



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

JÚLIA REZENDE VARGAS

**Emprego de materiais adsorventes para a detecção de resíduos de líquidos inflamáveis
em vestígios de incêndios por Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia
Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)**

BRASÍLIA

2024

JÚLIA REZENDE VARGAS

Emprego de materiais adsorventes para a detecção de resíduos de líquidos inflamáveis em vestígios de incêndios por Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

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

Orientador: Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga (IQ/UnB)

Coorientador: Dr. Lúcio Paulo Lima Logrado (INC/PF)

BRASÍLIA

2024

Trabalho de Conclusão de Curso de autoria de Júlia Rezende Vargas, intitulado “Emprego de materiais adsorventes para a detecção de resíduos de líquidos inflamáveis em vestígios de incêndios por Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)”, apresentado como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília em 04 de setembro de 2024, defendido e aprovado pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga
Presidente da banca
Instituto de Química – Universidade de Brasília

Profa. Dra. Ingrid Távora Weber
Membro titular da banca
Instituto de Química – Universidade de Brasília

Profa. Dra. Fernanda Vasconcelos de Almeida
Membro titular da banca
Instituto de Química – Universidade de Brasília

Profa. Dra. Ana Cristi Basile Dias
Membro suplente da banca
Instituto de Química – Universidade de Brasília

BRASÍLIA

2024

À minha família, pois sem vocês não poderia se quer ter sonhado em chegar tão longe.

AGRADECIMENTOS

Certamente, escrever os agradecimentos foi uma das partes mais difíceis desse trabalho, porque a verdade é que é muito complexo conseguir expressar em palavras a gratidão que eu sinto. Lembro distintivamente da primeira vez que li a célebre frase, popularmente atribuída ao Sir Isaac Newton, *“se eu vi mais longe, foi porque estava sobre os ombros de gigantes”*, e primeiro realmente ter pensado nos grandes nomes da ciência e em personalidades que preencheram meus dias ao longo desta graduação, mas logo percebi o meu entendimento de “gigantes” se transformando e passando a refletir pessoas que hoje eu conheço tão bem. Eu espero que as palavras que eu escolho sejam as mais dignas aos agradecimentos que eu tenho a fazer aos gigantes sobre os quais eu me apoiei para que tivesse condição de trilhar essa caminhada.

À Deus, a causa primeira de todas as coisas, agradeço pela oportunidade dessa passagem cheia de aprendizado e pela força que me concedeu para seguir neste propósito.

Aos meus pais, Vilson e Adriana, os maiores gigantes que eu conheço, que não mediram esforços para garantir não só que eu tivesse uma boa educação e formação moral e ética, mas que encontrasse neles suporte e acolhimento sempre. Agradeço a eles e à minha irmã, Mariana, por toda a paciência, o amparo e o cuidado que demonstram comigo, que fez e faz com que toda essa caminhada pareça mais leve do que realmente é. Por isso, e muito, muito mais, eu sou eternamente grata.

À minha família, pela fé constante na minha capacidade, por todo o encorajamento, companheirismo e compreensão, tão fundamentais ao longo dessa jornada acadêmica. Particularmente a minha vovó Maria, que foi a primeira a ver e incentivar em mim o potencial e a curiosidade científica que me encaminharam até aqui. Espero que esteja olhando por mim e vendo o impacto tremendo que o seu amor incondicional causou na minha trajetória.

Aos meus amigos, por estarem ao meu lado durante toda essa jornada. Os momentos e os incentivos que compartilhamos foram alicerces indispensáveis ao longo destes anos. Especialmente, Camila Carelli, Anne Almeida e Guilber Araujo, que me permitiram o companheirismo por tanto tempo. Esse caminho é lembrado com tanto carinho porque vocês fizeram parte dele.

Ao corpo docente e técnico do Instituto de Química e ao PET - Química, pelo compromisso com a excelência acadêmica, pelo ensino de qualidade e por toda o empenho em formar a cada um de nós não só como bons profissionais, mas boas pessoas também. É uma grande realização poder fazer parte de uma comunidade acadêmica tão magnífica.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão ao meu Orientador, Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga, e ao meu Coorientador, Dr. Lúcio Paulo Lima Logrado, por todos os direcionamentos e apoio ao longo deste trabalho. Sou imensamente grata por ter tido a oportunidade valiosa de aprender com vocês.

RESUMO

A identificação de resíduos de líquidos inflamáveis é crítica em ocorrências de incêndios. A utilização de técnicas analíticas avançadas, como Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM), são ferramentas muito empregadas para a obtenção de perfis cromatográficos característicos de líquidos inflamáveis frequentemente compostos por centenas de substâncias, possibilitando a sua identificação por comparação com padrões. Contudo, devido à complexidade das cenas de crime envolvendo incêndios, ainda há necessidade de pesquisas sobre materiais adsorventes e otimização das condições de amostragem e análises para a detecção dos diversos tipos de líquidos inflamáveis. Nesse contexto, esse trabalho de conclusão de curso objetivou realizar um estudo de otimização a fim de maximizar as intensidades e número de compostos detectados em amostras simuladas de resíduos de incêndio empregando diversos líquidos inflamáveis frequentemente utilizados como acelerantes (gasolina, *thinner*, diesel e querosene) e materiais adsorventes (areia higiênica/granulado sanitário para gatos; farinha de trigo; carbonato de cálcio; talco antisséptico; e carvão ativado). Devido à alta temperatura de dessorção do carvão ativado e a quantidade e a intensidade de picos observados na análise preliminar do talco antisséptico, ambos foram desclassificados do estudo. Avaliou-se os efeitos da temperatura de incubação (°C) e tempo de extração (s) por meio de um planejamento 2^2 com ponto central. Os resultados indicaram que somente o efeito da temperatura é significativo a 95% (41 ± 13 picos), sendo o tempo de extração (10 ± 13 picos) e efeito de interação (-2 ± 13 picos) não significativos. Logo, o tempo foi mantido no nível -1 sem perda de seletividade/sensibilidade do método. Após mais ensaios ampliando a faixa de temperatura chegou-se ao valor ótimo de 75 °C. Partindo das condições originais de análise, teve-se um aumento nas respostas de gasolina de 39 ± 13 picos e $7,9 \cdot 10^6 \pm 3,3 \cdot 10^6$ área total para 129 ± 13 e $2,71 \cdot 10^9 \pm 3,3 \cdot 10^6$, respectivamente, nas condições otimizadas. O carbonato de cálcio se destacou perante os demais adsorventes pela intensidade e número de compostos detectados.

Palavras-chave: CG-EM; acelerantes; incendiarismo; adsorventes; SPME.

ABSTRACT

The identification of flammable liquid residues is critical in the event of fires. The use of advanced analytical techniques, such as Solid Phase Microextraction (SPME) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), are tools widely used to obtain chromatographic profiles characteristic of flammable liquids often composed of hundreds of substances, enabling its identification by comparison with standards. However, due to the complexity of crime scenes involving fires, there is still a need for research into adsorbent materials and optimization of sampling and analysis conditions for the detection of different types of flammable liquids. In this context, this course completion work aimed to carry out an optimization study in order to maximize the intensities and number of compounds detected in simulated samples of fire residue using various flammable liquids frequently used as accelerants (gasoline, thinner, diesel and kerosene). and adsorbent materials (sanitary litter/sanitary granules for cats; wheat flour; calcium carbonate; antiseptic talc; and activated charcoal). Due to the high desorption temperature of activated carbon and the quantity and intensity of peaks observed in the preliminary analysis of antiseptic talc, both were disqualified from the study. The effects of incubation temperature ($^{\circ}\text{C}$) and extraction time (s) were evaluated using a 2^2 planning with a central point. The results indicated that only the temperature effect is significant at 95% (41 ± 13 peaks), with the extraction time (10 ± 13 peaks) and interaction effect (-2 ± 13 peaks) being non-significant. Therefore, the time was maintained at level -1 without loss of selectivity/sensitivity of the method. After more tests expanding the temperature range, the optimum value of 75°C was reached. Starting from the original analysis conditions, there was an increase in gasoline responses from 39 ± 13 peaks and $7.9 \cdot 10^6 \pm 3.3 \cdot 10^6$ total area to 129 ± 13 and $2.71 \cdot 10^9 \pm 3.3 \cdot 10^6$, respectively, under the optimized conditions. Calcium carbonate stood out compared to other adsorbents due to the intensity and number of compounds detected.

Keywords: GC-MS; accelerants; arsonism; adsorbents; SPME.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
3	METODOLOGIA	15
3.1.	Materiais.....	15
3.1.1.	Adsorventes	15
3.1.2.	Líquidos inflamáveis	15
3.2.	Equipamentos e método	15
3.3.	Preparo dos brancos	16
3.4.	Otimização das condições do método de SPME e CG-EM utilizando gasolina e areia higiênica.....	16
3.4.1.	Preparo das amostras de gasolina e areia higiênica para otimização do procedimento de análise por SPME e CG-EM.....	18
3.5.	Avaliação da repetibilidade do método com gasolina e os adsorventes talco e farinha de trigo.....	19
3.6.	Preparo de amostras e avaliação.....	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1.	Adsorventes	22
4.2.	Líquidos inflamáveis	26
4.3.	Otimização das condições do método de SPME e CG-EM utilizando gasolina e areia higiênica.....	27
4.4.	Avaliação da repetibilidade do método com gasolina e os adsorventes talco e farinha de trigo.....	31
4.5.	Análise de resíduos de líquidos inflamáveis por SPME e CG-EM.....	33
4.5.1.	Gasolina comum.....	33
4.5.2.	Thinner.....	35
4.5.3.	Diesel.....	39
4.5.4.	Querosene	40

4.5.5. Avaliação das perdas durante as análises por SPME-CG-EM com um padrão de n-
alcanos 41

5 CONCLUSÕES.....43

6 REFERÊNCIAS.....45

1 INTRODUÇÃO

No âmbito das investigações policiais, os peritos são frequentemente encarregados de realizar análises e ensaios que ajudem a esclarecer ocorrências. Um exemplo é o incêndio que devastou o Museu Nacional do Rio de Janeiro em setembro de 2018 (Setor de Etnologia e Etnografia da UFRJ, 2018), em que a determinação da causa do incêndio é essencial para que se possam desenvolver adequadamente as investigações e os procedimentos legais necessários. É fundamental que os analistas sejam capazes de identificar, com precisão, se o incêndio foi de origem natural ou se houve intervenção humana. E, caso se trate de um incêndio provocado por ação humana, diferenciar se o evento foi acidental ou intencional. Essas informações são essenciais para direcionar as investigações e tomar as medidas apropriadas para a responsabilização e prevenção de futuros incidentes.

Um incêndio deliberadamente provocado é classificado como "incendiarismo", sendo um dos seus principais indicadores a detecção de substâncias acelerantes no local do crime. Essas substâncias, que podem ser combustíveis ou oxidantes, têm a capacidade de aumentar a velocidade de propagação das chamas (Cotomácio, 2020; Pert, Baron e Birkett, 2006). No entanto, a análise da cena de um incêndio intencional apresenta um desafio significativo: a volatilidade dos líquidos inflamáveis pode resultar na ausência de resíduos detectáveis, o que não exclui a possibilidade de que tais substâncias tenham sido utilizadas no momento do crime. Além disso, a presença de acelerantes por si só não constitui prova definitiva de que o incêndio foi provocado de forma intencional (ASTM, 2018).

Dessa forma, a escolha da temática é fundamentada em sua relevância prática e científica no campo da química forense e da segurança pública. Incêndios podem ter causas diversas, e a capacidade de identificar de forma precisa os resíduos de líquidos inflamáveis é essencial para a investigação e a determinação da origem dos sinistros. Ao examinar o uso de materiais adsorventes, este trabalho busca aprimorar a aplicação de metodologias analíticas, proporcionando resultados mais confiáveis e sensíveis que podem apoiar as autoridades na resolução de incêndios, que são considerados um dos tipos de casos mais complexos de investigar, uma vez que, durante o seu decurso, as provas são destruídas, em vez de criadas (Pandohee *et al.*, 2020; Pert, Baron e Birkett, 2006; Yang, 2016).

A investigação do emprego de adsorventes também se justifica pela busca de uma alternativa para o armazenamento de provas, minimizando perdas significativas de analitos, especialmente devido à elevada volatilidade apresentada por muitos líquidos inflamáveis (Pasternak *et al.*, 2022). Adsorventes são materiais (sólidos ou gasosos) que possuem elevadas áreas superficiais que possibilitam retenção de substâncias (adsorvatos) por interações

eletrostáticas e forças de Van der Waals reversíveis (fisiossorção) ou irreversíveis (quimiossorção), possibilitando a dessorção destes analitos em temperaturas específicas (Santos e Azevedo, 2017) e, com isso proporcionando também aumento da segurança de armazenamento em relação aos pontos de fulgor específicos. Além disso, pode ser uma estratégia eficaz para a coleta de resíduos de líquidos inflamáveis em locais de difícil acesso, como aqueles absorvidos em pisos de concreto ou em junções de cerâmicas e rejuntas.

Ao integrar o uso de materiais adsorventes com a técnica de microextração em fase sólida (SPME), busca-se otimizar tanto a eficiência quanto a praticidade do processo analítico. A SPME é uma técnica utilizada no preparo de amostras, isenta de solventes, que funciona com base em adsorção/dessorção. Consiste em uma fibra, revestida com uma fase estacionária de polidimetilsiloxano, alojada em uma agulha que é exposta ao *headspace* e então introduzida no cromatógrafo gasoso para dessorção térmica dos analitos. Entende-se por “*headspace*” o espaço ocupado pela fase gasosa que está em equilíbrio com uma amostra acondicionada em um sistema fechado (Canuto, Garruti e Magalhães, 2011). A aplicação da SPME se destaca pela dispensabilidade do uso de solventes orgânicos (Barrionuevo e Lanças, 2001), que poderiam afetar a precisão e confiabilidade dos resultados. Além disso, a combinação da SPME com a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) proporciona uma análise qualitativa e detalhada dos compostos, possibilitando a identificação precisa dos líquidos inflamáveis empregados.

Demais particularidades das análises de líquidos inflamáveis também precisam ser avaliadas para maximizar a resposta analítica, e nesta etapa, a implementação de ferramentas da quimiometria são essenciais. Estudos sobre planejamento e otimização experimental permitem a determinação das influências das variáveis na resposta analítica e o encontro do conjunto ótimo para realização dos demais ensaios.

