



ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTROMETRIA DE MASSA (GCMS): CARACTERÍSTICAS DAS TÉCNICAS E SUAS APLICAÇÕES PARA A ATIVIDADE PERICIAL DO CORPO DE BOMBEIROS MILITAR DE SANTA CATARINA

Éros Alfredo Jahn Filho

Cadete do Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina. Perito em incêndio e explosão (2019). Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal de Santa Catarina. Email: eros@cbm.sc.gov.br.

Wagner Alberto de Moraes

1º Tenente do Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina. Perito em Incêndio e Explosão (2015). Graduado em Engenharia de Controle e Automação pela Universidade Federal de Santa Catarina (2009). Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (2013). Doutor em Engenharia de Segurança ao Incêndio pela Universidade de Coimbra 2019. Atualmente é Chefe da Divisão de Pesquisa da Diretoria de Segurança contra Incêndio do CBMSC. E-mail: wagnerm@cbm.sc.gov.br

RESUMO

As tecnologias FTIR e GC-MS são um recurso a ser explorado na atividade pericial do Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina (CBMSC). Cumpre salientar que sua aquisição envolve elevados investimento e detalhamento técnico. Apesar dessa relevância, ainda há poucos estudos nessa corporação a respeito desse tema. No intuito de formar uma base de conhecimentos para discussão, consulta e aplicação dessas tecnologias, o presente trabalho faz um estudo sobre as principais características dessas técnicas de análise de detritos a fim de Identificar as suas particularidades e aplicabilidade na atividade pericial do CBMSC. Para tanto, é necessário apresentar as suas características básicas, como: princípio de funcionamento, possibilidades, limitações e aplicações práticas no âmbito da investigação de incêndios e explosões.

Palavras-chave: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa. Investigação de Incêndio.

ABSTRACT

FTIR and GC-MS technologies are resources that can be used in the fire investigation of the Military Fire Department of Santa Catarina (CBMSC). It should be noted that its acquisition involves high investments and technical specification. Despite this relevance, there are still few studies in this corporation regarding this topic. In order to form a knowledge base for discussion, consultation and application of these technologies, the present work makes a study on the main characteristics of these techniques of analysis of debris in order to identify their peculiarities and applicability in the Fire Investigation activity of CBMSC. Therefore, it is necessary to present the following basic characteristics, such as: operating principle, possibilities, limitations and practical applications in the scope of the investigation of fires and explosions.

Keywords: Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Gas Chromatography with Mass Spectrometry. Fire Investigation.



1 INTRODUÇÃO

O Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina tem como uma de suas atribuições legais “realizar perícias de incêndio e de áreas sinistradas no limite de sua competência”. Tal competência é expressa na Constituição Estadual de Santa Catarina e na Lei de Organização Básica do CBMSC, a Lei Complementar no 724, de 18 de julho de 2018.

No intuito de exercer essa competência, um dos objetivos da perícia é identificar o agente gerador do fogo para determinar as causas e sub causas do incêndio. Dessa forma, os vestígios encontrados na zona de origem podem ser analisados in loco ou em laboratório de forma a proporcionar subsídios para o perito compreender melhor o desenvolvimento do incêndio, como a presença de materiais indevidamente armazenados no local, substâncias de elevado poder calorífico e até mesmo agentes acelerantes que possam ter sido utilizados de forma criminosa por um incendiário.

Para que uma constatação de tamanha relevância como essa possua credibilidade, devem ser aplicados procedimentos certificados em laboratório com profissionais devidamente qualificados e equipamentos específicos. Uma estrutura desse tipo já foi utilizada pelo CBMSC, o Laboratório de Perícia e Pesquisa (LPP), o qual foi utilizado ativamente do início da década de 90 até o ano de 2003.

Nesse laboratório, era feita a Cromatografia Gasosa por meio da Micro Extração em Fase Sólida (SPME). Tal tema, foi tratado no trabalho acadêmico de monografia do Cel BM RR Vanderlei Vanderlino Vidal (2007): “Cromatografia na Perícia de Incêndios: Técnicas para detecção de Agentes Acelerantes”.

Atualmente, com a sinalização do CBMSC para a implementação de um novo laboratório – o Laboratório de Ciências do Fogo – há a intenção de adquirir novos equipamentos de análise e detecção de resíduos de incêndio, como o Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o Cromatógrafo Gasoso com Espectrômetro de Massa (GCMS). Tais equipamentos apresentam características diferentes do cromatógrafo instalado no antigo LPP.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é um tipo de espectroscopia que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético fornecendo evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância. Em outras palavras, é possível elencar a presença de possíveis substâncias na amostra, de forma qualitativa.

Já o GCMS – que é o cromatógrafo com o espectrômetro de massa acoplado – é um equipamento que combina de forma sinérgica as vantagens da Cromatografia Gasosa (uma das técnicas mais efetivas para separar, detectar e identificar componentes químicos) e os benefícios da Espectrometria de Massa (técnica analítica física para detectar e identificar moléculas de interesse por meio da medição da sua massa e da caracterização de sua estrutura química). Na associação dessas duas tecnologias, as desvantagens de cada uma das técnicas são superadas.

Dessa maneira, torna-se importante sistematizar as informações referentes às tecnologias FTIR e GCMS, assim como identificar em quais casos



dos processos periciais do CBMSC torna-se mais apropriado utilizar cada uma das respectivas técnicas.

