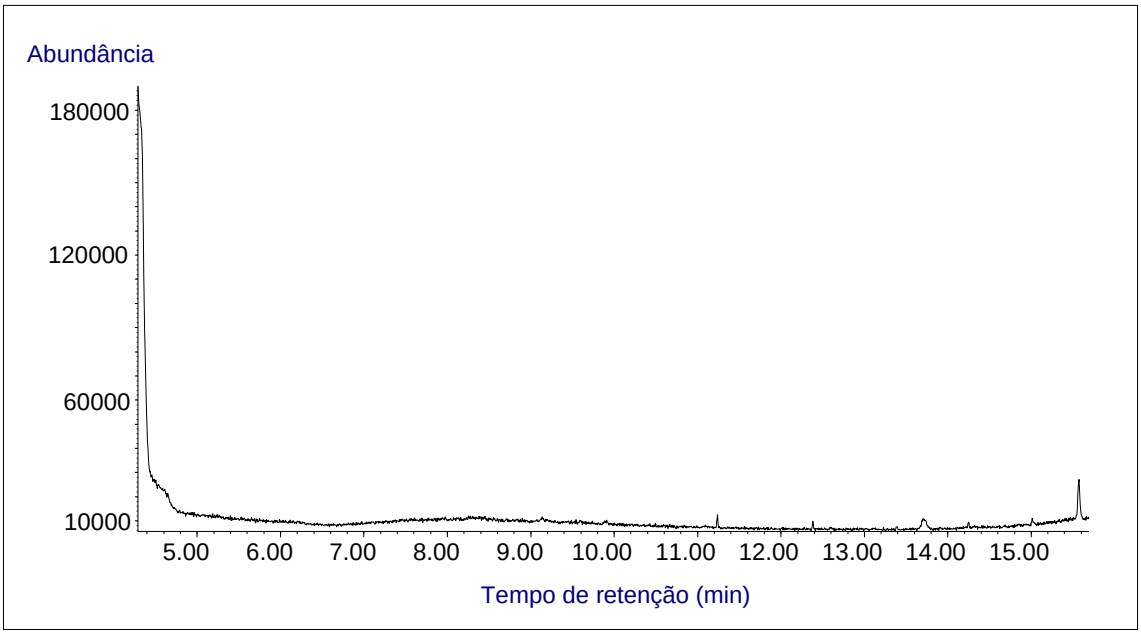


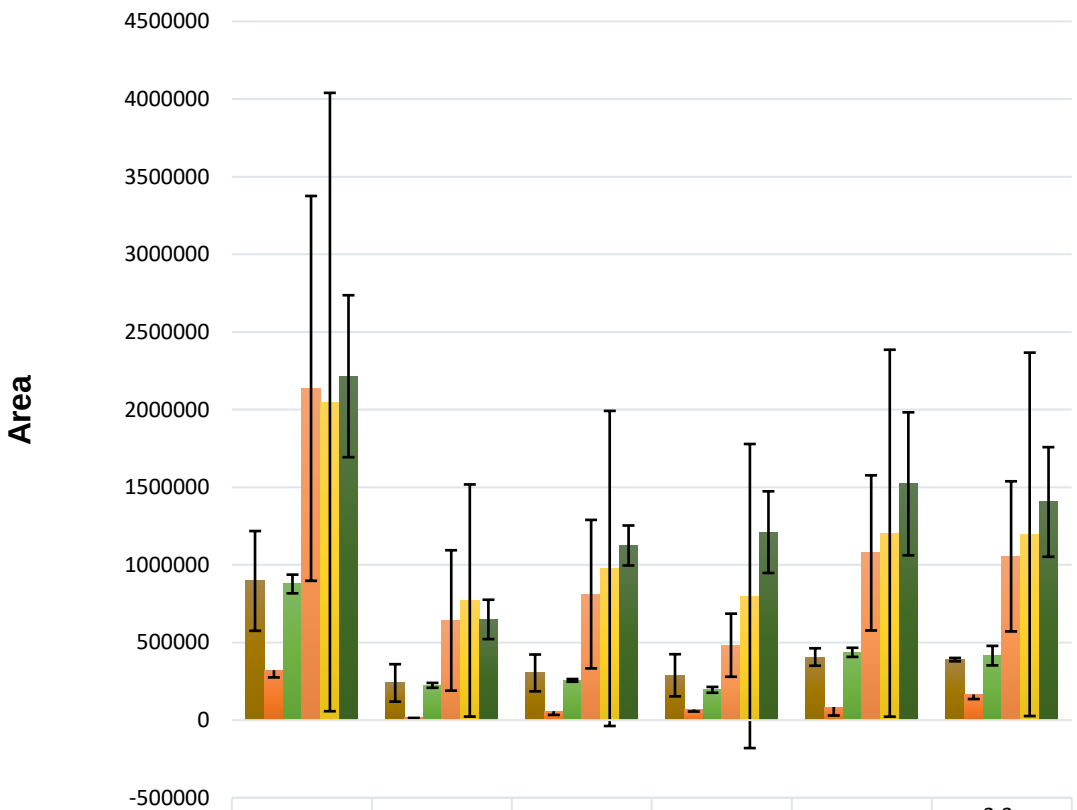
Figura 16 - Cromatograma da extração do “branco”.

