

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**Investigação forense de incêndio: protocolo de identificação de vestígios
acelerantes em espectroscopia no infravermelho.**

Renato Silva da Silva

Pelotas, 2023

Renato Silva da Silva

**Investigação forense de incêndio: protocolo de identificação de vestígios
acelerantes em espectroscopia no infravermelho.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S586i Silva, Renato Silva da

Investigação forense de incêndio : protocolo de identificação de vestígios acelerantes em espectroscopia no infravermelho / Renato Silva da Silva ; Claudio Martin Pereira de Pereira, orientador. — Pelotas, 2023.

64 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Acelerantes de incêndio. 2. Perícia criminal. 3. Destilação fracionada. 4. Espectroscopia no infravermelho.
I. Pereira, Claudio Martin Pereira de, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Renato Silva da Silva

Investigação forense de incêndio: protocolo de identificação de vestígios acelerantes em espectroscopia no infravermelho.

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 29/05/2023

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (Orientador). Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

.....
Prof. Dr. Rafael Guerra Lund. Doutor em Ciências (Odontologia) pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

.....
Profa. Dra. Bruna Silveira Pacheco. Doutora em Ciências (Biotecnologia) pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Resumo

SILVA, R.S **Investigação forense de incêndio: protocolo de identificação de vestígios acelerantes em espectroscopia no infravermelho**. Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Inúmeros são os desafios enfrentados pela Perícia Criminal na perscrutação de um ato delituoso, um deles perpassa pela obtenção de respostas satisfatórias na presença de incêndio. Essa tarefa torna-se ainda mais complexa quando o processo calorífico consome quase por completo o objeto periciado, dificultando sobretudo o desenlace do problema cabal, a saber: ação culposa ou dolosa? Uma das vias promissoras de solução é a busca por vestígios de acelerantes de incêndio, especialmente gasolina, diesel e etanol. Para tanto, os acelerantes foram recuperados através de destilação fracionada de amostras queimadas até a isocombustão. Um espectro na região do infravermelho fora gerado, após a etapa de destilação, e comparado com o espectro do acelerante correspondente *in natura*, obtendo, assim, uma resposta final qualitativa para a presença/ausência do combustível. Os resultados foram satisfatórios, com a possibilidade de identificar e individualizar o tipo de acelerante de incêndio nas amostras. Ressalta-se, como diferenciais e vantagens importantes, que o protocolo proposto não demanda superespecialização do técnico responsável tampouco equipamento de sofisticação elevada. É mister inferir, portanto, que a abordagem desenvolvida representa um ativo promissor na análise de incêndio e deve ser explorada com o devido aprimoramento das técnicas.

Palavras-chave: Acelerantes de Incêndio. Destilação Fracionada. Espectroscopia no Infravermelho. Perícia Criminal.

Abstract

SILVA, R.S. **Forensic fire investigation: protocol for identification of accelerant residues by infrared spectroscopy.** Orientador: Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

There are numerous challenges faced by the Criminal Forensics in investigating a criminal act, and one of them revolves around obtaining satisfactory answers in the presence of a fire. This task becomes even more complex when the heat process consumes the examined object almost entirely, making it particularly difficult to determine the complete resolution of the problem, namely: culpable or intentional action? One promising avenue for a solution is the search for traces of fire accelerants, especially gasoline, diesel, and ethanol. To this end, the accelerants were recovered through fractional distillation of burned samples until isocombustion. An infrared spectrum was generated after the distillation step and compared to the spectrum of the corresponding accelerant in its natural state, thus obtaining a final qualitative response regarding the presence or absence of the fuel. The results were satisfactory, with the possibility of identifying and individualizing the type of fire accelerant in the samples. It should be noted as important differentials and advantages that the proposed protocol does not require super-specialization of the responsible technician nor highly sophisticated equipment. It is essential to infer, therefore, that the developed approach represents a promising asset in fire analysis and should be explored with the proper refinement of techniques.

Palavras-chave: Fire Accelerators; Fractional Distillation; Infrared Spectroscopy; Forensics.

Lista de Figuras

Figura 01: Triângulo e tetraedro do fogo	13
Figura 02: Camadas de madeira alterada por energia térmica	15
Figura 03: Princípio geral da separação térmica	26
Figura 04: Esquema de um espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier	29
Figura 05: Coletor estéril individual translúcido de 80 ml	31
Figura 06: Destilação fracionada (primeira)	32
Figura 07: Destilação fracionada (segunda).....	32
Figura 08: Esquema da metodologia aplicada	33
Figura 09: Espectros no infravermelho: (a) gasolina comum, (b) gasolina aditivada. ...	35
Figura 10: Espectros no infravermelho: (a) diesel comum, (b) diesel S10	35
Figura 11: Espectros no infravermelho: (a) etanol, (b) água	35
Figura 12: Espectros no infravermelho (primeira destilação): (a) amostra 01, (b) amostra 04 e (c) amostra 07	37
Figura 13: Espectros no infravermelho (segunda destilação): (a) amostra 01, (b) amostra 04 e (c) amostra 07	37
Figura 14: Espectros no infravermelho: (a) amostra 02, (b) amostra 05 e (c) amostra 08	38
Figura 15: Espectros no infravermelho: (a) amostra 03, (b) amostra 06 e (c) amostra 09	38
Figura 16: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação) e gasolina comum	39
Figura 17: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (segunda destilação) e gasolina comum (parcela etanol)	40
Figura 18: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 02, 05 e 08 e diesel s10	41
Figura 19: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 03, 06 e 09 e etanol	42
Figura 20: Laudo pericial.....	44
Figura 21: Espectros comparativos no infravermelho das amostras real e diesel.....	45
Figura 22: Score dos espectros comparativos no infravermelho das amostras real e diesel.....	45

Figura 23: Espectros de infravermelho da gasolina purificada (GP) e etanol anidro (E)46

Figura 24: Espectros no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação)47

Lista de Tabelas

Tabela 01: Propriedades físico-químicas dos acelerantes de incêndio.....	17
--	----

Sumário

1. Introdução	10
2. Objetivos	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3. Revisão bibliográfica	12
3.1 Incêndio.....	12
3.2 Perícia de incêndio.....	14
3.3 Materiais combustos	14
3.4 Acelerantes de incêndio	17
3.5 Técnicas e métodos predecessores para detecção de acelerantes.....	21
3.6 Técnicas utilizadas no protocolo desenvolvido.....	26
4. Metodologia.....	29
4.1 Escolha dos materiais	29
4.2 Processo de queima.....	30
4.3 Coleta e armazenamento das amostras.....	31
4.4 Destilação fracionada.....	31
4.5 Espectroscopia no infravermelho	33
5. Resultados e discussão.....	33
5.1 Amostras testadas.....	33
5.2 Análise comparativa dos espectros no infravermelho	34
5.3 Análise confirmativa de resultados	42
6. Conclusão	47
7. Perspectivas futuras.....	48
Referências bibliográficas	48
Apêndices.....	53
Anexos	61