Para o alcance do objetivo geral, pretende-se, especificamente: a) descrever o princípio de funcionamento das técnicas FTIR e GCMS; b) apresentar suas respectivas vantagens e limitações; e c) identificar em quais situações esses equipamentos podem ser úteis na perícia de incêndio do CBMSC.

No intuito de atingir os objetivos deste trabalho, aplicou-se a metodologia da pesquisa exploratória, a qual, Segundo Gil (2002), é aplicada no intuito de familiarizar o leitor com o tema, visando aprimorar as ideias a respeito e torná-lo mais explícito.

Dessa maneira, utilizou-se da pesquisa bibliográfica em trabalhos acadêmicos e científicos, como a monografia do Cel BM RR Vanderlei Vanderlino Vidal: "Cromatografia na Perícia de Incêndios: Técnicas para detecção de Agentes Acelerantes". Tal trabalho faz referência a atuação do CBMSC na atividade pericial de incêndios por meio do antigo Laboratório de Perícia e Pesquisa (LPP).

Além disso, tal trabalho descreve os princípios de funcionamento da cromatografia gasosa e as técnicas de preparação de amostras Headspace Estático e Micro Extração em Fase Sólida (SPME).

Posteriormente, no intuito de buscar informações sobre as técnicas FTIR e GCMS, recorreu-se a pesquisa bibliográfica em publicações científicas internacionais referentes a análise forense de resíduos de incêndio e explosões, como o livro *Fire Debris Analysis*, de Eric Stauffer, Julia A. Dolan e Reta Newman e o *Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives*, escrito por Kenyon Evans-Nguyen e Katherine Hutches Editors. Nessas obras, serão buscadas informações a respeito dos princípios de funcionamento dessas tecnologias, instrumentações utilizadas e suas aplicabilidades para adequá-las ao contexto da atividade pericial do CBMSC.

A partir dos conhecimentos levantados, foi possível trazer ao trabalho as informações necessárias para o cumprimento dos objetivos propostos.

2 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR*), tem como função analisar e identificar a presença dos grupos funcionais nas moléculas químicas da amostra (como por exemplo: carbonila, amina, álcool, etc).

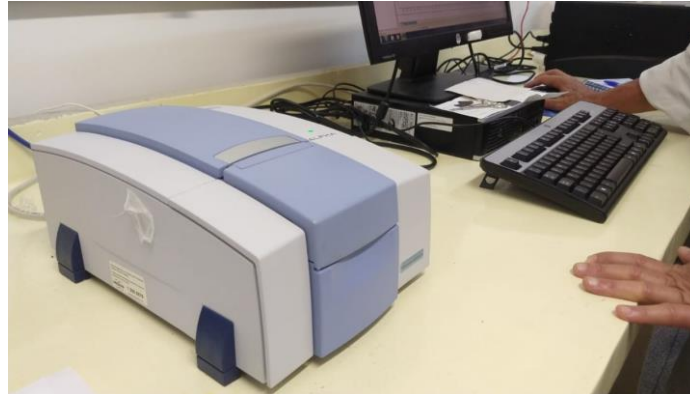
O princípio de funcionamento dessa tecnologia consiste na absorção da luz na região infravermelha do espectro eletromagnético por parte da maioria das moléculas promovendo a vibração molecular. Cabe salientar que as moléculas que formam as substâncias vibram em função de suas ligações químicas, dessa maneira, é possível identificar substâncias desconhecidas a partir da comparação entre os perfis de espectro de absorção obtidos nos ensaios e espectros já validados e catalogados em bibliotecas, conforme (Evans-Nguyen, 2019).

A instrumentação usada para adquirir espectros de IV em laboratórios forenses é o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier



(FTIR). Nesse equipamento (Figura 1), a amostra é exposta a todos os comprimentos de onda da luz de um emissor de IV de banda larga simultaneamente.

Figura 1- Equipamento FTIR



Fonte: Do autor

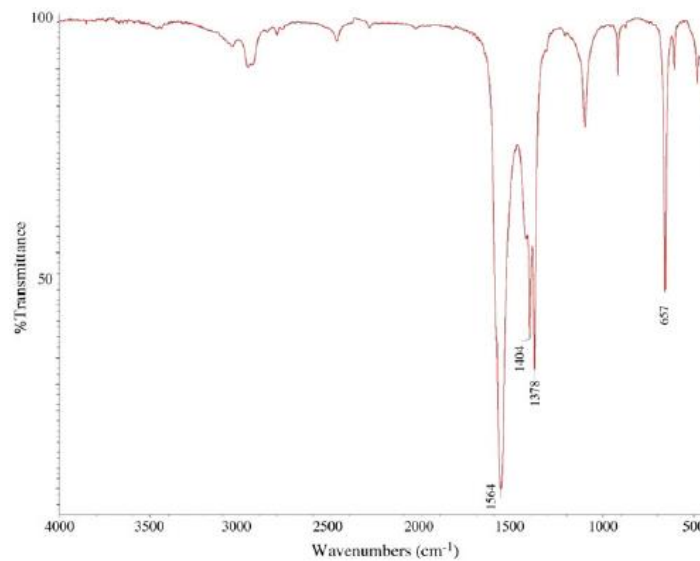
O resultado da medição é um espectro de infravermelho, o qual pode ser plotado como a absorvância x comprimento de onda, mas por convenção os resultados são tipicamente plotados como percentual de transmitância x número de onda (EVANS-NGUYEN, 2019), no qual cada banda ou cada conjunto de bandas representa um grupo funcional. Esse espectro pode ser plotado como Absorvância versus Comprimento de Onda como nos dados Ultravioleta, mas por convenção eles são tipicamente plotados como Porcentagem de Transmitância versus Número de Onda. Um espectro infravermelho típico é mostrado na Figura 2.

