



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Anna Clara Garcia Pinto Soares

**Otimização do preparo de amostras e detecção de explosivos
por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de
massas**

Brasília - DF

1º/2022



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Anna Clara Garcia Pinto Soares

**Otimização do preparo de amostras e detecção de explosivos
por cromatografia gasosa com coluna curta acoplada ao
espectrômetro de massas**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química apresentado
ao Instituto de Química da Universidade de
Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título
de bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga

Coorientação: Dr. Diego Souza, M. Sc. Ettore Ferrari Jr., Dr. Luísa Pereira e Ferreira.

Brasília - DF
Setembro/2022

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por absolutamente tudo que ela me proporcionou e ainda proporciona, a tranquilidade e o conforto para vencer esta e todas as outras etapas da vida.

Aos meus avós, por todo o amor sempre, principalmente vindo do vovô, presente em memória com os ensinamentos e lições que guardo com tanto carinho. Espero estar deixando você orgulhoso.

Ao meu namorado, por ser paciente durante os momentos de choro em que não me sentia capaz e inteligente o bastante, por sempre me incentivar durante horas de estudos na Biblioteca Central da UnB, por todo o apoio na maior parte da minha graduação.

Aos demais familiares, amigos que fiz ao longo dos anos e os novos, por estarem presentes em diferentes momentos, às vezes escassos, mas por poder contar com vocês.

Aos amigos da faculdade, pelas crises e surtos em conjunto, pelas trocas de conhecimento, monitorias, discussões que permitiram crescimento, pela companhia nesta etapa da vida

Ao perito Eduardo Mallmann, pela primeira oportunidade de pesquisa no Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal, que abriu portas para a realização deste trabalho e permitiu que eu acompanhasse de perto a carreira que me levou a cursar Química.

Aos peritos Diego, Ettore e Luisa pela orientação e supervisão no laboratório, pelos aprendizados, pela confiança e por serem exemplos de profissionais para mim.

Aos demais peritos lotados no laboratório, em especial Silvia, Isabela, Bruno, Luciano e Eliúde, pelo acolhimento e colaboração nas discussões.

Aos peritos da Seção de Incêndio e Explosão, Rossi e Neiva, pelos materiais fornecidos.

Ao professor Jez, que aceitou ser meu orientador, me incentivou a cursar uma disciplina de pós-graduação e não desistir, pela paciência com os prazos de entrega e com a minha ansiedade e nervosismo.

RESUMO

O desenvolvimento de metodologia de análise de explosivos é importante no contexto da perícia criminal, sendo a sua utilização em assaltos à caixas eletrônicas cada vez mais comuns no Brasil. Pensando nisso, o Laboratório de Química e Física Forense do Instituto de Criminalística da Polícia Civil do Distrito Federal iniciou o estudo de análise de materiais explosivos, em sua maioria orgânicos, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Tendo em vista essa relevância faz-se necessário um método eficaz e rápido em termos de tempo de análise e resultados. Nesse sentido, o presente trabalho de conclusão de curso consistiu na avaliação do desempenho de cinco solventes puros (acetona, acetonitrila, metanol, clorofórmio, isopropanol) e duas misturas de solventes (éter dietílico/acetato de etila 1:1, clorofórmio/isopropanol 9:1) na extração de sete analitos (TATP, TNT, PETN, NG, EC, DPA e S₈). A análise foi realizada por GC/MS utilizando o método de rotina empregado no laboratório de perícias da Polícia Civil do DF, com temperatura do injetor em 220°C e razão de divisão de fluxo em 20:1. Como resultado da triagem dos solventes, observou-se que a mistura de éter dietílico/acetato de etila apresentou melhor desempenho na recuperação de seis dos sete analitos estudados, com melhora na resposta de 17% quando comparado ao clorofórmio e 66% comparado à acetonitrila, anteriormente utilizados no preparo das amostras. A mistura de solventes definida foi utilizada para o preparo de amostras reais de solo coletadas em ocorrências, alcançando resultados positivos para a presença de explosivos, demonstrando que o solvente realiza a extração de forma satisfatória, e que o método é sensível para materiais em menor concentração em matrizes complexas. Após esta etapa, foram avaliadas algumas variáveis do equipamento GC/MS, utilizando o planejamento fatorial de dois fatores e três níveis (3²) com o objetivo de aprimorar o método instrumental. As condições do GC avaliadas foram a temperatura do injetor e da quantidade de amostra injetada, através da razão de split, quando comparado ao método aplicado na rotina. Avaliou-se 180, 200 e 220°C, bem como as razões de divisão de fluxo 20:1, 10:1 e *splitless*. Os resultados indicaram como melhor condição experimental a menor temperatura, 180°C e *split* intermediário 10:1, que apresentou uma melhora média de 85% na sensibilidade dos analitos.

Palavras-chave: explosivos, termolábeis, cromatografia gasosa, espectrometria de massas, coluna curta, planejamento fatorial, quimiometria.

ABSTRACT

Explosives research is an important area in the context of forensic science, and its use in ATM robberies is increasingly in Brazil. With this in mind, the Laboratory of Forensic Chemistry and Physics of the Criminalistics Institute of the Civil Police of the Federal District began the study of analysis of explosive materials, mostly organic, by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). In view of this relevance, an effective and fast method is necessary in terms of analysis time and results. Given what has been said, this work consisted of evaluating the performance of five pure solvents (acetone, acetonitrile, methanol, chloroform, isopropanol) and two solvent mixtures (diethyl ether/ethyl acetate 1:1, chloroform/isopropanol 9 :1) in the extraction of seven analytes (TATP, TNT, PETN, NG, EC, DPA and S8). As a starting point, the routine method used in the laboratory of the Civil Police of the DF was applied with the injector temperature at 220°C and the flow division ratio at 20:1. As a result of solvent screening, it was observed that the mixture of diethyl ether/ethyl acetate presented better performance in the recovery of six of the seven analytes studied, with an improvement in the response of 17% when compared to chloroform and 66% compared to acetonitrile, previously used in sample preparation. The defined solvent mixture was used to prepare real soil samples collected in occurrences, achieving positive results for the presence of explosives, demonstrating that the solvent performs the extraction in a satisfactory way, and that the method is sensitive to materials in lower concentration. in complex matrices. After this step, some variables of the GC/MS equipment were evaluated, using the factorial planning of two factors and three levels (32) with the objective of improving the instrumental method. The factors studied were the temperature of the injector and the amount of sample injected, through the split ratio, when compared to the method applied in the routine. Tested at 180°C, 200°C and 220°C, as well as 20:1 flow split ratios. 10:1 and splitless. The results indicated as the best experimental condition the lowest temperature, 180°C and intermediate split 10:1, which showed an average improvement of 85% in the sensitivity of the analytes.

Keywords: explosives, thermolabile, gas chromatography, mass spectrometry, short column, factorial design, chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos compostos explosivos. a) Trinitrotolueno (TNT), b) Nitroglicerina (NG), c) Peróxido de acetona (TATP).....	7
Figura 2. Materiais explosivos. Esq. para dir.: emulsão explosiva, pólvora balística, pólvora negra, pólvora pirotécnica, trinitrotolueno (TNT), tetranitrato de pentaeritritol (PETN) e cordel do mesmo explosivo.....	7
Figura 3. Diagrama de blocos de um cromatógrafo típico. Fonte: SKOOG <i>et al.</i> , 2014.	8
Figura 4. Componentes do espectrômetro de massas. Fonte: PAVIA <i>et al.</i> , 2015 (adaptado).	10
Figura 5. Espectro de massa do explosivo Trinitrotolueno (TNT). Fonte: NIST Chemistry WebBook	11
Figura 6. Esquema de pico com os diferentes termos usados para calcular o número de pratos. Fonte: STAUFFER <i>et al.</i> , 2008.....	12
Figura 7. Interdisciplinaridade da quimiometria. Fonte: FERREIRA, 2015 (adaptado).....	15
Figura 8. Amostras de terra coletadas em local de explosão. Reprodução: LQFF/IC/PCDF.....	34
Figura 9. Recorte do cromatograma dos itens 1 e 2 onde foram encontrados TNT e S ₈	34
Figura 10. Picos de fragmentação do TNT e do S ₈ encontrados no item 1.....	35
Figura 11. Picos de fragmentação do TNT e do S ₈ encontrados para o item 2.....	37
Figura 12. Amostras acondicionadas em microtubos Eppendorf. Reprodução: LQFF/IC/PCDF.....	38
Figura 13. Recorte dos cromatogramas dos itens 1 e 2, onde foram encontrados os analitos TNT e PETN.....	38
Figura 14. Fragmentações de TNT e PETN, encontrados no material coletado do item 1.....	39
Figura 15. Fragmentações de TNT e PETN, encontrados no material coletado do item 2.....	40
Figura 16. Sobreposição de cromatogramas dos analitos, extraídos na mistura de solventes, obtidos na primeira etapa.....	40
Figura 17. Cromatograma obtido utilizando o método 2, escolhido para o protocolo de análise.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ocorrências relacionadas à explosivos de janeiro/2022 a agosto/2022.

Tabela 2. Categorias das técnicas analíticas.

Tabela 3. Nomes das amostras, analitos, abreviaturas utilizadas e estruturas.

Tabela 4. Informações dos rótulos dos solventes utilizados na primeira etapa.

Tabela 5. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 3^2 .

Tabela 6. Matriz de planejamento fatorial 3^2 para a segunda etapa do procedimento experimental.

Tabela 7. Observações feitas na etapa de extração/dissolução dos materiais explosivos.

Tabela 8. Tempos e índices de retenção dos analitos estudados, para coluna de 4 metros, segundo cálculos realizados previamente.

Tabela 9. Análise por cor dos níveis de recuperação para os solventes e mistura de solventes estudados na primeira etapa.

Tabela 10. Matriz de planejamento da segunda etapa.

Tabela 11. Efeitos do planejamento fatorial para respostas de área e de número de pratos teóricos.

Tabela 12. Percentual de melhora ou piora do método após a otimização do preparo de amostra.

Tabela 13. Percentual de melhora ou piora do método instrumental após planejamento fatorial.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acetona
AcOEt	Acetato de etila
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
Chl	Clorofórmio
DPA	Difenilamina – <i>Diphenylamine</i>
EC	Etil centralite
Et ₂ O	Éter dietílico
FBI	<i>Federal Bureau Investigation</i>
FE	Fase estacionária
FID	Detector de Ionização em Chama – <i>Flame Ionization Detector</i>
FM	Fase móvel
GC	Cromatografia Gasosa – <i>Gas Chromatography</i>
GC/ECD	Cromatografia Gasosa acoplada com detector de Captura de Elétrons
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada com detector de Espectrômetro de Massas
GLC	Cromatografia gás-líquido – <i>Gas Liquid Chromatography</i>
GSC	Cromatografia gás-sólido – <i>Gas Solid Chromatography</i>
IC	Instituto de Criminalística
i-PrOH	Isopropanol
IR	Índice de retenção
LC/MS	Cromatografia Líquida acoplada com detector de Espectrômetro de Massas
LLE	Extração líquido-líquido
LQFF	Laboratório de Química e Física Forense
m/z	Razão massa/carga
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
MS	Espectrometria de Massas – <i>Mass Spectrometry</i>
NC	Nitrocelulose
NG	Nitroglicerina
NGU	Nitroguanidina
NIST	National Institute of Standards and Technology
NTA	Munição não tóxica – <i>Non Toxic Ammunition</i>
PCDF	Polícia Civil do Distrito Federal
PETN	Tetranitrato de pentaeritritol – <i>Pentaerythritol Tetranitrate</i>
PF	Polícia Federal
SBF	Seção de Balística Forense
SINEX	Seção de Incêndio e Explosão
TATP	Peróxido de acetona – <i>Triacetone Triperoxide</i>
TCD	Detector de Condutividade Térmica – <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TNT	Trinitrotolueno – <i>Trinitrotoluene</i>
t _R	Tempo de retenção
TWGFEX	<i>Technical Working Group for Fire and Explosions</i>
WADA	Agência Mundial de Antidoping – <i>World Anti-Doping Agency</i>

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
SUMÁRIO	ix
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1 Explosivos	4
2.1.1 Tipos de explosivos	5
2.1.1.1 Baixos explosivos ou explosivos de baixo impacto	5
2.1.1.2 Altos explosivos ou explosivos de alto impacto.....	6
2.1.1.2.1 Altos explosivos primários e secundários	6
2.1.2 Composição dos explosivos.....	6
2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.....	8
2.2.1 Cromatografia Gasosa	8
2.2.2 Detecção por espectrômetro de massas	9
2.2.2.1 Fragmentações no espectro de massas.....	11
2.2.4 Número de pratos teóricos, tempo e índice de retenção	11
2.3 Avaliação dos solventes extratores e das condições cromatográficas por GC/MS na análise de explosivos	13
2.4 Métodos quimiométricos	14
2.4.1 Planejamento fatorial e otimização de experimentos	16
2.5 Análise estatística por ANOVA e teste de Tukey-Kramer.....	16
3. Materiais e métodos	18
3.1 Reagentes e materiais de referência.....	18
3.2 Procedimento de preparo e análise das amostras.....	20
3.2.1 Primeira etapa – Planejamento experimental para escolha de solvente (s)	20
3.2.1.1 Instrumentação e condições do GC/MS para análise da primeira etapa.....	21
3.2.2 Segunda etapa – Planejamento fatorial para otimização das condições instrumentais do GC/MS.	21
3.3 Análise de dados	22
3.3.1 Primeira etapa – Escolha de solvente(s).....	22

3.3.2 Segunda etapa – Otimização das condições instrumentais do GC/MS	23
3.3.3 Procedimento experimental para amostras reais de ocorrências	23
3.3.3.1 Caso A: localização de artefato explosivo.....	23
3.3.3.2 Caso B: localização de artefato explosivo (granada) em pasto.	24
4. Resultados e discussões.....	25
4.1 Primeira etapa – escolha de solvente(s) ou mistura de solventes de extração.....	25
4.2 Segunda etapa – Estudo das condições instrumentais do GC/MS	30
4.3 Comparação dos métodos de preparo e instrumentais.....	33
4.4 Casos reais: perícias realizadas em amostras com suspeita de presença de materiais explosivos	36
4.4.1 Caso A: localização de artefato explosivo.....	37
4.4.2 Caso B: localização de artefato explosivo (granada) em pasto.	39
4. Conclusões	43
5. Referências bibliográficas	44
APÊNDICE	47

1. Introdução

Oriundos das Delegacias, do Judiciário e da perícia de locais de crimes, os laboratórios de perícia criminal recebem uma extensa gama de vestígios e materiais, dentre os quais destacam-se: drogas, amostras ambientais, bebidas, medicamentos, anabolizantes e explosivos. De forma geral, as rotinas de análise de drogas, medicamentos e anabolizantes que já estão melhor estabelecidas e seguem as recomendações internacionais do *Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs* (SWGDRUG, 2014). Contudo, a amostras forenses sempre estão sujeitas ao aparecimento de novas drogas, interferentes ou artefatos, o que faz com que os métodos existentes sempre estejam passíveis de aprimoramento ou modificação. Além disso, esses laboratórios têm sido constantemente desafiados a atender demandas crescentes e específicas como análise de vestígios de artefatos explosivos das seções especializadas de perícia externa, a exemplo da Seção de Incêndio e Explosão (SINEX), do Instituto de Criminalística (IC) da Polícia Civil do DF (PCDF).

Um levantamento realizado pela Confederação Nacional de Trabalhadores de Segurança Privada (CONTRASP) demonstrou que o Brasil foi alvo de quase 6 ataques a bancos por dia, em 2016 (NOMINATO, 2021). Segundo mapeamento produzido pela Divisão de Análise Técnica e Estatística (DATE/PCDF), entre 2015 e 2021 foram registradas setenta e nove (79) ocorrências de roubo à caixa eletrônico e vinte e dois (22) a banco no Distrito Federal. Por consequência, o índice elevado desse tipo de ação criminosa resulta em uma alta demanda de amostras para perícias que desdobram no encaminhamento de vestígios relacionados a explosivos para análise de natureza química. Até a data de escrita deste trabalho, foram dezoito (18) ocorrências de diferentes naturezas registradas pela Seção de Incêndio e Explosão, como mostra a Tabela 1 a seguir, cujos dados foram fornecidos pelo chefe da seção.