1. Introdução

A prática pericial criminal é uma atividade de estado desenvolvida por força de lei por Peritos Criminais Oficiais, aprovados em concurso público, portadores de diploma de nível superior (BRASIL, 1941) e pode ser definida como:

“Um meio de prova técnica ou científica, que tem por objetivo a obtenção de certo conhecimento relevante para o acerto do fato (elemento de prova), a partir de um procedimento técnico realizado sobre a pessoa ou coisa (fonte de prova). A conclusão do técnico ou profissional (conclusão probatória) é expressa num laudo (elemento de prova), que tem por finalidade (finalidade da prova) influir na formação da persuasão racional do juiz, em seu processo cognitivo de valoração (valoração da prova). A perícia sujeita-se às fases de admissão e assunção, que compõem o chamado procedimento probatório.” (MANZANO, 2011, Pg. 8)

Abrange, além disso, uma variada e extensa gama de especialidades e expertises. Domingos Tocchetto e Alberi Espíndula (2013), inclusive, as classificam como: exames periciais em locais de crimes contra a vida; exames periciais em crimes contra o patrimônio; exames periciais de revelação de impressões papilares; exames periciais de acidentes de trânsito; exames de identificação de veículos automotores; exames periciais de engenharia forense; exames periciais de balística forense; exames periciais em documentoscopia forense; exames periciais em informática forense; exames periciais em fonética forense; exames periciais de DNA forense e exames periciais de toxicologia forense.

O braço dessa atividade especializada que nos interessa é a engenharia forense, especificamente a perícia em locais de explosões e incêndios. Esse tipo de atividade busca explicar os fenômenos produtores da ação respondendo basicamente a três pontos fulcrais: o ponto originário do processo calorífico, a fonte primária de calor e a causa do incêndio. A pergunta de maior complexidade, em princípio, encarada por peritos dessa área é, na maioria dos casos, referente a causa, respondendo se o incêndio e/ou a explosão é criminoso ou acidental. Assim, a prática pericial levanta informações tanto *in loco* como em laboratório para resolver esse enigma (TOCCHETTO e ESPÍNDULA, 2013).

Ocorre que, boa parte das vezes, o consumo de materiais é tão impetuoso que a dinâmica do evento e a abordagem lógica racional restam prejudicadas, uma vez que a separação do vestígio real do ilusório mostra-se insuperável. Dito de outra maneira, a

estrutura da edificação, ou qualquer que seja o objeto pericial, reduz-se a fragmentos por ação de queima e a análise visual de múltiplos padrões e morfologias de foco de fogo desaparecem. Isso é especialmente veraz em residências e edificações construídas a base de madeira. É possível nesse momento, portanto, definir o processo de isocombustão (presente no título desse trabalho) como aquele incendiário capaz de consumir todo ou a maior parte do combustível envolvido na combustão (ARAGÃO, 2020).

O célebre princípio da troca de Locart (1920), entretanto, nos ensina que não há crime perfeito, pois a interação entre coisas sempre deixa vestígios, ou como afirmava o eminente: “todo contato deixa uma marca”. Sendo assim, há de haver uma solução para o problema, até o momento, aviltado.

Consoante a um relatório publicado em 2006 pela Secretaria Nacional de Segurança Pública (SENASP, 2006, pág. 39), entre as causas identificadas de incêndios, aquelas originárias de ação pessoal intencional representavam mais de 30% dos casos. Sabendo, ainda, que a esmagadora maioria dos incêndios criminosos são levados a cabo com a utilização de algum tipo de acelerante de queima, especialmente os líquidos como a gasolina, diesel e etanol, deduz-se que aí reside uma fonte inesgotável de exploração pericial.

A identificação desses componentes nos resíduos de materiais produzidos pela combustão plena, conseqüentemente, pode ser um importante aliado da perícia criminal para construir a convicção do crime doloso. A produção desse conhecimento, entretanto, não é tarefa de execução simplista, tampouco de aplicação prática *in loco* no momento objetivado da análise pericial de local de crime.

Há necessidade de intervenção laboratorial, conhecimento específico, capacidade técnica de coleta, ambiente ideal, aparato tecnológico especial, entre outros. É razoável, e até mesmo fácil, de inferir, dessa forma, que o processo inteiro é complexo e muitas vezes inconclusivo nessa análise. Faz-se, portanto, essencial o desenvolvimento de novas técnicas e/ou tecnologias para dirimir as dúvidas provenientes do processo de isocombustão e, a partir disso, auxiliar as perícias oficiais na tomada de decisão a despeito do incêndio ser ou não criminoso.

Não se pode esquecer, além de tudo, que existe um mercado global de equipamento e suprimentos forenses. A companhia de pesquisas, *Fior Markets*, constatou que o mercado americano movimentou por volta de 1,87 bilhão de dólares em 2018 e espera sofrer crescimento significativo até 2026 atingindo uma marca aproximada

de 9,34 bilhões. Em junho de 2016, por exemplo, a empresa *Thermo Fisher* lançou o espectrômetro de massa e isso ajudou a empresa a melhorar sua posição no mercado (FIOR MARKETS, 2019). Uma das principais fornecedoras de luz forense (UV-vis) para o mercado brasileiro é a empresa americana *Sirchie* cuja receita estimada é cerca de 10 milhões de dólares. Percebe-se, portanto, que há mercado consumidor capaz de fornecer o componente financeiro para o desenvolvimento de produtos e, além, há escassez de oferta nesse mercado.

O trabalho proposto, nesse diapasão, tem, face a tudo explicitado, a pretensão de suprir boa parte da carência científica, contribuir com a obtenção de novas soluções e impulsionar o mercado forense.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo central desse trabalho é o desenvolvimento de um protocolo, de baixo custo e baixa complexidade, de análise qualitativa de vestígios de acelerantes de incêndio através da espectroscopia na região do infravermelho.