Inicialmente, temperaturas maiores que 100 °C foram testadas para extração com ACP. Foi verificado que nessas condições as pastilhas deformavam, indicando que a temperatura de trabalho das pastilhas devem ser sempre abaixo de 100°C, porque uma vez deformadas, a extração é prejudicada, não ocorrendo a extração da gasolina e do diesel. A possível explicação para este fato pode ser que com a deformação, as pastilhas percam sua porosidade, diminuindo a superfície de contato para adsorção.

As Figuras 17 e 18 mostram gráficos de barras das áreas dos sinais cromatográficos para cada composto e condição listada na Tabela 11. As áreas apresentadas no gráfico de barras são uma média das duplicatas de uma mesma condição para cada composto. Os números se referem a cada composto monitorado listado nas Tabelas 13 e 14.

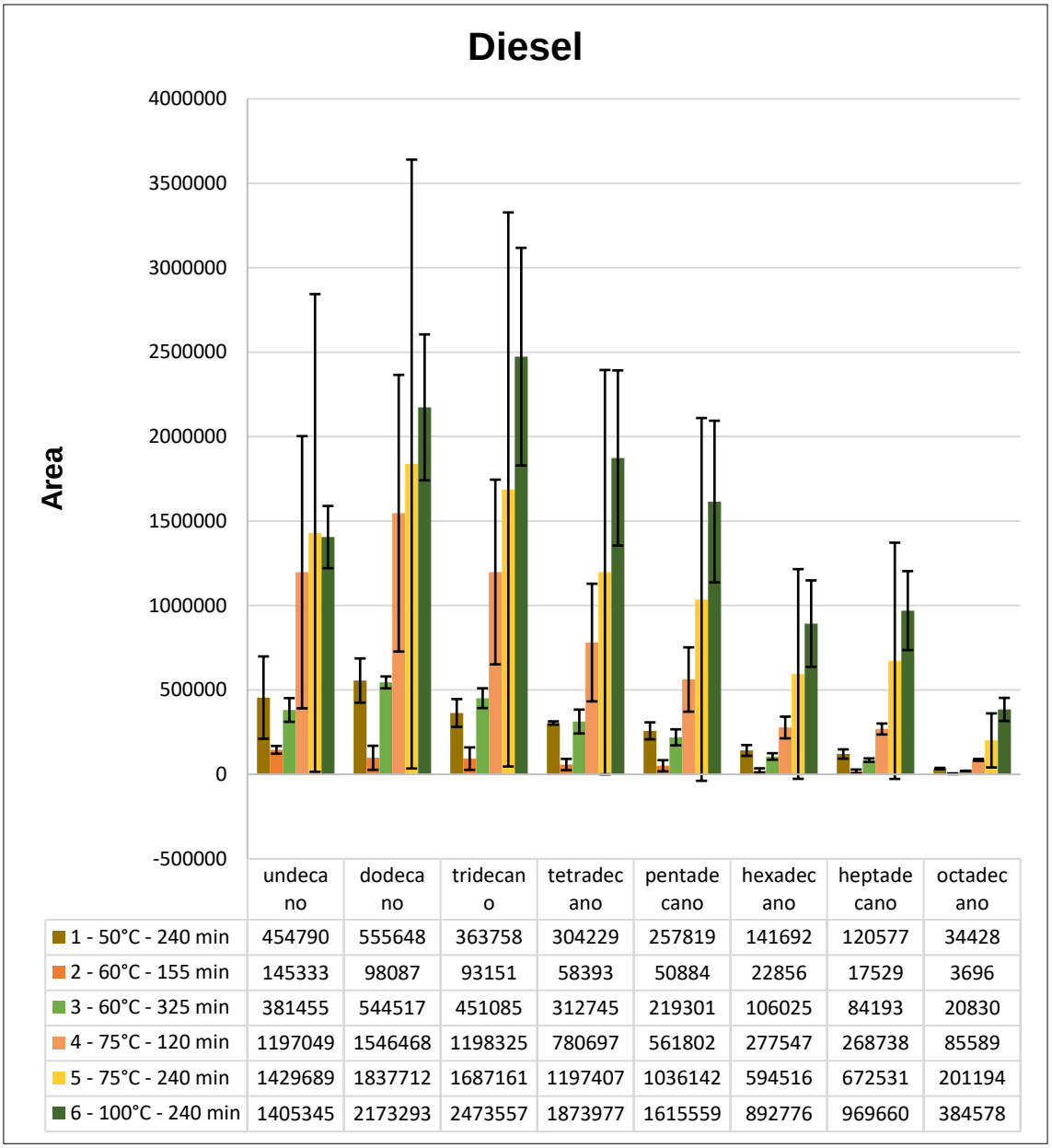
Os resultados foram similares para a gasolina e diesel e sugerem que a condição ótima de extração com ACP para este conjunto de testes foi 100°C por 240 min, já que nesta condição foram obtidas as maiores áreas dos sinais para a maioria dos compostos. A pior condição foi observada para a n° 2 (60°C por 155 min), com menores áreas de pico observadas para todos os compostos. No geral, tempo maiores de extração levaram a aumentos das áreas dos picos para cada composto alvo, com exceção do composto n° 1 na condição n°5 (75°C por