A classe de líquidos inflamáveis é ampla, com muitos representantes, dos quais foram selecionados quatro (4) por critérios de facilidade de aquisição e associação ao fomento intencional de chamas, a saber: gasolina, *thinner*, querosene e diesel (Kates, Richards e Sandau, 2020; Pert, Baron e Birkett, 2006). E cinco (5) materiais adsorventes, a saber: areia higiênica/granulado sanitário para gatos, farinha de trigo, carbonato de cálcio, talco antisséptico e carvão ativado. A escolha da areia higiênica se justifica por ser uma opção ainda não explorada para esse propósito, o que traz uma perspectiva inovadora ao estudo. Além disso, os outros materiais selecionados também foram escolhidos por sua originalidade, facilidade de aquisição e potencial para contribuir de maneira diferenciada na adsorção de líquidos inflamáveis. Essa abordagem inovadora não apenas amplia as possibilidades de pesquisa, mas também pode

resultar em métodos mais eficazes e acessíveis para a coleta e análise de vestígios em investigações de incêndios.

Diante desse contexto, o presente trabalho objetivou:

- avaliar os procedimentos com resíduos de líquidos inflamáveis após queima por meio de SPME e CG-EM;
- estudar e avaliar o uso de adsorventes de baixo custo para a detecção de líquidos inflamáveis comumente empregados em ações incendiárias através da análise por microextração em fase sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM);
- avaliar os efeitos de temperatura (°C) e tempo de extração (s) para otimizar a análise por SPME e CG-EM.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O Código Penal brasileiro tipifica no artigo 250 o crime de "causar incêndio, expondo a perigo a vida, a integridade física ou o patrimônio de outrem", com pena de reclusão de três a seis anos, além de multa (Brasil, 2017). No entanto, o parágrafo segundo desse artigo prevê uma pena diferenciada para o incêndio culposo, ou seja, quando o crime é cometido sem intenção deliberada, reduzindo a pena para detenção de seis meses a dois anos. Portanto, o objeto de estudo deste trabalho não só auxilia na investigação da ocorrência de um crime em cenários de incêndio, mas também contribui para a determinação da presença de dolo ou culpa, o que, conforme mencionado, influencia diretamente nas penas aplicáveis.

A contextualização do incêndio deve ser feita sempre (Kates, Richards e Sandau, 2020). Acontecimentos deste tipo em refinarias, postos de combustíveis e outros estabelecimentos similares possuem uma conotação quanto à presença de combustíveis e respectivos resíduos, diferentemente de quando traços do uso são encontrados em locais alheios, em que não se justifica sua presença (ASTM, 2018; Pert, Baron e Birkett, 2006). A um incêndio doloso se denomina comumente "incendiarismo", ao qual recai o interesse deste estudo. O intuito de estudar a identificação dos vestígios é encontrar formas de analisar resíduos e determinar, com segurança, se há ou não traços dessas substâncias tão importantes para a interpretação da intencionalidade no ato do incêndio (Park *et al.*, 2023; Sampat *et al.*, 2016).

A *American Society of Testing and Materials (ASTM)* conta com quatro métodos padronizados para a extração e análise de líquidos inflamáveis em resíduos de incêndios, sendo eles: i) extração por solvente (ASTM E 1386-15); ii) *headspace* simples (ASTM E 1388-12); iii) tiras de carvão ativado (ASTM E 1412-07); e iv) microextração em fase sólida (SPME) (Solid Phase Microextraction) (ASTM E 2154-15A, revogada (sem justificativa publicada) em 4 de abril de 2024), sendo a última utilizada como base para a realização deste trabalho, juntamente à ASTM E 1618-19, "*Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*" ("Método padrão de análise para resíduos líquidos inflamáveis extraídos de detritos de incêndio por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas", em tradução livre) e ASTM E 2154-15A, "*Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Solid Phase Microextraction (SPME)*" ("Prática padrão para separação e concentração de resíduos de líquidos inflamáveis de amostras de detritos de incêndio por concentração passiva em *headspace* com microextração em fase sólida (SPME)", em tradução livre), que são de interesse ímpar para o desenvolvimento da pesquisa que culminou neste trabalho.

A Cromatografia Gasosa é uma técnica em que uma amostra passa por processo de vaporização e injeção na coluna cromatográfica, em que está alocada uma fase estacionária que retém as substâncias por efeitos de interações eletrostáticas. A eluição é feita pelo fluxo de uma fase móvel gasosa inerte, comumente chamada de gás de arraste, e o tempo que cada analito demora até alcançar o detector é computado. Pelos diferentes tempos de retenção em relação a padrões, pode-se identificar qual é a substância (Akmeemana, Williams e Sigman, 2017). A análise da amostra pode ser feita com abordagens diferentes, como a injeção líquida (em que a solução da amostra é introduzida diretamente no *liner*, localizado na entrada do injetor da coluna), e, mais recentemente, SPME (em que uma fibra adsorvente é submetida ao espaço criado pela amostra quando esta está acondicionada em um espaço fechado) (Barrionuevo e Lanças, 2001; Canuto, Garruti e Magalhães, 2011). Associado ao cromatógrafo gasoso, pode estar acoplado um espectrômetro de massas que obtém informações e possibilita a identificação de substâncias desconhecidas pela ionização do composto primário, padrões de fragmentação e respectivas massas.

A microextração em fase sólida (SPME) se destaca como uma técnica de extração por não ter a necessidade de uso de solventes (embora estes possam ser usados, caso haja conveniência), portanto, podendo ser aplicada a matrizes sólidas, e reduzindo etapas de preparação de amostras (Asor Misolas, Ferreira-González e Palma, 2024). Quando se trata de resíduos de incêndio, o material coletado é diverso, muitas vezes o analista não tem conhecimento do que está presente ali. Com isso, surge a preferência por técnicas com preparo mais simples de amostras complexas (Dhabbah, 2020). O método se baseia no preparo de um *vial de headspace*, ou seja, o acondicionamento da amostra em um frasco fechado de forma que haja um espaço “vazio” sobre ela (Pasternak *et al.*, 2022). Esse frasco é então perfurado por uma agulha, a fibra de polidimetilsiloxano é exposta ao *headspace* e adsorve os compostos volatilizados. Os analitos são então desorvidos termicamente no cromatógrafo gasoso (ASTM, 2021; Barrionuevo e Lanças, 2001; Canuto, Garruti e Magalhães, 2011) e o perfil obtido durante esta análise pode ser comparado, visualmente e pelo tempo de retenção em relação a padrões de substâncias, com cromatogramas de líquidos inflamáveis para a possibilidade de encontro de correspondências entre eles (Akmeemana, Williams e Sigman, 2017; Asor Misolas, Ferreira-González e Palma, 2024; Pasternak *et al.*, 2022; Sampat *et al.*, 2016).

Apesar do emprego de SPME facilitar a realização da análise, a problemática associada a casos de incêndio está para muito além do laboratório (Asor Misolas, Ferreira-González e Palma, 2024; Kates, Richards e Sandau, 2020), uma vez que a coleta dos materiais presentes no local de incêndio é etapa crucial e envolve cuidados diversos. O recipiente utilizado durante

o exame de local para o recolhimento de amostras deve ser hermético para reduzir as perdas de voláteis, como anteriormente explicado. Em alguns casos a coleta direta de materiais suspeitos de estarem impregnados por resíduos de líquidos inflamáveis é facilitada, entretanto, o que fazer quando não se há indícios visuais da presença de líquidos ou quando o substrato em que está presente é concreto ou rejunte? Nesses casos a remoção de materiais pode ser consideravelmente difícil, demorada e, muitas vezes, inviável (Hall, White e Gautam, 2016). Baseado nessas dificuldades, surgem estudos sobre o uso de adsorventes capazes de recuperar vestígios de líquidos inflamáveis sem que haja distúrbios à cena.

Alguns esforços estão sendo feitos, principalmente no exterior, a fim de encontrar um material adsorvente universal para resíduos de incêndio, mas acabam utilizando compostos não necessariamente disponíveis globalmente (Hall, White e Gautam, 2016; Yang, 2016). Além disso, as diferentes legislações ao redor do mundo no que tange à composição dos combustíveis comercializados podem ocasionar diferenças nos resultados, mesmo quando analisados sobre as mesmas técnicas (Carmona et al., 2022). Assim sendo, foram escolhidos cinco (5) adsorventes encontrados comumente no Brasil, a saber: areia higiênica/grânulos sanitários para gato, farinha de trigo, carbonato de cálcio, talco antisséptico e carvão ativado; e testados em relação a líquidos inflamáveis comumente comercializados no Brasil, conforme o proposto por Cotomácio (2020). Os materiais candidatos foram selecionados por facilidade de obtenção e aplicação inexplorada no contexto estudado.

Para a aplicação dos adsorventes, algumas considerações devem ser observadas, sendo a primeira delas que estes não serão adequados universalmente. É preciso que o perito ou o profissional responsável pela coleta analise cada situação caso a caso (Pasternak et al., 2022). Pode ser que haja outros materiais na cena que tenham ocasionalmente acumulado o acelerante ainda em sua forma líquida ou que permita o uso do *swab* em vez dos adsorventes. Contudo, para poder ser considerado um bom material adsorvente, esse deve possuir algumas características, tais quais: boa capacidade de adsorção de compostos com diferentes polaridades; não pode, em hipótese alguma, interferir na identificação dos compostos de interesse, ou seja, deve ser livre de interferentes; ser de fácil aquisição, utilização e recuperação; e não deve dificultar os protocolos laboratoriais (Cotomácio, 2020; Hall, White e Gautam, 2016).

3 METODOLOGIA

3.1. Materiais

3.1.1. Adsorventes

Para a realização deste trabalho, foram selecionados cinco (5) materiais adsorventes principais com base na facilidade de aquisição e custo baixo, a saber: i) areia higiênica/granulado sanitário para gatos, da marca KatBom©, aroma “capim-limão”. ii) farinha de trigo, da marca Buriti©; iii) carbonato de cálcio; iv) talco antisséptico perfumado, da marca Barla©; v) carvão ativado. Para a areia higiênica, devido ao maior tamanho de partícula, os grânulos foram macerados com almofariz e pistilo até apresentarem um aspecto visual semelhante à farinha.

3.1.2. Líquidos inflamáveis

Foram adquiridos quatro (4) líquidos inflamáveis com base na facilidade, custo de aquisição e por serem muito empregados como acelerantes em incêndios, a saber: i) gasolina comum; ii) *thinner*; iii) diesel; iv) querosene.

3.2. Equipamentos e método

Todas as análises foram realizadas no Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal (INC/PF), localizado no Setor Policial Sul, em Brasília, Distrito Federal (DF). Os Cromatógrafos Gasosos (identificados como SEPLAB-CGEM-06 e SEPLAB-CGEM-01) usados no estudo foram fabricados pela *Agilent Technologies*, modelo 7980A *GC System*, acoplados aos Espectrômetros de Massas, fabricados pela *Agilent Technologies*, modelo 5975C *Inert XLMSD with Triple-Axis-Detector*. Foram utilizados os amostradores automáticos também fabricados pela *Agilent Technologies*, modelo *GC Sampler 120* e *CombiPAL*. Os parâmetros de análise inicialmente aplicados ao CG-EM são apresentados na Tabela 01 a seguir. Dentre esses parâmetros são destacados em negrito os que foram selecionados para a otimização inicial.

Tabela 01. Detalhes do método de SPME e CG-EM inicialmente aplicado às análises.

Volume de Injeção (μL)	0,20
Tempo de Pré-Incubação (s)	240
Temperatura de Incubação ($^{\circ}\text{C}$)	40
Velocidade do Agitador Pré-Inc (rpm)	400
Tempo de Ligação do Agitador (s)	10
Tempo Desligado do Agitador (s)	2
Penetração do <i>Vial</i> (mm)	22
Tempo de Extração (s)	600
Penetração da Injeção (mm)	54
Tempo de Dessorção (s)	500
Tempo Pós-Condicionamento da Fibra (s)	600
Tempo de Execução do CG (s)	1200
Tempo total da corrida (min)	20,033

3.3. Preparo dos brancos

Foi preparado um (1) *vial* de *headspace* para cada adsorvente, contendo cada um aproximadamente 500 mg de amostra, pesadas em balança analítica de 4 casas decimais. Os *vials* foram analisados de acordo com as condições do ponto central do planejamento a ser apresentado na seção seguinte, ou seja, 50 $^{\circ}\text{C}$ e 600 s.

3.4. Otimização das condições do método de SPME e CG-EM utilizando gasolina e areia higiênica

Após alguns testes iniciais, a primeira etapa experimental do trabalho consistiu em otimizar as condições de extração por SPME para realização das medidas no CG-EM. Para essa fase tomou-se como materiais “modelo” para a otimização a areia higiênica e a gasolina. O principal objetivo é desenvolver um método de triagem que permita identificar os compostos presentes nas amostras de forma eficiente. No entanto, destaca-se que as condições ótimas para cada combinação de adsorvente e resíduo devem ser avaliadas individualmente, o que está fora do escopo deste estudo. Para a otimização dos parâmetros, considerou-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central em que:

- a) Variável x_1 : temperatura de incubação ($^{\circ}\text{C}$);
- b) Variável x_2 : tempo de extração (s);
- c) Resposta y_1 : quantidade de picos/analitos (un);
- d) Resposta y_2 : área integrada sob os picos (u.a.).

Apesar da temperatura de incubação inicial do método ser 40 $^{\circ}\text{C}$, utilizou-se $x_1 = 0$ como 50 $^{\circ}\text{C}$, uma vez que o clima de Brasília e as instalações do INC/PF impossibilitam o funcionamento do equipamento abaixo de 35 $^{\circ}\text{C}$, que foi assumida como o ponto mínimo do

planejamento. O planejamento fatorial norteador para o desenvolvimento do trabalho, montado de acordo com os preceitos quimiométricos discutidos no livro “Como fazer experimentos” (Neto, Scarminio e Bruns, 2010), é apresentado na Tabela 02 a seguir.

Tabela 02. Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para a otimização dos parâmetros de análise.

Ensaio	x ₁	x ₂	Temp. (°C)	Tempo (s)
1	-1	-1	35	400
2	1	-1	65	400
3	-1	1	35	800
4	1	1	65	800
5	0	0	50	600
6	0	0	50	600
7	0	0	50	600

Os efeitos (*ef*) da temperatura (°C), do tempo de extração (s) e da temperatura x tempo de extração, foram calculados de acordo com a Equação 1 abaixo:

$$\bar{R}^+ - \bar{R}^- = ef(\text{condição}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde \bar{R}^+ e \bar{R}^- são as médias das respostas nos níveis mais elevados (+) e baixos (-) dos fatores estudados, respectivamente.