2.2 Objetivos específicos

a) Detectar substâncias acelerantes de incêndio (gasolina, diesel e etanol) em elementos combustos, principalmente cinzas derivadas de madeiras e materiais absorventes;

b) Desenvolver um protocolo rápido, simplificado e de baixo custo para análise de vestígios derivados de incêndio com acelerantes (gasolina, diesel e etanol);

c) Elaborar padrões para uma biblioteca de Espectroscopia no Infravermelho de vestígios de combustíveis acelerantes de queima em materiais produzidos por processo de isocombustão.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Incêndio

Pode-se conceituar “incêndio” de diversas maneiras distintas, uma delas afirma que advém do fogo que consome um material que não estava a ele destinado. Ainda, é preciso adicionar a esse conceito de incêndio a inatividade dolosa humana (ARAGÃO, 2020).

Uma segunda linha de pensamento admite que o incêndio é um agente físico capaz de produzir indícios de ação calorífica em objetos concretos, deixando uma vasta gama de naturezas, morfologias e estruturas (ARAGÃO, 2020).

Uma concepção mais holística, técnica e jurídica, para finalizar a conceituação em voga, afirma que o incêndio é uma combustão de sólidos, líquidos, gases ou vapores, capaz de produzir destruição parcial ou completa de materiais que, por extensão, pode expandir-se, atingindo a vida, a integridade física e/ou patrimonial (ARAGÃO, 2020).

O fogo, por sua vez, é, segundo Stauffer (2008), uma reação exotérmica envolvendo uma substância combustível e uma oxidante que ocorre a uma velocidade suficientemente rápida para produzir calor e luz. Existindo dois modelos principais usados para descrevê-lo: o triângulo do fogo e o tetraedro do fogo, consoante vê-se em figura 01.

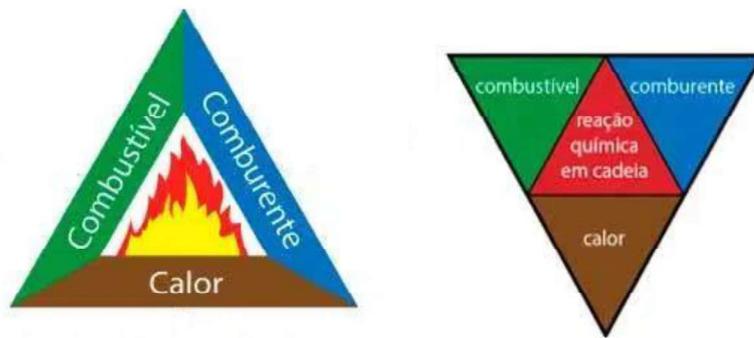


Figura 01: Triângulo e tetraedro do fogo
Fonte: SOS Pantanal

O triângulo do fogo é a teoria mais antiga e conhecida. Basicamente, ele afirma que para que um incêndio ocorra, três condições devem estar presentes e interagir juntas: combustível, qualquer material que possa ser oxidado na presença de uma fonte de ignição; comburente ou oxidante, elemento químico responsável por alimentar a reação; e energia térmica, responsável por iniciar o processo de combustão (fonte de ignição). O tetraedro do fogo, por sua vez, apresenta o mesmo conceito básico do triângulo com o acréscimo de um lado extra correspondendo as reações químicas em cadeias.

Vale observar que a conexão dos lados, tanto do triângulo quanto do tetraedro, simboliza a interação contínua entre as três condições. O fogo, portanto, é interrompido se houver quebra de um dos lados, inibindo a interação com os outros. Esse é o princípio básico da extinção de incêndios (STAUFFER, 2008).

3.2 Perícia de incêndio

Zarzuela, Matunaga e Thomaz (2000) apresentam o seguinte conceito de perícia criminal: “toda atividade exercida por peritos requisitados por autoridade competente com a finalidade de esclarecer a justiça sobre fatos que deixam vestígios”.

Partindo do pressuposto que, conforme impõe o Código de Penal Brasileiro (1940), provocar incêndio constitui um crime, tipificação: “art. 250 - Causar incêndio, expondo a perigo a vida, a integridade física ou o patrimônio de outrem - pena de reclusão, de três a seis anos, e multa”. A perícia deve atuar na busca de elementos objetivos para esclarecer os pontos nevrálgicos da ação delitiva.

Como um dos braços da ciência forense, a investigação de incêndio é uma das mais abrangentes, pois abarca tanto campos acadêmicos quanto investigativos. Para que o perito de incêndio consiga desenvolver seu trabalho a contento ele precisa ser conhecedor de química, física, dinâmica de fluidos, dinâmica do fogo, coleta e análise de dados com conhecimentos específicos de análise química para identificação de vestígios, técnicas espectroscópicas e analíticas, entre outras, enfim precisa aplicar o conhecimento científico para responder as questões de interesse legal (LENTINI, 2019).

Aragão (2020) ainda elenca quatro propósitos de uma perícia em local de incêndio, a saber: identificação do ponto de origem (foco primário); definição da fonte de ignição (agente fornecedor de calor); determinação das causas; e classificação do tipo de incêndio.

A identificação do ponto de origem diz respeito ao espaço físico exato, ou próximo a exatidão, onde iniciou a ação calorífica. A definição da fonte de ignição irá apresentar a fonte de energia térmica originária e inicializadora do processo de combustão. A causa, por sua vez, diz respeito a dinâmica de encontro entre a fonte de ignição e o ponto de origem. A classificação, por fim, divide-se em naturais e artificiais, sendo que em ambas provém inúmeras subdivisões.

3.3 Materiais combustos

A combustão pode ser definida, consoante à Figueroa e Moraes (2020), como: “a transformação térmica em presença de oxigênio ou ar, em quantidade suficiente para promover sua decomposição completa por uma fonte externa de calor”.

3.3.1 Madeira

A madeira, segundo Bodig e Jayne (1993), comporta-se como é um material heterogêneo e natural, possuindo diversos tipos de células que se adaptam e desempenham papéis específicos na árvore. Essas células apresentam disposições construtivas em sentido radial, tangencial e longitudinal, e são conectadas pela lignina, constituindo um tecido lenhoso. Seus principais elementos constitutivos são celulose (entre 40 e 45%), hemicelulose (por volta de 20%), lignina (entre 15 e 35%) e extrativos em geral (até 10%). Essa constituição, tanto física quanto química, é bastante variável entre espécies e, até mesmo, dentro da mesma espécie, aliado, também, a fatores ambientais, genéticos e de longevidade.

Quando submetida a altas temperaturas a madeira sofre alterações físicas e químicas (conforme ilustra a figura 02), ocorrendo um gradiente térmico diferencial, rearranjo de massa e secagem. Com o aumento da energia térmica a madeira começa a despolimerizar liberando gases voláteis (gerando uma reação em cadeia), comburir o material do cerne e, por fim, carbonizar. (WINANDY e ROWELL, 2005).