Tabela 1. Ocorrências relacionadas à explosivos de janeiro/2022 a agosto/2022 na SINEX do IC/PCDF.

NATUREZA	TOTAL
Dano em consequência de explosão	3
Exame de artefato explosivo e/ou seus componentes	10
Explosão com vítima	1
Explosão sem vítima	4

Fonte: SINEX, 2022.

À vista do exposto, com o objetivo de aprimorar o método existente para a análise de explosivos do laboratório de Química e Física Forense (LQFF) IC/PCDF, decidiu-se estudar o método de preparo de amostras e de análise instrumental para melhorar a recuperação dos analitos e melhorar a seletividade.

Desde junho de 2021, era empregado o método com condições instrumentais testadas na primeira etapa deste trabalho, utilizando dois solventes de extração, a depender da forma em que as amostras eram enviadas: se em emulsão, usava-se clorofórmio (CHCl_3), à fim de separar as fases orgânica e aquosa, visto que não pode haver água no cromatógrafo gasoso; e para amostras sólidas acetonitrila (MeCN) ou clorofórmio. Uma dificuldade observada foi a falta de definição de um método com elevada recuperação de materiais explosivos, visto que os estudos encontrados na literatura trazem diferentes procedimentos, vários solventes com bons resultados e distintas condições instrumentais para detecção dos analitos, como por exemplo os documentos de recomendações do *Technical Working Group for Fire and Explosions* (TWGFEX, 2004, 2007) e da *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA, 2007). Por conseguinte, a implantação de um Protocolo de Operação Padrão (POP) para amostras explosivas necessitou de um estudo mais aprofundado e com testes experimentais para adequar o método à realidade do LQFF, propósito que permitiu a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Diante do reduzido número de peritos que atuam nos laboratórios forenses e do elevado número de análises que devem ser realizadas para a solução de crimes, não apenas no DF, mas em todo o país, há a necessidade de desenvolver métodos rápidos de preparo e análise de amostras. Além disso, é preciso que as análises sejam passíveis de serem realizadas com equipamentos já disponíveis nesses laboratórios. Nesse sentido a técnica de

Cromatografia à Gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS) é particularmente interessante por estar disponível em muitos laboratórios de perícia, ser aplicada a várias outras amostras forenses e ser um método com resultados rápidos e fácil leitura e interpretação diante da vasta biblioteca com substâncias correspondentes.

Tendo em vista esse contexto, o presente trabalho de conclusão de curso tem como principais objetivos aprimorar o método de preparo extração de materiais explosivos intactos e de materiais coletados em áreas pós-explosão e a otimização das condições instrumentais para detecção por GC/MS em laboratórios de perícia forense.

Como objetivos específicos pretende-se:

- Definir o(s) solvente(s) ou mistura de solventes que resultem em uma melhor dissolução/extração dos analitos em materiais explosivos ou amostras com suspeita de resíduos de explosão;
- Avaliar como a temperatura do injetor e utilização de divisão de fluxo (razão de *split*) influenciam na sensibilidade e eficiência de separação do método;
- Avaliar a utilização do procedimento de extração definido para a análise de alguns materiais intactos e de vestígios de explosivos com o GC/MS.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Explosivos

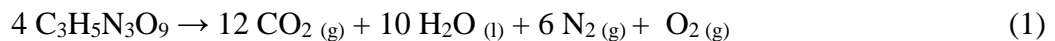
Explosivos são compostos ou misturas destes, com capacidade de se transformarem em gases de forma rápida e com produção de calor, desencadeando altas pressões (VALENÇA *et al.*, 2013). Outro conceito pode ser o de uma substância, sólida ou fluida que, em determinadas circunstâncias, devido a uma reação química de oxidação, se transforma violentamente em gás, desenvolvendo elevada pressão e temperatura. Devido à alta temperatura de combustão, o volume atingido pelos gases gerados após a explosão pode chegar a aproximadamente 18.000 vezes o volume inicial do explosivo, assim, os gases formados na reação expandem rapidamente, produzindo uma onda de choque, que é geralmente responsável pela maior parte dos danos imediatos causados pela explosão. Um efeito secundário de uma explosão é o fogo que resulta quando materiais inflamáveis são incendiados pelo calor despreendido (LIVESAY, 2007; ATHAYDE *et al.*, 2013).

A pólvora negra foi o primeiro explosivo que se teve conhecimento, mencionado em um manuscrito chinês do século XI, um tratado sobre artes militares. Até o século XIX, era o único explosivo conhecido, cuja composição é enxofre (S), carvão e nitrato de potássio, também conhecido como “salitre”. Foi posteriormente, na década de 1860, substituída pela recém-criada nitrocelulose e nitroglicerina para o carregamento de canhões, pois no mesmo período o sueco Alfred Nobel, conhecido como o “pai dos explosivos modernos”, desenvolveu uma forma segura de produção de nitroglicerina. É importante ressaltar que anteriormente a este feito, a descoberta de ácido nítrico e sulfúrico permitiu a nitração e obtenção de novos compostos, entretanto alguns destes materiais descobertos eram muito energéticos e instáveis, ocasionando a morte de muitos químicos (VALENÇA *et al.*, 2013).

Durante a Primeira Guerra Mundial, o ácido pícrico presente em granadas foi substituído pelo Trinitrotolueno (TNT) e após seu término, iniciou-se uma corrida de programas de pesquisas buscando novas e mais potentes substâncias explosivas, estas que são amplamente utilizadas até hoje (VALENÇA *et al.*, 2013).

A descoberta dos ácidos nítrico e sulfúrico impulsionou o desenvolvimento da indústria química orgânica, como a produção de corantes no século XIX. Muitos destes compostos coloridos foram sintetizados a partir do tratamento de materiais precursores com os respectivos ácidos, alcançando moléculas contendo um ou mais grupos NO₂, muito explosivos (VALENÇA *et al.*, 2013).

Quando estimuladas de forma apropriada, essas moléculas explodem, tendo a estrutura molecular rompida, assumindo momentaneamente suas formas iônicas, que imediatamente se recombina formando, em sua maioria, produtos gasosos e liberando calor em quantidade significativa. Esse processo é ilustrado na reação química 1, a decomposição da nitroglicerina (NG), e na reação química 2, do TNT, retiradas do livro “Engenharia dos explosivos: um enfoque dual”, de Ubirajara Valença e colaboradores (VALENÇA *et al.*, 2013).



2.1.1 Tipos de explosivos

Os artefatos explosivos são classificados de acordo com várias características, como composição química, taxa de reatividade, tipos de uso, grau de sensibilidade, entre outras. A divisão mais comum utilizada é de explosivos “baixos”, “altos” e “pirotécnicos”, cujas classes possuem subcategorias específicas. Esse agrupamento está relacionado, em maior parte, à velocidade da reação durante o processo de queima, deflagração ou detonação (LIVESAY, 2007).

2.1.1.1 Baixos explosivos ou explosivos de baixo impacto

São compostos ou misturas que, geralmente, não explodem, mas queimam, cujos danos são provocados pelo calor e chamas, e não por ondas de choque; porém, podem reagir mais violentamente se confinados. Como exemplo destes explosivos, tem-se o grupo das pólvoras e propelentes, apresentando como principais funções: i) Impelir projéteis e foguetes; ii) Dar a partida em máquinas e pressurizar artifícios com pistões; iii) Girar turbinas e giroscópios. A velocidade de combustão é menor que 2000 m/s e a pressão é abaixo de 50.000 psi. A liberação de volume de gás é menor no processo de deflagração, garantindo um maior controle (ATHAYDE *et al.*, 2013).

A pólvora química sem fumaça, um exemplo de propelente para munições, se apresenta em três modalidades: pólvora de base simples, de base dupla e de base tripla. A

nitrocelulose (NC) é encontrada nas três formas, enquanto a nitroglicerina (NG) nas duas últimas, e a nitroguanidina (NGU) na pólvora de base tripla (FERREIRA, 2020).

2.1.1.2 Altos explosivos ou explosivos de alto impacto

São compostos ou misturas que detonam rapidamente, com alto poder de “destruição”, cujas reações químicas que causam a explosão se completam em poucos segundos, gerando uma abrupta liberação de energia. Possuem velocidades de detonação geralmente entre 1.500 m/s e 9.000 m/s, podendo passar desse valor em alguns casos, e pressões acima de 50.000 psi. Suas principais funções são: i) Criar ondas de choque; ii) Explodir (Detonar); iii) Destruir, penetrar, romper, elevar e lançar objetos e obstáculos; iv) Criar rajadas de ar por efeito da sob pressão (ATHAYDE *et al.*, 2013).

Os altos explosivos podem ser classificados, quanto a sua sensibilidade à iniciação, ou seja, na quantidade de energia necessária para seu acionamento, em primários e secundários (LIVESAY, 2007).

2.1.1.2.1 Altos explosivos primários e secundários

Os primários são altamente sensíveis e instáveis, sendo facilmente detonação com a aplicação de calor, impacto, fricção e faísca elétrica. São geralmente utilizados em espoletas e detonadores, para acionamento dos altos explosivos secundários, ou como reforçadores.

Os explosivos secundários são menos sensíveis que os primários e por isso, necessitam de um estímulo inicial, e geralmente são mais estáveis. Portanto, se inflamado ao ar livre, a queima é silenciosa, não havendo explosão. Todavia, ao se utilizar um explosivo primário, a detonação ocorre na mesma intensidade que o explosivo iniciador (LIVESAY, 2007). Entre os explosivos secundários conhecidos, destacam-se o Trinitrotolueno (TNT) e o Tetranitrato de pentaeritritol (PETN), utilizados neste trabalho.

2.1.2 Composição dos explosivos

Os explosivos podem ser compostos inorgânicos ou orgânicos. Os primeiros, geralmente sais, possuem em sua composição grupos como nitratos NO_3^- , cloratos ClO_3^- , percloratos ClO_4^- . Já os orgânicos são classificados a partir da estrutura: nitroésteres (C-O- NO_2), nitroaminas (C-N- NO_2), nitroaromáticos ou alifáticos (C- NO_2) e peróxidos (C-O-O). A

Figura 1 mostra a estrutura de três materiais explosivos amplamente conhecidos: TNT, NG e TATP.

Diante da composição dos explosivos, a partir de sua detonação ou deflagração são liberados em forma gasosa, óxidos de nitrogênio NO, NO₂ e NO₃ e de carbono, CO e CO₂, além de N₂, e outros compostos elementares.

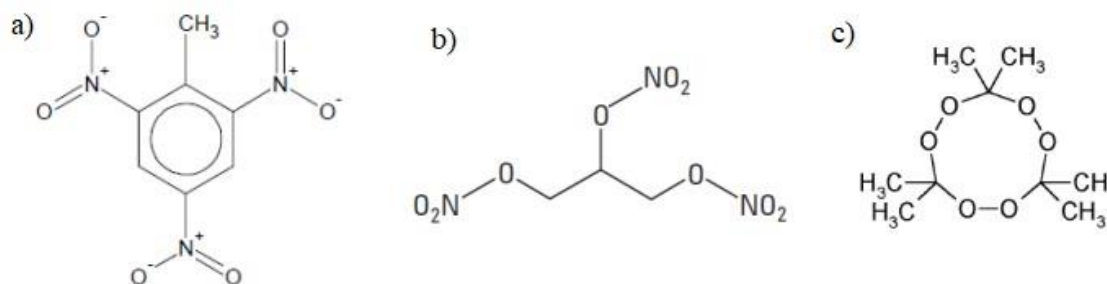


Figura 1. Estrutura dos compostos explosivos. a) Trinitrotolueno (TNT), b) Nitroglicerina (NG), c) Peróxido de acetona (TATP). Fonte: PubChem (adaptado).

A Figura 2 a seguir exhibe alguns materiais explosivos enviados ao laboratório LQFF para análise, cujos nomes estão presentes na legenda.



Figura 2. Exemplo de alguns materiais explosivos. Da esquerda para a direita: emulsão explosiva, pólvora balística, pólvora negra, pólvora pirotécnica, trinitrotolueno (TNT), tetranitrato de pentaeritritol (PETN) e cordel de PETN. Fonte: Autora, 2022.

2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

2.2.1 Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra volatilizada são separados diante da distribuição deles entre uma fase móvel (FM) gasosa e uma fase estacionária (FE). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática de um GC e seus principais componentes. São encontrados dois tipos de cromatografia gasosa, separados de acordo com o tipo da fase estacionária: cromatografia gás-líquido (GLC) e cromatografia gás-sólido (GSC) (SKOOG *et al.*, 2018).

Na GLC, a fase estacionária é um líquido não-volátil que se encontra retido na superfície de um sólido inerte por adsorção ou ligação química. O método de separação ocorre por partição, ou absorção, do analito entre a fase móvel gasosa e a estacionária. Já na GSC, a FE é um sólido que retém os analitos por adsorção física. A fase móvel da GC é um gás de arraste que deve ser inerte quimicamente, como por exemplo o Hélio (SKOOG *et al.*, 2018).

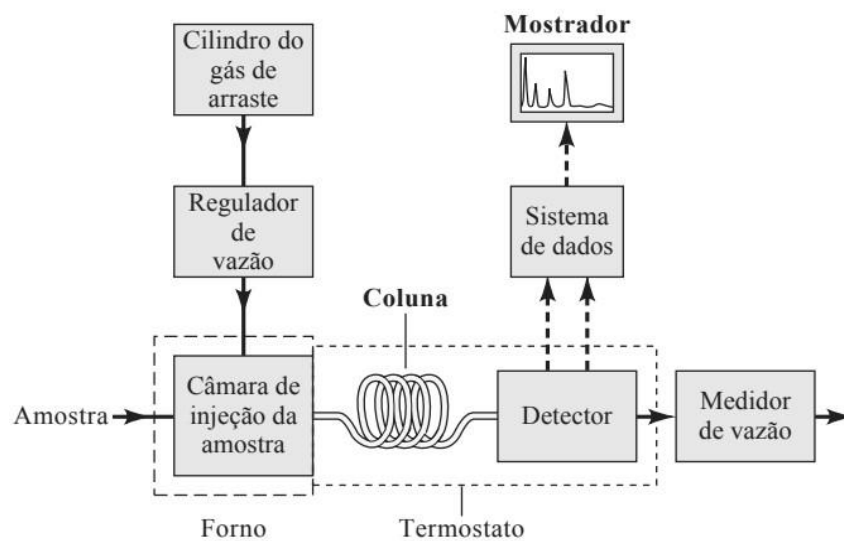


Figura 3. Diagrama de blocos de um cromatógrafo típico. Fonte: SKOOG *et al.*, 2014.

Com o intuito de uma maior eficiência de coluna, a amostra deve ter suas estruturas com diâmetro apropriado e ser introduzida rapidamente, gerando uma banda única e estreita. A injeção lenta ou de grande volume de amostra causa o espalhamento das bandas e uma resolução pobre. Colunas analíticas empacotadas normais podem receber amostras de volume entre poucos décimos de microlitros até 20 μL , enquanto colunas capilares necessitam de um divisor de amostra (*split*), que desvia uma fração pequena de amostra para a coluna e o restante para um descarte (SKOOG *et al.*, 2014).

As colunas cromatográficas variam em suas dimensões como o comprimento, podendo ter menos de 2 m até 60 m ou mais, e na constituição, como aço inoxidável, vidro, sílica fundida ou Teflon. Para se obter boa precisão, a temperatura na coluna deve ser controlada, sendo então abrigada normalmente em um forno termostaticado, e depende do ponto de ebulição dos componentes da amostra e do grau de separação pretendido. Para amostras com faixa larga de ebulição, é desejável usar a programação de temperatura, ou seja, aumenta-se a temperatura da coluna de forma contínua ou em etapas durante a eluição (SKOOG *et al.*, 2018).