O gráfico de superfície de resposta foi plotado de acordo com as Equações 2 e 3, apresentadas a seguir:

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (\text{Eq. 3})$$

Note que \hat{y} representa a resposta analítica calculada dentro do modelo matemático proposto para cada uma das condições experimentais a serem estudadas, \mathbf{b} representa os parâmetros de regressão para os efeitos dos coeficientes lineares, \mathbf{X} e \mathbf{y} representam a matriz do planejamento experimental e o vetor da resposta obtida, respectivamente. O índice “T” indica a matriz transposta e o índice “- 1” indica a matriz inversa. Por fim, \mathbf{y} representa a resposta analítica na condição (variável 1 ou variável 2) a ser calculada o coeficiente b .

3.4.1. Preparo das amostras de gasolina e areia higiênica para otimização do procedimento de análise por SPME e CG-EM

Foram postos três cadinhos distintos em capela e a cada um destes foram adicionados 15 mL de gasolina. Os acelerantes foram então inflamados com o auxílio de um isqueiro. Após a extinção natural da chama, porções de 15 g de areia higiênica previamente macerada foram dispostas nos cadinhos, sobrepondo todos os resíduos de queima restantes. Após 20 min de contato entre o adsorvente e os resíduos, as amostras foram transferidas para tubos tipo Falcon e homogeneizadas manualmente agitando os frascos por de 5 min. Deste tubo foram então preparados sete (7) *vials* de *headspace* contendo cada um aproximadamente 500 mg de amostra, aferidos em balança analítica de 4 casas decimais. Os *vials* foram analisados seguindo as condições listadas na Tabela 02, variando-se a temperatura de extração e o tempo de incubação, conforme Tabela 03, a seguir:

Tabela 03. Massas transferidas para os *vials* de *headspace* para otimização do procedimento de extração por SPME.

Nº do <i>vial</i> de <i>headspace</i>	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Massa (mg)
1	35	400	504,46
2	65	400	503,37
3	35	800	500,08
4	65	800	499,81
5	50	600	503,16
6	50	600	505,58
7	50	600	500,16

A partir dos resultados preliminares, optou-se por realizar uma expansão do planejamento experimental, onde a única variável alterada foi a temperatura de incubação, enquanto o tempo de extração foi mantido fixo no nível mínimo. A escolha da temperatura máxima se deu em concordância o recomendado pelo fabricante da fibra. As análises foram realizadas conforme apresentado na Tabela 04, a seguir:

Tabela 04. Massas transferidas para os *vials* de *headspace* para expansão da otimização de extração por SPME.

Nº do <i>vial</i> de <i>headspace</i>	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Massa (mg)
8	65	400	503,98
9	65	400	500,69
10	70	400	503,75
11	70	400	502,54
12	75	400	501,98
13	75	400	503,56
14	80	400	501,96
15	80	400	503,78

3.5. Avaliação da repetibilidade do método com gasolina e os adsorventes talco e farinha de trigo

A fim de investigar a repetibilidade dos procedimentos ao trabalhar com replicatas autênticas, ou seja, a partir da queima, e avaliar se as variações aleatórias comprometeriam ou chegariam a inviabilizar as comparações dos resultados, foram realizadas queimas simultâneas em seis cadinhos distintos, cada um contendo 9 mL de gasolina. A redução do volume de gasolina em cada cadinho se deu por motivo de segurança. Outra questão de interesse para este teste foi avaliar se utilizando materiais adsorventes de granulometria diferentes, como é o caso do talco e da farinha, a recuperação dos compostos presentes nos resíduos de queima seria modificada.

Após a queima, triplicatas dos adsorventes de farinha de trigo e talco antisséptico com aproximadamente 2500 mg cada foram adicionadas aos cadinhos, mantidas por 10 min, então transferidas para frascos âmbar com batoque e homogeneizadas manualmente agitando os frascos por de 5 min.

Posteriormente, destes frascos foram transferidos aproximadamente 500 mg de cada uma das seis amostras para *vials* de *headspace* e analisados por SPME e CG-EM com as condições otimizadas de tempo e temperatura.

3.6. Preparo de amostras e avaliação

Os resultados das análises SPME e CG-EM da seção anterior, que serão discutidos em detalhes posteriormente, indicaram a existência de variações significativas no procedimento de queima e amostragem dos resíduos. Dessa forma, optou-se por obter um único resíduo de queima para cada um dos líquidos inflamáveis e, a partir deste, foram preparadas as amostras, conforme descrição a seguir.

Para o preparo dos resíduos de queima, 340 mL de gasolina comum (foi utilizado um volume maior pois os resíduos seriam utilizados em outros estudos simultâneos não abrangidos por este trabalho) e 200 mL de *thinner* foram separadamente distribuídos em dois cadinhos de tamanhos iguais de 500 mL e feita a ignição com isqueiro comum. As chamas foram abafadas visando gerar volume suficiente para o preparo posterior das amostras, gerando 2,5 mL de resíduo de gasolina comum pós-queima e 1,5 mL de resíduo de *thinner* pós-queima.

Ao tentar replicar esse procedimento com as amostras de diesel e querosene, foi observado que esses não sustentavam chama por si só. Dessa forma, as amostras foram colocadas sobre uma chapa de aquecimento a 83 °C (a escolha da temperatura se deu por estar acima do ponto de combustão de ambos os líquidos (Pert, Baron e Birkett, 2006)) e inflamá-los. Foram adicionados 200 mL de diesel e 200 mL de querosene a dois cadinhos distintos, gerando 4 mL de resíduo de diesel pós-queima e 6 mL de resíduo de querosene pós-queima.

Foram preparados e numerados oito (8) vidros âmbar por conjunto adsorvente/resíduo pós-queima, contendo aproximadamente 2500 mg do adsorvente, pesados em balança analítica de 4 casas decimais (*Metler Toledo*). Os 32 frascos foram selados utilizando batoque. A nomenclatura de cada um dos frascos seguiu: areia higiênica (A); farinha de trigo (F); carbonato de cálcio (C); e talco (T). Para realização dos ensaios em duplicata, todos os recipientes receberam dopagem de 5 µL dos resíduos de queima dos acelerantes, conforme anteriormente explicitado, medidos por meio de pipeta automática, seguindo as especificações abaixo:

- a) numeração 1 e 2 (A1, A2, F1, F2, C1, C2, T1, T2) sofreram adição do resíduo de queima de *thinner*;
- b) numeração 3 e 4 (A3, A4, F3, F4, C3, C4, T3, T4) sofreram adição do resíduo de queima de gasolina;
- c) numeração 5 e 6 (A5, A6, F5, F6, C5, C6, T5, T6) sofreram adição do resíduo de queima de querosene;
- d) numeração 7 e 8 (A7, A8, F7, F8, C7, C8, T7, T8) sofreram adição do resíduo de queima de diesel.

Adicionalmente, quatro (4) recipientes de carvão ativado (Ca) foram preparados, contendo aproximadamente 2500 mg. Para este adsorvente, cada frasco foi dopado com 5 µL de resíduo de queima de cada um dos líquidos estudados, sendo identificados como Ca1, Ca2, Ca3, Ca4 para os resíduos de queima de *thinner*, gasolina, querosene e diesel, respectivamente. Este adsorvente foi incluindo no estudo apenas para ilustrar que alguns materiais altamente adsorventes podem interferir fortemente nas extrações por SPME e serão objetos de estudo posterior.

Após a dopagem, todos os frascos foram homogeneizados conforme o procedimento descrito na seção anterior e reservados para as análises por SPME e CG-EM. No dia seguinte, cada amostra preparada foi novamente homogeneizada, sendo 500 mg de cada transferidos para vials de *headspace*, que seguiram para análise no SPME e CG-EM. As massas finais são apresentadas na Tabela 05, a seguir:

Tabela 05. Massas transferidas para os *vials* de *headspace* para análise por SPME e CG-EM.

Thinner		Gasolina		Querosene		Diesel	
Amostra	Massa (mg)	Amostra	Massa (mg)	Amostra	Massa (mg)	Amostra	Massa (mg)
A1	500,30	A3	500,86	A5	501,64	A7	500,81
A2	501,29	A4	500,77	A6	501,35	A8	500,70
F1	500,24	F3	501,00	F5	501,00	F7	500,07
F2	500,38	F4	501,05	F6	500,15	F8	500,43
C1	499,90	C3	501,62	C5	501,90	C7	500,79
C2	500,79	C4	499,82	C6	501,11	C8	500,75
T1	500,49	T3	500,33	T5	500,46	T7	500,57
T2	500,39	T4	500,19	T6	500,64	T8	500,35
Ca1	500,64	Ca2	500,13	Ca3	501,92	Ca4	500,27

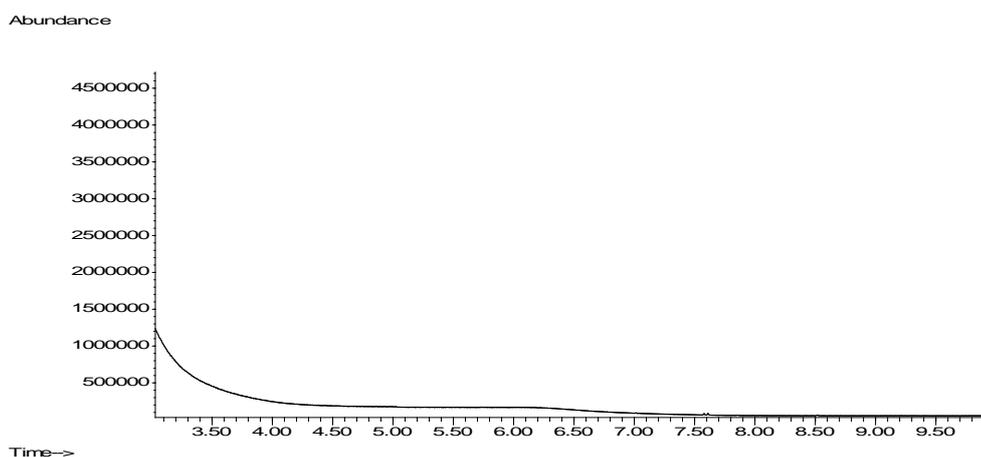
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorventes

A aplicação dos cinco materiais adsorventes selecionados estava condicionada ao cumprimento dos quatro critérios propostos por Cotomácio (2020) e Hall, White e Gautam (2016), a saber: i) os materiais candidatos devem apresentar boa capacidade de adsorver compostos de diferentes polaridades presentes em líquidos inflamáveis comuns; ii) não podem, em hipótese alguma, interferir na identificação dos compostos de interesse; iii) devem ser de fácil aquisição, utilização e recuperação; e iv) não devem dificultar os protocolos laboratoriais vigentes.

Pelos materiais selecionados, os critérios iii e iv foram considerados verdadeiros para os cinco materiais candidatos sem a necessidade de realização de quaisquer testes laboratoriais. Para a observância do cumprimento do critério ii, foram preparados *vials* de *headspace* contendo aproximadamente 500 mg de material de cada um, que seguiram para análise no CG-EM. As figuras 01 a 05 a seguir apresentam os resultados das análises.

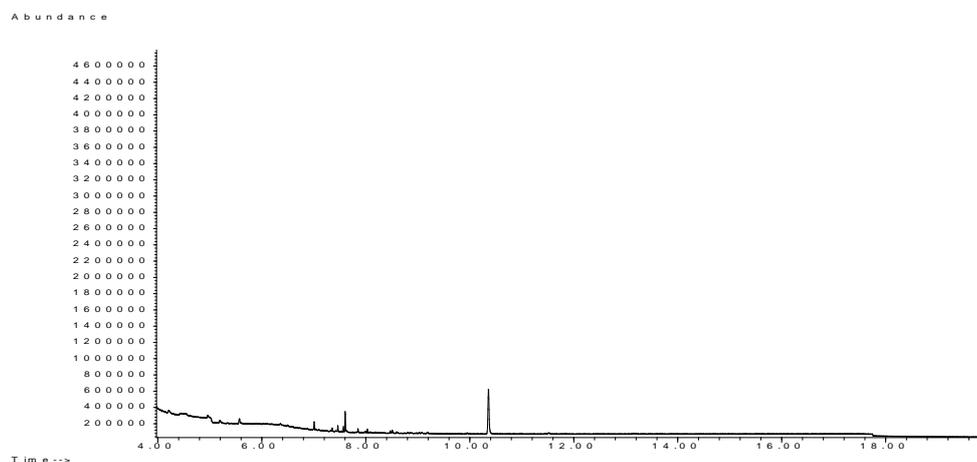
Figura 01. Perfil cromatográfico para a areia higiênica/granulado sanitário para gatos.



Observa-se na Figura 01 que, apesar da indicação do aroma “capim limão” da areia higiênica/granulado sanitário para gatos selecionada para o estudo, não são observados compostos interferentes no cromatograma. Desta forma, o material candidato cumpre o critério eliminatório ii. Conforme explicitado, o material candidato é da marca KatBom©, aroma “capim-limão”, não podendo se inferir que materiais de natureza similar de outras marcas ou até mesmo da mesma marca, mas com diferente aroma, apresentariam os mesmos resultados. Portanto, para cada lote adquirido, esta análise deve ser repetida para a manutenção da confiabilidade dos resultados obtidos utilizando método análogo. Cabe acrescentar que, devido

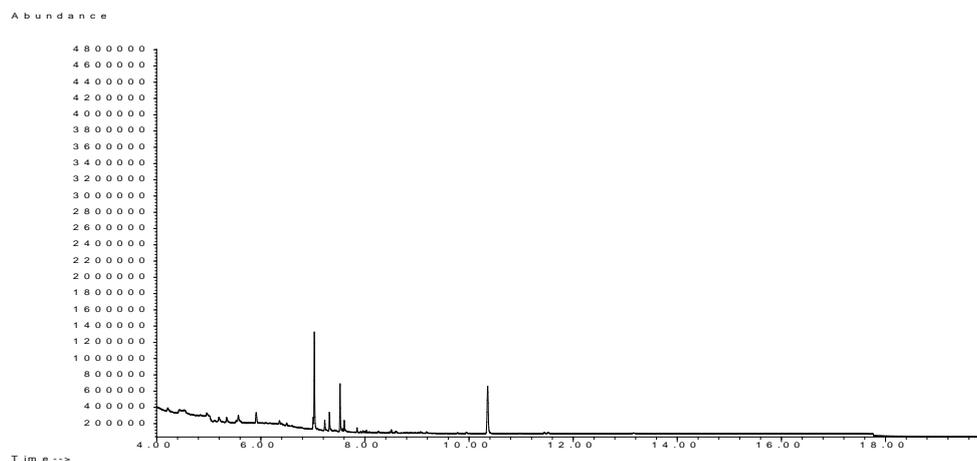
a diferença de intensidades entre os picos nos diferentes cromatogramas, não foi possível fazer uma homogeneização das escalas. Contudo, conforme será apresentado mais adiante, os picos de menor intensidade considerados relevantes para os líquidos inflamáveis foram da ordem de $1,0 \cdot 10^7$, portanto, os picos observados no perfil cromatográfico da farinha de trigo não apresentam interferência significativa nas análises.