Os picos no espectro se correlacionam com energias de ligação específicas sendo absorvidas pela molécula, que dá uma indicação da estrutura molecular e leva à identificação da molécula, de acordo com Skoog (2006) .

A partir disso a análise é feita pelo técnico de laboratório, o qual pode identificar a presença de determinados grupos funcionais (aromáticos, hidroxila, aminas, etc). Além disso, uma análise mais minuciosa pode ser feita a partir da correspondência desses resultados com as bibliotecas eletrônicas no software, o qual por meio de uma varredura identifica os grupos funcionais presentes.



Figura 2- Perfil do Nitrometano no FTIR



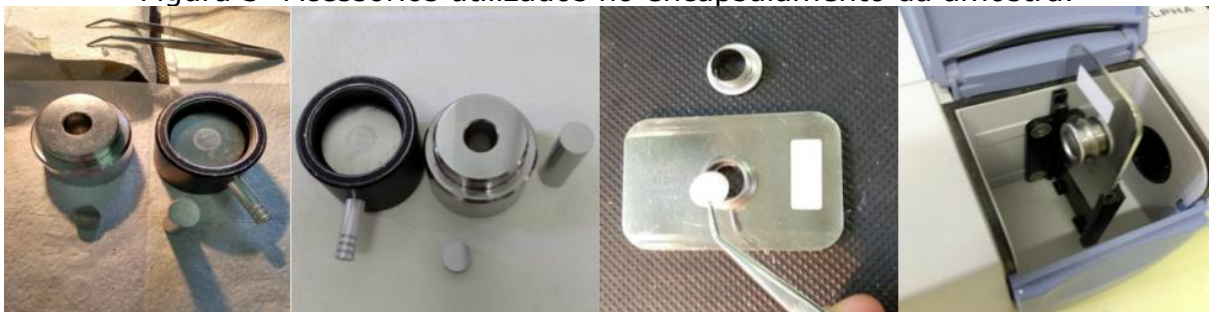
Fonte: Evans (2019)

As amostras devem ser analisadas como sólidos ou líquidos limpos, em vez de em solução, pois o solvente pode absorver na região IV. Para transmissão tradicional IV, a amostra sólida pode ser triturada até um pó fino junto com um sal que não absorve significativamente no IV, como o KBr (Brometo de Potássio).

A mistura amostra/sal pode então ser espremida a altas pressões (em torno de 10 toneladas) em uma prensa pneumática para produzir uma janela transparente de infravermelho, chamada pastilha de KBr, pela qual o feixe pode passar.

Tal procedimento foi demonstrado aos alunos do Curso de Perícia em Incêndio e Explosão na visita ao laboratório da Universidade Federal de Santa Catarina pelo Técnico de Laboratório Nilton Cezar Pereira (Figura 3).

Figura 3- Acessórios utilizados no encapsulamento da amostra.



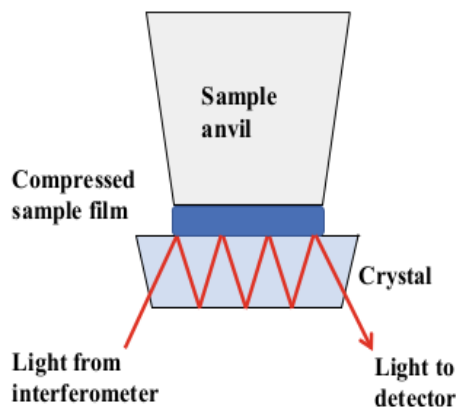
Fonte: Do autor

No entanto, segundo Evans-Nguyen e Hutches (2019), a maioria dos laboratórios criminais não usa mais essa abordagem ao fabricar pastilhas KBr, pois pode ser difícil, demorada e requer uma quantidade relativamente grande de amostra. Muitas vezes, é usada uma técnica de amostragem mais simples e conveniente, chamada refletância total atenuada (ATR).



Em um sistema de amostragem ATR, a amostra é colocada sobre um cristal feito de um material com alto índice de refração, como diamante ou germânio (Figura 4). A amostra é comprimida contra o cristal usando uma bigorna apertada à mão. Quando a luz do interferômetro passa pelo cristal e colide com a amostra, ela é refletida. No entanto, o feixe de luz penetra aproximadamente 1 μm na amostra e ocorre absorvância com base nas ligações moleculares da amostra.

Figura 4- Esquema de um acessório para amostra ATR



Fonte: Evans-Nguyen (2019)

Vários eventos de reflexão podem ocorrer dentro do cristal, dependendo da configuração do instrumento, e a absorvância ocorre cada vez que o feixe interage com a amostra antes da reflexão.

A preparação da amostra é mínima comparada à transmissão IV, e substratos não passíveis de trituração, como plástico, podem ser facilmente analisados. Em teoria, quantidades de nanogramas para microgramas podem ser medidas, de acordo com Brown (2016). Na prática, muitas vezes são necessárias quantidades de miligramas de amostra para obter altas relações sinal/ruído sem uma extensa preparação da amostra.

Na atividade pericial de incêndios e explosões, como no caso do CBMSC, o FTIR pode ser aplicado para uma análise inicial da presença de líquidos inflamáveis e para caracterizar os componentes de um possível artefato explosivo ou incendiário utilizado (BAERNCOFF; THOMAS, 2019).