240 min). A condição n° 1 (50°C por 240 min) tem uma temperatura menor que a pior condição observada (n°2, 60°C por 155 min), no entanto foram observadas maiores áreas de pico para a n° 1 do que para a n° 2. Apesar de se ter observado que melhores respostas (em termos de áreas de pico) ocorreram em temperaturas mais elevadas, o aumento de tempo de extração se mostrou também bastante influente na qualidade da extração por ACP.



	1-etil-3-metilbenzeno	1,4-dietilbenzeno	1,2,3,5-tetrametilbenzeno	1-metil-2-(2-propenil)benzeno	1-metil-4-(2-propenil)benzeno	2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-indano
1 - 50°C - 240 min	896464	239481	304040	288778	406523	389709
2 - 60°C - 155 min	321367	16376	57362	68961	84352	164793
3 - 60°C - 325 min	876790	223942	255908	195102	436626	415285
4 - 75°C - 120 min	2136453	641867	811356	482365	1076977	1054726
5 - 75°C - 240 min	2048632	770385	976771	799219	1203757	1196587
6 - 100°C - 240 min	2214931	648453	1124718	1210603	1521778	1404938

Figura 17 - Resposta (áreas dos picos) para cada composto da gasolina (listados na Tabela 13) obtidas por diferentes temperaturas e tempos de extração.



	undecano	dodecano	tridecano	tetradecano	pentadecano	hexadecano	heptadecano	octadecano
1 - 50°C - 240 min	454790	555648	363758	304229	257819	141692	120577	34428
2 - 60°C - 155 min	145333	98087	93151	58393	50884	22856	17529	3696
3 - 60°C - 325 min	381455	544517	451085	312745	219301	106025	84193	20830
4 - 75°C - 120 min	1197049	1546468	1198325	780697	561802	277547	268738	85589
5 - 75°C - 240 min	1429689	1837712	1687161	1197407	1036142	594516	672531	201194
6 - 100°C - 240 min	1405345	2173293	2473557	1873977	1615559	892776	969660	384578

Figura 18 - Resposta (áreas dos picos) para cada composto do diesel (listados na Tabela 14) obtidas por diferentes temperaturas e tempos de extração.

Volumes limites na extração por ACP

Segundo a ASTM E1618-11 (2011), para um cromatograma ser considerado ideal para a identificação de AC em detritos de incêndio, os picos dos compostos alvos devem apresentar abundâncias entre 50% e 100% da escala cheia do cromatograma (ASTM E1618-11, 2011). Baseado nesta informação, e buscando-se o cromatograma contendo todos os compostos alvo (Tabelas 13 e 14), foram analisados os cromatogramas das extrações de 1, 5, 10, 20, 30 e 40 µL de gasolina e diesel. Verificou-se que o volume mínimo de coleta do método

de extração por ACP é 20 µL para o diesel e 40 µL para a gasolina. As figuras 19 e 20 mostram os cromatogramas das extrações de 40 µL para a gasolina e de 20 µL para o diesel, respectivamente. Nota-se que todos os compostos alvo da gasolina atingiram valores de abundância acima de 50% da escala cheia (Figura 19) e para o diesel, dos 8 compostos alvo, apenas 3 deles não ultrapassaram os 50%.