Figura 02. Perfil cromatográfico para a farinha de trigo.



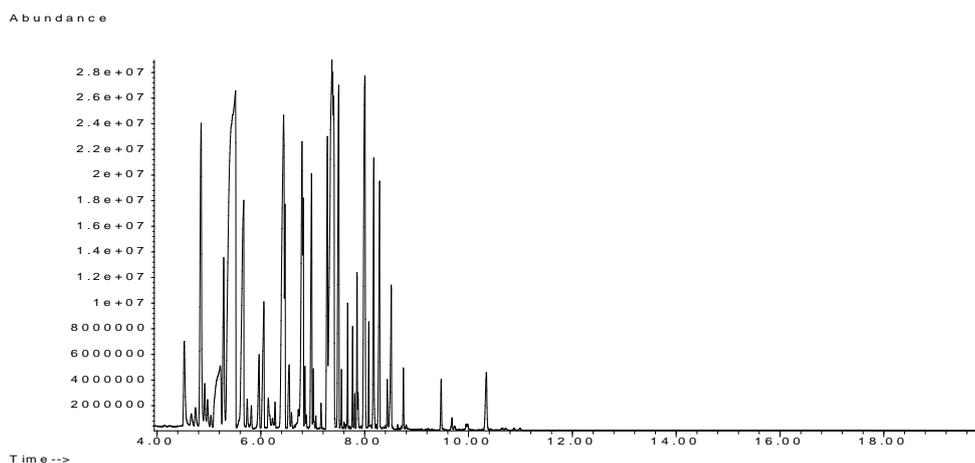
Analisando a Figura 02 a partir de $t_R = 3,5$ min, nota-se um perfil similar ao da areia higiênica apresentado na Figura 01, com exceção de picos de baixa intensidade próximos a 8 e 10 min, que, conforme o critério explicitado anteriormente, não foram considerados interferentes significativos para inviabilizar a utilização da farinha de trigo, como material candidato, nas etapas subsequentes do estudo.

Figura 03. Perfil cromatográfico para o carbonato de cálcio.

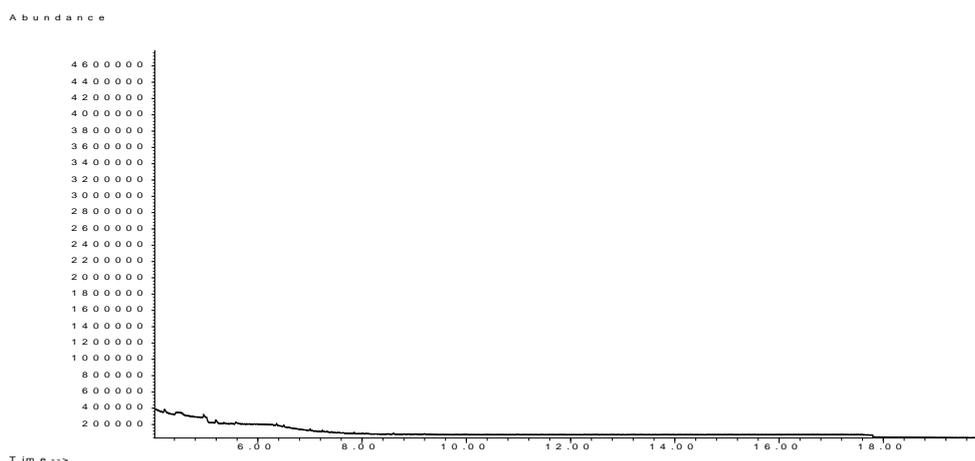


Os picos observados na Figura 03 se encontram nas mesmas regiões daqueles da farinha de trigo, apresentados na Figura 02, e apesar do incremento na intensidade destes picos em relação ao perfil anterior, ainda se mostram muito inferiores aos obtidos durante o processo de otimização utilizando a areia sanitária e gasolina comum, portanto, também não foram considerados significativos para a inviabilização do carbonato como material candidato para o estudo.

Figura 04. Perfil cromatográfico para o talco antisséptico.

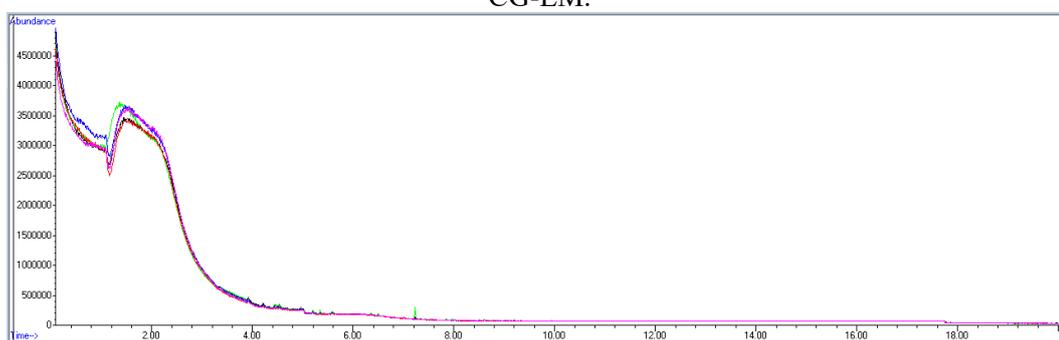


Quanto ao talco, a Figura 04 mostra uma quantidade e intensidade dos picos que inviabiliza sua utilização no estudo conforme o critério ii. Afinal, é dificultoso, se não impossível ao analista, identificar e justificar qual seria, realmente, a origem dos picos apresentados nas análises. Entretanto, é possível que seja uma particularidade do produto adquirido (marca Barla©), não significando que não possa haver outros no mercado que funcionem para o fim proposto. Para cada produto adquirido, a análise do material deve ser refeita a fim de garantir a confiabilidade dos resultados.

Figura 05. Perfil cromatográfico para o carvão ativado.

A Figura 05 mostra que o carvão ativado também não apresentou picos interferentes. Além disso, por conhecimento prévio que esse material possui uma temperatura de dessorção elevada, foram realizadas análises preliminares utilizando carvão ativado como adsorvente. O resultado das análises é apresentado na Figura 06, que demonstram que a temperatura de extração utilizada não foi suficiente para a dessorção dos analitos e, com isso, este também foi considerado inadequado para a aplicação proposta.

Figura 06. Cromatogramas superpostos de *thinner* (—), gasolina (—), querosene (—) e diesel (—) pós-queima dessorvidos do carvão ativado e do branco do carvão ativado (—) em análise por SPME e CG-EM.



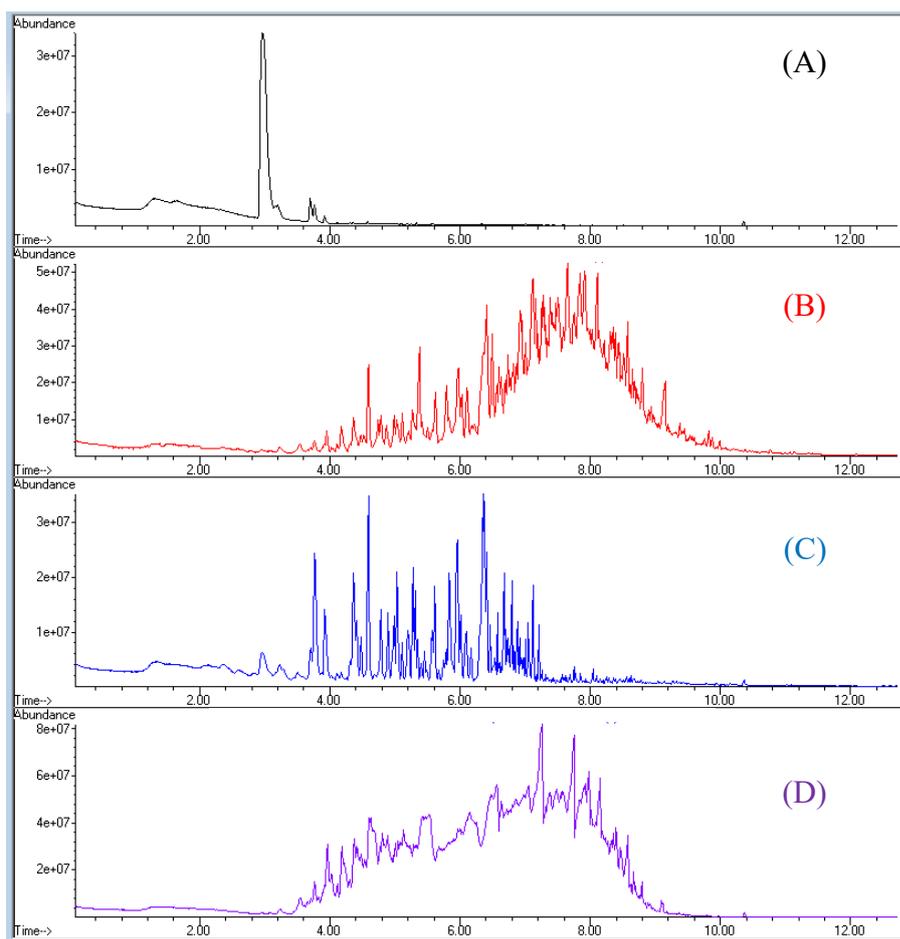
Dessa forma, dos cinco (5) materiais adsorventes candidatos, somente três foram considerados adequados para o estudo, sendo estes: areia higiênica/granulado sanitário para gatos, farinha de trigo e carbonato de cálcio. O carvão ativado e o talco antisséptico foram considerados inadequados pela alta temperatura de dessorção e quantidade de interferentes, respectivamente.

4.2. Líquidos inflamáveis

Um dos objetivos norteadores deste trabalho era avaliar os procedimentos com resíduos após queima por meio de SPME e CG-EM e, observar se, por meio destes, era possível identificar distintivamente qual acelerante estava presente na amostra. Para tanto, são necessários perfis dos acelerantes quando observados por meio da técnica de SPME, inicialmente sem a adsorção a qualquer material adsorvente.

É importante observar que no intuito de que fosse feita a análise por meio da técnica de SPME, foi necessário um cuidado especial, realizando a transferência do material acelerante com capilar de vidro, objetivando colocar o mínimo possível de líquido no *vial de headspace*, inclusive, em alguns momentos, levando ao questionamento se a translocação do material para o frasco havia se dado efetivamente, visto que havia a ausência de quaisquer indícios visuais de fluidos. Tratando-se de uma técnica de alta sensibilidade, a cautela se justifica pela busca em atingir a intensidade adequada dos sinais para posterior interpretação dos dados, apresentados na Figura 07 a seguir.

Figura 07. Perfis cromatográficos pré-queima obtidos para *thinner* (A), diesel (B), gasolina (C) e querosene (D) a partir de SPME e CG-EM.



A análise apresentada na Figura 07 se mostra necessária para que possa ser realizada a interpretação e diferenciação dos acelerantes por variados fatores. Apesar de haver pequenas áreas de superposição de analitos, os perfis se diferenciam pelos intervalos de tempos de retenção em que se concentram os analitos, sua quantidade, formato do conjunto e intensidade dos picos e, portanto, é possível distinguir visualmente os quatro acelerantes a partir de seus perfis cromatográficos. Em casos reais, em que a quantidade de amostra poderá ser pequena e os ruídos significativos, para a confirmação da diferenciação entre diesel e querosene, recomenda-se que haja avaliação por meio de espectrometria de massas. Além da possibilidade de distinção visual, a implementação da técnica de SPME se destaca frente à problemática de identificação de acelerantes em resíduos de incêndios por necessitar de pouca quantidade de material. Torna-se importante ressaltar que, durante o exame de local de crime, nem sempre é recomendado coletar grandes quantidades de material para serem enviados para a análise.

Durante o desenvolvimento desta etapa experimental, notou-se que, indícios visuais da presença de acelerante no *vial* antes da análise por SPME e CG-EM levavam à sobrecarga dos detectores do equipamento, resultando em picos muito intensos, irregulares e saturados, dificultando e, por vezes, impossibilitando completamente a interpretação dos resultados obtidos. Foram realizados diversos ensaios até a obtenção dos resultados apresentados na Figura 07, culminando em um grande despendimento de tempo e recursos e aumento da dificuldade associada à análise por SPME e CG-EM. Com isso, ressalva-se a grande importância do estudo de preparo de amostra condizente com a técnica pretendida antes mesmo da realização das análises.

O uso dos adsorventes no estudo de vestígios de acelerantes em resíduos de incêndio mitigam substancialmente a problemática da transferência do material acelerante para o *vial* de *headspace* e a saturação dos detectores do CG-EM, além de se mostraram como uma alternativa para viabilizar o armazenamento dos vestígios de acelerantes como contraprova por maiores períodos.

4.3. Otimização das condições do método de SPME e CG-EM utilizando gasolina e areia higiênica

A otimização foi aplicada primariamente utilizando areia higiênica/granulado sanitário para gatos macerada e resíduo de gasolina comum pós-queima, no intuito de investigar e determinar as condições experimentais ótimas que possibilitassem a posterior comparação da resposta analítica de diferentes materiais adsorventes e acelerantes. A escolha da combinação

de areia higiênica e gasolina foi motivada pela forte associação da gasolina com práticas de incendiarismo e pela utilização da areia como um material ainda inexplorado neste contexto.

Para a otimização, considerou-se o planejamento fatorial 2^2 com ponto central apresentado na Tabela 02, tendo duas respostas analíticas de interesse, a saber: y_1 : quantidade de picos/analitos (un); e y_2 : área integrada sob os picos (u.a.). Para y_2 somente foram considerados picos com área superior a 80.000 u.a., a fim de facilitar a avaliação do ganho ou não de sensibilidade do equipamento que pudessem ser aplicadas para demais análises.

Nesta etapa do estudo, buscou-se encontrar uma condição que se traduzisse em acréscimos significativos no número de picos, ou seja, aumentar o número de substâncias identificadas ou a “riqueza” do cromatograma. De forma análoga, o aumento da área integrada representa fator de interesse por indicar aumento da sensibilidade apresentada pelo equipamento utilizado. As respostas obtidas nesse primeiro tratamento condicional estão descritas a seguir, na Tabela 06, juntamente com o tratamento estatístico à 95% de confiança, contendo o desvio padrão amostral (δ), erro padrão da média (S_m), erro padrão do efeito (S_{ef}) e o intervalo de confiança (IC).

Tabela 06. Resultados obtidos para o planejamento realizado para a maximização do número de analitos detectados e área dos picos.