De acordo com Hutson e McGee (2019), O FTIR pode ser aplicado na detecção da maioria dos baixos explosivos (principalmente os que contêm compostos inorgânicos), com exceção da pólvora sem fumaça. Tal possibilidade justifica-se, pois os oxidantes são geralmente sais de nitrato, clorato ou perclorato (como por exemplo o perclorato de potássio) que são facilmente identificados por técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformação de Fourier (FTIR), observando-se a importância da triagem visual e familiaridade com explosivos comuns.

Tal detecção desses sais oxidantes torna-se desafiadora na medida em que as misturas tornam-se mais complexas, nesses casos devem ser aplicados métodos de separação dos componentes. À medida que os explosivos ficam mais



complexos, são necessárias mais instrumentações e informações para a identificação.

A Pólvora negra pode ser identificada devido ao seu oxidante, o nitrato de potásio (KNO₃), que é facilmente identificado por uma combinação de Microscopia Eletrônica de Varredura - Espectroscopia Dispersiva de Energia (SEM-EDS) e FTIR. Esta pólvora também contém enxofre elementar, que pode ser identificado por uma ampla variedade de técnicas.

A pólvora sem fumaça também pode ser identificada com a utilização dessa tecnologia. Essa análise instrumental normalmente começa com a identificação de nitrocelulose usando FTIR. A presença de nitrocelulose sozinha combinada com a verificação da morfologia dos grãos (exames visuais e microscópicos) é suficiente para identificar um pó como pólvora sem fumaça (ASTM, 2016).

Muitos altos explosivos exigirão Cromatografia gasosa com espectrometria de massa GC-MS ou LC-MS cromatografia líquida com espectrometria de massa para identificação. No entanto, Explosivos relativamente simples, como o material de enchimento PETN (tetranitrato de pentaeritritol ou tetranitrato de eritrina, também conhecido como pentrita – é um dos mais poderosos altos explosivos conhecidos) no cordão detonante, podem ser identificados com muita facilidade por FTIR com preparação mínima da amostra.

Outros altos explosivos podem exigir uma preparação extensa antes da análise, particularmente explosivos plastificados. Nesses casos, a extração sequencial de solvente pode ser necessária para separar os componentes o suficiente para identificação.

De acordo com Hutson e McGee (2019), os altos explosivos primários reagirão com muita energia quando expostos ao calor durante o teste de queima, alertando o examinador sobre a probabilidade de o pó ser um explosivo alto primário que deve ser manuseado com extrema cautela. As técnicas comuns usadas na análise de explosivos inorgânicos discutidas anteriormente (como o FTIR) também são as técnicas analíticas de escolha para as primárias inorgânicas.

Peróxidos orgânicos puros, como: TATP (peróxido de acetona, peroxiacetona – é um peróxido orgânico e um alto explosivo primário), HMTD (Hexametileno-triperóxido-diamina, composto químico orgânico alto explosivo) e peróxido de metiletilcetona (MEKP, é um líquido transparente e viscoso altamente explosivo, além de liberar vapores tóxicos) são rotineiramente identificados usando FTIR com pouca ou nenhuma preparação de amostra.

Os géis/pastas de água têm uma aparência gelatinosa, enquanto as emulsões têm uma consistência mais espessa. Eles podem conter nitrato de amônio suspenso (e/ou nitrato de sódio) na forma de pó ou prill (pequeno agregado de um material, na maioria das vezes uma esfera seca, formada a partir de um líquido derretido) e vários combustíveis (por exemplo, flocos de metal) e sensibilizadores (por exemplo, micro-balões). Os prills são visíveis sob um microscópio de luz estereó e geralmente podem ser identificados usando FTIR com análise elementar.

O MMAN (nitrato monometilamina) é outro sensibilizador que pode estar presente e pode ser analisado por LC-MS, Difração de Raios X (DRX) ou FTIR,



embora a natureza higroscópica do MMAN possa exigir preparação adicional da amostra. Uma série de extrações com solvente pode ser usada para diferenciar entre emulsões e géis de água e isolar os componentes de interesse acima antes da análise. Por exemplo, os componentes das emulsões podem ser separados por extração com um solvente orgânico, como o hexano, que retém óleos ou ceras lubrificantes, seguido de água, que remove todos os sais inorgânicos, como o nitrato de amônio.

A dinamite é outro explosivo secundário com formulações relativamente complexas sua análise é precedida por extrações com solvente e filtragem para isolar os principais ingredientes para análise e identificação instrumental.

O GN (nitrato de guanidina é um intermediário na fabricação de nitroguanidina e é um explosivo fraco às vezes usado em mistura com outros explosivos, como o nitrato de amônio) e o EGDN – Dinitrato de Etilenoglicol é um líquido oleoso, incolor ou levemente amarelado, obtido pela nitração do etileno glicol usado como explosivo em dinamites, um substituto para o Trinitrato de glicerol (Nitroglicerina) em países de clima frio – podem ser removidos lavando a amostra de dinamite completamente com diclorometano ou fazendo uma extração do espaço livre; essa fração é tipicamente analisada por GC-MS ou LC-MS.

A amostra restante pode ser lavada com acetona para dissolver Nitrocelulose ou Nitroamido (explosivo secundário similar a nitrocelulose), se presente; a acetona pode precisar evaporar ou a água deve ser adicionada lentamente ao líquido para obter a Nitrocelulose (NC) em uma forma que possa ser identificada pelo FTIR.