Figura 02: Camadas de madeira alterada por energia térmica
Fonte: Figueroa e Moraes (2020)

As Regiões Sul e Sudeste, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2020), concentram a maior parte da produção de madeira do País. Juntas, elas corresponderam por 69,6% do valor da produção total no território brasileiro. A área estimada de florestas plantadas completou 9,3 milhões de hectares na data de referência da pesquisa, dos quais 70,6% concentrados nas Regiões Sul e Sudeste.

As áreas com plantação de eucalipto sustentaram 80,2% das florestas plantadas para fins comerciais no Brasil. A Região Sudeste detinha aproximadamente 44,3% das áreas de eucalipto, enquanto a Região Sul apresentou predominância de florestas de pinus, correspondentes a 84,6% do total (IBGE, 2020).

Em quantidades percentuais totais, o Brasil apresenta larga vantagem numérica na produção de eucalipto e pinus, sendo que 77,3%, do total de madeiras plantadas no território nacional, corresponde a plantação de tipo eucalipto, 19% do tipo pinus e apenas 3,7% para os demais (IBGE, 2020).

O Pinus corresponde a uma árvore alta e monoica, com folhas de dois tipos: as escutiformes, portanto decíduas, e as aculeiformes, longas e normalmente com fascículos de 2 a 5 acículas. De grande porte com altura entre 18,0m e 30,0m, caule reto, cilíndrico, com diâmetro entre 0,60m e 0,80m, textura fina, densidade baixa e macia ao corte. Trabalhabilidade e tratabilidade simples e secagem rápida (NASCIMENTO, OLIVEIRA e LUCIA, 2012).

O Eucalipto é uma espécie florestal de folha perene do gênero *Eucalyptus*. É uma árvore de crescimento rápido, capaz de chegar de 30 a 55 m de altura. Possui ótimas qualidades mecânicas, retidão no fuste, cor clara, resistência ao fendilhamento e permite acabamento. Ainda, há características como rápido crescimento volumétrico, facilidade a programas de manejo e melhoramento, produção de árvores com boa forma, elevada produção de sementes e facilidade de propagação vegetativa (NASCIMENTO, OLIVEIRA e LUCIA, 2012).

3.3.2 Materiais absorventes

O fenômeno da absorção, segundo Chatterjee e Gupta (2002), é caracterizado pela capacidade de transporte de um líquido determinado através de outro material. Para que a absorção ocorra, o substrato receptor (absorvente) deve possuir força motriz com capacidade intrínseca de atração líquida, podendo, ainda, ser auxiliado ou prejudicado por força externa como gravidade ou pressão, a depender dos vetores de atuação física dos fenômenos. Tudo isso, limitado a sistemas onde há afinidade entre o líquido e o material absorvente.

A força motriz mais importante que age para a produção de um material absorvente é, na maioria dos casos, a pressão capilar. Essa pressão trabalha nos poros do material estabelecendo um fluxo de tubos capilares. Um substrato absorvente, portanto, pode ser definido como um meio poroso interligado, de tamanhos variados, o

qual o escoamento líquido ocorre pela existência de gradiente de saturação ao longo da direção do fluxo (CHATTERJEE e GUPTA, 2002).

Existem técnicas de medição destinadas a determinar a quantidade de líquido absorvido. Nesse diapasão encontra-se a perícia criminal de incêndio, a qual busca identificar, qualitativa e quantitativamente, a presença de líquidos acelerantes de incêndio. Entre os meios absorventes mais importantes estão as peças de vestuário, tapetes, carpetes e tijolos (ARAGÃO, 2020).

3.4 Acelerantes de incêndio

Para Da Cunha, Romão e Lacerda Junior (2020), um acelerante é qualquer combustível ou oxidante utilizado como agente iniciador de um incêndio, amplificador da taxa de crescimento calorífico e acelerador da propagação do fogo. Tratando-se, na maioria das vezes, de um líquido inflamável.

A esmagadora maioria dos incêndios criminosos estão associados à utilização de acelerantes, resta, portanto, claro que a presença de um acelerante de incêndio é condição essencial indicativo de uma atividade criminosa, provavelmente de cunho doloso. Sendo o acelerante qualquer material usado para facilitar a ignição ou contribuir para a velocidade ou a propagação de um incêndio, faz-se indispensável o desenvolvimento de técnicas para detectá-los nos cenários mais inóspitos. O incêndio criminoso, conseqüentemente, pode ser considerado um crime doloso simples, mas com alta complexidade investigativa (DA CUNHA, ROMÃO E LACERDA JUNIOR, 2020).

3.4.1 Gasolina

A gasolina é um comum acelerante utilizado na inicialização de incêndios dolosos. Sua composição consiste em uma mistura complexa de mais de 100 hidrocarbonetos, possuindo um ponto de fulgor entre -45°C a -40°C . A mistura contém hidrocarbonetos alifáticos (cadeia reta) e aromáticos (estrutura em anel), como pentano e tolueno, com uma grande quantidade de compostos voláteis. Conseqüentemente, a gasolina é altamente volátil, tendo uma pressão de vapor significativa à temperatura ambiente. A combustão de acelerantes como a gasolina é uma reação de oxidação, sendo a fonte de oxigênio para a combustão, proveniente, geralmente, do ar atmosférico. As reações são exotérmicas (evolução de calor) e requerem uma fonte de calor iniciadora, como uma faísca. A natureza exotérmica da reação sustenta a combustão até que o combustível ou o oxigênio sejam consumidos. Quando a gasolina queima, dessarte, não é o líquido que

está em chamas, mas a mistura vapor/ar acima da superfície do líquido (HEATH, KOBUS e BYARD, 2011).

As propriedades inflamáveis da mistura são determinadas pela razão entre vapor de combustível e ar. Quando essa mistura (combustível / ar) está dentro de certos limites, a velocidade de combustão é tão rápida que pode ocorrer uma explosão, normalmente com concentrações de gasolina entre 1,1% e 6%. Quando a concentração de gasolina está abaixo do limite inferior (mistura pobre), não há ignição. Quando está acima desse limite (mistura rica), a combustão, em vez de uma explosão, ocorre até que haja excesso de combustível para o oxigênio disponível e, conseqüentemente, extinção do fenômeno (HEATH, KOBUS e BYARD, 2011).

3.4.2 Diesel

O diesel é, consoante a Speight (2006), um combustível alcançado pela destilação do petróleo bruto, composto essencialmente por uma combinação complexa de hidrocarbonetos saturados com cadeias longas de alcanos de 8 a 20 carbonos e aditivos específicos para melhorar o desempenho. O teor de enxofre é abraçado e reconhecido como apontador do tipo de óleo diesel e da boa qualidade do produto, quanto menor o teor de enxofre, melhor o combustível. Os tipos de óleo diesel comercializados no Brasil são caracterizados fundamentalmente pelos teores máximos de enxofre: S-10 (10 mg/kg), S-500 (500 mg/kg) e S-1800 (1800 mg/kg).