Ensaio	x_1	x_2	y_1	δ	y_2	δ
1	-1	-1	33		$6,44 \cdot 10^6$	
2	1	-1	76		$1,84 \cdot 10^7$	
3	-1	1	45		$9,34 \cdot 10^6$	
4	1	1	84		$2,18 \cdot 10^7$	
5	0	0	58		$1,33 \cdot 10^7$	
6	0	0	63	2,6	$1,44 \cdot 10^7$	$6,74 \cdot 10^5$
7	0	0	59		$1,45 \cdot 10^7$	
			S_m	1,5	S_m	$3,89 \cdot 10^5$
			S_{ef}	3,1	S_{ef}	$7,78 \cdot 10^5$
			$IC(ef)$	± 13	$IC(ef)$	$\pm 3,35 \cdot 10^6$

Para calcular se as variáveis x_1 e x_2 são significativas frente à problemática, utilizou-se a Eq. 1, apresentada anteriormente. Para que os efeitos sejam significativos é preciso que estes resultem em quantidades não abarcadas pelo intervalo de confiança (95%; 6 graus de liberdade) calculado para a respectiva variável, dispostos na Tabela 06 acima. Com isso em mente, a Tabela 07 foi cunhada. É importante observar que “ef(T)” faz referência ao efeito da temperatura, “ef(t)” trata do efeito do tempo de extração e “ef(T x t)” explicita o efeito de interação entre as duas variáveis.

Tabela 07. Efeitos obtidos na primeira rodada de otimização experimental para Temperatura ($ef(T)$), tempo de extração ($ef(t)$) e interação ($ef(T \times t)$) considerando as respostas y_1 (número de picos), y_2 (área integrada).

	Efeitos para y_1 (un)	Efeitos para y_2 (u.a.)
$ef(T)$	41 ± 13	$1,22 \cdot 10^7 \pm 3,35 \cdot 10^6$
$ef(t)$	10 ± 13	$3,20 \cdot 10^6 \pm 3,35 \cdot 10^6$
$ef(T \times t)$	-2 ± 13	$2,92 \cdot 10^5 \pm 3,35 \cdot 10^6$

Dessa forma, a partir dos resultados apresentados na Tabela 06, chega-se à conclusão de que o efeito da temperatura é significativo, enquanto o efeito do tempo não é. Observa-se ainda que o efeito de interação é inexistente, ou seja, os fatores são independentes. Essas conclusões podem ser visualmente confirmadas pelas Figuras 08 e 09, apresentadas a seguir, que representam as superfícies de resposta. Apesar de ser observada uma pequena inclinação/variação as intensidades em função do tempo, essa variação não chega a ser significativa com 95% de confiança. De fato, pode-se observar nos gráficos que em uma dada temperatura a curva de nível ao longo do tempo apresenta uma pequena contribuição para o aumento das respostas.

Figura 08. Vistas tridimensional e superior da superfície de resposta para y_1 .

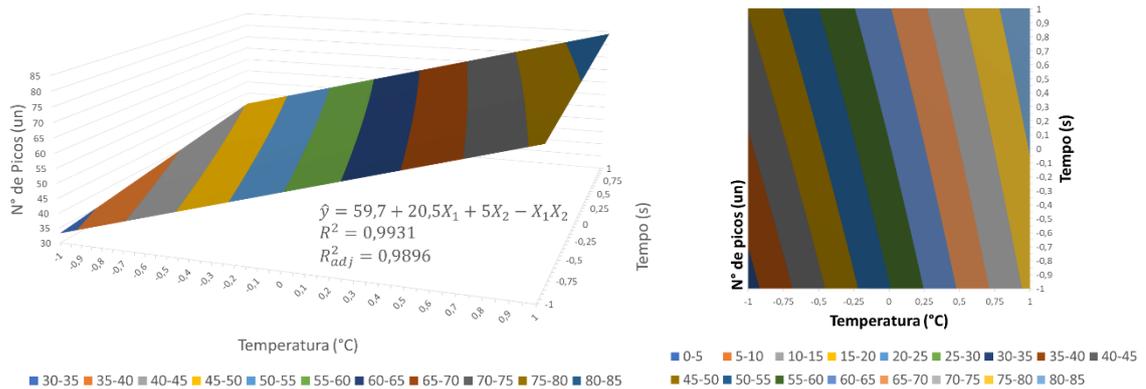
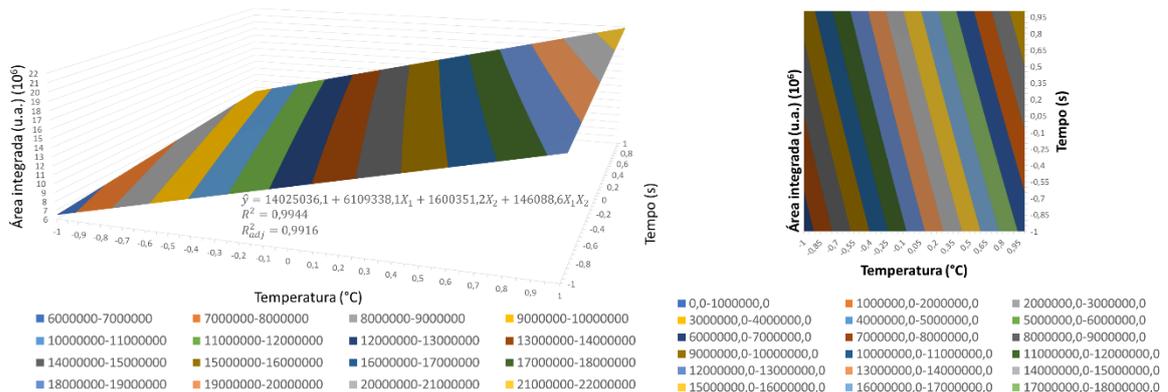
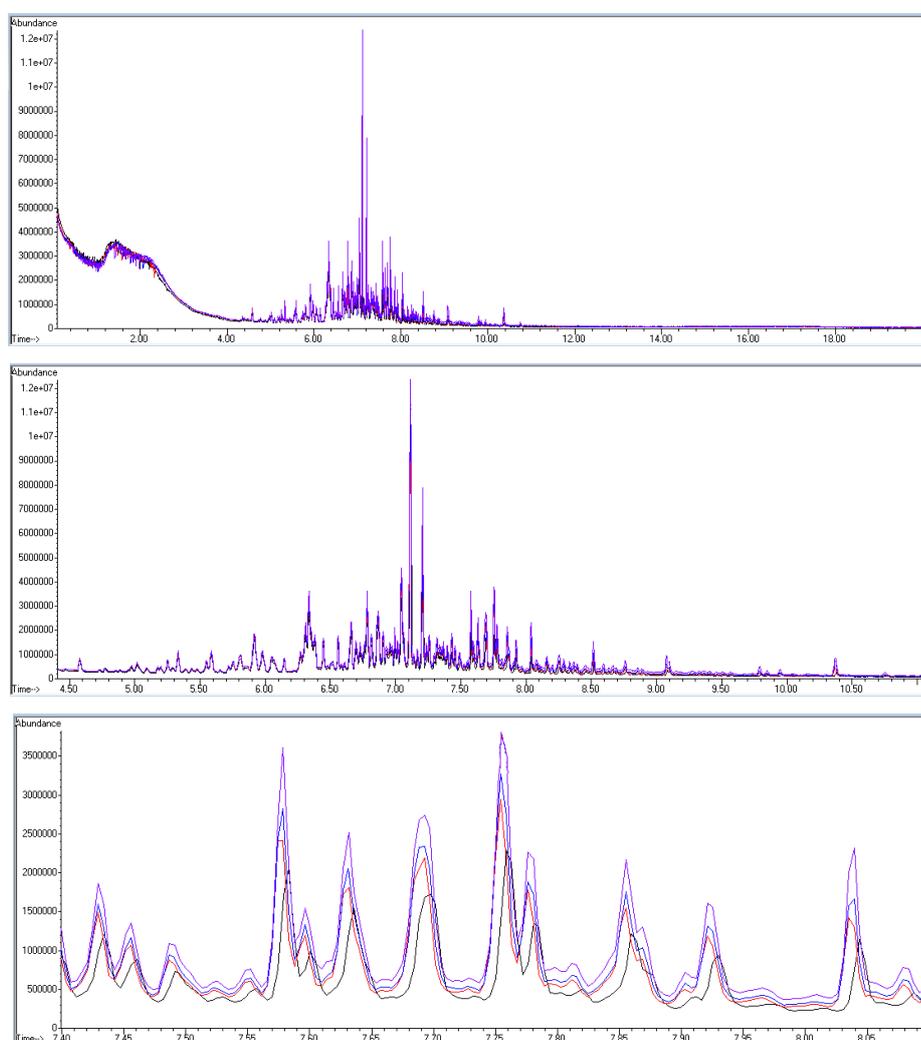


Figura 09. Vistas tridimensional e superior da superfície de resposta para y_2 .



Sendo assim, pôde-se trabalhar com o tempo de extração $x_2 = -1$ sem que houvesse perda de sensibilidade significativa ao método, ao passo que ao se mudar do nível -1 para +1 na temperatura se observa um aumento médio de 41 no número de picos e $1,22 \cdot 10^7$ na área total do cromatograma. Com o intuito de explorar valores maiores de temperatura, foram realizados novos experimentos com o tempo de extração fixado em 400 s e nas temperaturas 65 °C, 70 °C, 75 °C e 80 °C, sendo os resultados apresentados na Figura 10. Nessas novas análises, manteve-se a utilização da areia higiênica/granulado sanitário para gatos macerada e resíduo de gasolina comum pós-queima. A temperatura de 80 °C foi escolhida em concordância com os limites de funcionamento da fibra de SPME recomendados pelo fabricante.

Figura 10. Cromatogramas obtidos nas temperaturas 65 (—), 70 (—), 75 (—) e 80 (—) °C sobrepostos e com *zoom* progressivo da figura superior para inferior.



A nomenclatura foi organizada para que seguido a “T” fosse apresentada a temperatura utilizada, e, após “E” fosse apresentado o tempo de extração. Observa-se pela Figura 10 que a

resposta com os sinais mais intensos foi obtida com a temperatura de 80 °C. Entretanto, considerando a recomendação do fabricante do acessório de SPME e, portanto, tendo em vista a preservação da fibra, a diferença não significativa entre os resultados para y_1 e singelas entre os resultados para y_2 , apresentados na Tabela 08, a seguir, optou-se por seguir o estudo utilizando a temperatura fixa de 75 °C. Dessa forma, as condições experimentais utilizadas para a realização do presente trabalho daqui em diante foram $x_1 = 75$ °C e $x_2 = 400$ s.

Tabela 08. Respostas analíticas obtidas para o número de picos (y_1) e área total do cromatograma (y_2) na análise de resíduos de gasolina com os três adsorventes avaliados.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	y_1 (un)	y_2 (10^6) (u.a.)
65	400	80±13	20,1±3,35
70	400	129±13	628±3,35
75	400	130±13	690±3,35
80	400	137±13	734±3,35

4.4. Avaliação da repetibilidade do método com gasolina e os adsorventes talco e farinha de trigo.

O objetivo central dessa etapa era avaliar se as variações aleatórias para a obtenção de replicatas autênticas desde a geração dos resíduos de queima e coleta com adsorventes comprometeriam ou inviabilizariam as comparações dos resultados entre os diferentes materiais adsorventes escolhidos. Conforme o explicitado na seção 3.1, seis cadinhos contendo volumes iguais de gasolina comum foram dispostos e inflamados em capela seguindo a configuração apresentada na Figura 11. Os tempos até a extinção voluntária da chama foram aferidos e a quantidade de resíduo líquido foi observada, conforme a Figura 12, a seguir. Os cadinhos nº 1, 2 e 3 receberam uma porção de farinha de trigo e os cadinhos nº 4, 5 e 6 de talco antisséptico visando coleta e análise por SPME e CG-EM, procedimento documentado nas Figuras 13 e 14.

Figura 11. Queima da gasolina.



Figura 12. Resíduos de gasolina pós-queima.

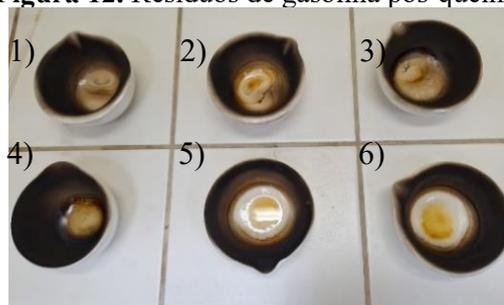


Figura 13. Adsorventes repousando sobre os resíduos.

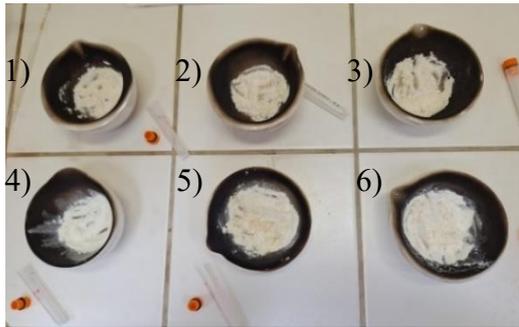
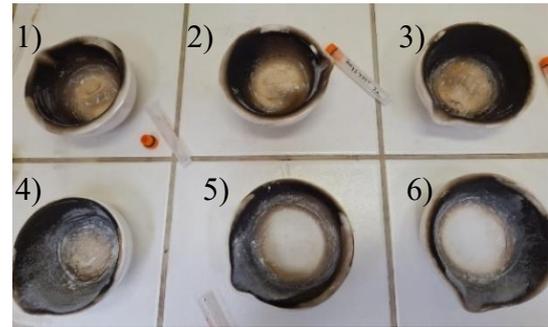


Figura 14. Cadinhos após homogeneização e coleta dos adsorventes para análise por SPME e CG-EM.



As diferenças observadas nos tempos de extinção das chamas, quantidade de resíduo líquido aparente e a dificuldade na recuperação dos materiais de diferentes granulometrias após o período de repouso ocasionaram variações significativas nos perfis e intensidades das amostras, apresentados nas Figuras 15 e 16. Portanto, a utilização de replicatas autênticas desde a queima se mostrou inviável e foi utilizada a dopagem.

Figura 15. Cromatogramas sobrepostos obtidos via SPME e CG-EM para resíduos de gasolina gerados e adsorvidos em farinha de trigo nos cadinhos 1 (—), 2 (—) e 3 (—).