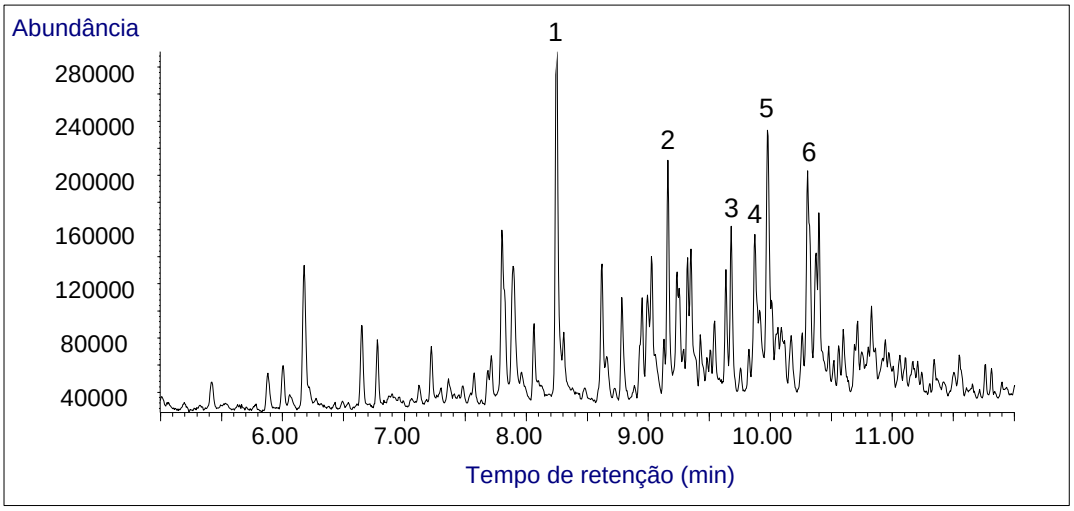


Figura 19 – Cromatograma da extração de 40 µL de gasolina, na ausência de detritos, a 100°C por 240 min.

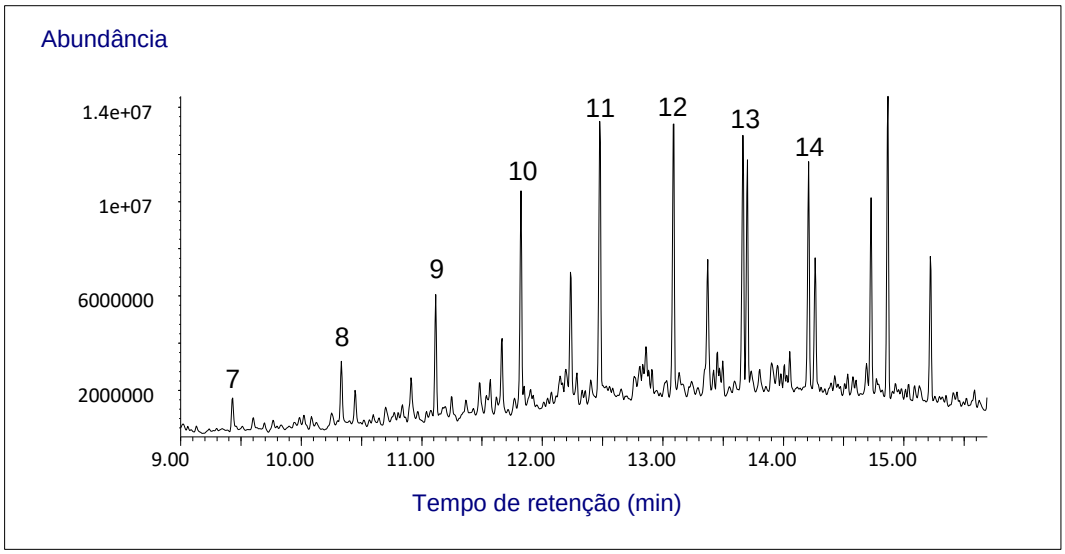


Figura 20 – Cromatograma da extração de 20 µL de diesel, na ausência de detritos, a 100°C por 240 min.

Na extração do “branco” não foi identificada a presença de interferentes, tal como mostrado na figura 16.

Se comparados os volumes de recuperação e a abundância máxima atingida pelos compostos alvo do diesel e da gasolina, nas Figuras 19 e 20, verifica-se que o método de extração por ACP é mais eficiente para a extração do diesel. O volume mínimo de recuperação do diesel é 2 vezes menor do que o volume da gasolina e abundância máxima do diesel é 50 vezes maior do que a abundância máxima da gasolina. A gasolina contém compostos de maior volatilidade quando comparados com os compostos do diesel. Por esse motivo, no processo de manipulação da ACP (posterior à extração por HS), os compostos da gasolina adsorvidos na ACP podem evaporar, acarretando a diminuição da recuperação.

Análise das amostras de detritos de incêndio

A análise da presença ou ausência de AC nas amostras de 1 a 5 da Tabela 12 não foi possível porque as ACP deterioraram durante o processo de extração. Nos frascos de 1 a 5, quando retirados do freezer (-20°C) foi observado que houve formação de gelo no interior do frasco e com o aquecimento, a água evaporou e dissolveu a glicose utilizada como aglutinante das ACP. Não foi possível obter informação acerca do modo de extinção do fogo utilizado pelos bombeiros, mas devido à formação do gelo no interior dos frascos, muito provavelmente foi utilizada água no controle das chamas.

Já os frascos 6 e 7, descritos na Tabela 12, não foi observada a formação de gelo e a extração aconteceu normalmente. As Figuras 21 e 22 contém os cromatogramas da extração dos frascos 6 e 7.