O ANFO (acrônimo do inglês Ammonium Nitrate Fuel Oil, é um explosivo produzido pela mistura de hidrocarbonetos líquidos – geralmente óleo diesel ou querosene, com nitrato de amônio). é uma mistura de um oxidante sólido, nitrato de amônio e um óleo combustível, como o diesel. A presença de prills será uma característica física óbvia, e o nitrato de amônio pode ser identificado usando técnicas como FTIR e DRX. O óleo combustível pode ser extraído usando técnicas de headspace ou extração com solvente.

O nitrometano (NM) é um líquido energético (classificado em algumas jurisdições como explosivo) que pode ser misturado com uma variedade de oxidantes (incluindo nitrato de amônio), sensibilizadores e combustíveis. O nitrometano acenderá com facilidade e manterá uma chama quando a queima for testada. O líquido pode ser identificado usando técnicas como GC-MS, FTIR e Raman.

De acordo com Calhoun e Mothershead (2019), o FTIR também pode ser aplicado para detectar resíduos após a explosão de explosivos inorgânicos, os seguintes explosivos apresentam os respectivos resíduos pós-explosão: Pólvora Negra (Sulfato de potássio e Carbonato de Potássio), Pyrodex (cloreto de potássio, Sulfato de potássio e Carbonato de Potássio), Triple Seven (cloreto de potássio e Carbonato de Potássio), Black MZ (Cloreto de potássio) e Mistuda de perclorato de potássio com alumínio (óxido de alumínio, clorato de potássio, e cloreto de potássio), (TWGFEX, 2007)

Além disso o FTIR auxilia na identificação de partes acessórias de artefatos explosivos, como no caso do isolamento de condutores elétricos (YEAGER e



JERMAIN, 2019) e fitas e adesivos utilizados na fabricação de bombas – particularmente em dispositivos usados para fixar fusíveis ou outros componentes do artefato explosivo (CHASTEEN, 2019).

3 CROMATOGRAFIA GASOSA

A Cromatografia gasosa é uma técnica que permite a análise de diversos compostos químicos em uma amostra. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, esse método consiste em separar os componentes de uma mistura, na qual os componentes são distribuídos entre duas fases, uma das quais é a estacionária e a outra é a fase móvel.

Atualmente, a cromatografia em fase gasosa (CG) é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas em laboratórios industriais e forenses. É também a técnica central na análise de evidências de detritos de incêndio, pois combina bem com a análise de headspace/espço livre (análise de compostos voláteis característicos associados a líquidos ou sólidos sem amostragem direta da matriz (EVANS-NGUYEN, 2019).

Um equipamento de Cromatografia Gasosa consiste principalmente em um injetor, uma entrada e um forno com temperatura programável contendo uma coluna, conforme mostrado na Fig. 1.5. Os instrumentos de GC em laboratórios forenses normalmente são equipados com um amostrador automático, o que aprimora a reprodutibilidade e o rendimento.

Figura 5- Instrumentação utilizada no GC-MS



Fonte: Do autor

As amostras para análise por GC devem ser dissolvidas em um solvente apropriado, exceto na análise de headspace. Os solventes geralmente são compostos pequenos e altamente voláteis, como metanol, dissulfeto de carbono ou diclorometano, que não são retidos na coluna.

A amostra é inserida no injetor do cromatógrafo e transportada por um gás inerte, chamado “gás de arraste”, através de um tubo estreito, chamado de “coluna”. Diversos componentes presentes na amostra são separados dentro da coluna capilar.

Para quantificar uma amostra de concentração desconhecida, um padrão conhecido deverá ser injetado no cromatógrafo. O tempo de retenção do padrão e a sua área serão comparados com o tempo de retenção da amostra padrão para o cálculo da concentração correta.

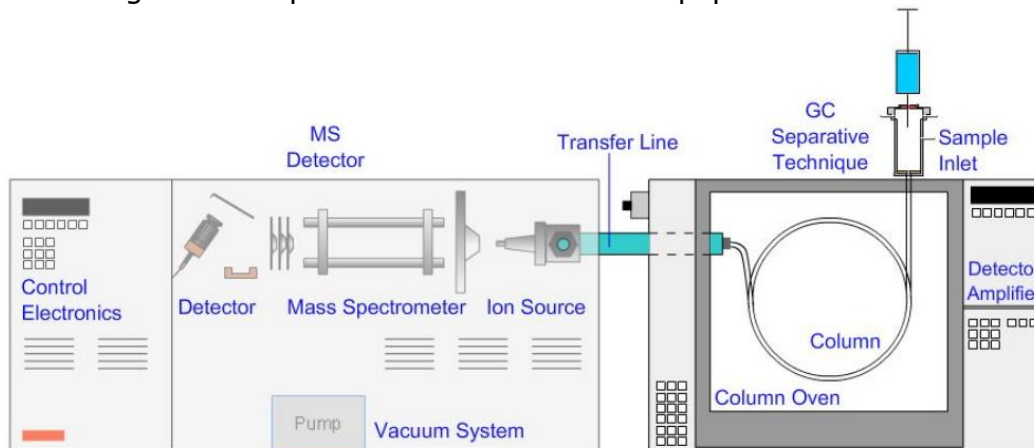


As colunas GC usadas na ciência forense moderna não são colunas tubulares compactadas, mas são colunas capilares de diâmetro muito estreito (geralmente 250 μm) com uma fina camada de fase estacionária no interior da coluna. Como as colunas são capilares abertos e a fase móvel é um gás, colunas muito longas podem ser usadas sem incorrer em problemas de contrapressão.