Os detectores ideais para a cromatografia gasosa possuem características desejáveis como: boa estabilidade e reprodutibilidade, tempo de resposta curto e independente da vazão, alta confiabilidade e facilidade de uso, entre outras. Nenhum detector atualmente possui todas as características desejáveis, porém alguns exemplos dos mais utilizados são os detectores de ionização em chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) e o espectrômetro de massas (MS) (SKOOG *et al.*, 2014).

No GC/MS, o fluxo gasoso que sai do cromatógrafo é admitido em um tubo por meio de uma válvula e atravessa um escapamento molecular. Parte do fluxo gasoso entra na câmara de ionização do espectrômetro de massas. Assim, é possível obter o espectro de massa de todo componente de uma mistura injetada no cromatógrafo de gás (SKOOG *et al.*, 2014; PAVIA *et al.*, 2015).

2.2.2 Detecção por espectrômetro de massas

Depois que o fluxo de moléculas entra no MS, uma fonte de ionização transforma as moléculas da amostra em partículas carregadas, os íons. O potencial de ionização ou energia de ionização é a energia necessária para remover um elétron de átomo ou molécula, e seus valores ficam entre 8 e 15 eV para compostos orgânicos. Íons com alta eficiência são obtidos com o fluxo de moléculas com energia entre 50 e 70 eV. Dessa forma, é usado um feixe de elétrons padrão com aproximadamente 70 eV com a finalidade de se obter características espectrais reprodutíveis como padrões de fragmentação. (PAVIA *et al.*, 2015).

Após a ionização da amostra, um campo elétrico acelera os íons que entram no analisador de massas, de forma a serem separados segundo suas razões massa/carga (m/z) (PAVIA *et al.*, 2015).

Um contador compõe o detector do espectrômetro de massas, produzindo uma corrente proporcional ao número de íons que o atinge. Essa corrente pode ser medida com

tamanha precisão, quando utilizados circuitos multiplicadores de elétrons, tornando possível medir a corrente causada por apenas um íon que chegue no detector. Um registrador recebe o sinal do detector produzindo o espectro de massa, cujo resultado é enviado ao computador (PAVIA *et al.*, 2015). A Figura 4 apresenta os componentes do espectrômetro de massas em esquematização de blocos.

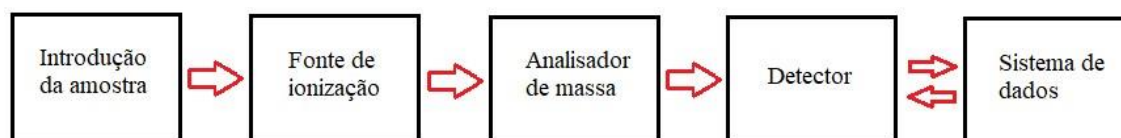


Figura 4. Componentes do espectrômetro de massas. Fonte: PAVIA *et al.*, 2015 (adaptado).

Há trabalhos na literatura que apresentam o uso do GC/MS para análise de explosivos. Gregory e colaboradores estudaram a detecção de traços de explosivos organonitrados comparando o método com a GC acoplada ao detector de captura de elétrons (GC/ECD). Segundo os autores, as análises baseadas em GC envolvem três etapas distintas: a eficiência da vaporização e transferência de analitos para a coluna, a separação dos analitos na coluna cromatográfica e a detecção individual de cada um dos produtos químicos (GREGORY *et al.*, 2011).

Explosivos são propensos à decomposição em certas superfícies, particularmente em alta temperatura. Por isso, a perda de material durante a análise pode ser prejudicial para a detecção, visto que parte significativa ou todo o analito, pode não chegar ao detector, reduzindo a detectabilidade efetiva. Este problema pode ser minimizado usando altas taxas de fluxo e colunas de grande diâmetro e baixa razão área de superfície para volume, além do uso de colunas curtas, no caso do estudo em questão, utilizaram colunas de 5 e 6 metros de comprimento (GREGORY *et al.*, 2011). O tempo de residência, ou seja, quanto tempo o analito leva para passar na coluna, quando menores, diminui a degradação. Como visto, a temperatura também influencia, pois, explosivos são compostos termolábeis, ou seja, são sensíveis a variações bruscas de temperatura, portanto, se menor a temperatura, menor degradação do analito, maior a área do pico.

2.2.2.1 Fragmentações no espectro de massas

Dependendo da configuração do MS, as moléculas da amostra podem gerar cátions radicais. Considerando a ionização por impacto de elétrons em que um feixe de elétrons de alta energia bombardeia as moléculas do analito, um elétron é arrancado durante a colisão, formando um cátion radical com carga positiva e mesmo peso molecular do analito, representado M^+ . Esse feixe ainda é capaz de quebrar algumas ligações da molécula, produzindo vários fragmentos. Eles são carregados positivamente e passam pelo mesmo caminho até o detector, gerando picos com razão m/z correspondentes às suas massas individuais (PAVIA *et al.*, 2015).

A Figura 5 ilustra o espectro de massa obtido para o TNT. O eixo x é a razão m/z e o eixo y, a abundância de íons. O íon formado com maior abundância gera o pico mais alto e é chamado de pico-base, ou seja, é a fragmentação mais importante. Sua abundância relativa geralmente é normalizada para 100, e o restante dos íons é registrado como porcentagens da intensidade do pico-base.

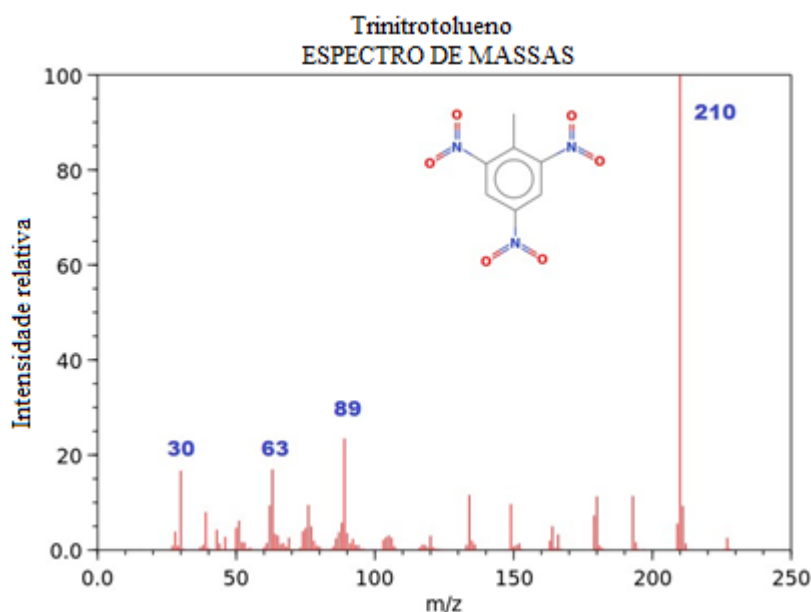


Figura 5. Espectro de massa do explosivo Trinitrotolueno (TNT). Fonte: NIST Chemistry WebBook <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C118967&Mask=200>(adaptado).

2.2.4 Número de pratos teóricos, tempo e índice de retenção

A utilização da técnica de Cromatografia Gasosa fornece o tempo de retenção do analito (t_R), que é o tempo transcorrido desde o momento da injeção da amostra até que se

tenha obtido o máximo do pico no cromatograma. Este tempo é característico do analito, considerando as condições experimentais de separação (tamanho e da temperatura do injetor, rampa de aquecimento, vazão do gás de arraste etc.). Ou seja, em condições ideais, o mesmo composto e em condições idênticas de separação terá sempre o mesmo tempo de retenção. A fim de que a informação associada ao tempo de retenção possa ser utilizada como forma de identificação de substâncias, ela deve ser registrada de sorte a se tornar comparável entre instrumentos, para ser mais independente das condições experimentais. Um recurso utilizado para realizar essa comparação é o Índice de Retenção (IR) que relaciona o tempo de retenção do analito aos tempos de retenção de outros dois padrões, comumente misturas de n-alcenos (LANÇAS *et al.*, 1983; KELLY *et al.*, 2018; VIEGAS *et al.*, 2007).

O número de pratos teóricos (N) está diretamente relacionado com a performance e eficiência da coluna, possuindo seu conceito baseado no modelo teórico de separação por destilação fracionada (STAUFFER *et al.*, 2008). A Equação 3 descreve uma das fórmulas utilizadas para calcular N, onde t_R é o tempo de retenção do analito e w_b a largura na base do pico, como evidencia a Figura 6. Quanto maior o número de pratos teóricos, melhor o potencial de separação.

$$N = 16 * \left(\frac{t_R}{w_b}\right)^2 \quad (3)$$

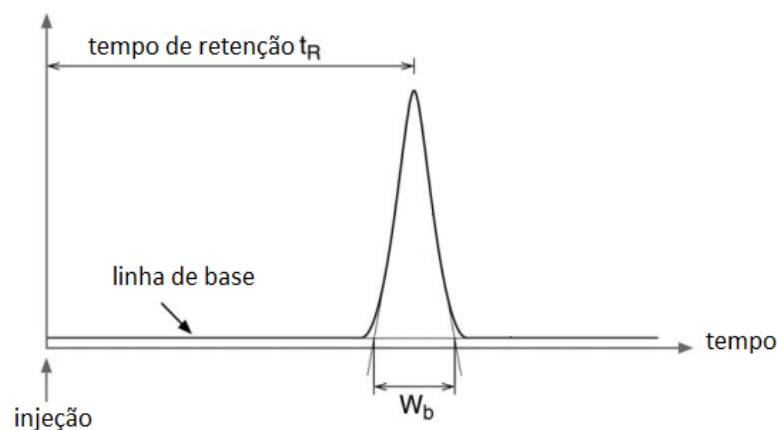


Figura 6. Esquema de pico com os diferentes termos usados para calcular o número de pratos teóricos. Fonte: STAUFFER *et al.*, 2008 (adaptado).

2.3 Avaliação dos solventes extratores e das condições cromatográficas por GC/MS na análise de explosivos

O *Technical Working Group for Fire and Explosions* (TWGFEX), pertencente à divisão de laboratórios forenses do Federal Bureau of Investigation (FBI), possui diretrizes recomendadas para identificação de resíduos pós-explosão e de explosivos intactos. O “*Recommended Guidelines for Forensic Identification of Post-Blast Explosive Residues*” traz como solventes orgânicos adequados para uso: acetonitrila, acetona, etanol, metanol, diclorometano e acetato de etila. Além disso, os guias indicam as melhores técnicas de análise para os dois grupos, separando em categorias. A partir dessa classificação, a GC/MS foi considerada dentro das categorias 1 e 2, sendo estas referentes à identificação estrutural ou elementar do analito, sendo importantes para análises qualitativas, enquanto a GC com detectores por ionização em chama, índice de refração ou outros que não geram espectro está classificada como categoria 3, devido fornecer apenas as informações referentes ao tempo de retenção dos analitos para sua identificação, ou seja, a seletividade é um parâmetro importante na distinção dos analitos devido à separação na coluna, como mostra a Tabela 2, adaptada do documento mencionado (TWGFEX, 2007). Além disso, segundo o guia para identificação de explosivos intactos, o GC/MS é suficiente para a análise de seis dos sete dos analitos estudados no presente trabalho, sem a necessidade de uma técnica de apoio (TWGFEX, 2004).

Com relação aos solventes empregados para a extração de analitos relacionados a explosivos, a *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA) apresenta como recomendação o método nº 8095, utilizado para determinar a concentração de explosivos em água e solo usando a GC/ECD, cuja escolha dos solventes de extração vai depender dos analitos de interesse, com qualidade igual ou equivalente à pesticidas, sendo citados acetonitrila, acetona, isopropanol e metanol (EPA, 2007).

Tabela 2. Categorias das técnicas analíticas.

Categorias 1 e 2	Categoria 3	Categoria 4
Espectroscopia de Infravermelho (IR)	Cromatografia Gasosa (GC)	Teste de chama
Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)	Cromatografia à Gás com detecção por análise de Energia Térmica (GC/TEA ou EGIS)	“Spot test”
Espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDX)	Cromatografia Líquida (LC)	Ponto de fusão
Raman	Cromatografia Líquida com detecção por análise de Energia Térmica (LC/TEA)	
Difração de Raio-X	Cromatografia Iônica (IC)	
Cromatografia líquida/Espectrometria de Massas (LC/MS)	Eletroforese capilar (CE)	
	Cromatografia de camada fina (TLC)	
	Espectrometria de Mobilidade de Iônica (IMS)	
	Microscopia de Luz Polarizada (PLM)	
	Microscopia de Luz Estereoscópica (SLM)	

Legenda

Categoria 1: fornece informações estruturais e/ou elementares significantes.

Categoria 2: fornece informações estruturais ou elementares limitadas.

Categoria 3: proporciona um elevado grau de seletividade.

Categoria 4: úteis, mas não entram nas categorias anteriores.

Fonte: Recommended Guidelines for Forensic Identification of Post-Blast Explosive Residues (TWGFEX, 2007) (adaptado).

2.4 Métodos quimiométricos

Até a década de 1980, devido a limitação instrumental e de processamento dos computadores, a quantidade de dados gerados por análises químicas era relativamente pequena, de modo que a análise de dados era simples e os métodos univariados eram adequados para a maioria das análises.

O avanço tecnológico trouxe para as áreas das ciências, especialmente para a química, o desenvolvimento de equipamentos que aumentaram o número e a variedade de dados experimentais obtidos nas análises. A partir desse fato, passaram a ser necessárias ferramentas estatísticas e matemáticas capazes de transformar e interpretar um grande conjunto de dados de forma mais simples, dando início ao surgimento da quimiometria (FERREIRA, 2015).

É possível destacar entre as principais definições de quimiometria:

“Quimiometria é o uso de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento, a interpretação e a previsão de dados químicos.” (MALINOWSKI, 1991)

“Quimiometria é a disciplina química que usa métodos matemáticos e estatísticos para: a) planejar ou otimizar procedimentos experimentais; e b) extrair o máximo de informação química relevante, através da análise de dados.” (KOWALSKI, 1978)

Então, é possível concluir que a quimiometria surge através da interdisciplinaridade de química, matemática e estatística, representada pelo diagrama de Venn, na Figura 7.

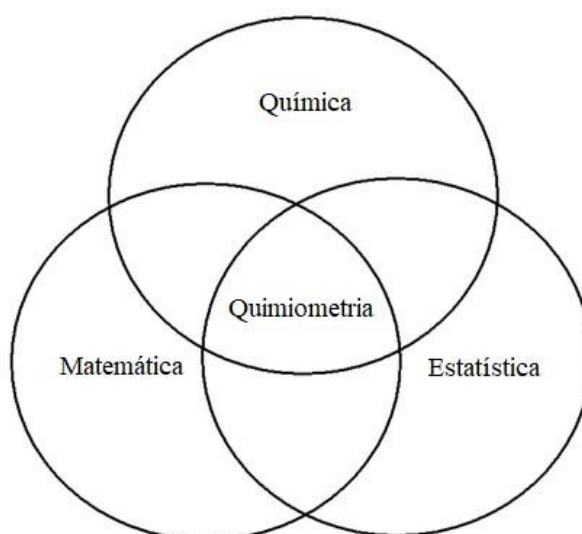


Figura 7. Interdisciplinaridade da quimiometria. Fonte: FERREIRA, 2015 (adaptado).

Muitas são as ferramentas quimiométricas descritas na literatura, como por exemplo: Planejamento Fatorial, Análise de Componentes Principais (PCA), Método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), entre outras. Neste trabalho, será utilizado o Planejamento Fatorial.

2.4.1 Planejamento fatorial e otimização de experimentos

Considerando a ordem cronológica da atividade de pesquisa, a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Quando isso não é feito da forma apropriada, o resultado muitas vezes pode consistir em variações aleatórias, da qual o pesquisador não conseguiria quaisquer conclusões. O planejamento de experimentos consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de obter o tipo de informação que procuramos. Portanto, em primeiro lugar, é primordial definir claramente os objetivos do estudo (BRUNS *et al.*, 2001).