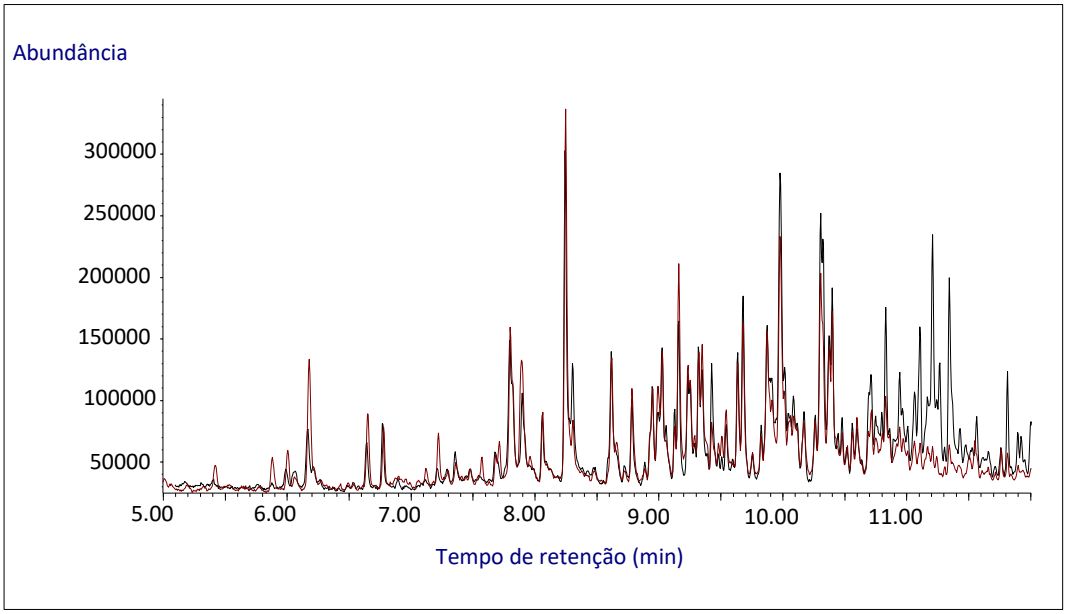


Figura 21 – Cromatograma da análise da amostra n° 6 da tabela 12 (em preto), sobreposto ao cromatograma da extração de 40 µL de gasolina sem detritos (em vermelho).

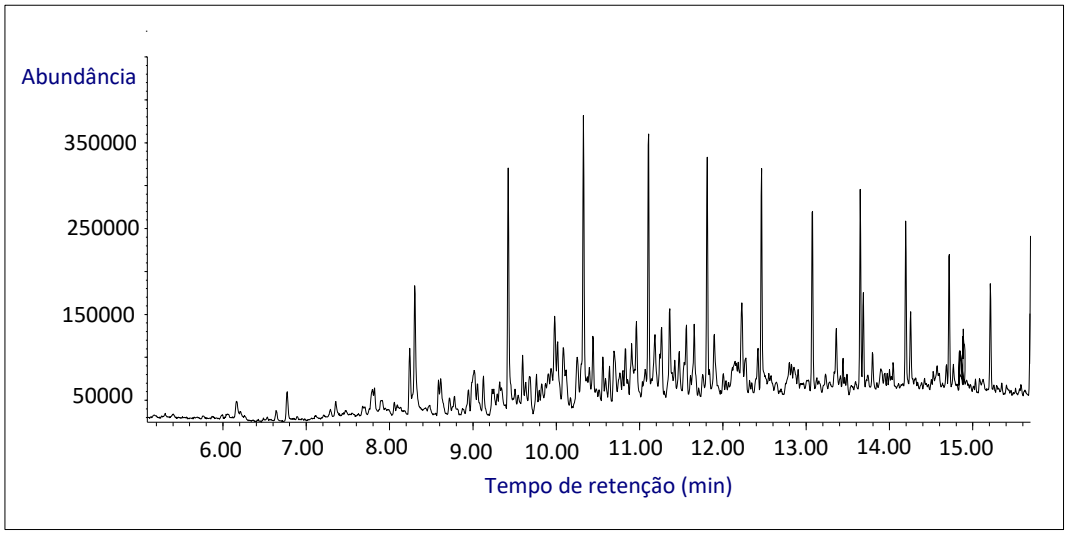


Figura 22 – Cromatograma da análise da amostra n° 7 da tabela 12.

Na figura 21, para comparação do perfil de compostos, foi sobreposto ao cromatograma da extração do frasco 6 (em preto), o cromatograma da extração de 40 µL gasolina sem detritos da Figura 19 (em vermelho). A principal diferença entre essas duas extrações é que na primeira (frasco 6), a gasolina foi submetida à ação do calor do fogo. É possível observar pela comparação que, na gasolina extraída do frasco 6, houve um aumento nas abundâncias dos compostos de maior tempo de retenção, que possuem menor pressão de vapor. Com o aquecimento provocado pelo fogo, a tendência é que compostos de maior

pressão de vapor, tenham sua concentração diminuída. Os compostos menos voláteis tendem a ser mais presentes nas amostras de detritos que sofreram maior influência da temperatura, alterando o perfil/proporção das abundâncias entre os compostos alvo (CAFE, 1988).