Na análise das misturas altamente complexas inerentes às amostras de detritos de incêndio, a eficiência da separação é fundamental. As colunas são baseadas em substratos de sílica fundida, com um revestimento protetor de poliimida na parte externa para evitar rachaduras ou quebra. A superfície interior da coluna é revestida com uma fina camada de polímero que transmite a química da fase estacionária.

No CG, a fase móvel é um gás portador inerte altamente puro (geralmente He, N₂ ou H₂). Misturas de gás não são usadas e a composição do gás não é variada. Os compostos na análise de GC não experimentam uma afinidade específica para o gás portador, mas são retidos como resultado de uma afinidade para a fase estacionária. Na Figura 6, tem-se o esquema ilustrativo da cromatografia acoplada ao espectrômetro de massa.

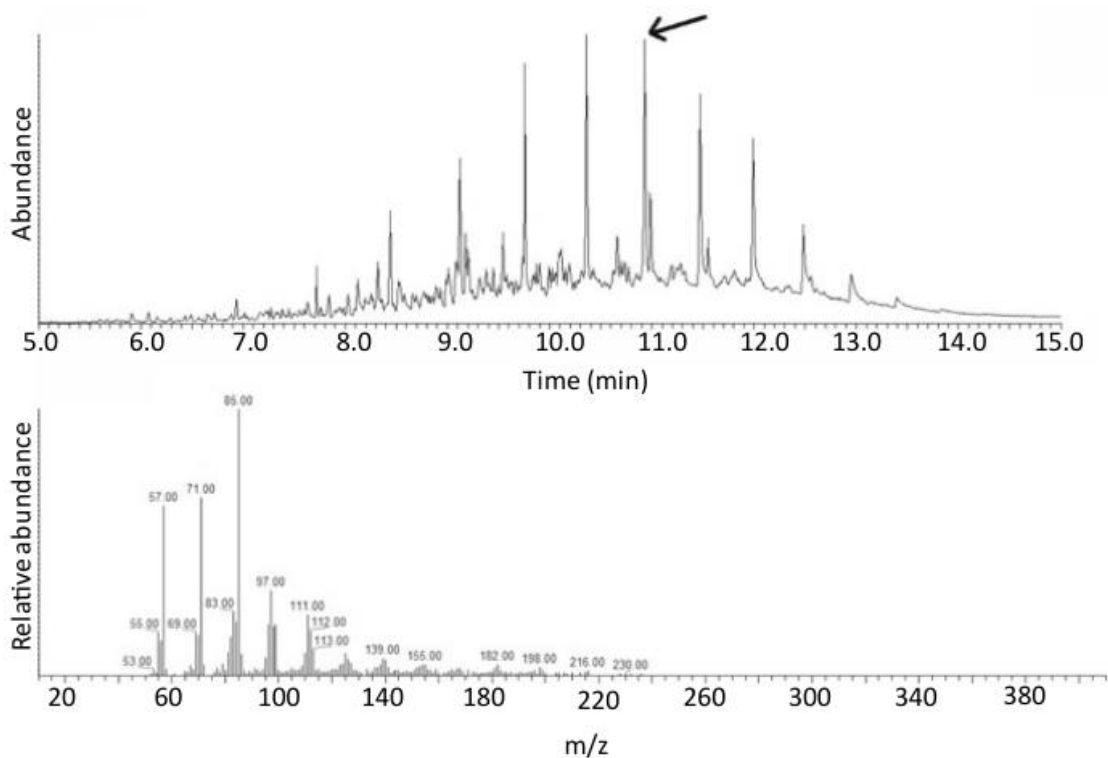
Figura 6- Esquema ilustrativo de um equipamento GC-MS



Fonte: Mcshane (2007)

O tempo de retenção de um composto em CG é baseado em uma convolução (operação matemática) de sua afinidade com a fase estacionária e sua volatilidade. O gás portador serve apenas para impulsionar o composto através da coluna, enquanto estiver no estado gasoso e não adsorvido na superfície da coluna.

Figura 7- Espectro de uma amostra de óleo diesel a partir do GC-MS.



Fonte: Evans-Nguyen (2019)

Há uma infinidade de detectores que podem ser acoplados ao GC, mas o detector mais comumente usado em detritos de incêndio e análises explosivas é um espectrômetro de massa.

As vantagens da CG incluem tempos de análise rápidos, alta resolução, boa sensibilidade, alta confiabilidade e custo relativamente baixo. A principal desvantagem é que ela depende da conversão da amostra em um gás.

Compostos que não são suficientemente voláteis podem ser derivatizados (é uma técnica utilizada em química para transformar uma substância em outra de estrutura semelhante, por meio de reação química) para melhorar a vaporização e a estabilidade, mas essa é uma etapa de preparação de amostras que exige muito trabalho (MCNAIR; MILLER, 1997).

3.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa (EM) é a técnica de detecção mais utilizada na química forense. É definitivo e sensível e pode ser facilmente acoplado à cromatografia, particularmente cromatografia em fase gasosa. O acoplamento da cromatografia com MS é conveniente para misturas complexas; os componentes da mistura são separados por cromatografia e os espectros de massa resultantes são espectros de alta qualidade para amostras idealmente puras.