O planejamento fatorial é utilizado quando se quer determinar como uma ou mais variáveis atuam sobre o sistema em estudo. Inicialmente deve-se definir quais os fatores, variáveis controláveis e as respostas de interesse. O planejamento mais apropriado é definido pelo objetivo que se pretende alcançar com os experimentos (BRUNS *et al.*, 2001). Através desses planejamentos é possível definir quais os fatores que mais influenciam as respostas, descartar fatores inertes e verificar a existência de efeitos de interação. Após esse planejamento inicial, geralmente são empregados planejamentos mais detalhados, como planejamentos com pontos centrais, para a otimização do sistema.

Especificamente nesse trabalho, o planejamento fatorial foi uma ferramenta que permitiu estudar a influência de dois fatores, temperatura do injetor e divisão de fluxo (split), em três níveis para cada, totalizando em nove (9) ensaios. Para avaliar a variação das respostas de cada combinação, foi realizada a análise de efeitos, ou seja, qual o efeito de cada fator e da interação deles no resultado, calculado a partir da diferença das médias de resposta. Neste trabalho o cálculo dos efeitos foi realizado no MATLAB®.

2.5 Análise estatística por ANOVA e teste de Tukey-Kramer

Com a finalidade de comparar estatisticamente os resultados de cada etapa deste trabalho, estudou-se a aplicação da ANOVA e do teste de Tukey-Kramer. A análise de variância (ANOVA) compara as variâncias entre médias de diferentes grupos e utiliza o teste de Fisher para testar a igualdade entre os resultados. Quando o valor de F tabelado para um determinado nível de confiança for menor que o calculado para o experimento em estudo, rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que existe diferença significativa nos resultados, sendo necessário um teste de comparação múltipla para identificar quais médias específicas são diferentes entre si. Aqui, foi utilizado o teste de Tukey-Kramer.

O teste de Tukey-Kramer foi desenvolvido para casos em que os grupos comparados possuem graus de liberdade diferentes, assumindo que as populações têm variâncias iguais e calcula as diferenças entre cada par de médias de respostas. As fórmulas utilizam a média quadrada dos erros calculada pela ANOVA, e o parâmetro encontrado é comparado ao valor crítico tabelado para o nível de confiança escolhido: se maior, a hipótese nula é rejeitada havendo diferença significativa entre as médias.

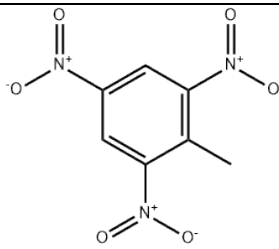
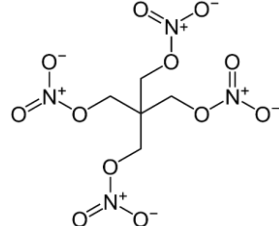
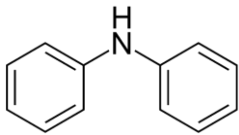
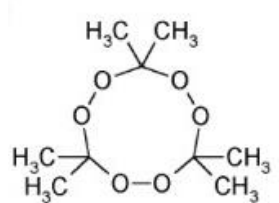
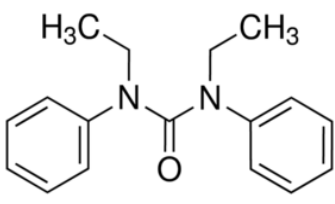
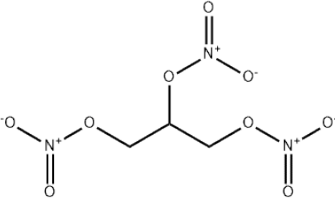
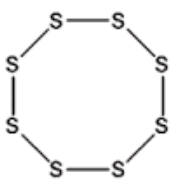
3. Materiais e métodos

3.1 Reagentes e materiais de referência

Os analitos a serem estudados neste trabalho foram: trinitrotolueno (TNT), tetranitrato de pentaeritritol (também chamado de nitropenta, PETN), difenilamina (DPA), triperóxido de triacetona (TATP), etil centralite (EC), nitroglicerina (NG) e Octatocano (S₈). As amostras de TNT, PETN e TATP foram fornecidas pela SINEX, a primeira oriunda de doação do Exército Brasileiro e as duas últimas, concedidas pela Polícia Federal (PF). Os materiais de referência que contém EC e NG são pólvoras químicas sem fumaça fornecidas pela Seção de Balística Forense (SBF), lotada no mesmo Instituto de Criminalística da PCDF. Ambas têm como fabricante a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC), sendo a amostra com apenas EC proveniente de recipiente de pólvora para recarga lacrado, e a pólvora de base dupla, cujo analito estudado é NG, foi extraída de cartucho de munição não-tóxica (NTA) de um projétil de calibre 9 mm. A pólvora negra, cujo analito é o S₈, foi adquirida no comércio local de Brasília. A difenilamina é reagente P.A., com 99% de pureza, da fabricante Sigma-Aldrich. A Tabela 3 compila os nomes das amostras, analitos estudados e a abreviatura referente utilizada.

As amostras reais de solo e de material explosivo posteriormente analisadas foram obtidas em ocorrências atendidas pela SINEX/IC.

Tabela 3. Nomes das amostras, analitos, abreviaturas utilizadas e estruturas.

Amostra/Origem	Analito	Abreviatura	Estrutura Molecular
Trinitrotolueno/Exército Brasileiro/SINEX	Trinitrotolueno	TNT	
Tetranitrato de pentaeritritol/Polícia Federal/SINEX	Tetranitrato de pentaeritritol	PETN	
Difenilamina/Padrão	Difenilamina	DPA	
Triperóxido de triacetona/PF/SINEX	Triperóxido de triacetona	TATP	
Pólvora Convencional Balística/Companhia Brasileira de Cartuchos/SBF	Etil Centralite	EC	
Pólvora de Munição Não-Tóxica/CBC/SBF	Nitroglicerina	NG	
Pólvora negra/Comercial	Octatiocano (enxofre)	S ₈	

Fonte: PubChem (adaptado). Autora, 2022.

Os solventes puros para extração escolhidos foram: metanol (MeOH), acetonitrila (MeCN), clorofórmio (CHCl₃), isopropanol (C₃H₇OH), acetona ((CH₃)₂CO); e duas misturas de solventes: éter dietílico ((C₂H₅)₂O) com acetato de etila (C₄H₈O₂) (1:1) e clorofórmio com isopropanol (9:1). Estão presentes na Tabela 4 os fabricantes, lotes, validade dos solventes utilizados, além das abreviaturas que serão mencionadas ao longo do trabalho, sugeridas na biblioteca online da *Stanford University* (Universidade de Stanford, EUA).

Tabela 4. Informações dos rótulos dos solventes utilizados na primeira etapa.

Solvente/Pureza	Fabricante	Lote	Validade	Abreviatura
Metanol/LC-MS	Honeywell	H132A	02/05/2019	MeOH
Acetonitrila/LC-MS	Honeywell	H0760	07/03/2019	MeCN
Clorofórmio/P.A.	Êxodo Científica	C25287RA	27/01/2021	Chl
Isopropanol/P.A.	Êxodo Científica	1808241633	24/08/2024	i-PrOH
Acetona/P.A.	Neon	48042	04/08/024	Ace
Éter dietílico/P.A.	Dinâmica	114142	26/03/2025	Et ₂ O
Acetato de etila/P.A.	Dinâmica	97459	07/2022	AcOEt

Fonte: Autora, 2022.

3.2 Procedimento de preparo e análise das amostras

3.2.1 Primeira etapa – Planejamento experimental para escolha de solvente (s)

As amostras foram preparadas em triplicata em tubos Vials de 2,5 mL aferindo em balança analítica de quatro casas decimais. Pesou-se aproximadamente 1 mg de cada amostra diretamente nos Vials, com dissolução em 1,0 mL do solvente estudado, e mantidos na cuba ultrassônica por dez minutos, sem aquecimento. Nessa fase de triagem foram estudados um maior número de solventes, sendo estes: metanol, acetonitrila, clorofórmio, isopropanol e acetona, além de duas misturas de solventes, éter dietílico com acetato de etila (1:1) e clorofórmio com isopropanol (9:1). As soluções de injeção foram preparadas a partir da diluição com proporção 1:1 de 0,4 mL das soluções previamente feitas, utilizando o mesmo solvente da extração, chegando a concentração de 500 mg/L. Os ensaios das replicatas A, B e C foram preparados e injetados em dias diferentes. O preparo e a injeção no GC/MS ocorreram no mesmo dia nos ensaios A e B para evitar a volatilização de solvente no decorrer dos dias, entretanto, devido à uma manutenção não prevista e necessária do equipamento, o

ensaio C não foi injetado no mesmo dia de seu preparo, sendo então mantido em uma geladeira.

3.2.1.1 Instrumentação e condições do GC/MS para análise da primeira etapa

As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo gasoso Agilent 7890A, acoplado a um espectrômetro de massas 5975C (GC/MS). O sistema é controlado pelo software Agilent Chemstation, E 02.02.1431 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). Uma coluna analítica capilar Agilent J&W DB-1 ms (4 m x 0,25 mm i.d., espessura de filme de 0,25 μm) foi utilizada. O volume de injeção de amostra foi de 0,8 μL , com taxa de *split* 20:1. Hélio (gás de arraste) com fluxo constante ajustado a 4 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida em 220 °C. A programação da rampa de temperatura do forno do GC é ajustada como se segue: temperatura inicial de 40 °C, mantida por 0 min, seguida de um aumento de temperatura a uma taxa de 30 °C /min, até 280 °C, mantida por 0 min. O tempo total de análise foi de 8 minutos. Uma fonte de íons por impacto de elétrons foi utilizada (energia de ionização de 70 eV), sendo realizada análise de massas pelo modo scan (m/z 30-350). As condições do espectrômetro de massas são: temperatura da fonte de íons aquecida a 300 °C e da interface, a 280 °C.

3.2.2 Segunda etapa – Planejamento fatorial para otimização das condições instrumentais do GC/MS.

Após a definição do melhor solvente ou mistura de solventes para dissolução/extração dos materiais explosivos, foi utilizado um planejamento fatorial 3^2 para avaliar os efeitos da variação de temperatura do injetor e da divisão de fluxo (razão de *split*) na sensibilidade, eficiência de separação (número de pratos teóricos) e resolução dos cromatogramas.

Os níveis testados para temperatura do injetor foram 180°C, 200°C e 220°C; e a divisão de fluxo teve as seguintes razões estudadas: *splitless*, 10:1 e 20:1, como mostra a Tabela 5. Com exceção destes parâmetros, as condições instrumentais da primeira etapa foram mantidas durante a análise. Não foram testadas temperaturas acima de 220°C, pois, previamente ao estudo, na otimização inicial do método cromatográfico, temperaturas acima de 220 °C no injetor propiciaram degradação de alguns analitos, o que é condizente com a literatura. Dessa forma, foram escolhidos níveis inferiores de temperatura, sem haver perdas na volatilidade dos compostos. A Tabela 6 expõe a matriz de planejamento fatorial elaborada para a segunda etapa.

Tabela 5. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 3².

Fatores		Níveis	
Temperatura do injetor	180°C	200°C	220°C
Divisão de fluxo	20:1	10:1	<i>Splitless</i>

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 6. Planejamento fatorial 3² para a segunda etapa do procedimento experimental.

Método	Temperatura do injetor	Divisão de fluxo (taxa de <i>split</i>)
1	180°C	20:1
2	180°C	10:1
3	180°C	<i>Splitless</i>
4	200°C	20:1
5	200°C	10:1
6	200°C	<i>Splitless</i>
7	220°C	20:1
8	220°C	10:1
9	220°C	<i>Splitless</i>

Fonte: Autora, 2022.

Nesta segunda etapa, foi feito um único pull dos analitos, com concentração em 500 ppm, evitando a variabilidade no preparo de muitas amostras. A solução foi dividida em cinco tubos Vials de 2,5 mL diferentes, de forma que as replicatas (5) eram retiradas de tubos distintos. Sendo, então, nove métodos estudados e cinco repetições, totalizou-se 45 experimentos.

3.3 Análise de dados

3.3.1 Primeira etapa – Escolha de solvente(s)

A extração dos dados obtidos foi feita com a análise dos cromatogramas obtidos, integrando-se as áreas dos picos e conferindo os tempos de retenção, utilizando o software Agilent Chemstation, E 02.02.1431. Os espectros de massas apresentam as informações das principais fragmentações e correspondentes compostos encontrados na biblioteca NIST, possibilitando a identificação de cada analito.

Todos os dados coletados foram organizados em uma tabela produzida no Excel. A análise foi realizada em função da razão área do pico/massa, com a determinação do desvio padrão da média e coeficiente de variação (CV%). Com estes resultados, foram traçados gráficos de barra para cada analito a fim de avaliar as diferenças entre os resultados.

Para decidir se as mudanças nas recuperações foram significativas aplicaram-se a Análise de Variância (ANOVA) e o teste de Tukey-Kramer com nível de confiança de 90%. Esse nível foi escolhido diante dos altos valores de coeficiente de variação (CV%) observados, decorrentes da etapa de pesagem e da determinação instrumental utilizando uma coluna analítica de tamanho não convencional (4 metros), sendo necessário trabalhar com fluxos maiores de gás de arraste e menor pressão no sistema analítico.

3.3.2 Segunda etapa – Otimização das condições instrumentais do GC/MS

Os resultados obtidos na segunda etapa foram convertidos para .csv e importados para o *Agilent MassHunter Qualitative Analysis Navigator B.08.00*. O software extraiu a largura da base dos picos e dessa forma, permitiu que fossem calculados os números de pratos teóricos (N). As áreas dos picos também foram obtidas a partir do mesmo software e assim como os pratos, utilizada para a análise de respostas do planejamento fatorial, cujos cálculos de efeitos foram feitos com o MATLAB Online. Para comparação dos efeitos, foi realizado o Teste Tukey, a nível de 95%, calculado no Excel.

3.3.3 Procedimento experimental para amostras reais de ocorrências

Em uma pesquisa de materiais explosivos de rotina, haverá diferentes matrizes para análise, desde o explosivo intacto com alta pureza, até resquícios aderidos em suabes ou ainda amostras de terra, como observado nos casos discutidos aqui, portanto o preparo de amostra pode variar a depender do material enviado para perícia.

3.3.3.1 Caso A: localização de artefato explosivo

Nos casos estudados, havia amostras de solo, de forma que o material explosivo estaria em concentrações muito baixas, sendo necessário utilizar maior massa de amostra com o intuito de não prejudicar os resultados diante da sensibilidade do método. Por isso, foram pesados 3g de amostra do item 1, dissolvidos com 20 mL da mistura de solventes éter dietílico-acetato de etila em um tubo Falcon de 50 mL, colocado na cuba ultrassônica por 10

minutos. Já do item 2 que estava em menor quantidade, foi utilizado aproximadamente 1,3 g com 10 mL do solvente, passando também pelo ultrassom por 10 min. Retirados, foi necessário utilizar a centrífuga para separar os particulados das soluções. Com uma pipeta de Pasteur, as partes líquidas foram extraídas dos tubos e colocadas em béqueres pequenos, limpos e secos, que ficaram em repouso por 24h, para evaporação do solvente.

No dia seguinte, havia no fundo dos béqueres um material amarronzado seco, que foi ressuscitado com 5 mL da mesma mistura de solvente, passando pela cuba ultrassônica por 5 minutos, com posterior filtração utilizando uma ponteira de pipeta automática e algodão. Colocados nos vials de 2 mL, os materiais foram para análise no GC/MS com o método de condições instrumentais da primeira etapa.

3.3.3.2 Caso B: localização de artefato explosivo (granada) em pasto.

Em se tratando de um material intacto, de alta pureza, o item 1 teve aproximadamente 1 mg de seu material pesado na balança analítica, e dissolvido na mistura de solventes de extração definida, Et₂O/AcOEt, seguindo o mesmo procedimento de preparo de amostra da primeira etapa. Já o item 2 passou pelo mesmo procedimento da amostra do item 2 do caso A, sendo pesado 1 g pela menor quantidade de amostra de solo.