É um produto inflamável, volátil e com odor característico. Com destilação na faixa de temperatura entre 180 e 370° C e ponto de fulgor entre 55 e 75 °C. O óleo diesel, em suas diversas denominações, é utilizado principalmente em veículos rodoviários para transporte de cargas e de passageiros, em pequenas embarcações marítimas, na indústria, na geração de energia, em máquinas para construção civil, em máquinas agrícolas e locomotivas (SPEIGHT, 2006).

3.4.3 Etanol

O etanol, segundo a Resolução ANP n° 19, de 15 de abril de 2015, é uma substância química com fórmula molecular C_2H_6O - dois átomos de carbono ligados à cinco átomos de hidrogênio e a uma hidroxila -, produzido notadamente pela fermentação de açúcares. É, ainda, um líquido incolor de polaridade polar, espontaneamente dissolvível em água. Possui cheiro característico e um ponto de ebulição próximo 78 °C.

Pode, além disso, ser usado como combustível de veículos em três classes: etanol comum ou hidratado, líquido límpido, cristalino, isento de impurezas, com graduação alcoólica entre 95,1% e 96%, pH neutro, e com uma tolerância pequena de minerais e metais; etanol anidro, líquido com graduação alcoólica próxima a 100% e adicionado à gasolina em proporção de 27% comum e 25% premium; e etanol aditivado, etanol hidratado com aditivos que acomodam melhor rendimento e uma deterioração menor do motor a combustão.

A seguir, tabela 01, estão as propriedades físico-químicas básicas dos principais acelerantes de incêndio encontrados em incêndios criminosos e suas características.

Tabela 01 - Propriedades físico-químicas dos acelerantes de incêndio.

Combustível	Densidade (kg/m³)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Ignição (°C)	Temperatura de Autoignição (°C)	Massa Específica (kg/m³)	Solubilidade em Água (g/100 ml)	Volatilidade (Pa a 20°C)	Calor Latente de Vaporização (J/kg)	Viscosidade (mPa·s a 20°C)
Gasolina	720-780	-45 a - 40	35-120	246-280	280-540	0,720- 0,780	Insolúvel	8-12	325	0,4-0,8
Diesel	820-860	55-75	180-370	210-325	210-350	0,820- 0,860	Insolúvel	0,02-0,08	250	2-4
Etanol	789	13	78	363	365	0,789	Miscível	45	905	1,1

Fonte: Adaptada de Heywood (1988)

3.5 Técnicas e métodos predecessores para detecção de acelerantes

Há, hodiernamente, alguns métodos para a detecção desses líquidos acelerantes em detritos de incêndios utilizados por investigadores forenses. Na cena de crime é comum que se usem marcadores físicos, como o padrão de queima, dinâmica do fogo, deposição de fuligem, posição de vestígios, entre outros, para estimar-se a possibilidade de utilização de líquidos inflamáveis. Ainda, pode-se valer da capacidade olfativa, tanto humanas como caninas, para através do odor buscar indícios de acelerantes nos vestígios de incêndio. Ocorre que, ambas, são técnicas subjetivadas e perpassam pela percepção humana momentânea, sendo assim provas técnicas extremamente frágeis na lide probatória (ARAGÃO, 2020).

Existem, ainda, testes laboratoriais que através de amostras do referido incêndio buscam por marcadores analíticos capazes apontar a presença de líquidos inflamáveis. Tradicionalmente tem-se a extração com solvente, aprovada pelo método ASTM E1386-00, mas a técnica sofre de um alto grau de co-extração de componentes da matriz não relacionada, o que resulta em resultados complexos e com baixa sensibilidade. Ainda, cita-se a técnica de destilação a vapor, ASTM 2001 E1385-00, usada quando grandes quantidades de resíduos líquidos inflamáveis são esperadas em uma amostra. Métodos modernos tentam aprimorar as técnicas tradicionais adotando parâmetros de concentração análogos aos usados na amostragem de ar ambiental. Isso, normalmente, envolve uma etapa de adsorção e concentração de elementos voláteis em um substrato e uma segunda etapa subsequente de dessorção e análise. Os métodos preferidos e amplamente difundido nos laboratórios forenses são: cromatografia gasosa (GC), análise de isótopos estáveis, análise de perfis de aroma e *headspace*.

3.5.1 Cromatografia gasosa (GC)

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica amplamente utilizada na análise forense para a identificação de acelerantes de incêndio. A técnica é baseada na separação dos compostos voláteis presentes em uma amostra por meio da sua distribuição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária (SPARKMAN, PENTON e KITSON, 2011).

Na análise de acelerantes de incêndio por GC, a amostra é primeiro extraída usando um solvente adequado, como a acetona, e então concentrada em um pequeno

volume. Em seguida, a amostra é injetada em um injetor de GC e vaporizada em uma coluna cromatográfica (POOLE, 2021).

A coluna cromatográfica é geralmente feita de sílica ou polímeros especiais, sendo na fase móvel um gás inerte, geralmente hélio ou nitrogênio, e na fase estacionária um adsorvente sólido, denominada cromatografia gás-sólido (GSC), ou um líquido adsorvido em um suporte inerte, denominada cromatografia gás-líquido (GLC ou apenas GC). À medida que o vapor passa pela coluna, os diferentes compostos são separados de acordo com suas propriedades químicas e físicas, como tamanho, polaridade e ponto de ebulição. Os compostos separados são detectados por um detector específico, como o detector de ionização em chama (FID) ou detector de espectrometria de massa (MS) (SPARKMAN, PENTON e KITSON, 2011).

A análise da composição dos compostos voláteis presentes nos resíduos de incêndio por GC permite a identificação dos acelerantes de incêndio. A presença de um ou mais compostos voláteis específicos em uma amostra pode indicar a presença de um determinado acelerante de incêndio. Por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) são frequentemente encontrados em amostras de resíduos de incêndio de gasolina ou óleo diesel, enquanto os ésteres são mais comuns em amostras de resíduos de incêndio de solventes de limpeza (SPARKMAN, PENTON e KITSON, 2011). Em resumo, a cromatografia gasosa é uma técnica analítica poderosa para a identificação de acelerantes de incêndio, que permite a separação e detecção dos compostos voláteis presentes nas amostras de resíduos de incêndio.