Essa técnica é baseada em uma propriedade fundamental da matéria: massa. É uma técnica universal; todos os átomos ou moléculas têm massa e podem ser detectados com MS nas condições corretas. As técnicas de EM utilizadas na química forense concentram-se amplamente na identificação de moléculas orgânicas, incluindo hidrocarbonetos em líquidos inflamáveis e



explosivos orgânicos. A espectrometria de massa também é usada para componentes explosivos inorgânicos.

Um espectrômetro de massa consiste em três componentes principais: uma fonte de íons, analisador de massa e detector, conforme pode ser visto na Figura 6. A fonte de íons, como o nome sugere, converte a amostra em íons. O analisador de massa é o coração do espectrômetro de massas, onde os íons são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Um exemplo desse espectro pode ser visto na Figura 7.

Combinações de tensões constantes e tensões variáveis aplicadas por eletrodos com geometrias cuidadosamente projetadas são usadas para manipular o movimento dos íons. Para a maioria dos analisadores de massa, os íons colidem com um detector depois de classificados por m/z .

O detector converte a energia do impacto do íon em uma tensão que produz a intensidade do sinal.

Chamar um instrumento de “espectrômetro de massa” sem maiores detalhes é muito vago, semelhante a dizer “modo de transporte” ao descrever um carro – pode-se estar falando de um avião de caça ou um triciclo. Existem inúmeras configurações diferentes de fontes de íons e analisadores de massa, e muitas delas têm funções muito diferentes.

O espectrômetro de massa é muito versátil; configurações diferentes de espectrômetro de massa podem ser usadas para análise de compostos orgânicos, inorgânicos, espectros atômicos ou análises isotópicas precisas. Existem inúmeras fontes de íons e analisadores de massa. As seções a seguir se concentrarão no pequeno subconjunto de fontes de íons e analisadores de massa mais comumente usados em química forense.

3.2 CROMATOGRAFIA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA GC-MS

A maioria dos espectrômetros de massa usados em laboratórios de química forense não são instrumentos independentes, como o FTIR, mas são acoplados a um sistema cromatográfico. A cromatografia e a espectrometria de massa podem ser sinérgicas, com desvantagens de cada uma das técnicas superadas por meio dessa parceria

A cromatografia não possui seletividade suficiente para identificação, mas técnicas definitivas, como espectrometria de massa, exigem que a amostra seja pura para identificação. Em um instrumento combinado, a cromatografia pode separar eficientemente os componentes da mistura antes de entrar no espectrômetro de massa.

3.3 APLICAÇÕES DO GC-MS

Para a atividade de investigação de incêndios e explosões, a técnica GC-MS possui uma ampla gama de detecção de substâncias inflamáveis e explosivas.

A começar pelos derivados de petróleo, grande parte dos espectros cromatográficos dos produtos utilizados no mercado encontram-se catalogados,



como na base de dados de líquidos inflamáveis da National Center for Forensic Science, University of Central Florida (2018).

Os óleos lubrificantes convencionais e sintéticos, ao contrário dos líquidos inflamáveis, os geralmente não são detectados usando métodos típicos de espaço livre (*headspace*), pois não são voláteis. Uma extração com solvente deve ser realizada após análises rotineiras de líquido inflamável ou explosivo, se houver suspeita de óleo lubrificante (GARY, 2007).

O GC-MS é o método mais comum para caracterizar Óleos Vegetais (OV) em líquidos e Resíduos de Óleos Vegetais (ROV) em amostras de detritos (GAMBEL, 2018). Esses óleos normalmente são derivados de plantas e podem variar de óleos de cozinha, como gergelim e azeite, a óleos secantes, como óleo de linhaça e óleo de tunga. Quando encontrados em amostras de detritos, são chamados de resíduos de óleo vegetal (ROVs). Os OV não são os líquidos típicos que vêm à mente na discussão da análise de detritos de incêndio. Eles não são tão facilmente inflamados quanto os líquidos inflamáveis à base de petróleo, nem geralmente são usados para iniciar um incêndio intencionalmente. Talvez por isso, em parte, muitos laboratórios criminais não examinem rotineiramente amostras de Vos (STAUFFER, 2005). A triagem de OV, no entanto, pode ser útil para investigadores que tentam determinar a causa de um incêndio, pois pode corroborar as alegações de incêndio em cozinha, ignição espontânea ou detalhes de suporte fornecidos durante declarações de testemunhas ou confissões quando estão envolvidos em casos criminais .

Os óleos vegetais são cada vez mais incluídos na análise de detritos de incêndio devido à propensão de alguns óleos ao autoaquecimento, o que pode levar a ignição espontânea e causar incêndio (STAUFFER, 2005). Tal inclinação dessas substâncias ao auto-aquecimento é agravada quando possuem uma grande porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados, como por exemplo óleo de linhaça e óleo de tung, que são comumente usados como óleos secantes e acabamentos de madeira.

Devido a essa diferença na composição química dos líquidos inflamáveis à base de petróleo, diferentes métodos de análise precisam ser utilizados. Os óleos vegetais são isolados de detritos de fogo usando a extração por solvente, em vez da técnica de *headspace*.

Além das diversas substâncias inflamáveis detectáveis pelo GC-MS, cabe salientar a sua aplicabilidade na identificação de substâncias explosivas, como resíduos de constituintes de pólvora sem fumaça (aditivos orgânicos, como difenilamina, metil ou etil centralita, ésteres de ftalato).