4. Resultados e discussões

4.1 Primeira etapa – escolha de solvente(s) ou mistura de solventes de extração

A partir das integrações dos cromatogramas obtidos, foram extraídas as áreas de pico dos analitos e tempo de retenção, compilados em planilhas do Excel, como mostra a Tabela A, presente no Apêndice, onde estão indicadas as médias das razões área/massa, erro padrão e coeficientes de variação (%), tempo de retenção e desvio padrão destes. Cabe destacar que variações da ordem de 10% representam um ótimo resultado, pois apenas o erro de pesagem já se encontra nessa faixa de variação devido a pequena massa que teve de ser empregada (1 mg) e da incerteza da balança analítica ($\pm 0,1$ mg).

Durante o procedimento experimental foram constatadas mudanças na coloração de algumas soluções e que algumas amostras não se dissolviam completamente nos solventes. A Tabela 7 a seguir compila as observações feitas. As demais combinações analito-solvente, não descritas na tabela, apresentaram dissolução total do material. É importante ressaltar que apesar de não ter dissolvido, os componentes estudados foram extraídos com sucesso das amostras.

Tabela 7. Observações feitas na etapa de extração/dissolução de algumas combinações analito-solvente.

Amostra	Solvente	Observações
TNT	Acetona	Coloração da solução ficou avermelhada
	Acetonitrila	
	Isopropanol	
	Metanol	
TNT	Éter dietílico/Acetato de etila	Coloração da solução ficou amarelada
Pólvora negra	Todos	Não dissolveu
	Metanol	
Pólvora NTA	Clorofórmio/Isopropanol	Não dissolveu ou não dissolveu completamente
	Acetona	
	Isopropanol	
	Clorofórmio	
Pólvora convencional	Metanol	Não dissolveu ou não dissolveu completamente
	Isopropanol	
	Clorofórmio/Isopropanol	
	Clorofórmio	
	Éter dietílico/Acetato de etila	
PETN	Isopropanol	Não dissolveu completamente

Fonte: Autora, 2022.

As amostras de pólvora não foram dissolvidas completamente nos solventes, pois são materiais de matriz mais complexa, com outras substâncias em sua composição. É possível observar também que a nitropenta não dissolveu completamente em isopropanol, ratificando para o fato da recuperação deste analito com tal solvente ter sido menor que os demais, como será apresentado adiante.

A Tabela 8 é utilizada como referência no laboratório e apresenta os tempos e índices de retenção calculados, a partir da Equação 4, previamente para a coluna de quatro (4) metros, com tolerância de $\pm 4\%$ para o t_R . Além disso, indica a razão massa/carga (m/z) os principais fragmentos dos analitos.

$$I_X = \left[z + \frac{t_X - t_z}{t_{z+1} - t_z} \right] \times 100 \quad (4)$$

Segundo Zacca *et al.* (2021), autores do artigo fonte da equação acima, I_X é o índice de retenção linear do composto, neste trabalho nomeado de IR, z é o número de carbonos do

alcano que elui antes do analito estudado, t_X é o tempo de retenção do analito, t_z é o tempo de retenção do alcão, e t_{z+1} o tempo de retenção do alcão que elui após o analito. I_X é expresso em unidades de índice *u.i.*

Tabela 8. Referência de tempos e índices de retenção dos analitos estudados, para coluna de 4 metros, segundo cálculos realizados previamente.

Substância	Índice de Retenção (IR)	RT (min.)	Tolerância ($\pm 4\%$)	Observações	m/z
Nitroglicerina	1302	1,648	0,066		46, 30, 76
Etil centralite	1832	3,586	0,143		
PETN	1731	3,247	0,130		46, 30, 76
TNT	1626	2,881	0,115		63, 89, 210
TATP	1142	1,015	0,041	IR = 1172 (pico menor)	43, 59, 75
Difenilamina	1555	2,615	0,105		
Enxofre (S8)	1864	3,686	0,147		

Fonte: LQFF/IC/PCDF

A assimetria dos picos cromatográficos quando alargados, similares a um “paredão”, prejudica o cálculo dos índices e dos tempos de retenção. Os tempos de retenção foram comparados com a tabela de cálculo de índice de retenção relativo acima, para confirmação do tempo de retenção.

Segundo o documento técnico de número TD2015IDCR da World Anti-Doping Agency (sigla WADA, com tradução para o português Agência Mundial Anti-Doping), o tempo de retenção de um pico cromatográfico não pode diferir mais de $\pm 1\%$ ou $\pm 0,1$ minuto para que o analito possa ser considerado identificado por esse parâmetro (WADA, 2015). Como pode ser visto na Tabela A do Apêndice, todos os t_R obtidos estão dentro de um ou dos dois critérios, sendo importante ressaltar que aqueles analitos que tiveram variação próxima/maior que 1% (PETN e TNT) obtiveram picos alargados, de forma que a definição do tempo de retenção é prejudicada, como mencionado anteriormente.

O Gráfico 1 compila as recuperações em termos de médias da razão área/massa dos sete analitos estudados, com cores diferentes para os solventes testados. Apesar do gráfico já mostrar algumas diferenças entre os solventes, os analitos com menor intensidade tem sua análise prejudicada pela escala. Para uma melhor visualização as respostas foram normalizadas em termos percentuais, onde o 100% representa o maior resultado obtido dentro das combinações de cada analito. Por exemplo, a difenilamina (DPA) obteve melhor resposta com a mistura de éter dietílico/acetato de etila, de forma que as intensidades obtidas com todos os solventes para esse analito foram divididos por este valor e o resultado multiplicado

por 100, encontrando suas taxas. Os valores obtidos encontram-se no Apêndice, Tabela B, e o Gráfico 2 apresenta o resultado após a normalização. Para corroborar com o observado graficamente, foi produzido um quadro com separação de cores, onde a escala percentual foi dividida em quatro intervalos à fim de determinar o solvente ou mistura de solventes com melhor recuperação.

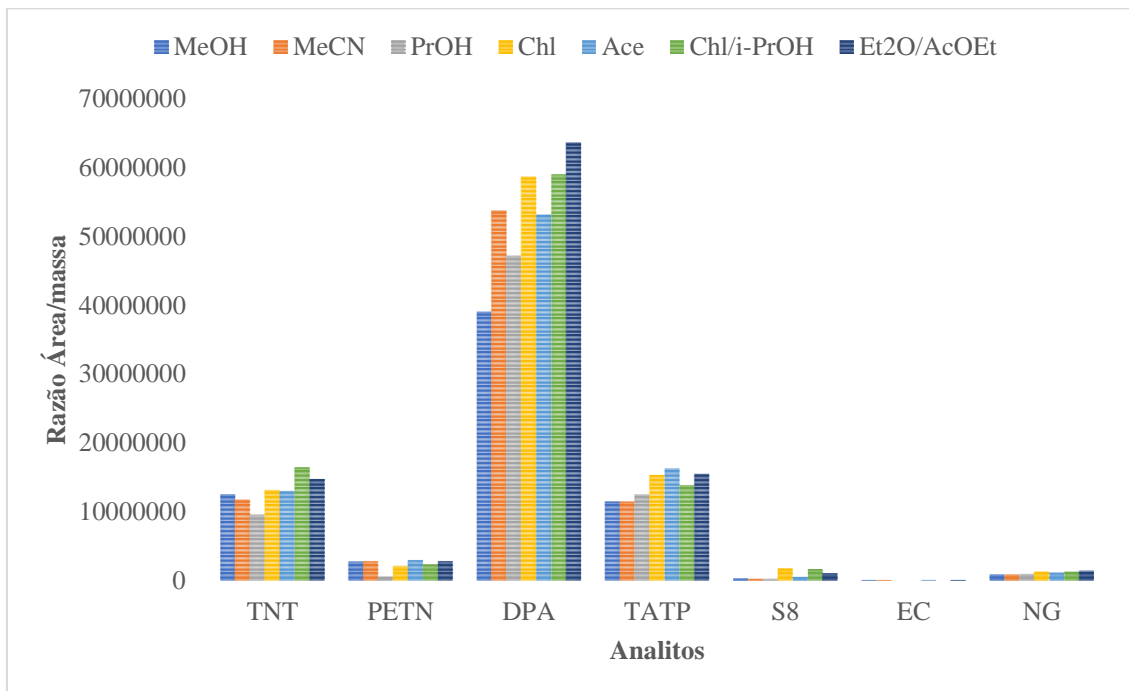


Gráfico 1. Compilado de dados obtidos na primeira etapa transformado em gráfico de barras.

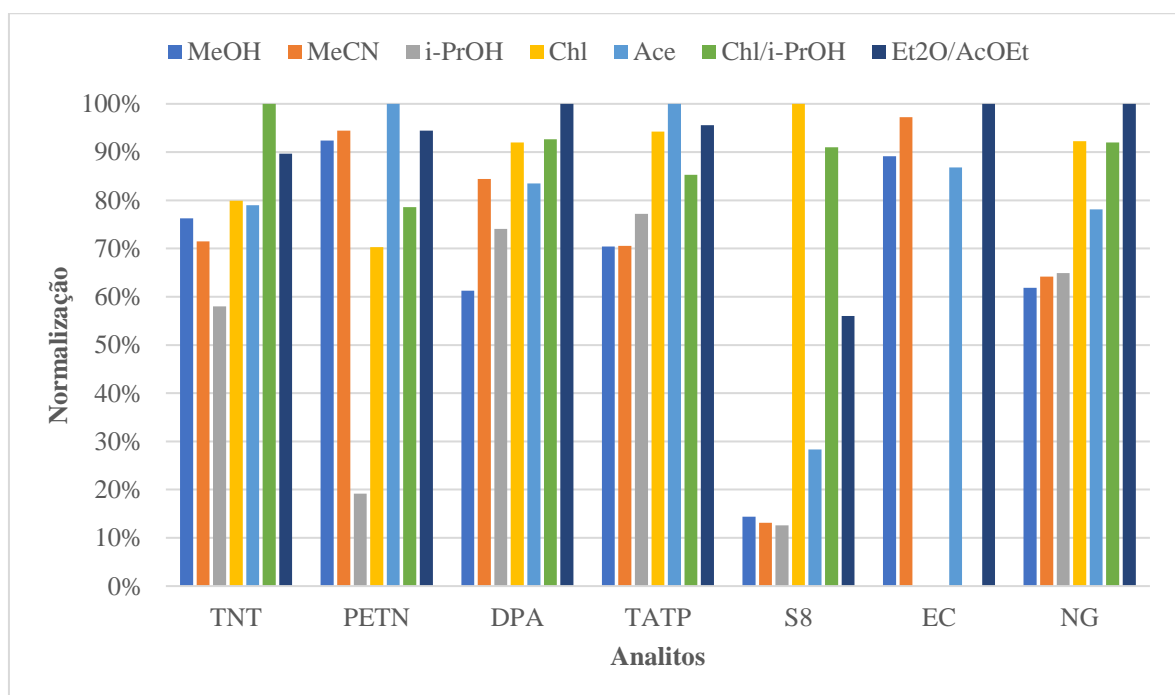


Gráfico 2. Taxa de normalização das respostas área/massa das combinações de solventes e analitos.

A Tabela 9 mostra o resultado para esta análise, considerando, como mostra a legenda, quatro faixas de intervalos percentuais a partir da normalização das respostas de razão área/massa, onde a maior média foi considerada 100%. A primeira está representada pela cor verde escuro, e os valores obtidos estão na faixa de 100 a 75%, sendo considerados os melhores resultados. A seguinte, de cor verde claro identifica os percentuais entre 74 e 50%. Amarelo foi utilizado para representar aqueles com normalização menor que 50% e maior que 25%, enquanto o vermelho, indica o intervalo de 24 a 0%.

Tabela 9. Análise por cor das taxas percentuais de resposta para os solventes e misturas de solventes estudados na primeira etapa.

Analitos	Solventes						
	MeOH	MeCN	PrOH	Chl	Ace	Chl/i-PrOH	EtO/AcOEt
TNT	1°	2°	2°	1°	1°	1°	1°
PETN	1°	2°	4°	2°	1°	1°	1°
DPA	2°	2°	2°	1°	1°	1°	1°
TATP	2°	2°	2°	1°	1°	1°	1°
S ₈	4°	4°	4°	2°	3°	1°	2°
EC	1°	2°	4°	4°	1°	4°	1°
NG	2°	2°	2°	1°	1°	1°	1°

Legenda		
Nível	Cor	Intervalo
1°	Verde Escuro	100-75%
2°	Verde Claro	74-50%
3°	Amarelo	49-25%
4°	Vermelho	24-0%

Fonte: Autora, 2022.

A partir do quadro de cores foi possível constatar que os solventes com melhores recuperações para todos os analitos foram acetona (Ace) e a mistura de éter dietílico e acetato de etila (Et₂O/AcOEt), sendo a mistura de solventes a melhor entre as duas pois, com exceção do octatocano (S₈), os demais analitos tiveram resultados dentro do intervalo de 75 a 100%.

A aplicação da ANOVA e o teste de Tukey-Kramer para comparar as respostas de razão área/massa médias indicou não haver diferença estatística significativa detectada pelo teste com 90% de confiança entre as razões área/massa média para a mistura de solventes (Et₂O/AcOEt) e acetona. Contudo, o coeficiente de variação (CV%) calculado para os resultados com a acetona foi de 50%, contra 24% do Et₂O/AcOEt. Por conseguinte, decidiu-se escolher a mistura de solventes éter dietílico e acetato de etila, na proporção 1:1, como melhor solvente de dissolução/extração para as amostras.

Essa solução já é utilizada no LQFF para as rotinas do toxicológico, como análise de raticidas e herbicidas, encontrados em ocorrências de envenenamento. Esta comparação é importante, pois alguns fertilizantes e pesticidas possuem em sua composição nitratos ($-\text{NO}_3^-$), assim como materiais explosivos. Maurer *et al.* (2014) estudaram a mistura de éter dietílico e acetato de etila (1:1) na extração de mais de cem compostos de matrizes biológicas complexas, como urina, sangue, tecido hepático e cabelo, utilizando a extração líquido-líquido (LLE), com análise por cromatografia líquida/espectrometria de massas (LC/MS). O método se mostrou seletivo para os 130 analitos pesquisados nas oito amostras biológicas, alguns deles fármacos e entorpecentes amplamente conhecidos e utilizados como sertralina, quetiapina, zolpidem e clonazepam. Estas constatações confirmam o bom resultado encontrado para as amostras deste trabalho, pois mostram diferentes aplicações para a mistura de solventes de extração com desempenho satisfatório.

4.2 Segunda etapa – Estudo das condições instrumentais do GC/MS

A matriz de planejamento fatorial como é apresentada na Tabela 10. Os números -1 indicam os menores níveis para cada fator, ou seja, 180°C e *split* 1:20. O zero representa os níveis intermediários, centrais, 200°C e 10:1; enquanto o +1, identifica os níveis de maior temperatura e maior entrada de amostra, 220°C e *splitless*.

Tabela 10. Matriz de planejamento da segunda etapa.

Método	1	2	12
1	-1	-1	1
2	-1	0	0
3	-1	1	-1
4	0	-1	0
5	0	0	0
6	0	1	0
7	1	-1	-1
8	1	0	0
9	1	1	1

Fator 1: temperatura do injetor
Fator 2: taxa de divisão de fluxo

Fonte: Autora, 2022.

Os resultados do cálculo de efeitos para o planejamento fatorial são apresentados na Tabela 11. A partir dos efeitos foi possível observar que o aumento da temperatura do injetor foi significativo para nitroglicerina (NG) e tetranitrato de pentaeritritol (PETN), quando avaliada a área, a sensibilidade do equipamento para estes dois analitos foi prejudicada

(efeitos negativos). É interessante pontuar que o comportamento similar destes dois analitos diante da influência do efeito pode ter como justificativa a estrutura e grupo funcional de suas moléculas, ambas possuem fragmentação principal m/z 46, referente ao grupo $-NO_2$.

Como mostra a legenda, os efeitos significativos foram sinalizados com S, enquanto os não significativos com NS. Efeitos significativos para os fatores 1 e 2 e de interação 12, quando positivos estão com as células pintadas de verde, e os negativos de vermelho. Já os efeitos para média não estão sinalizados pois sempre são significativos e positivos, sem necessidade de distinção.

Tabela 11. Efeitos do planejamento fatorial para respostas de área e de número de pratos teóricos.