Com a ação do fogo, o diesel não sofreu mudança no perfil de compostos (Figura 21), ou seja, proporção entre os seus compostos alvos foi mantida e o cromatograma característico do diesel ainda pôde ser observado.

CONCLUSÃO

O estudo atingiu o objetivo inicial quanto ao desenvolvimento de um método qualitativo para a análise de gasolina e diesel em detritos de incêndio por GC/MS. Quanto ao segundo objetivo, que se trata do desenvolvimento de um dispositivo adsorvente de baixo custo à base de carvão ativado, este estudo resultou em um material promissor, uma vez que foi capaz de extrair os compostos alvos selecionados para a gasolina e diesel (em baixa concentração), mas que não pode ser considerado acabado, uma vez que possui algumas características que necessitam de ajustes em estudos futuros, para que seja um método utilizável em qualquer laboratório de perícia. Algumas novas aplicações da ACP também devem ser testadas, ampliando-se as possibilidades de uso do novo material adsorvente.

Para que seja uma técnica universal, capaz de identificar uma ampla gama de substâncias, outros tipos de acelerantes devem ser estudados, de modo a verificar a capacidade de extração de substâncias diversas que englobem aquelas descritas na Tabela 8. O que foi demonstrado até o momento é que o método é adequado para a extração de gasolina e diesel de detritos de incêndio, permitindo a detecção de todos os compostos alvo selecionados para estes combustíveis adicionados aos detritos.

O método de extração demonstrou ter uma capacidade de recuperação menor para a gasolina, indicando que no processo pode ter ocorrido perdas por evaporação. Isso sugere também que poderá ocorrer uma baixa recuperação de compostos ainda mais voláteis como por exemplo etanol e acetona. Uma possível solução para este problema pode estar na realização de um duplo *Headspace*, ou seja, após o *Headspace* para a extração dos acelerantes dos detritos com a ACP, em substituição à extração por solvente, realizar uma extração dos acelerantes adsorvidos na ACP com outro *Headspace*, colocando a ACP no interior de um vidro apropriado de 20 ou 10 mL (como os utilizados no procedimento de avaliação qualitativa da extração por ACP, ver o tópico “MATERIAIS E MÉTODOS”) e submeter à extração automatizada ou manual seguida de análise por GC/MS. A diminuição de etapas de manuseio da ACP pode aumentar a capacidade de recuperação. Além disso, evitando-se o uso de

solvente na etapa de extração, elimina-se a possibilidade de contaminação, ou seja, nos casos em que o solvente utilizado pelo criminoso como acelerante seja o mesmo utilizado como o extrator.

Além dos mencionados neste estudo, outros aglutinantes devem ser testados, principalmente aqueles insolúveis em água, para que seja possível a extração de acelerantes dos detritos que contenham umidade. O aglutinante utilizado neste estudo permite apenas a análise de detritos oriundos de incêndio que foram extintos por abafamento ou com o uso de extintores de CO_2. É importante também que seja padronizada o modo de fabricação das ACP, já que o nível de compactação pode interferir na durabilidade da pastilha e na quantidade de poros necessários à extração eficiente, por exemplo, pouca compressão mantém boa quantidade de poros, mas não garante a resistência da ACP e muita compressão pode ocorrer o oposto.

Existem algumas situações, que apesar de não terem sido testadas e estudadas neste trabalho, podem ser objeto de estudos futuros uma vez que podem ser vantajosas para o trabalho de perícia criminal. A primeira delas engloba a seguinte situação: O criminoso ou suspeito é identificado, e em buscas em sua residência, veículo pessoal ou pertences, é encontrado um recipiente de acelerante, esvaziado, o qual suspeita-se que continha o líquido utilizado no cometimento do crime de incêndio. Neste caso, se faz necessário o procedimento de recuperação dos resquícios deste líquido do interior do recipiente, e a ACP pode ser utilizada, colocando-se a ACP em contato com os resquícios, já que o método descrito neste estudo foi capaz de recuperar quantidades reduzidas de acelerantes (20µL para o diesel e 40µL para a gasolina). A identificação do líquido do interior do galão é importante para confronto com o líquido identificado em cena de crime e em casos de correspondência, ter evidências da presença do suspeito no local do incêndio, fato crucial para o processo penal.

Semelhante ao descrito no parágrafo anterior e assim como desenvolvido por (HALL; WHITE; GAUTAM, 2016), as ACP também podem ser testadas para coleta de líquidos depositados em superfícies que não são possíveis de serem extraídas para serem levadas ao laboratório, colocando-se a ACP em contato

direto com o AC a ser coletado, sem que haja uma destruição parcial do local de crime.