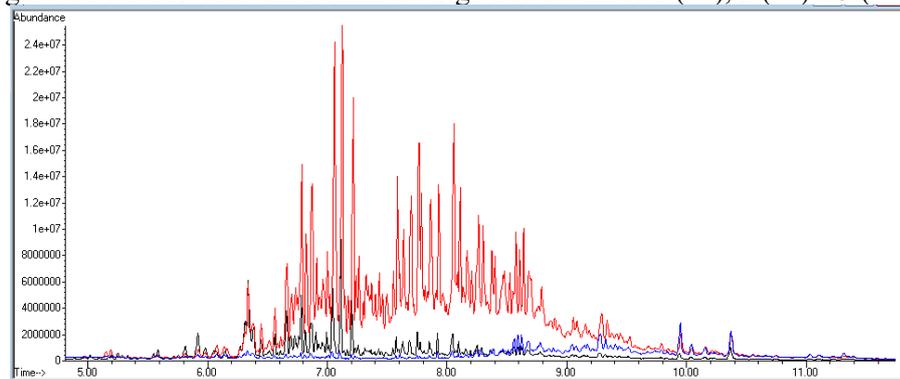
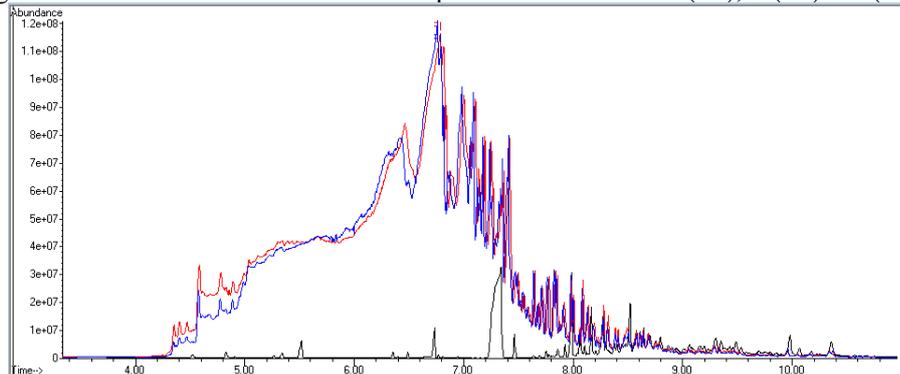


Figura 16. Cromatogramas sobrepostos obtidos por SPME e CG-EM para resíduos de gasolina gerados e adsorvidos em talco antisséptico nos cadinhos 4 (—), 5 (—) e 6 (—).



4.5. Análise de resíduos de líquidos inflamáveis por SPME e CG-EM

4.5.1. Gasolina comum

O primeiro aspecto a ser observado nas análises da gasolina pós-queima com e sem o uso de adsorventes é a diferença de intensidade dos picos obtidos, conforme apresentado nas Figuras 17 e 18, a seguir.

Figura 17. Superposição dos perfis de gasolina pré (—) e pós-queima (—) diretamente transferida para os *vials* e analisados por SPME e CG-EM.

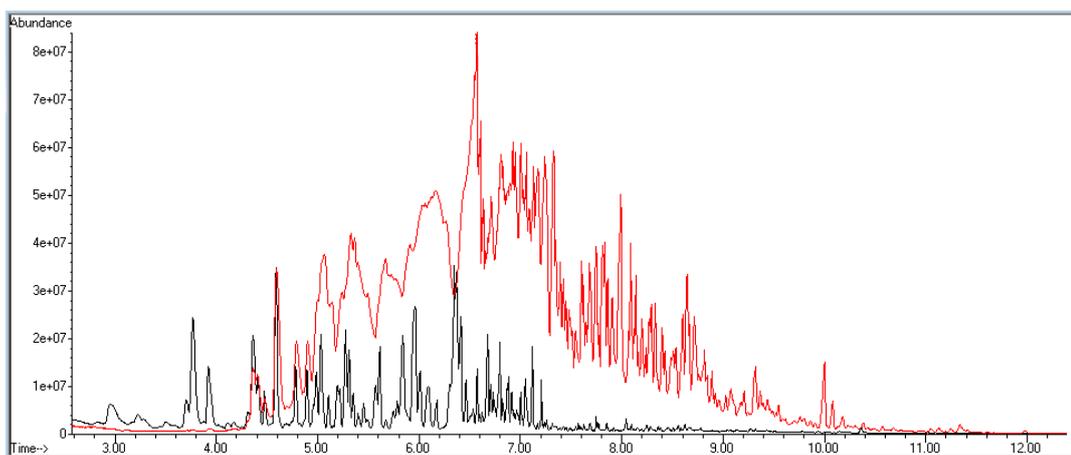
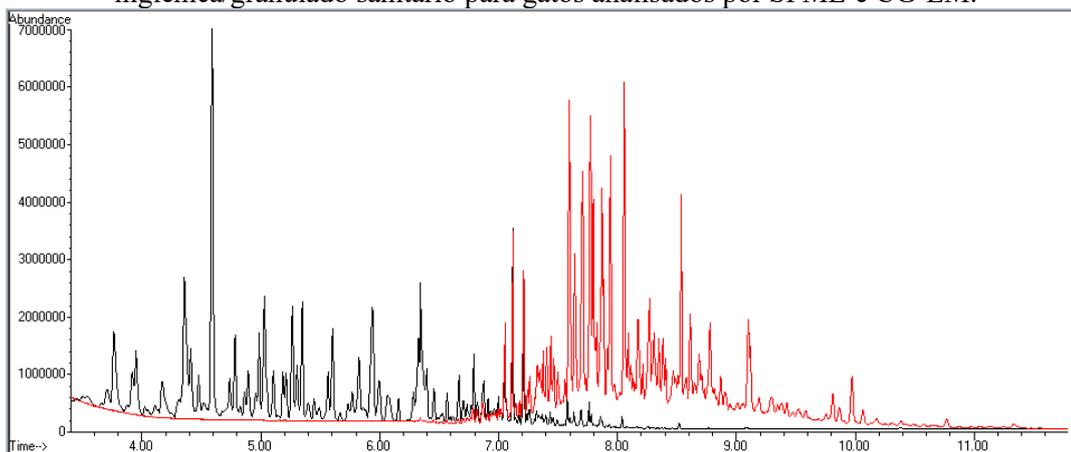


Figura 18. Superposição dos perfis de gasolina pré (—) e pós-queima (—) adsorvidos em areia higiênica/granulado sanitário para gatos analisados por SPME e CG-EM.



Ressalva-se que foi utilizada a mesma gasolina para ambas as análises apresentadas, mas com o uso do adsorvente areia higiênica/granulado sanitário (Figura 18), observa-se maior definição dos picos e, conseqüentemente, maior facilidade na identificação dos compostos por espectrometria de massas. Além disso, com o uso do adsorvente, a saturação dos detectores foi minimizada e os perfis pré e pós-queima se apresentaram com intensidades equivalentes, facilitando a leitura dos cromatogramas. Em resumo, verifica-se que utilizando adsorvente é

possível ter um maior controle da quantidade de amostra a ser transferida para os *vials* para posterior análise, permitindo-se obter-se cromatogramas com maior resolução.

Finalizado o estudo de otimização primário, os demais adsorventes passaram por análises, conforme apresentado nas Figuras 19 e 20 a seguir. O volume utilizado para o *spike*/dopagem dos adsorventes foi igual e as massas equivalentes, portanto, é possível entender que haja interações e afinidades específicas entre os compostos deste acelerante e cada um dos materiais. Essas interações podem acontecer de várias formas, sendo químicas e/ou físicas. Entretanto, para a determinação específica da natureza dessas, seria necessário um outro aprofundamento do estudo.

Figura 19. Cromatogramas superpostos de gasolina pós-queima dessorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME e CG-EM.

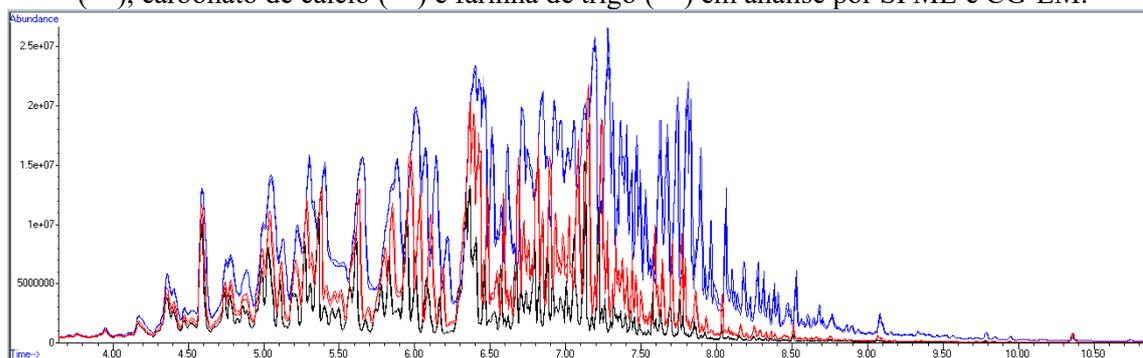
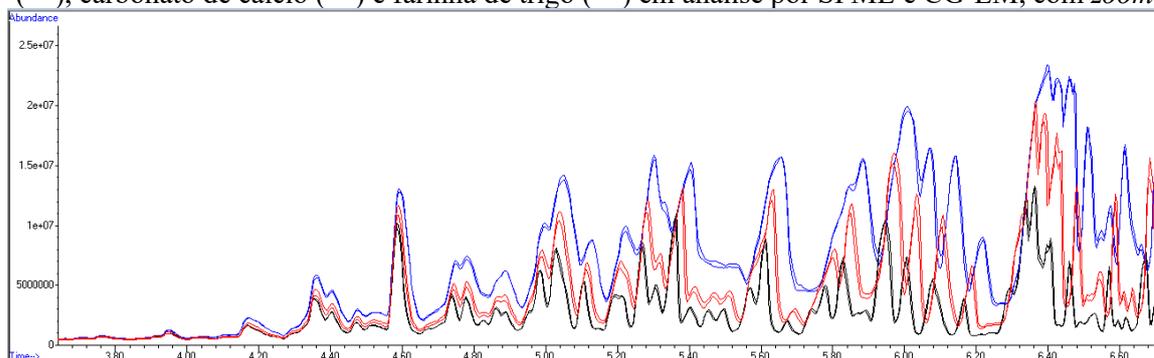


Figura 20. Cromatogramas superpostos de gasolina pós-queima dessorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME e CG-EM, com *zoom*.



Aqui, às diferenças nas intensidades observadas para cada um dos adsorventes nas Figuras 19 e 20, mesmo após passarem pelo mesmo preparo de amostra e análises com os mesmos parâmetros, podem ser resultados de interações físicas específicas dos poros dos materiais adsorventes e das moléculas presentes em cada uma das matrizes de acelerantes; e de interações químicas energeticamente favoráveis, como as ditas “semelhante dissolve

semelhante”, em que se infere que as interações serão favorecidas caso as forças intermoleculares do soluto e do solvente sejam as mesmas.

Na otimização dos parâmetros feita inicialmente houve uma preocupação com a maximização da resposta analítica, que foi entendida como o número de picos e a área integrada sobre eles. Pelas Figuras 19 e 20, é possível observar que o perfil do resíduo do líquido inflamável/combustível se manteve similar para os diferentes adsorventes, e dessa forma, o uso de todos os três é válido e poderão ser aplicados por critério de conveniência a partir da disponibilidade dos materiais ao analista. As respostas analíticas encontradas para cada um dos adsorventes em relação ao resíduo de gasolina são apresentadas a seguir, na Tabela 09.

Tabela 09. Respostas analíticas obtidas para o número de picos (y_1) e área total do cromatograma (y_2) na análise de resíduos de gasolina com os três adsorventes avaliados.

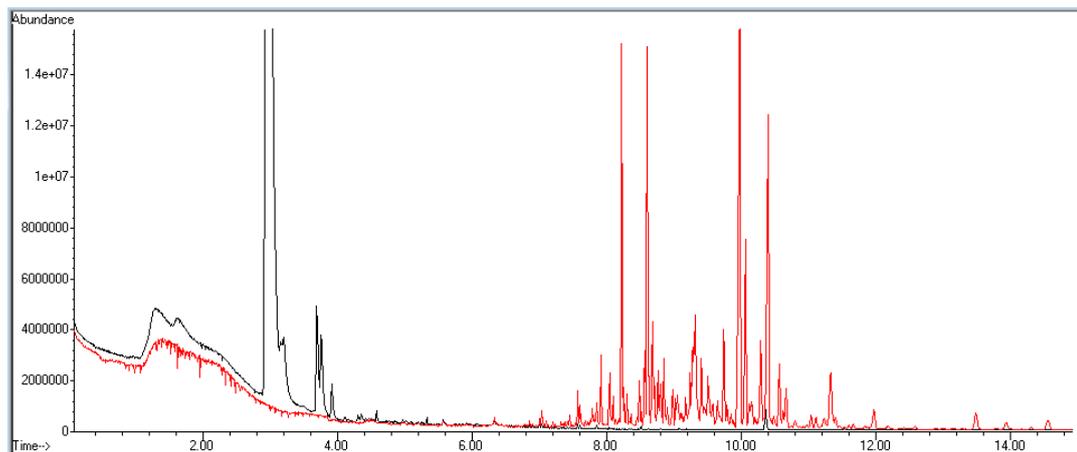
	Areia higiênica	Carbonato de cálcio	Farinha de trigo
y_1	125	129	135
y_1'	132	131	131
$y_1(m)$	129	130	133
y_2	$2,72 \cdot 10^9$	$6,29 \cdot 10^9$	$4,97 \cdot 10^9$
y_2'	$2,69 \cdot 10^9$	$6,53 \cdot 10^9$	$4,59 \cdot 10^9$
$y_2(m)$	$2,71 \cdot 10^9$	$6,41 \cdot 10^9$	$4,78 \cdot 10^9$

Analisando as respostas apresentadas na Tabela 08, o adsorvente mais adequado para a análise de gasolina foi o carbonato de cálcio, que é de uma facilidade de aquisição ímpar para peritos químicos. Apesar de apresentar menor número de substâncias identificadas que a farinha de trigo, essa diferença é singela, principalmente quando se observa a área integrada, em que o carbonato de cálcio supera por $1,63 \cdot 10^9$ u.a. a farinha de trigo. A areia higiênica apresentou o pior desempenho, tanto em número de substâncias identificadas, quanto em área integrada sobre os picos.

4.5.2. Thinner

O resultado obtido para o *thinner* foi inesperado, pois apresentava poucas substâncias identificadas no perfil pré-queima e era esperado um cromatograma pós-queima com menos picos identificados, em vez disso, encontrou-se um perfil cromatográfico rico em substâncias menos voláteis, conforme apresentado na Figura 21 a seguir.