		ÁREA	S/NS	PRATOS	S/NS
TATP	M	9064400	S	2131,2	S
	1	-483600	NS	312,1	S
	2	6779900	S	-29,1	NS
	12	-949400	S	350,8	S
NG	M	1329000	S	4333,3	S
	1	-368900	S	996,7	S
	2	1007000	S	-223,9	NS
	12	-620800	S	572,8	NS
DPA	M	33184000	S	8331,5	S
	1	-1330000	NS	-380,9	NS
	2	26544000	S	-2386,6	S
	12	-2870000	NS	-67,8	NS
TNT	M	12656000	S	3742,9	S
	1	-421000	NS	-18,9	NS
	2	10408000	S	-1569,0	S
	12	-1185000	NS	379,0	NS
PETN	M	2678100	S	4810,1	S
	1	-1236600	S	320,0	NS
	2	1767700	S	-1275,2	S
	12	-1681500	S	699,4	NS
EC	M	294510	S	43262,0	S
	1	-13450	NS	4015,0	NS
	2	252600	S	1567,0	NS
	12	-30410	NS	3523,0	NS
S8	M	808910	S	28280,0	S
	1	27540	NS	-4872,0	S
	2	666850	S	-2317,0	NS
	12	18850	NS	-3328,0	S

Legenda

S	Efeito significativo positivo
S	Efeito significativo negativo

Fonte: Autora, 2022.

Para os demais analitos não houve diferença significativa da influência deste fator, de modo que a escolha da menor temperatura do injetor (180°C) seria preferencial. Entretanto,

observando os resultados de efeito para o número de pratos, o aumento de temperatura do injetor melhorou a eficiência de separação para o triperóxido de triacetona (TATP) e para a nitroglicerina (NG), indicada pelos efeitos positivos na tabela. Segundo Yuwono *et al.* (2005), o número de pratos teóricos deve ser maior que 2000, assim, apesar do aumento de N, são aceitáveis os valores obtidos para a menor temperatura. Além disso, comparados os resultados do teste de Tukey, não há diferença significativa entre os métodos com 180 e 220°C podendo ser escolhida a temperatura de 180°C.

A análise dos efeitos para o fator 2, divisão de fluxo, mostrou que o aumento da quantidade de amostra injetada aumentou a sensibilidade do equipamento, corroborando com a lógica de quanto mais amostra, maior a área de pico. Quando observado os efeitos calculados para pratos teóricos, constatou-se que a utilização do divisor de fluxo, ou seja, inserir menos amostra, melhorou de forma significativa a eficiência da separação para difenilamina (DPA), trinitrotolueno (TNT) e tetranitrato de pentaeritritol (PETN).

O método com *splitless*, em 180°C, teve os menores resultados de pratos, sendo menor que 2000 para o TATP e para o TNT, com exceção do etil centralite (EC) e do octatiocano (S₈), cujo menores valores foram para 10:1, entretanto, não houve diferença significativa para estes analitos.

À vista do exposto, o método à 180°C com *splitless* foi descartado. Então, para comparar os resultados dos métodos com temperatura 180°C e divisão de fluxo 10:1 e 20:1, foi realizado o teste Tukey, com o intuito de esclarecer se há diferença significativa entre o número de pratos obtidos. Foi observado então que não há diferença, sendo preferível utilizar o *split* 10:1, pois este apresenta bons resultados para números de pratos teóricos, sem perder em detectabilidade.

4.3 Comparação dos métodos de preparo e instrumentais

A comparação da otimização do método foi feita em duas etapas devido à impossibilidade de quantificar os analitos e diante do espaço de tempo entre as análises feitas, pois o instrumento apresenta variação significativa, não sendo possível cruzar os resultados de escolha de solvente e de definição das condições do GC/MS.

A resposta de área foi comparada em termos percentuais, a partir dos resultados da primeira etapa, entre as extrações utilizando acetonitrila (MeCN) e clorofórmio (CHCl₃) *versus* a extração com a mistura de solventes éter dietílico/acetato de etila (Et₂O/AcOEt), como mostra a Tabela 12, onde é possível observar que houve melhora para seis dos sete

analitos estudados quando extraídos com clorofórmio, com exceção do S₈, que teve perda de 44% na resposta. Resultado que também pode ser observado no Gráfico 2 e quadro de cores. A perda de sensibilidade para este analito pode ser considerada significativa. Entretanto, no contexto de otimização de preparo de amostras com comportamentos diferentes, em que o intuito era escolher o melhor solvente ou mistura de solventes para todos os analitos ao mesmo tempo, esta perda não chega a ser prejudicial para a análise de rotina, pois ainda há detecção do analito e bom resultado qualitativo.

O etil centralite (EC) teve melhora de 100% na resposta pois não foi detectado quando extraído em clorofórmio, dessa forma, a extração com a mistura teve um ganho total positivo.

Tabela 12. Percentual de melhora ou piora do método após a otimização do preparo de amostra.

Analitos	% de melhora da extração após a escolha do solvente	
	CLOROFÓRMIO	ACETONITRILA
	Área	Área
TATP	1,39	35,52
NG	8,39	55,81
DPA	8,70	18,44
TNT	12,22	25,41
PETN	34,32	-0,02
EC	100	2,87
S ₈	-44,00	326,48
Média	17,29	66,36

Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 13 a seguir mostra a comparação do método instrumental anteriormente utilizado, com temperatura do injetor em 220°C e taxa de split 20:1, e o definido após o planejamento fatorial, com as condições citadas em 180°C e 10:1 respectivamente. Foi observada uma melhora em sensibilidade do método, entretanto houve piora em termos de separação, com diminuição do número de pratos teóricos para a maioria dos analitos, com exceção do TATP e do S₈. Contudo, resultado não causa prejuízo para a definição do método, pois o espectrômetro de massas diferencia os analitos mesmo que sobrepostos, contanto que os compostos co-eluídos não tenham a mesma fragmentação. No caso estudado, os analitos de mesma fragmentação, o PETN e o NG, possuem tempo de retenção distantes em quase 2 minutos, não havendo problema na separação.

Tabela 13. Percentual de melhora ou piora do método instrumental após planejamento fatorial.

% de melhora após planejamento do método instrumental		
Analitos	Área	Número de pratos teóricos (N)
TATP	85,23	17,20
NG	75,32	-1,99
DPA	74,64	-15,23
TNT	75,52	-21,42
PETN	127,18	-39,25
EC	84,90	-29,97
S8	74,74	5,71
Média	85,36	-12,14

Fonte: Autora, 2022.

Os cromatogramas a seguir (Figuras 8 e 9) mostram os resultados para ambos os métodos. Estes foram recortados em 4 min pois não há analito eluindo após este tempo de corrida, possibilitando uma melhor qualidade da imagem diante da escala.

Ao comparar os picos é observado o aumento visível nos picos, evidenciando a melhora de área constatada na tabela anterior. Apesar do alargamento e deformação observados para os picos de PETN e TNT, o método otimizado foi considerado superior à condição instrumental anterior.

É importante ressaltar que os picos de EC são pequenos em virtude da concentração deste analito nas amostras, que varia de 0,6 a 4,5% (FERREIRA, 2020). E o enxofre representa 10% da composição da pólvora negra, justificando os baixos picos (WIKIPÉDIA, 2022b).

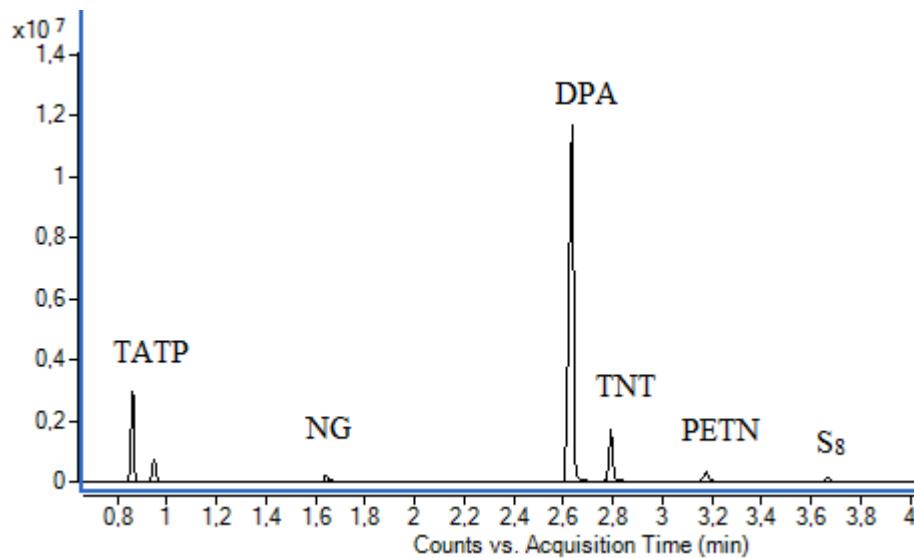


Figura 8. Sobreposição de cromatogramas dos analitos, extraídos na mistura de solventes, obtidos na primeira etapa. Etil centralite não pode ser visualizado devido à escala dos demais, por ser um pico muito pequeno, mas se encontra no tempo de retenção 3,570 min. Fonte: Autora, 2022.

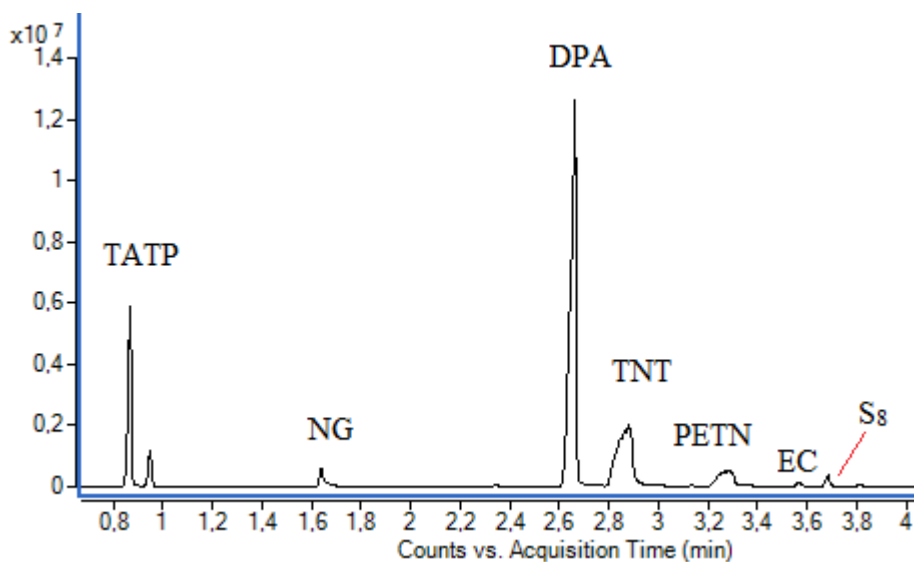


Figura 9. Recorte de cromatograma obtido utilizando o método 2, escolhido para o protocolo de análise. Fonte: Autora, 2022.

4.4 Casos reais: perícias realizadas em amostras com suspeita de presença de materiais explosivos

Após a definição do solvente com melhor recuperação e das condições instrumentais de separação, foram realizadas no Laboratório de Química e Física Forense da PCDF perícias de amostras enviadas pela Seção de Incêndio e Explosão, de diferentes ocorrências. Os casos serão denominados com as letras A e B, pois não pode haver menção dos números dos registros.

4.4.1 Caso A: localização de artefato explosivo.

Foram enviadas duas amostras de solo acondicionadas em saco plástico transparente, como mostra a Figura 10 abaixo. Segundo o histórico da ocorrência, a Operação Petardo foi acionada em razão da suspeita de ser um artefato explosivo. No local foi encontrado aproximadamente 1 kg de trinitrotolueno, removido para área segura com o auxílio do robô utilizado nas operações, e deflagrado. No encaminhamento, estava o pedido por pesquisa de TNT.



Figura 10. Amostras de terra coletadas em local de explosão. Fonte: LQFF/IC/PCDF

Os cromatogramas abaixo (Figura 11) foram obtidos, e mostraram como resultado a presença de TNT e enxofre (S_8) no solo, com boa recuperação. As Figuras 12 e 13 exibem os picos de fragmentação dos compostos encontrados, com suas respectivas razões massa/carga, em função de suas abundâncias. Os espectros em vermelho foram os obtidos nas análises, enquanto os azuis são da biblioteca de compostos do software, sendo possível constatar uma boa concordância entre eles. O TNT na amostra 2 estava em maior quantidade sendo obtido um cromatograma saturado, evidenciado pelo formato do pico observado na Figura 11. Os tempos de retenção e os índices de retenção relativo (IR) dos analitos foram compatíveis com os valores de referência utilizados no laboratório (Tabela 8), com variações da ordem de 0,16 a 1%. A única exceção foi o TNT (amostra 2), com diferença em aproximadamente 5% no t_R , justificada pelo alargamento do pico devido ao caráter termolábil do analito, prejudicando a determinação do tempo de retenção, conseqüentemente, o IR também será diferente.

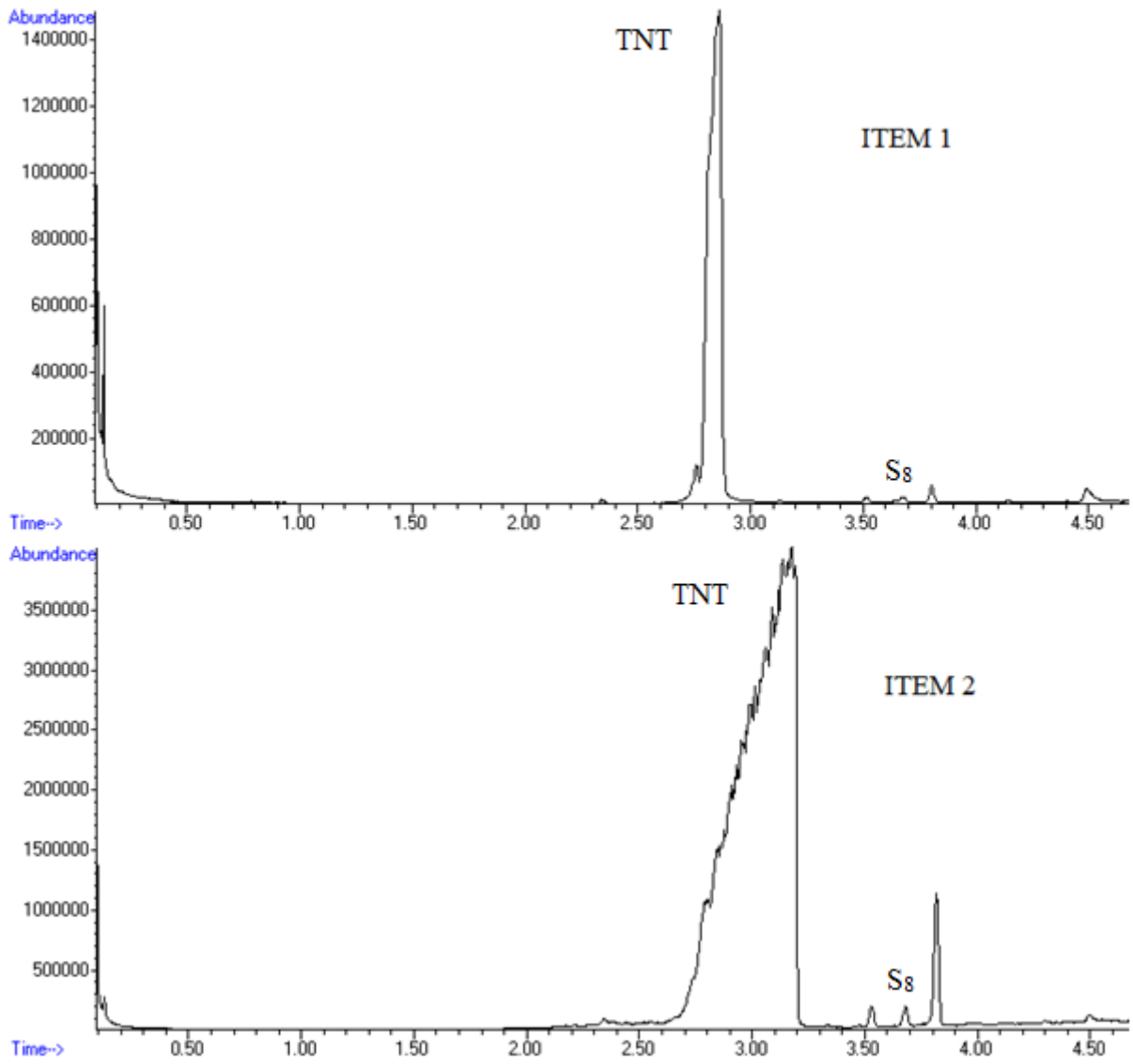


Figura 11. Recorte do cromatograma dos itens 1 e 2 onde foram encontrados TNT e S₈. Fonte: Autora, 2022.