Nesse contexto, diversos altos explosivos, como o peroxiacetona (TATP) também podem ser analisados com o GC-MS, lembrando que compostos termicamente instáveis, incluindo muitos explosivos, devem ser analisados sob condições cuidadosamente prescritas para evitar a degradação do composto na entrada ou durante a separação (MCCORD, 2011).

Componentes e acessórios (como fitas adesivas, revestimentos, tinturas, isolamento de condutores) utilizados na fabricação de artefatos explosivos também podem ser identificados por meio do GC-MS (CHASTEEN, 2019).



4 CONCLUSÃO

A realização desse trabalho possibilitou conhecer os principais fatores a respeito das técnicas FTIR e GC-MS que relacionam-se com a atividade de investigação de incêndios e explosões do CBMSC. Nesse intuito o trabalho foi norteado pelos objetivos inicialmente propostos.

A partir da contextualização em relação as atribuições legais do CBMSC na atividade pericial, foram apresentados os princípios de funcionamento das técnicas FTIR e GC-MS. Por meio do estudo bibliográfico, foi possível compreender, os respectivos princípios de funcionamentos, assim como suas vantagens e limitações.

Por fim, foram apresentadas as aplicações de ambas as tecnologias na identificação de substâncias acelerantes e explosivas, elucidando algumas especificidades no intuito de familiarizar e aproximar o essas tecnologias da atividade pericial do CBMSC

REFERÊNCIAS

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM E2998 - 16 **Standard Practice for Characterization and Classification of Smokeless Powder**. 2016

BAERNCOFF, Jamie; THOMAS, Sherrie. **Introduction to Fire Debris Analysis**. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. *Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives*. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 45 – 74.

BROWN, K.E.; GREENFIELD, M.T.; MCGRANE, S.D. et al. **Advances in explosives analysis—part II: photon and neutron methods**. *Anal Bioanal Chem* 408, 49–65 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9043-1> Acesso em: 8 de jan. 2020

CALHOUN, Brittany C.; MOTHERSHEAD, Robert. **Explosive Analysis: Introduction to Post-Blast Analysis**. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. *Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives*. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 227 – 255.

CHASTEEN, Carl E. Interacting with Other Disciplines. In EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 305 – 335.

EVANS, Michelle. Bridging Explosives and Fire Debris Analyses. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 285 – 304.

EVANS-NGUYEN, Kenyon. **An Introduction to Instrumentation Used in Fire Debris and Explosive Analysis**. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. *Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives*. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 1 – 43.

FOWLIS, I. A. Gas 11. Fowlis IA. **Gas chromatography: Analytical chemistry by open learning**, 2nd ed., Chichester, New York. Wiley 1995.

GAMBREL AK, Reardon MR. **Extraction, derivatization, and analysis of vegetable oils from fire debris**. *J Forensic Sci* 53:1372–1380. 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00882.x>. Acesso em 26 de jan. 2019.

GARY, J.H. HANDWERK, G.E., KAISER, J.K. **Petroleum Refining Technology and Economics**, 5th edn. 2007. CRC Press, Boca Raton.

HUTSON, Hazel; MCGEE, Eamonn. **Introduction to the Forensic Analysis of Intact Explosives**. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. *Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives*. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 193 – 225.

IUPAC. **Compendium of Analytical Nomenclature**. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/C01075.html> . Acesso em 26 de nov. 2019.

MCCORD, B.; CORBIN, I., BENDER, E. Chromatography of explosives. In: **Forensic investigation of explosions**, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton. 2011. p. 36

MCNAIR H.M.; MILLER, J.M. **Basic gas chromatography**, 1st edn. Wiley-Interscience, New York. 1997.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F.; NIEMAN; Timothy A. **Principles of instrumental analysis**. 6 th ed. California, Estados Unidos: Thomson Brooks/Cole, 2006.

MCSHANE, Justin J. **Mass Spectroscopy for Lawyers** Part 2: What types of massa analyzers are there? On June 30, 2011, in Equipment, GC-FID & GC/MS. Disponível em: <https://thetruthaboutforensicscience.com/mass-spectroscopy-for-lawyers-part-2-what-types-of-mass-analyzers-are-there/> Acessado em 12 de jan. de 2020.

NATIONAL CENTER FOR FORENSIC SCIENCE **Ignitable Liquids Database**, University of Central Florida. (2018) <https://ilrc.ucf.edu>. Acesso em 26 de nov. 2019.

STAUFFER, E. **A review of the analysis of vegetable oil residues from fire debris samples**: spontaneous ignition, vegetable oils, and the forensic approach. J Forensic Sci 50:1–10. 2005.

TWGFEX, Laboratory Explosion Group Standards & Protocols Committee (2007): **Recommended guidelines for forensic identification of post-blast explosive residues**. Disponível em: https://0a5418f1-fda8-4750-a32f-d4a52081a868.filesusr.com/ugd/4344b0_8d6e256c0a2a415ea5b0f755db1551c0.pdf. Acesso em: 20 dez. 2019..

VIDAL, Vanderlei Vanderlino. **Cromatografia na Perícia de Incêndios: Técnicas para detecção de Agentes Acelerantes**. Orientador: Evandro Carlos Gevaerd. 2007. 65 f. Monografia (Curso de Especialização "Lato Sensu" em Segurança Pública) - Universidade do Sul de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

YEAGER, Kirk; JERMAIN, John. Explosive Device Componentry and Evaluation. In: EVANS-NGUYEN, Kenyon; HUTCHES, Katherine. **Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives**. Cham, Suíça: Springer, 2019.p. 257 – 283.