O equipamento utilizado na cromatografia gasosa é o cromatógrafo gasoso (CG), também conhecido como *gas chromatograph* (GC). O CG é um aparelho analítico que separa os componentes químicos de uma amostra com base em suas propriedades físicas e químicas, como polaridade, massa molecular e volatilidade.

O cromatógrafo gasoso, segundo Amirav e Dagan (1997), é composto por três partes principais: injetor, coluna cromatográfica e detector. O injetor é responsável por introduzir a amostra no sistema. A coluna cromatográfica é onde ocorre a separação dos componentes da amostra. Ela é composta por um tubo de metal ou vidro revestido com um material estacionário, que retém os componentes da amostra e permite que eles sejam separados com base em suas propriedades químicas. O detector é responsável por detectar os componentes da amostra à medida que eles saem da coluna cromatográfica e chegam ao detector.

Os detectores mais comuns usados em cromatografia gasosa são o detector de ionização em chama (FID), o detector de captura de elétrons (ECD), o detector de massa (MS) e o detector de espectrofotometria de massa (MSD). Cada detector possui um princípio de detecção diferente e é utilizado para detectar diferentes tipos de compostos químicos (AMIRAV e DAGAN, 1997).

3.5.2 Análise de isótopos estáveis

A análise de isótopos estáveis é uma técnica analítica que pode ser utilizada na identificação de acelerantes de incêndio. Essa técnica é baseada na análise das proporções dos isótopos estáveis de carbono e hidrogênio presentes nos compostos orgânicos voláteis presentes nas amostras de resíduos de incêndio.

Os isótopos, consoante Vanhaecke e Degryse (2012), são átomos de um mesmo elemento químico que possuem o mesmo número de prótons, mas diferem no número de nêutrons em seu núcleo. Isótopos estáveis são aqueles que não sofrem decaimento radioativo ao longo do tempo. Os isótopos estáveis de carbono e hidrogênio ocorrem naturalmente em diferentes proporções em diferentes fontes de combustível.

Na análise de isótopos estáveis na identificação de acelerantes de incêndio, são medidas as proporções dos isótopos estáveis de carbono e hidrogênio presentes nos compostos voláteis da amostra de resíduos de incêndio. Essas proporções são comparadas com as proporções de isótopos estáveis de carbono e hidrogênio presentes em uma série de amostras de referência de diferentes fontes de combustível (BENSON, 2006).

Se a proporção de isótopos estáveis na amostra de resíduos de incêndio for semelhante àquela encontrada em uma das amostras de referência, isso pode indicar a presença desse acelerante de incêndio na amostra. Por exemplo, se a proporção de isótopos estáveis de carbono e hidrogênio na amostra de resíduos de incêndio for semelhante àquela encontrada em uma amostra de gasolina, isso pode indicar que a gasolina foi usada como acelerante de incêndio (BENSON, 2006).

A análise de isótopos estáveis pode ser usada como uma técnica complementar, justificam Vanhaecke e Degryse (2012), a outras técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa, para fornecer informações adicionais sobre a origem dos compostos presentes nas amostras de resíduos de incêndio. Em geral, a análise de isótopos estáveis na identificação de acelerantes de incêndio é uma técnica valiosa para a investigação forense de incêndios.

Para realizar a análise de isótopos estáveis, é necessário utilizar um equipamento chamado espectrômetro de massa. O espectrômetro de massa é um instrumento que permite medir a proporção de isótopos estáveis em uma amostra, convertendo as moléculas da amostra em íons, separando esses íons com base em sua relação massa/carga, e detectando a sua abundância relativa.

Existem vários tipos de espectrômetros de massa que podem ser utilizados na análise de isótopos estáveis, incluindo espectrômetros de massa de razão isotópica (IRMS) e espectrômetros de massa de ressonância ciclotrônica (CRMS). Esses equipamentos são capazes de analisar diferentes tipos de amostras, como gases, líquidos e sólidos, dependendo do tipo de preparação da amostra e da técnica de introdução de amostra utilizada, cada um com suas próprias vantagens e limitações. O espectrômetro de massa mais comum utilizado na análise de isótopos estáveis é o espectrômetro de massa de razão, que é capaz de medir a proporção de isótopos estáveis em uma amostra com alta precisão. No entanto, o espectrômetro de massa de razão é um equipamento caro e complexo, que requer treinamento especializado para operar e interpretar os dados obtidos (MATOS e JACKSON, 2019).

A análise de isótopos estáveis é uma técnica sofisticada e sensível que pode fornecer informações valiosas para a identificação de acelerantes de incêndio. No entanto, é importante notar que o uso dessa técnica exige equipamentos especializados e pessoal treinado para a operação e interpretação dos resultados obtidos (VANHAECKE e DEGRYSE, 2012).

3.5.3 Análise de perfis de aroma

A análise de perfis de aroma, segundo BARSHICK (1997), é uma técnica que se baseia na identificação e quantificação de compostos voláteis que compõem o aroma de uma amostra. Na identificação de acelerantes de incêndio, essa técnica pode ser utilizada para avaliar a existência de compostos que indicam a presença de um determinado acelerante em uma amostra.

Para a análise de perfis de aroma, é necessário o uso de técnicas de extração dos compostos voláteis da amostra, como a micro extração em fase sólida (SPME) ou a extração por *headspace*. Em seguida, a amostra é analisada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) (FERREIRO-GONZÁLEZ, 2016).

A análise dos dados obtidos é realizada por meio de técnicas estatísticas multivariadas, como a análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante

linear (LDA). Essas técnicas permitem a identificação de compostos voláteis que distinguem uma amostra de outra e fornecem informações sobre a presença ou ausência de acelerantes de incêndio específicos. (BARSHICK, 1997)

A análise de perfis de aroma pode ser uma técnica poderosa para a identificação de acelerantes de incêndio, pois permite a detecção de compostos voláteis em níveis traço, que podem passar despercebidos por outras técnicas analíticas. Além disso, a análise de perfis de aroma pode ser realizada em amostras complexas, como misturas de acelerantes de incêndio, aumentando a sensibilidade e seletividade da técnica (FERREIRO-GONZÁLEZ, 2016).

3.5.4 *Headspace*

A técnica *headspace* é uma técnica de amostragem que permite a análise de compostos voláteis presentes na fase gasosa de uma amostra. Na identificação de acelerantes de incêndio, a técnica *headspace* pode ser utilizada para avaliar a presença de compostos voláteis liberados durante a queima de um material, indicando a presença de um acelerante de incêndio (CACHO, 2014).