Figura 21. Superposição dos perfis de *thinner* pré (—) e pós-queima (—) analisados por SPME e CG-EM.



Tratando-se de um resultado inesperado, alguns picos foram analisados tanto no perfil pré-queima (Figura 22) quanto pós-queima (Figura 23) a fim de entender melhor as substâncias encontradas.

Figura 22. Espectros de massas para os picos de maior intensidade identificados no cromatograma do *thinner* pré-queima (—).

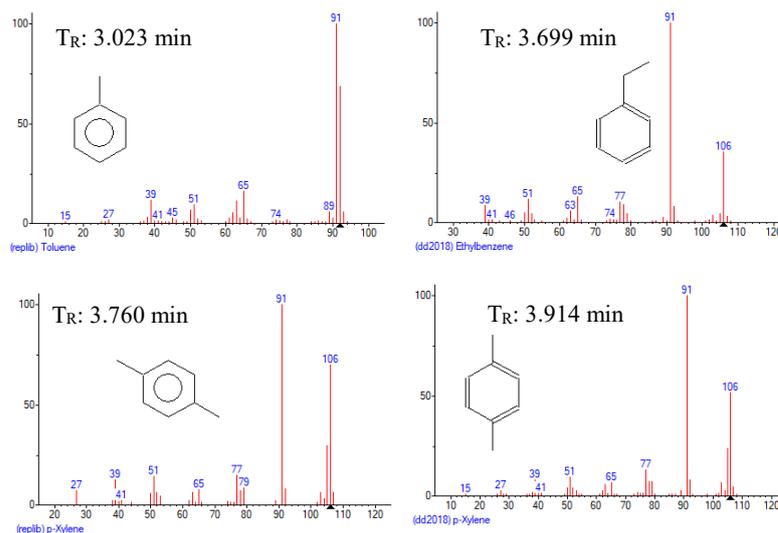
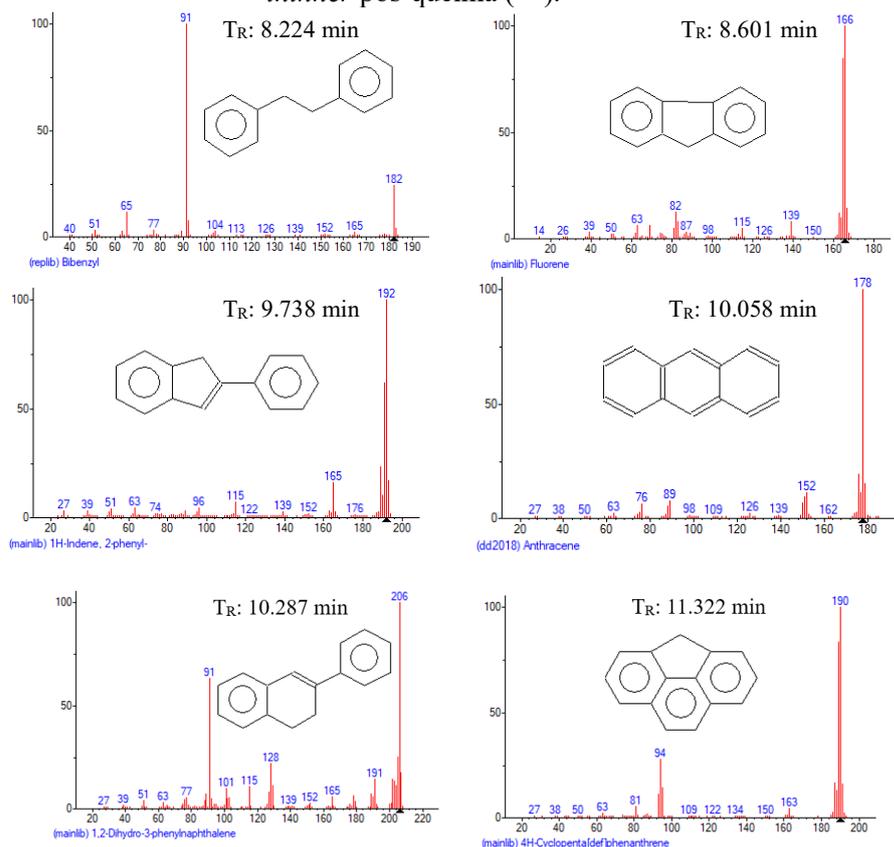


Figura 23. Espectros de massas para os picos de maior intensidade identificados no cromatograma do *thinner* pós-queima (—).



Após a queima dos componentes mais voláteis percebe-se um maior destaque de compostos menos voláteis com tempos de retenção consideravelmente maiores que os componentes majoritários presentes antes da queima. Esse deslocamento para tempos de retenção maiores faz com que o perfil se aproxime ao perfil da gasolina, conforme apresentado na Figura 24, a seguir. É importante observar que, apesar de recaírem em faixas de tempos de retenção similares, os perfis da gasolina e do *thinner* são diferentes, apresentam picos e intensidades distintas e, portanto, é possível a distinção dos resíduos de líquidos inflamáveis em análises, principalmente pelos espectros de massas dos principais componentes. Assim, foi dada a sequência e os demais adsorventes aplicados ao resíduo de *thinner*, conforme as Figuras 25 e 26, a seguir.

Figura 24. Perfis cromatográficos por SPME e CG-EM pós-queima de *thinner* (—) e gasolina (—) sobrepostos.

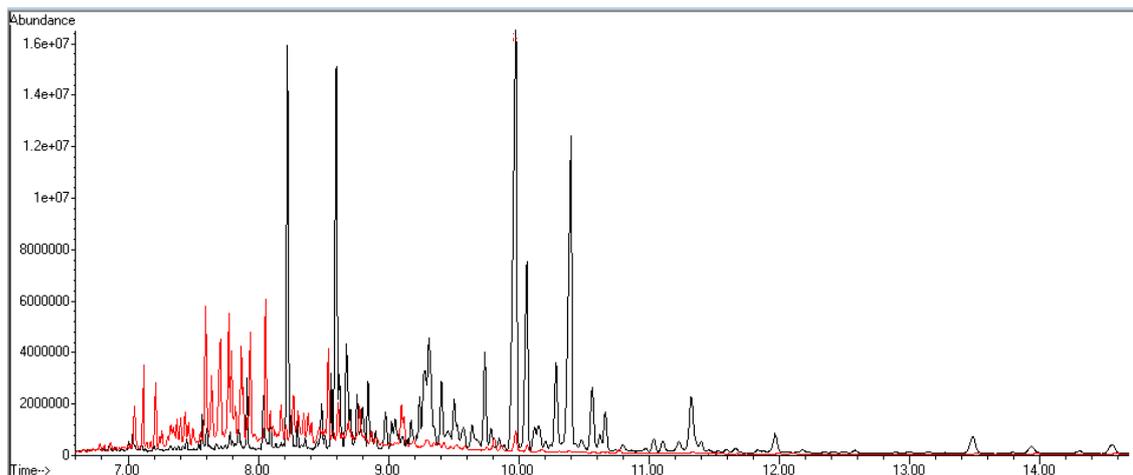


Figura 25. Cromatogramas superpostos de *thinner* pós-queima incompleta desorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME e CG-EM.

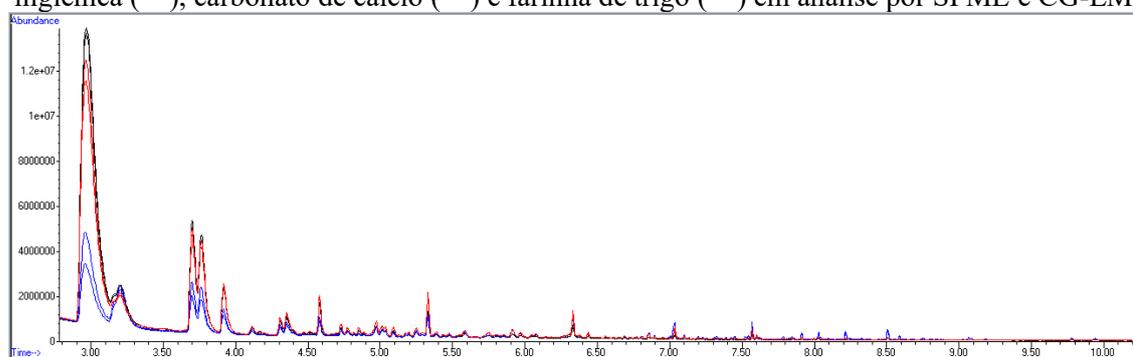
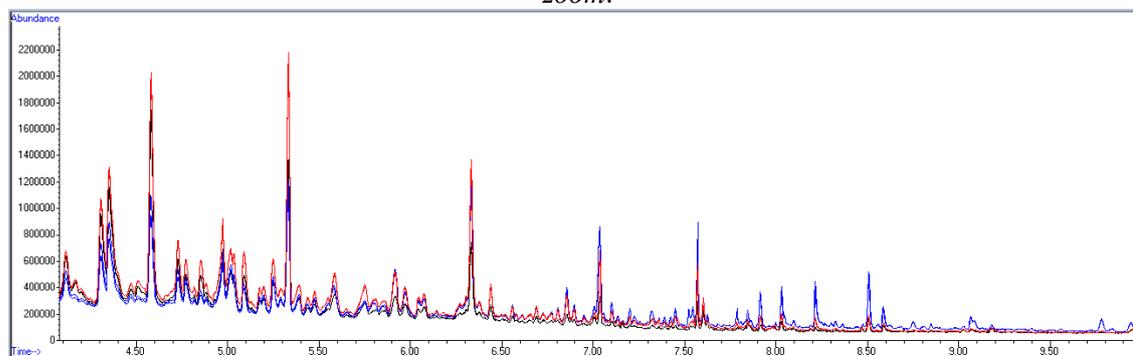


Figura 26. Cromatogramas superpostos de *thinner* pós-queima incompleta desorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME-CG-EM, com *zoom*.



Apesar da discrepância de intensidade em substâncias mais voláteis, observa-se na Figura 25 que todos os adsorventes empregados apresentaram resultados similares. Todavia, as substâncias mais voláteis (TR < 4 min) podem ser resultado da queima incompleta feita para o

preparo das amostras e sua identificação tenha acontecido de forma excepcional. Portanto, mais análises são necessárias para confirmar a reprodutibilidade desse resultado.

Aqui, apesar da aparente melhor performance da farinha de trigo para menores tempos de retenção ($TR < 5.50$), observa-se que a sua superioridade é discreta e o carbonato de cálcio é o único a apresentar picos identificáveis a partir de oito minutos. E, novamente, como foi para as análises realizadas com a gasolina, o carbonato se mostra uma boa alternativa a ser empregada pelos analistas caso o interesse seja observar o perfil de substâncias menos voláteis e, possivelmente, mais prováveis de serem encontradas em um local de crime. Caso o enfoque preferível, por alguma razão, seja de área sobre o gráfico, a areia higiênica/granulado sanitário para gatos e a farinha de trigo podem ser aplicadas. As respostas analíticas para cada adsorvente em relação ao resíduo de *thinner* são apresentadas na Tabela 10, a seguir.

Tabela 10. Respostas analíticas obtidas para o número de picos (y_1) e área total do cromatograma (y_2) na análise de resíduos de *thinner* com os três adsorventes avaliados.

	Areia higiênica	Carbonato de cálcio	Farinha de trigo
y_1	90	113	98
y_1'	92	117	100
$y_1(m)$	91	115	99
y_2	$1,41 \cdot 10^9$	$4,95 \cdot 10^8$	$1,26 \cdot 10^9$
y_2'	$1,46 \cdot 10^9$	$6,34 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^9$
$y_2(m)$	$1,43 \cdot 10^9$	$5,64 \cdot 10^8$	$1,30 \cdot 10^9$

4.5.3. Diesel

Mais uma vez, todos os adsorventes aplicados se mostram boas alternativas a serem aplicadas a vestígios de acelerantes, conforme apresentado nas Figuras 27 e 28, a seguir.

Figura 27. Cromatogramas superpostos de diesel pós-queima dessorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME.

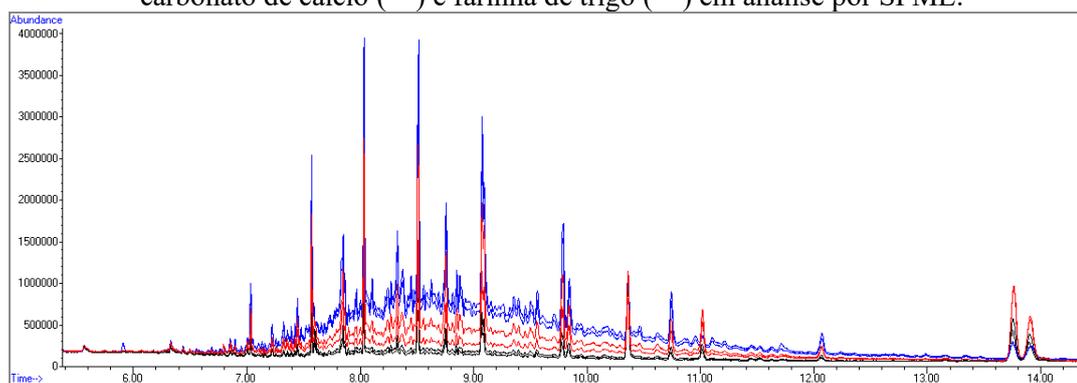
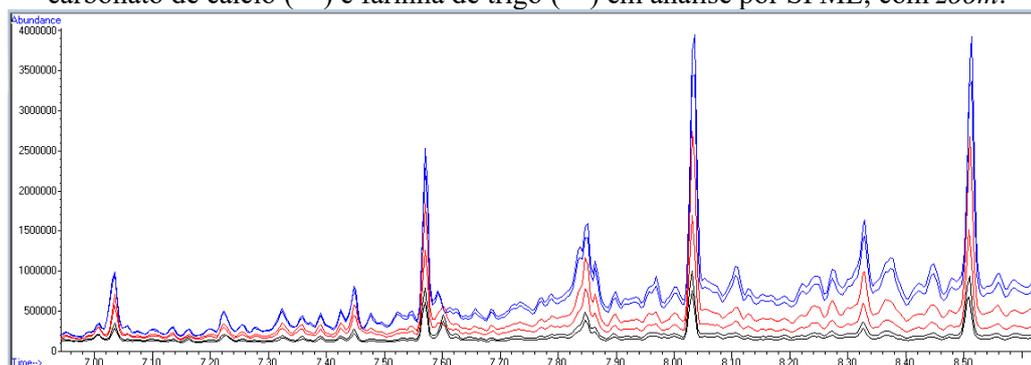


Figura 28. Cromatogramas superpostos de diesel pós-queima dessorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME, com zoom.