Por último, o método de extração descrito neste trabalho oferece material para ser guardado como contraprova. No trabalho de polícia judiciária, a contraprova é um importante recurso utilizado quando é necessário ou requisitado um novo exame. Se corretamente armazenado, obrigatoriamente em vidros *Headspace* e a baixas temperaturas para que não ocorra ou que seja evitada a evaporação, o extrato, ou seja, o solvente hexano contendo os acelerantes extraídos da ACP, pode ser guardado como contraprova. Isto por que, uma vez que somente 10 µL são utilizados para injeção no equipamento, o restante (990 µL) mediante correto armazenamento, pode preservar adequadamente os AC e permitir uma reanálise caso necessário/requisitado. As condições de preservação, ou seja, temperatura e tempo em que o extrato pode ser armazenado sem prejuízos aos AC, necessitam ser testados pelo laboratório que tem intenção no armazenamento.

Conclui-se então que o método desenvolvido neste estudo se trata de uma etapa preliminar, precursora de diversos estudos futuros, baseados ou não nas ideias expostas nesta conclusão, com intenção de aprimoramento do método de extração por ACP. Este método demonstrou-se promissor para uma técnica eficiente e de baixo custo que possa ser utilizada em laboratórios forenses, facilitando o trabalho da perícia e incentivando o crescimento da área de perícia de incêndio no Brasil.

REFERÊNCIAS

ASTM E1618-11. **Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry - E1618-11**. West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/E1618-11.2.

ASTM-E1386-15. **Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Solvent Extraction**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/E1386.htm. Acesso em: 3 maio. 2021.

ASTM-E1388-12. **Standard Practice for Sampling of Headspace Vapors from Fire Debris Samples**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012. Disponível em: https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E1388-12.htm. Acesso em: 23 mar. 2021.

ASTM-E1412-07. **Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration With Activated Charcoal**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019. Disponível em: https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E1412-07.htm. Acesso em: 3 maio. 2021.

ASTM-E2154-15A. **Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Solid Phase Microextraction (SPME)**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/E2154.htm. Acesso em: 3 maio. 2021.

BRANNIGNAN, F. L.; BRIGHT, R. G.; JASON, N. H. **Fire Investigation Handbook**. [s.l.] : National Bureau of Standards, 1980. Disponível em: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/hb/nbshandbook134.pdf. Acesso em: 26 abr. 2021.

BRASIL. Dos crimes contra a incolumidade pública, Capítulo I, Dos crimes de perigo em comumBrasil, 1940. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del2848.htm.

BRASIL. Decreto Lei nº 3.689 de 03 de Outubro de 1941**Código de Processo Penal**, 1941. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del3689.htm. Acesso em: 17 out. 2021.

CAFE, A. D. **Analysis of Accelerants in Fire Debris By Capillary Gas Liquid Chromatography**. 1988. *[S. l.]*, 1988. Disponível em: https://www.tcforensic.com.au/docs/AD_Cafe_Masters.pdf.

CARVALHO, F. I. M.; FILHO, H. A. D. Estudo da qualidade da gasolina tipo a e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 37, n. 1, p. 33–38, 2014. DOI: 10.1590/S0100-40422014000100007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000100007&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 24 mar. 2021.

CATALUÑA, R.; SILVA, R. Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 29, n. 3, p. 580–585, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000300029. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300029&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 26 abr. 2021.

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico - Óleo Diesel**. [s.d.]. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ÓLEO DIESEL. Acesso em: 26 abr. 2021.

CLEMENTE, Marcelo; ROCHA, Roberta J.; IHA, Koshun; ROCCO, José A. F. F. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 37, n. 6, p. 982–988, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140154.

Disponível em: http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140154. Acesso em: 6 maio. 2021.

DEHAN, John; KIRK, Paul Leland; ICOVE, David J. **Kirk's fire investigation**. 7 ed ed. [s.l.] : Pearson-Prentice Hall, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/258512638_Kirk's_fire_investigation.

DONINI, Marcela. **Espuma transformou boate Kiss em câmara de gás**. 2013. Disponível em: https://veja.abril.com.br/brasil/espuma-transformou-boate-kiss-em-camara-de-gas/. Acesso em: 26 abr. 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional Brazilian Energy Balance. *[S. l.]*, 2020. Disponível em: https://www.mendeley.com/catalogue/7bd12e0a-520f-313d-838a-0624e3e9713f/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_catalog&userDocumentId=%7Bd72745b5-2fb8-3d06-80f3-6d7b5a5f630d%7D. Acesso em: 24 mar. 2021.

EPTV. **Polícia Civil investiga tentativa de incêndio em empresa de materiais odontológicos em Ribeirão Preto**. 2020. Disponível em: https://g1.globo.com/sp/ribeirao-preto-franca/noticia/2020/01/31/policia-civil-investiga-tentativa-de-incendio-em-empresa-de-materiais-odontologicos-em-ribeirao-preto.ghtml. Acesso em: 27 abr. 2021.