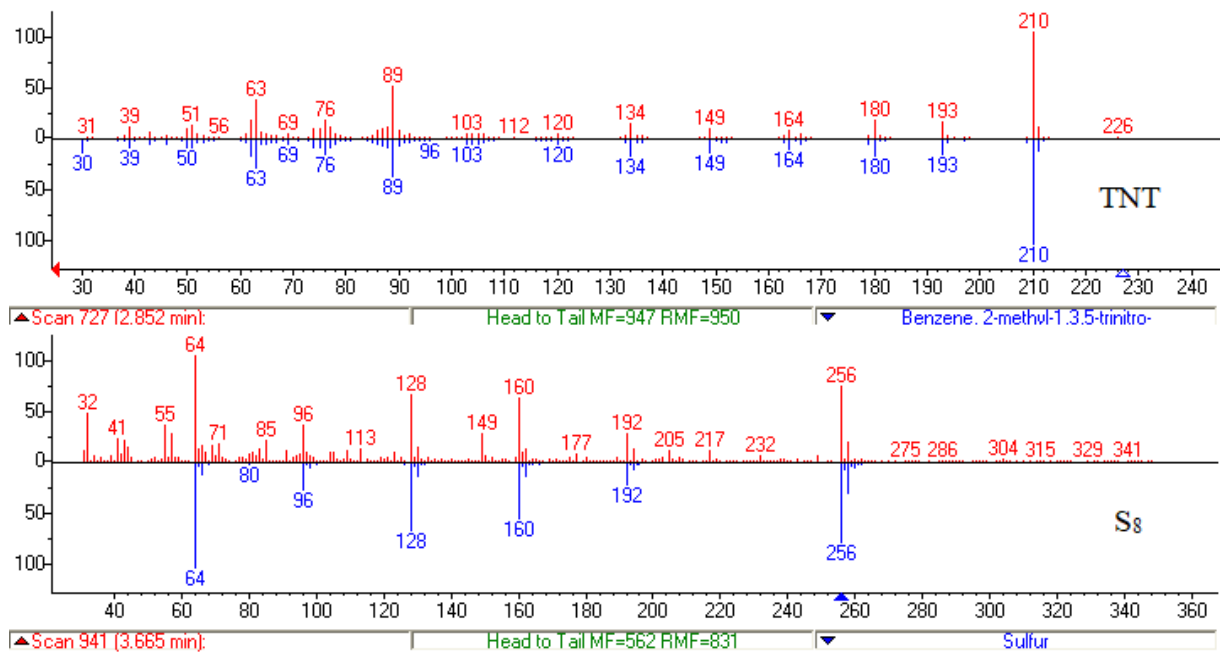


Figura 12. Picos de fragmentação do TNT e do S₈ encontrados no item 1. Fonte: Autora, 2022.

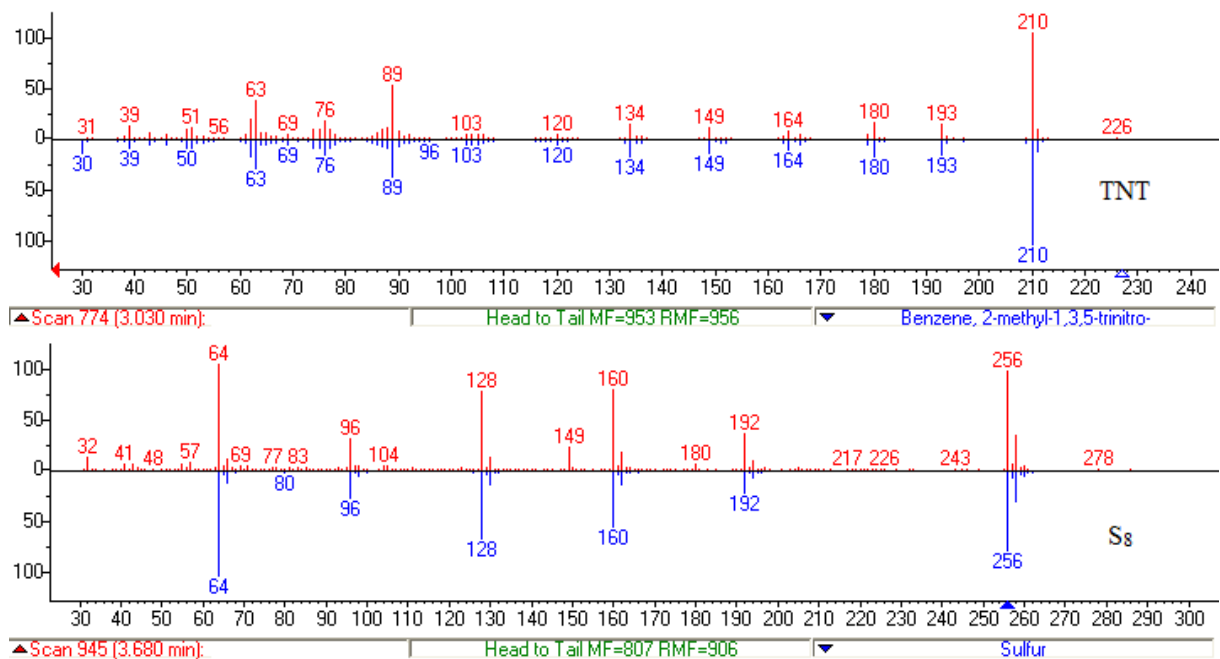


Figura 13. Picos de fragmentação do TNT e do S₈ encontrados para o item 2. Fonte: Autora, 2022.

4.4.2 Caso B: localização de artefato explosivo (granada) em pasto.

Foi notificada na ocorrência a localização de artefato explosivo semelhante à granada, com adiantado estado de composição, em área rural por funcionário do local. O homem chegou a chutar o objeto, e o proprietário acrescentou a possibilidade de seu aparecimento após aragem da terra. Ao local, foram chamados o Corpo de Bombeiros do Distrito Federal,

peritos da SINEX e a equipe especializada do Batalhão de Operações Especiais da Polícia Militar do DF (BOPE/PMDF). O material foi detonado de forma segura.

Ao laboratório chegaram duas amostras (Figura 14): o primeiro item se tratava de um material pulverulento de coloração esbranquiçada e o item 2, uma amostra de solo. Para ambos, era requisitada a pesquisa pelo explosivo RDX (ciclotrimetilenotrintramina).



Figura 14. Amostras acondicionadas em microtubos Eppendorf. Fonte: LQFF/IC/PCDF.

Foram detectados dois explosivos, PETN e TNT. A Figura 15 apresenta os cromatogramas obtidos para ambas as amostras, enquanto as Figuras 16 e 17 mostram os picos e abundância das fragmentações dos analitos.

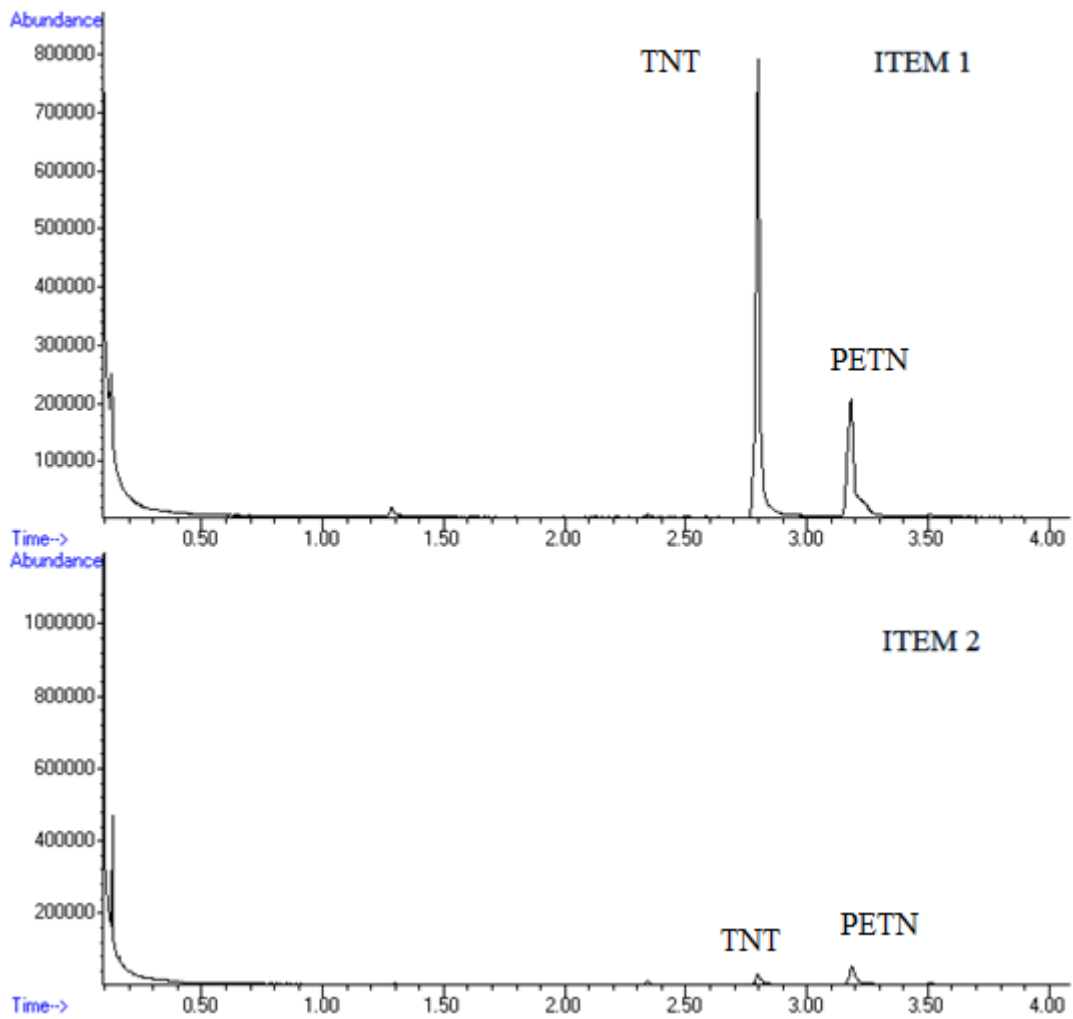


Figura 15. Recorte dos cromatogramas dos itens 1 e 2 do caso B, onde foram encontrados os analitos TNT e PETN. Fonte: Autora, 2022.

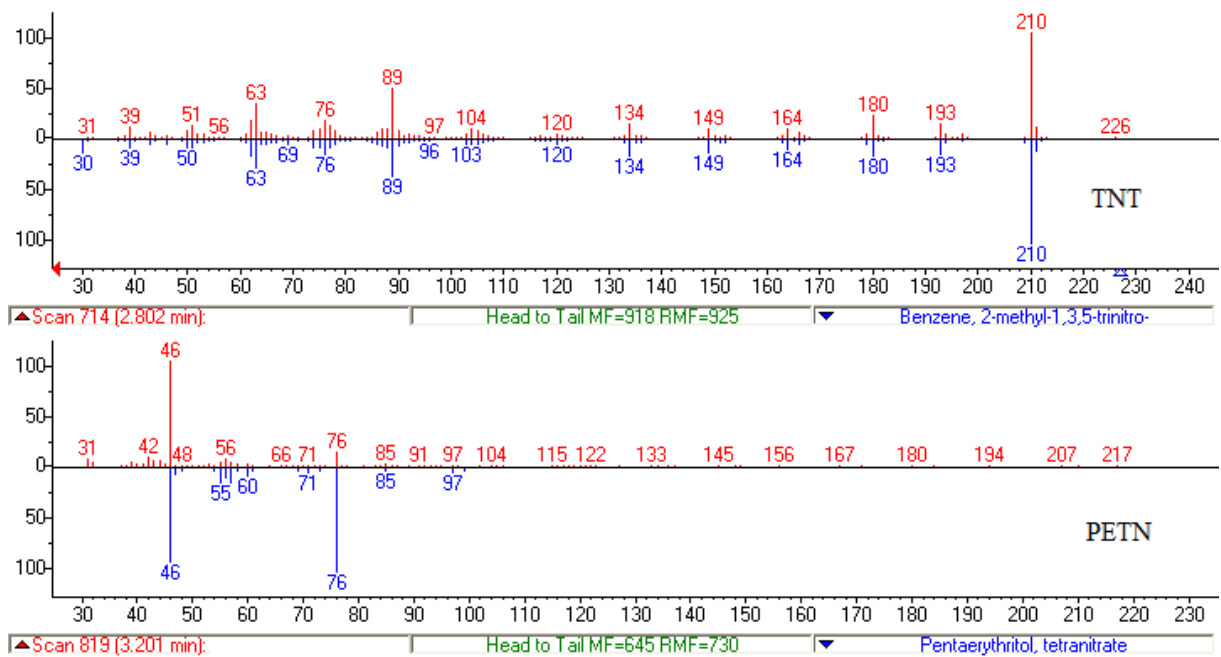


Figura 16. Fragmentações de TNT e PETN, encontrados no material coletado do item 1. Fonte: Autora, 2022.

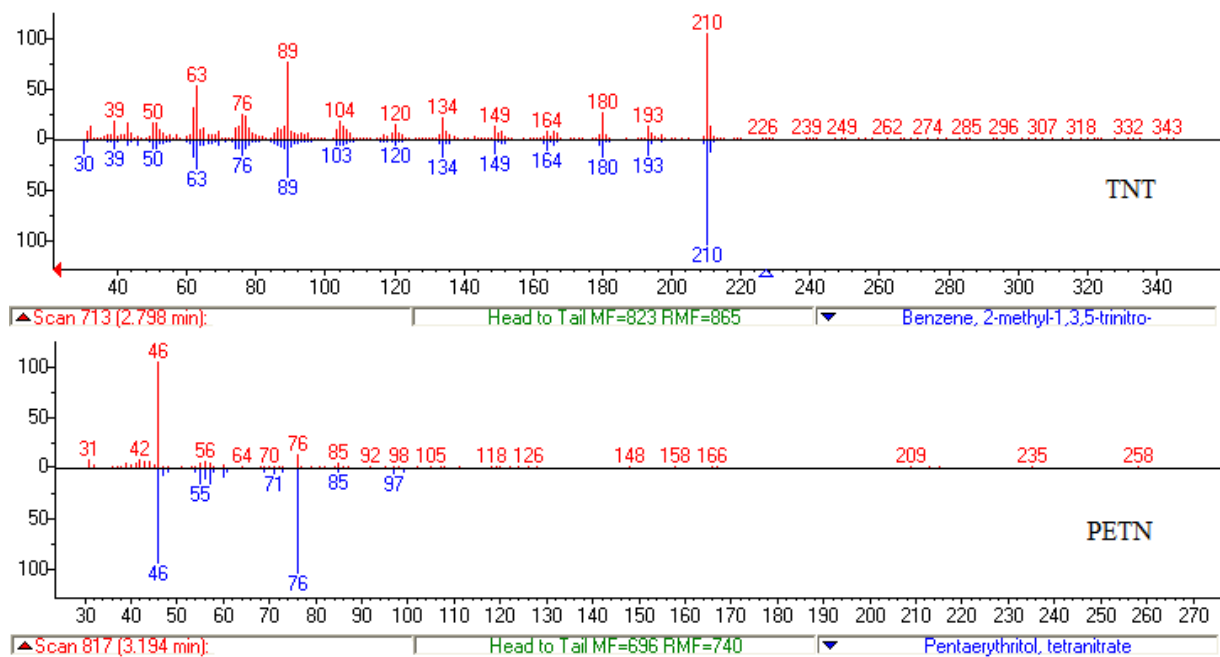


Figura 17. Fragmentações de TNT e PETN, encontrados no material coletado do item 2. Fonte: Autora, 2022.