Novamente se observa uma visível superioridade do carbonato de cálcio, tanto pela quantidade de picos identificados e passíveis de análise por espectrometria de massas, quanto pela intensidade, que se traduz na segunda resposta analítica escolhida para o presente estudo, ou seja, a área integrada sobre os picos. Ambas as respostas são apresentadas na Tabela 11.

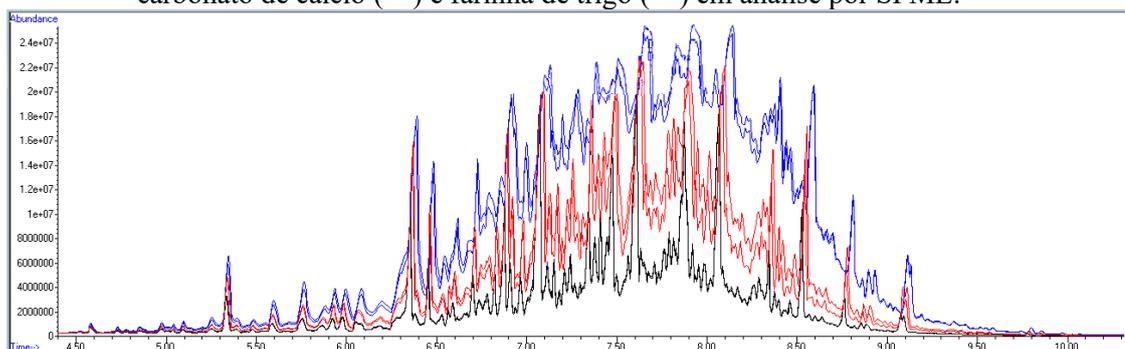
Tabela 11. Respostas analíticas obtidas para o número de picos (y_1) e área total do cromatograma (y_2) na análise de resíduos de diesel com os três adsorventes avaliados.

	Areia higiênica	Carbonato de cálcio	Farinha de trigo
y_1	112	144	127
y_1'	123	157	128
$y_1(m)$	118	151	128
y_2	$8,86 \cdot 10^7$	$2,61 \cdot 10^8$	$2,41 \cdot 10^8$
y_2'	$1,18 \cdot 10^8$	$2,92 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^8$
$y_2(m)$	$1,03 \cdot 10^8$	$2,77 \cdot 10^8$	$2,08 \cdot 10^8$

4.5.4. Querosene

Todos os adsorventes podem ser aplicados para a análise de querosene, conforme pode ser observado na Figura 29, a seguir. Entretanto, considerando as duas respostas analíticas de interesse estipuladas ao início do presente estudo, o carbonato de cálcio se consagra novamente.

Figura 29. Cromatogramas superpostos de querosene pós-queima dessorvidos de areia higiênica (—), carbonato de cálcio (—) e farinha de trigo (—) em análise por SPME.



Observe, porém, que há um indício de saturação dos detectores pela irregularidade ao centro do cromatograma. Dessa forma, é necessário, porém, que, caso surja a hipótese de que há resíduos especificamente de querosene, as massas a serem transferidas para o *vial* de *headspace* sejam ajustadas a fim de limitar a saturação. Mais uma vez, ressalta-se que todos os adsorventes se mostraram adequados às análises, conforme apresentado na Tabela 12, a seguir, e, por conveniência do analista e do que este tem à sua disposição, todos podem ser aplicados.

Tabela 12. Respostas analíticas obtidas para o número de picos (y_1) e área total do cromatograma (y_2) na análise de resíduos de querosene com os três adsorventes avaliados.

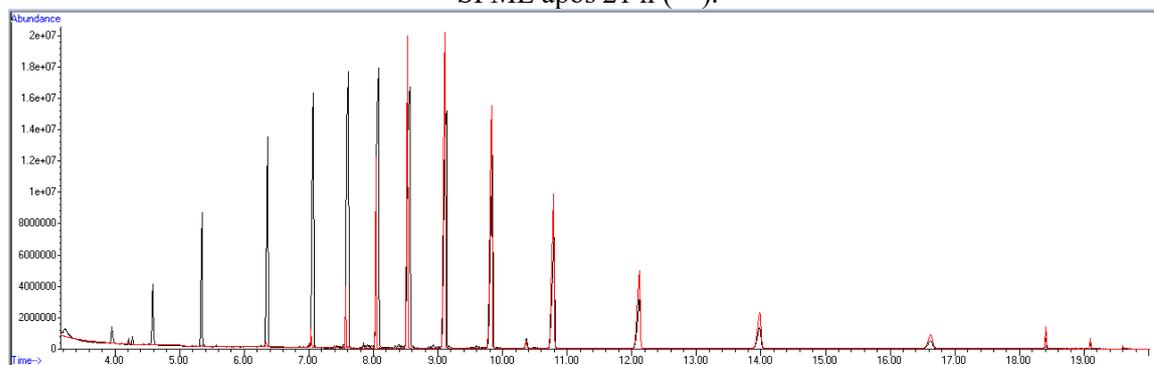
	Areia higiênica	Carbonato de cálcio	Farinha de trigo
y_1	132	126	129
y_1	132	124	128
$y_1(m)$	132	125	129
y_2	$2,23 \cdot 10^9$	$2,71 \cdot 10^9$	$3,28 \cdot 10^9$
y_2	$2,15 \cdot 10^9$	$3,12 \cdot 10^9$	$3,22 \cdot 10^9$
$y_2(m)$	$2,19 \cdot 10^9$	$2,92 \cdot 10^9$	$3,25 \cdot 10^9$

4.5.5. Avaliação das perdas durante as análises por SPME-CG-EM com um padrão de n-alcenos

O padrão de n-alcenos foi analisado duas vezes, uma ao início e uma após as corridas de amostras. Um ponto interessante a ser observado é a diferença entre as intensidades dos picos e o deslocamento para tempos de retenção maiores entre primeira e a segunda análise do padrão, apresentadas na Figura 30, indicando a perda de substâncias mais voláteis. Torna-se imprescindível dizer que entre as duas análises houve um intervalo de 21 h, em que foram realizadas as corridas referentes às demais amostras, e que foi utilizado o mesmo *vial* de *headspace*.

Desta forma, é evidenciado, portanto, que mesmo o pequeno furo da agulha do SPME é suficiente para causar perdas significativas de analitos e, portanto, as amostras precisariam passar por processos de fechamento hermético ou até mesmo serem preparadas novamente para que continuem a reportar resultados representativos se analisadas uma segunda vez.

Figura 30. Cromatogramas superpostos do padrão de n-alcenos analisado (—) e reanalisado por SPME após 21 h (—).



5 CONCLUSÕES

A identificação de resíduos de acelerantes em vestígios de incêndio é fundamental para investigações forenses. Nesse contexto, técnicas analíticas avançadas como a Microextração em Fase Sólida (SPME) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM), principalmente quando associadas à otimização experimental, mostram-se como instrumentos importantíssimos para a identificação e a determinação precisa de resíduos de líquidos inflamáveis.

A aplicação de planejamento de experimentos para a escolha das condições instrumentais de SPME possibilitou maximizar o número de picos detectados e sua área total nos testes com gasolina. Isso possibilitou o aumento tanto da riqueza do perfil químico obtido quanto da sensibilidade do método, passando de 39 ± 13 picos e $7,9 \cdot 10^6 \pm 3,3 \cdot 10^6$ área total para 129 ± 13 e $2,71 \cdot 10^9 \pm 3,3 \cdot 10^6$, respectivamente, nas condições otimizadas.

Os adsorventes desempenham um papel crucial neste estudo, tanto pela pré-concentração dos analitos de interesse, permitindo uma análise mais sensível, quanto pela facilitação do manuseio e armazenagem. Ainda, pela utilização destes materiais, foi possível confirmar a eficácia da técnica de SPME frente à modalidade de injeção líquida, em relação aos objetivos inicialmente propostos. Apesar de terem sido analisados somente cinco (5) adsorventes durante a realização deste trabalho, as possibilidades são inúmeras e outros podem ainda ser investigados.

A continuidade deste estudo pode proporcionar refinamentos significativos para a utilização prática e sistemática destes materiais em ocorrências de interesse forense. A escolha metodológica do uso de *spikes*/dopagem é útil para o entendimento do uso das técnicas frente a vestígios de pré e pós-queima de acelerantes, mas até certo ponto. Como anteriormente citado, muitas vezes não há confirmação visual da presença de combustíveis nas cenas e a coleta de material para a análise é feita de forma aleatória. Assim, estudos sobre a aplicação desses adsorventes em diferentes materiais passíveis de serem encontrados nos exames de local, contendo ou não acelerantes, são de grande valia para o avanço da química forense voltada às investigações de incêndio.

A técnica de CG-EM contribuiu significativamente para o melhor entendimento dos perfis cromatográficos de diferentes acelerantes pelo emprego de diferentes abordagens, como injeção líquida e SPME. Assim, espera-se que os perfis aqui apresentados se tornem objeto de apoio e consulta para a escolha informada do método de análise conforme o material recebido, preparo de amostra e respectivos cuidados e a disponibilidade de equipamentos. Bem como auxiliar na identificação das diferenças sofridas pela amostra antes e após ser submetida às

chamas, permitindo que os perfis em ambas as situações possam ser aplicados comparativamente às análises diárias.

Diante disso, o presente trabalho cumpriu o seu objetivo de avaliar os efeitos de temperatura (°C) e tempo de extração (s) para otimizar a análise por CG-EM, averiguando que somente o primeiro é significativo. Bem como, estudou materiais adsorventes de baixo custo para a coleta de vestígios de acelerantes durante o exame pericial, apresentando três (3) possibilidades, em que se destacou o carbonato de cálcio. Mas, reitera-se que todos os três apresentaram resultados promissores e podem serem utilizados por critério de conveniência. Além disso, concluiu-se que o carvão ativado não se mostrou um bom adsorvente a ser aplicado juntamente à técnica de SPME por necessitar de temperaturas maiores que o possibilitado pela fibra para dessorver os analitos. Bem como, o talco antisséptico foi descartado do estudo pelo perfil apresentado antes da impregnação das amostras. E, por fim, avaliou os procedimentos com resíduos após queima por meio de SPME e CG-EM.

6 REFERÊNCIAS

- AKMEEMANA, Anuradha; WILLIAMS, Mary R.; SIGMAN, Michael E. Major chemical compounds in the Ignitable Liquids Reference Collection and Substrate databases. **Forensic Chemistry**, v. 5, p. 91–108, 2017.
- ASOR MISOLAS, Augusto; FERREIRO-GONZÁLEZ, Marta; PALMA, Miguel. Optimization of a carbon adsorption/HS-GC–MS method for ignitable liquids classification from fire debris. **Microchemical Journal**, v. 200, p. 110302, 2024.
- ASTM. **Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (E 1618-01)**. Disponível em: <www.astm.org>.
- ASTM. **Standard Practice for Separation and Concentration of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration with Solid Phase Microextraction (SPME)**. Disponível em: <www.astm.org>.
- BARRIONUEVO, Wilma Regina; LANÇAS, Fernando Mauro. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 172–175, 2001.
- BRASIL. Código Penal. Decreto-Lei nº 2.848, de 07 de dezembro de 1940. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Rio de Janeiro, RJ, 31 dez. 1940.
- CANUTO, Kirley Marques; GARRUTI, Deborah dos Santos; MAGALHÃES, Hilton César Rodrigues Magalhães. Microextração em Fase Sólida: Método Analítico Prático para Extração de Compostos Voláteis de Frutas. **Comunicado Técnico**, n. 166, p. 1–5, 2011.
- CARMONA, Lais; CAMPOS, Eduardo; BIGÃO, Vítor Luiz; et al. Activated Charcoal Pellets as an Innovative Method for Forensic Analysis of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris by GC-MS. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, 2021.
- COTOMÁCIO, André Carrara. Coleta de Resquícios de Substâncias Acelerantes em Superfícies Porosas no Incendiarismo: Utilização do Método Proposto por Icove e Haynes. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 9, n. 2, p. 229–244, 2020.
- DHABBAH, Abdulrhman M. Detection of petrol residues in natural and synthetic textiles before and after burning using SPME and GC-MS. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 52, n. 2, p. 194–207, 2020.

HALL, Sarah; WHITE, Garry; GAUTAM, Lata. The development of a novel adsorbent for collecting ignitable liquid residues from a fire scene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 304–314, 2016.

KATES, Lisa N.; RICHARDS, Philip I.; SANDAU, Court D. The application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the analysis of wildfire debris for ignitable liquid residue. **Forensic Science International**, v. 310, p. 110256, 2020.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **COMO FAZER EXPERIMENTOS**. 4 ed., Porto Alegre: **Bookman**, 2010.

PANDOHEE, Jessica; HUGHES, Jeff G.; PEARSON, James R.; et al. Chemical fingerprinting of petrochemicals for arson investigations using two-dimensional gas chromatography - flame ionisation detection and multivariate analysis. **Science & Justice**, v. 60, n. 4, p. 381–387, 2020.

PARK, Chihyun; LEE, Joon-bae; PARK, Wooyong; *et al.* Fire accelerant classification from GC–MS data of suspected arson cases using machine–learning models. **Forensic Science International**, v. 346, p. 111646, 2023.

PASTERNAK, Zohar; AVISSAR, Yaniv Y.; EHILA, Fitfit; et al. Automatic detection and classification of ignitable liquids from GC–MS data of casework samples in forensic fire-debris analysis. **Forensic Chemistry**, v. 29, p. 100419, 2022.

PERT, Alastair D.; BARON, Mark G.; BIRKETT, Jason W. Review of Analytical Techniques for Arson Residues. **Journal of Forensic Sciences**, v. 51, n. 5, p. 1033–1049, 2006.

SAMPAT, Andjoe A.S.; LOPATKA, Martin; VIVÓ-TRUYOLS, Gabriel; *et al.* Towards chemical profiling of ignitable liquids with comprehensive two-dimensional gas chromatography: Exploring forensic application to neat white spirits. **Forensic Science International**, v. 267, p. 183–195, 2016.

SANTOS, Letícia De Jesus Castro Morais Dos; AZEVEDO, Gleide Nascimento. Uso de Adsorventes como Alternativa no Tratamento de Contaminantes Orgânicos em Águas e Efluentes Líquidos. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 13, n. 1, p. 68–78, 2019.

O incêndio de 2018. Setor de Etnologia e Etnografia. Disponível em: <https://www.museunacional.ufrj.br/see/o_incendio_de_2018.html>.

YANG, Qin. GC-MS Analysis on the Trace Residue of Gasoline Combustion. **Procedia Engineering**, v. 135, p. 322–326, 2016.