FABRITIUS, M. M.; BROILLET, A.; KÖNIG, S.; WEINMANN, W. Analysis of volatiles in fire debris by combination of activated charcoal strips (ACS) and automated thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry (ATD/GC–MS). **Forensic Science International**, *[S. l.]*, v. 289, p. 232–237, 2018. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.05.048. Acesso em: 27 abr. 2021.

FERREIRO-GONZÁLEZ, Marta; BARBERO, Gerardo F.; PALMA, Miguel; AYUSO, Jesús; ÁLVAREZ, José A.; BARROSO, Carmelo G. Determination of ignitable liquids in fire debris: Direct analysis by electronic nose. **Sensors (Switzerland)**, *[S. l.]*, v. 16, n. 5, 2016. DOI: 10.3390/s16050695. Disponível em: /pmc/articles/PMC4883386/. Acesso em: 27 abr. 2021.

FIRMINO DE OLIVEIRA, Marcelo; BRUNI, Aline Thaís; VELHO, Jesus Antonio. **Fundamentos de Química Forense**. Campinas: Editora Millennium, 2012.

GRAFIT, A.; MULLER, D.; KIMCHI, S.; AVISSAR, Y. Y. Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic Science International**, *[S. l.]*, v. 292, p. 138–147, 2018. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.09.004. Acesso em: 1 maio. 2021.

HALL, S.; WHITE, G.; GAUTAM, L. The development of a novel adsorbent for collecting ignitable liquid residues from a fire scene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *[S. l.]*, v. 122, p. 304–314, 2016. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.09.012. Acesso em: 28 abr. 2021.

HENDRIKSE, J.; SCHÄFER, F.; GRUTTERS, M. **Identifying Ignitable Liquids in Fire Debris**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1016/b978-0-12-804316-5.00007-1.

HOWARD, J.; BRUCE M., A. A Fire Investigation Involving Combustion of Carpet Material. **Journal of Forensic Sciences**, *[S. l.]*, v. 29, n. 3, p. 11754J, 1984. DOI: 10.1520/JFS11754J. Disponível em: http://www.astm.org/doiLink.cgi?JFS11754J. Acesso em: 23 mar. 2021.

MARK, P.; SANDERCOCK, L. Canadian Society of Forensic Science Journal Passive headspace extraction of ignitable liquids using activated carbon cloth. *[S. l.]*, 2016. DOI: 10.1080/00085030.2016.1189226. Disponível em: https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tcsf20. Acesso em: 2 maio. 2021.

NCBI. **PubChem Compound Summary for CID 768, Hydrogen cyanide**, 2021. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-cyanide.

REE, B. R.; ERREDE, L. A.; JEFSON, G. B.; PAUL, St.; LANGAGER, B. A. **METHOD OF MAKING POLYTETRAFLUOROETHYLENE COMPOSTE SHEET** 1977.

SAAD NETTO, Cláudio. **Exame de corpo de delito**. 2017. Disponível em: https://enciclopediajuridica.pucsp.br/verbete/441/edicao-1/exame-de-corpo-de-delito. Acesso em: 20 out. 2021.

SANTOS, J.; STRUCK, J. P. **Poliuretano, um dos vilões do incêndio em Santa Maria**. 2013. Disponível em: https://veja.abril.com.br/ciencia/poliuretano-um-dos-viloes-do-incendio-em-santa-maria/. Acesso em: 26 abr. 2021.

SCHMIDT, K.; PODMORE, I. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. **Journal of Biomarkers**, *[S. l.]*, v. 2015, p. 1–16, 2015. DOI: 10.1155/2015/981458. Acesso em: 15 abr. 2021.

STAUFFER, E. Sources of interference in fire debris analysis. *In*: **Fire Investigation**. [s.l: s.n.]. p. 36.

STAUFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R. **Fire Debris Analysis**. [s.l.] : Elsevier, 2008. DOI: 10.1016/B978-0-12-663971-1.X5001-5. Acesso em: 23 mar. 2021.

TONTARSKI, K. L.; HOSKINS, K. A.; WATKINS, T. G.; BRUN-CONTI, L.; MICHAUD, A. L. Chemical enhancement techniques of bloodstain patterns and DNA recovery after fire exposure. **Journal of Forensic Sciences**, *[S. l.]*, v. 54, n. 1, p. 37–48, 2009. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2008.00904.x. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19018938/. Acesso em: 23 mar. 2021.

TOTTEN, Venita; WILLIS, Jacob. The use of hydrophobic pads to recover ignitable liquids from water. **Forensic science international**, *[S. l.]*, v. 312, p. 110309, 2020. DOI: 10.1016/j.forsciint.2020.110309. Acesso em: 1 maio. 2021.

UFPR. **Grupo de Cromatografia e Técnicas de Microextração - Linhas de Pesquisa**. [s.d.]. Disponível em: http://www.quimica.ufpr.br/paginas/crome/linhas-de-pesquisa/. Acesso em: 3 maio. 2021.