O processo de análise por *headspace* consiste, ensinam Sithersingh e Snow (2021), em selar uma amostra em um frasco fechado e aquecê-lo a uma temperatura específica para permitir a volatilização dos compostos presentes na amostra. Os compostos voláteis são então coletados na fase gasosa acima da amostra, chamada de cabeça (*headspace*), e injetados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas (GC-MS).

A amostra pode ser aquecida diretamente no frasco fechado, ou pode ser extraída usando uma fibra de micro extração em fase sólida (SPME). Na técnica SPME, uma fibra revestida com um material adsorvente é inserida no frasco *headspace*, onde os compostos voláteis presentes na cabeça da amostra são adsorvidos na fibra. Em seguida, a fibra é retirada e inserida no injetor do cromatógrafo gasoso, onde os compostos adsorvidos são desorvidos e separados na coluna cromatográfica (ALIAÑO-GONZÁLEZ, 2018).

O GC-MS é capaz de separar e identificar os compostos voláteis presentes na amostra *headspace*. A identificação dos compostos é realizada comparando seus espectros de massas com espectros de massas de compostos conhecidos presentes em bancos de dados. A quantificação dos compostos é realizada comparando as áreas dos

picos de cada composto na amostra com uma curva de calibração construída com soluções padrão dos compostos de interesse (SITHERSINGH e SNOW, 2021).

A técnica *headspace* é uma técnica não destrutiva, que não requer a destruição da amostra e pode ser utilizada em amostras de materiais sólidos, líquidos e pastosos. Além disso, a técnica *headspace* é seletiva para compostos voláteis, o que a torna uma ferramenta poderosa na identificação de acelerantes de incêndio que liberam compostos voláteis durante a queima (CACHO, 2014).

3.6 Técnicas utilizadas no protocolo desenvolvido

3.6.1 Destilação

A destilação é uma separação física baseada na vaporização dos diferentes componentes da mistura a ser separada. Normalmente, uma mistura é aquecida, vapores são produzidos, separados e depois condensados de volta em um líquido. Como resultado, cada componente pode ser recuperado separadamente em diferentes frações.

Embora a destilação não permita a extração completa de todos os componentes de uma determinada mistura, pois a quantidade total de um determinado componente é distribuída entre suas fases líquida e vapor, isso não se mostra problemático na análise de detritos de incêndio, pois não é necessária uma análise quantitativa, mas, sim, estritamente qualitativa (LEI, LI e CHEN, 2003).

A destilação emprega um princípio simples de separação: um contato íntimo é cunhado entre a mistura inicial e uma segunda fase, assim ocorre uma transferência de massa efetiva entre essas duas fases. As condições termodinâmicas são escolhidas para que o componente a ser separado da mistura entre na segunda fase. As fases, posteriormente, são separadas formando fases singulares com composições diferentes (STICHLMAIR, KLEIN e REHFELDT, 2021).

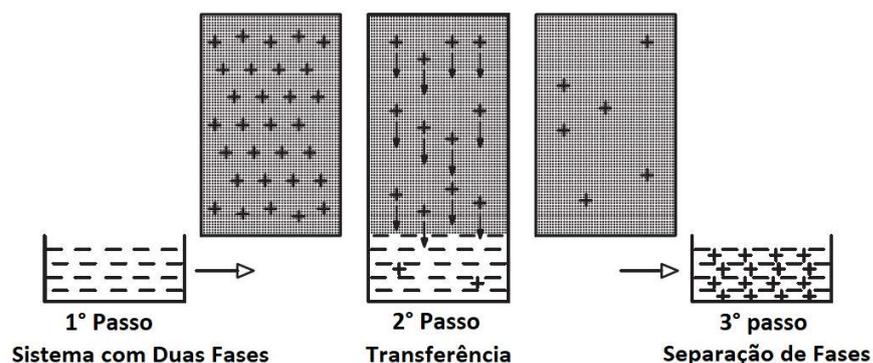


Figura 03: Princípio geral da separação térmica
Fonte: Stichlmair, Klein e Rehfeldt (2021)

A destilação, na prática, necessita de um contato íntimo de vapor e líquido, no qual os componentes desejados do líquido entrem na fase de vapor. O equilíbrio vapor-líquido deve, portanto, reger todo o processo. A troca de massa acontece, pois as duas fases estão em desequilíbrio termodinâmico. As fases resultantes durante a destilação são desenvolvidas por evaporação e condensação da mistura inicial. O processo de separação é controlado pelo fornecimento de calor. Em todo caso, faz-se imperativo separar posteriormente as fases líquida e vapor (STICHLMAIR, KLEIN e REHFELDT, 2021).

Destilação fraccionada, por sua vez, é uma metodologia de separação de misturas, a qual se utiliza de uma coluna de fracionamento para separar diferentes componentes. Quando dois líquidos imiscíveis estão presentes em uma mistura sob agitação constante, a pressão de vapor total da mistura é igual à soma da pressão de vapor de cada líquido. Assim, o processo de destilação é realizado a uma temperatura relativamente baixa (abaixo de 100°C), o que impede a decomposição de alguns compostos orgânicos e do substrato por pirólise e permite, em certa medida, a recuperação de compostos pesados como os encontrados em destilados de petróleo pesado (BERGER, MCPHERSON, 1979).

3.6.2 Espectroscopia no infravermelho

As técnicas espectrofotométricas são fundamentadas na absorção da energia eletromagnética por moléculas, o que depende tanto da concentração quanto de suas estruturas químicas. De acordo com o intervalo de frequência da energia eletromagnética aplicada, a espectrofotometria de absorção pode ser dividida em ultravioleta, visível e infravermelho, podendo ser utilizada como técnica de identificação e quantificação de substâncias (ANVISA, 2019).

A espectroscopia de infravermelho mede a absorção de radiação infravermelha das ligações químicas de um composto. A estrutura química de moléculas fragmentadas, conhecida como grupos funcionais, tendem a absorver radiação na mesma faixa de frequência. Sendo assim, a correlação entre a estrutura de uma molécula e as frequências em que absorve a radiação infravermelha permite a identificação da estrutura de uma molécula desconhecida ou as alterações químicas sofridas por uma molécula conhecida (NG e SIMMONS, 1999)

A radiação infravermelha é habitualmente definida como radiação com frequências entre 14 300 e 200 cm^{-1} . Sendo que a região com frequências entre 4000 e 400 cm^{-1} é a mais utilizada para identificação de compostos orgânicos, chamada de infravermelho médio. Assim, quando um movimento molecular normal, como uma vibração, rotação, rotação/vibração ou modo de rede resulta em uma mudança no momento de dipolo da molécula, o composto absorve radiação infravermelha nessa região do espectro eletromagnético. As frequências e intensidades correspondentes desses infravermelhos são, portanto, usados para caracterizar o material (THOMPSON, 2018).