O tempo de retenção do TNT no item 1 foi de 2,802 min, enquanto no item 2 de 2,798 min. Já para o PETN, item 1, t_R foi de 3,201 min e para o item 2, marcou em 3,194 min. Ambos com variação menor de 1%, estando dentro dos critérios da WADA. Os índices de retenção (IR) também foram compatíveis com as referências utilizadas pelo laboratório.

O resultado positivo para TNT e PETN em uma mesma amostra pode indicar a mistura chamada de pentolite, a militar com proporções 50/50, ou ainda com menores quantidades de PETN, quando para nas versões para “civil” (WIKIPÉDIA, 2022a). Não podendo afirmar que se trata da mistura, outra possibilidade é a utilização de cordel de PETN para detonação do TNT.

4. Conclusões

Ao final do estudo era esperado chegar a um procedimento de extração para análise de alguns materiais explosivos por GC/MS com resultados melhores quando comparado ao procedimento e método de análise originais, onde as extrações eram realizadas com acetonitrila e/ou clorofórmio, e as condições do equipamento estavam em temperatura do injetor de 220°C e divisão de fluxo com taxa de 20:1. O método foi otimizado com êxito, e implementado como Procedimento Operacional Padrão (POP) para materiais explosivos no laboratório forense da PCDF.

Os resultados mostraram que o melhor procedimento experimental de preparo de amostras é obtido com o uso da mistura de solventes éter dietílico/acetato de etila, de proporção 1:1. Enquanto a análise instrumental por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) teve seu método de rotina alterado apenas em duas condições: temperatura do injetor, que anteriormente era 220°C, modificada para 180°C; e o divisor de fluxo (*split*), anteriormente em 20:1, modificado para razão 10:1.

Houve melhora da resposta de área quando comparados os solventes anteriormente utilizados na rotina e o definido na otimização com média de 17,29% (CHCl₃), e 66,36% (MeCN). A comparação entre os métodos instrumentais mostrou aumento médio na sensibilidade com percentual de 85,36% e uma piora na eficiência de separação de 12,14%, não prejudicial ao estudo, diante da diferença no tempo de retenção dos analitos que não se sobrepõem.

Como perspectiva, deseja-se submeter os resultados para publicação na forma de artigo e apresentação em eventos científicos. Para planos futuros, espera-se minimamente validar o método para a identificação de alguns materiais explosivos, almejando que o estudo possa ser utilizado para facilitar e melhorar os resultados da análise de explosivos em laboratórios de perícia criminal.

5. Referências bibliográficas

ATHAYDE, A. A. C.; ROCHA, J. F. **Generalidades sobre explosivos industriais**. In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S. S., *et al* (Ed.). Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual. 1. ed. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 32, p. 581-602.

BORGATI, Thiago Freitas **Síntese e avaliação da atividade herbicida de triazóis**. 2013. xix, 291 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, Belo Horizonte, 2013.

BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., NETO, B.B. **Como Fazer Experimentos** ; 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001, cap 1, 1.3, p. 5-7.

FERREIRA, L. P. **Identificação e discriminação de resíduos de disparo de arma de fogo por fluorescência de raios x por reflexão total, espectrometria de massas com ionização por paper spray e técnicas quimiométricas**. 2020. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – Conceitos, métodos e aplicações** ; 1 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015, cap. 1, p. 15-27.

GREGORY, K. *et al*. Quantitative Comparison of Trace Organonitrate Explosives Detection by GC/MS and GC/ECD2 Methods with Emphasis on Sensitivity. **Journal of Chromatographic Science**, v. 49, n. 1, p. 1-7, 2011.

KELLY, K.; BELL, S. Evaluation of the reproducibility and repeatability of GCMS retention indices and mass spectra of novel psychoactive substances. **Forensic Chemistry**, 2018, 7, p. 10-18.

LABORATORY EXPLOSION GROUP STANDARDS & PROTOCOLS COMMITTEE (TWGFEX). **Recommended Guidelines for Forensic Identification of Intact Explosives**. Estados Unidos da América. July 2004. Disponível em: <https://www.swgfex.com/publications> Acesso em jan. 2022.

LABORATORY EXPLOSION GROUP STANDARDS & PROTOCOLS COMMITTEE (TWGFEX). **Recommended Guidelines for Forensic Identification of Post-Blast Explosive Residues**. Estados Unidos da América. Feb 2007. Disponível em: <https://www.swgfex.com/publications> Acesso em jan. 2022.

LANÇAS, F. M.; McNAIR, H. M. Cromatografia em Fase Gasosa 1. Teoria Elementar. **Química Nova**, v. 6, n. 1, p. 6-13, 1983.

LIVESAY, R. G. **Explosives Investigations**. In: NEWTON, D. E. (Ed.). FORENSIC CHEMISTRY. New York: Facts on File, 2007. cap. 5, p.116- 130.

Mapeamento mostra como agem quadrilhas que explodem caixas eletrônicos. Disponível em: <<https://www.metropoles.com/distrito-federal/na-mira/mapeamentomostra-como-agem-quadrilhas-que-explodem-caixas-eletronicos>>. Acesso em: 27 abr. 2022.

MAURER H. H. *et al.* A simple extraction and LC-MS/MS approach for the screening and identification of over 100 analytes in eight different matrices. **Drug Testing and Analysis**, 7(3), 214–240, 2014.

MAURER H. H. *et al.* Quantification of 33 antidepressants by LC-MS/MS—comparative validation in whole blood, plasma, and serum. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 406(24), 5939–5953, 2014.

NOMINATO, L. C. S.; DE FARIA, A. H. P.; ALVES, D. F.C. **Análise de componentes principais como ferramenta para identificação de vulnerabilidade a ataques de explosões de caixas eletrônicos no centro-oeste de minas gerais.** **Revista Brasileira de Segurança Pública-REBESP**, v. 14, n. 2, p. 27-45, 2021.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectrometria** ; revisão técnica Paulo Sergio Santos; trad. Pedro Barros e Roberto Torrejon. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015, cap. 3 e 4, p. 103-210.

PENTOLITE. In: WIKIPÉDIA, the free encyclopedia. Wikipedia contributors, 2022. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Pentolite&oldid=1090187042>>. Acesso em: 13 set. 2022.

PÓLVORA. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2022. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=P%C3%B3lvora&oldid=63909344>>. Acesso em: 13 set. 2022.

SCIENTIFIC WORKING GROUP FOR THE ANALYSIS OF SEIZED DRUGS (SWGDRUG). **Recommendations**. Estados Unidos da América. Aug 2014. Disponível em: <https://www.swgdrug.org/archived.htm>. Acesso em 14 set. 2022.

Stanford University Libraries. Properties of Organic Compounds: abbreviations. California, EUA. Disponível em: https://web.stanford.edu/group/swain/chem130/other_docs/pocabbr.html. Acesso em 13 jun. 2022.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica** ; trad. Robson Mendes Matos. 9. ed. P São Paulo: Cengage Learning, 2014, cap. 32, p. 879-904.

SKOOG, D. A. *et al.* **Principles of instrumental analysis** ; 7. ed. – Cengage Learning, 2018, chapter 27, p. 720-745.

STAUFFER, E., DOULAN, J. A., NEWMAN, R. Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. **Fire Debris Analysis**, 235–293, 2008.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8095. Explosives by Gas Chromatography**. Estados Unidos da América. Feb. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8095-explosives-gas-chromatography>. Acesso em: 25 ago. 2022.

VALENÇA, U. D. S. **Generalidades sobre explosivos.** In: VALENÇA, U. D. S.; REIS, S.

S., *et al* (Ed.). Engenharia dos Explosivos: um enfoque dual. 1. ed. Rio de Janeiro: Fundação Ricardo Franco, 2013. cap. 1, p.68, p. 81.

VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC/MS e coluna HPIInnowax. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2031-2034, 2007.

WADA Technical Document – TD2015IDCR. World Anti-Doping Agency, 1 Sept. 2015. Disponível em: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/resources/files/td2015idcr_-_eng.pdf. Acesso em 31 ago. 2022.

YUWONO, M., INDRAYANTO, G. Validation of Chromatographic Methods of Analysis. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**. Volume 32, 243–259, 2005.

ZACCA, J. J. *et al*. Development and validation of analytical method for identification of new psychoactive substances using linear retention indexes and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. Volume 1636, 2021, 461783.

ZAIONTZ C. **Tukey-Kramer Test**. *In*: Real Statistics Using Excel. Disponível em: <https://www.real-statistics.com/one-way-analysis-of-variance-anova/unplanned-comparisons/tukey-kramer-test/> Acesso em 15 jul. 2022.

APÊNDICE

Tabela A. Resultados para a primeira etapa (continua).

Analito	Solvente/Mistura de solventes	Tempo de retenção			Razão área/massa		
		Média	Desvio padrão	CV%	Média	Erro padrão	CV(%)
TATP	Acetona	0,860	0,006	0,65%	16226439,94	1788834,67	19%
	Acetonitrila	0,860	0,006	0,66%	11444177,16	1207829,97	18%
	Clorofórmio	0,862	0,006	0,68%	15296638,83	1692344,50	19%
	Isopropanol	0,861	0,006	0,74%	12526639,05	636077,16	9%
	Metanol	0,859	0,005	0,55%	11424041,67	1206472,19	18%
	Clorofórmio /Isopropanol	0,860	0,007	0,77%	13840060,24	448212,84	6%
	Éter dietílico /Acetato de etila	0,860	0,005	0,57%	15509205,49	247532,01	3%
NG	Acetona	1,637	0,010	0,64%	1088739,13	180000,55	29%
	Acetonitrila	1,638	0,012	0,70%	894264,02	145826,55	28%
	Clorofórmio	1,632	0,010	0,61%	1285445,71	160679,79	31%
	Isopropanol	1,634	0,011	0,70%	903941,62	218008,10	59%
	Metanol	1,637	0,012	0,75%	862270,63	146240,84	29%
	Clorofórmio/Isopropanol	1,631	0,009	0,54%	1281390,69	121344,26	23%
	Éter dietílico/Acetato de etila	1,636	0,010	0,64%	1393332,57	195063,26	24%
DPA	Acetona	2,645	0,016	0,61%	53186841,74	2895855,44	9%
	Acetonitrila	2,647	0,019	0,72%	53782570,72	5833223,87	19%
	Clorofórmio	2,645	0,016	0,61%	58602364,14	6680827,23	20%
	Isopropanol	2,644	0,016	0,59%	47187119,44	6318769,95	23%
	Metanol	2,646	0,016	0,59%	39008672,83	1746327,54	8%
	Clorofórmio/Isopropanol	2,646	0,013	0,49%	59031046,19	4083705,31	12%
	Éter dietílico/Acetato de etila	2,648	0,014	0,52%	63698602,96	8957945,02	24%

Tabela A. Resultados para a primeira etapa (continua).

Analito	Solvente/Mistura de solventes	Tempo de retenção			Razão área/massa		
		Média	Desvio padrão	CV%	Média	Erro padrão	CV(%)
TNT	Acetona	2,821	0,036	1,27%	12981646,76	1851882,86	25%
	Acetonitrila	2,821	0,036	1,29%	11751108,28	1127823,98	17%
	Clorofórmio	2,811	0,029	1,03%	13132123,40	2843513,28	53%
	Isopropanol	2,808	0,026	0,91%	9532122,13	3080566,49	79%
	Metanol	2,811	0,027	0,97%	12532223,89	1614473,33	32%
	Clorofórmio/Isopropanol	2,823	0,034	1,22%	16437637,21	2418424,70	25%
	Éter dietílico/Acetato de etila	2,810	0,024	0,85%	14737471,07	1286036,31	21%
PETN	Acetona	3,192	0,032	0,99%	2938884,54	256303,78	21%
	Acetonitrila	3,192	0,034	1,08%	2775345,51	507814,44	45%
	Clorofórmio	3,203	0,047	1,48%	2065783,22	315431,45	26%
	Isopropanol	3,183	0,038	1,20%	563948,85	110283,31	48%
	Metanol	3,193	0,036	1,13%	2716030,77	333909,04	30%
	Clorofórmio/Isopropanol	3,204	0,040	1,23%	2309450,03	312414,16	23%
	Éter dietílico/Acetato de etila	3,179	0,007	0,21%	2774738,72	620500,35	55%
EC	Acetona	3,557	0,008	0,23%	73945,66	10298,38	34%
	Acetonitrila	3,561	0,011	0,30%	82781,08	1746,11	4%
	Clorofórmio	-	-	-	-	-	-
	Isopropanol	-	-	-	-	-	-
	Metanol	3,558	0,009	0,24%	75883,34	25785,30	83%
	Clorofórmio/Isopropanol	-	-	-	-	-	-
	Éter dietílico/Acetato de etila	3,557	0,009	0,25%	85159,05	9642,27	28%

Tabela A. Resultados para a primeira etapa (conclusão).

Analito	Solvente/Mistura de solventes	Tempo de retenção			Razão área/massa		
		Média	Desvio padrão	CV%	Média	Erro padrão	CV(%)
S8	Acetona	3,678	0,011	0,30%	504002,46	102201,46	50%
	Acetonitrila	3,682	0,014	0,37%	233690,51	110458,47	116%
	Clorofórmio	3,686	0,016	0,43%	1779712,68	236630,96	23%
	Isopropanol	3,677	0,013	0,36%	223828,13	160765,89	176%
	Metanol	3,678	0,014	0,38%	255750,23	120801,77	116%
	Clorofórmio/Isopropanol	3,684	0,014	0,37%	1619464,52	199026,25	21%
	Éter dietílico/Acetato de etila	3,683	0,013	0,36%	996642,79	140359,46	24%

Fonte: Autora, 2022.

Tabela B. Percentuais de normalização dos resultados da primeira etapa (continua).

Analito	Solvente	Área/massa	Normalização
TNT	Chl/i-PrOH	16437637	100%
	Et ₂ O/AcOEt	14737471	90%
	Chl	13132123	80%
	Ace	12981647	79%
	MeOH	12532224	76%
	MeCN	11751108	71%
	i-PrOH	9532122	58%
PETN	Ace	2938885	100%
	MeCN	2775346	94%
	Et ₂ O/AcOEt	2774739	94%
	MeOH	2716031	92%
	Chl/i-PrOH	2309450	79%
	Chl	2065783	70%
	i-PrOH	563949	19%
DPA	Et ₂ O/AcOEt	63698603	100%
	Chl/i-PrOH	59031046	93%
	Chl	58602364	92%
	MeCN	53782571	84%
	Ace	53186842	83%
	i-PrOH	47187119	74%
	MeOH	39008673	61%
TATP	Ace	16226440	100%
	Et ₂ O/AcOEt	15509205	96%
	Chl	15296639	94%
	Chl/i-PrOH	13840060	85%
	i-PrOH	12526639	77%
	MeCN	11444177	71%
	MeOH	11424042	70%
S ₈	Chl	1779713	100%
	Chl/i-PrOH	1619465	91%
	Et ₂ O/AcOEt	996643	56%
	Ace	504002	28%
	MeOH	255750	14%
	MeCN	233691	13%
	i-PrOH	223828	13%

Tabela B. Percentuais de normalização dos resultados da primeira etapa (conclusão).

Analito	Solvente	Área/massa	Normalização
EC	Et ₂ O/AcOEt	85159	100%
	MeCN	82781	97%
	MeOH	75883	89%
	Ace	73946	87%
	i-PrOH	0	0%
	Chl	0	0%
	Chl/i-PrOH	0	0%
NG	Et ₂ O/AcOEt	1393333	100%
	Chl	1285446	92%
	Chl/i-PrOH	1281391	92%
	Ace	1088739	78%
	i-PrOH	903942	65%
	MeCN	894264	64%
	MeOH	862271	62%

Fonte: Autora, 2022.