O instrumento utilizado para se obter um espectro na região do infravermelho é conhecido como espectrofotômetro no infravermelho. O espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode ser considerado um dos equipamentos mais usuais. Ele se utiliza de um interferômetro em vez de um monocromador dispersivo, assim todos os comprimentos de onda são medidos concomitantemente. O interferograma (sinal de interferência em formato ondulatório) é submetido à transformada de Fourier - técnica de isolamento de formas de ondas com frequências distintas que se acavalam - para avaliar a intensidade de cada comprimento de onda. Gerando, como resultado, o espectrograma na região do infravermelho (DE ALMEIDA BARBOSA, 2007).

O método de reflectância total atenuada (RTA ou ATR), por fim, de análise baseia-se na capacidade de penetração da radiação infravermelho em uma amostra, onde a luz é internamente refletida por um prisma. Embora, na interface dos meios, ocorra reflexão interna total, a verdadeira radiação adentra no meio menos denso em uma distância determinada, podendo, também, ser parcialmente absorvida quando em contato com um meio mais denso. Dessarte, essa técnica é bastante especial para o estudo de amostras muito absorventes na região do infravermelho, principalmente aquelas compostas por água (DE ALMEIDA BARBOSA, 2007).

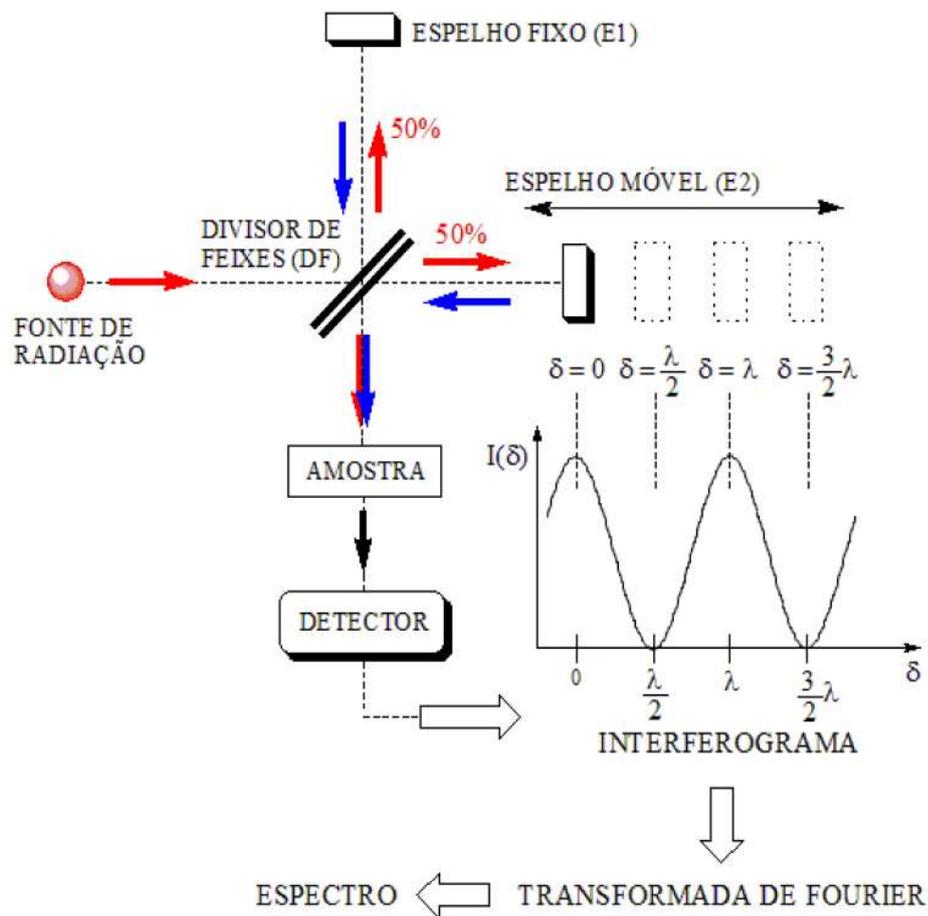


Figura 04: Esquema de um espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier
 Fonte: Rodriguez (2012)

4. Metodologia

4.1 Escolha dos materiais

Os materiais utilizados na linha de pesquisa seguiram uma ordem prático-teórica. Nesse sentido, buscou-se a abordagem prática para identificar os principais vestígios encontrados em locais de incêndio com características isocombustas e a abordagem teórica para estimar a qualidade desses vestígios.

A escolha do tipo de madeira representa um desafio para o desenvolvimento da pesquisa em voga. Esse desafio fora enfrentado com bases no estudo de probabilidade e estatística. Sabendo, pois, que a madeira é um material constituinte de grande parte dos mobiliários domésticos, como sofá, armários, guarda-roupas, poltronas, entre outros; presente também na estrutura do telhamento, da esmagadora maioria das construções, cita-se a tesoura, terças, caibros, ripas e outros; ainda, há elementos como própria fonte estrutural (pilares e vigas) e elementos de vedação (paredes, janelas, portas) e, sabendo

também, que as madeiras mais produzidas e vendidas no território nacional são o Eucalipto e o Pinus, pode-se inferir que há uma maior probabilidade de encontrá-las nas construções e elementos gerais. Razoável pensar, em vista disso, que esses tipos também estão presentes nos resíduos de incêndio para a análise pericial. Chegou-se, portanto, na análise, principal, de resíduos de madeira.

Diante de todo o exposto, optou-se por analisar, primeiramente, resíduos das madeiras do tipo Eucalipto – espécie *Eucalyptus Grandis*, densidade de 640 kg/m^3 e umidade de 12% – e Pinus – espécie *Pinus Taeda*, densidade 480 kg/m^3 e umidade de 12% –, resultantes do processo de queima induzida por acelerantes de incêndio.

Uma análise secundária, também obtida através de uma abordagem prático-teórica, levantou a grande incidência de vestígios de materiais absorventes encontrados em edificações consumidas por atividade calorífica. Esses materiais são, primordialmente, provenientes de vestes pessoais e elementos ornamentais e/ou de isolamento térmico/acústico como carpetes e tapetes.

Partes diminutas desses materiais são constantemente encontrados em incêndios, pois a ação do fogo, por algum motivo, extingue-se antes de consumo completo de vestes e tapetes. Boa parte das vezes, esses materiais absorventes apresentam encharcamento líquido, sendo assim, fonte interessante para a pesquisa de acelerantes de incêndio. Nesse sentido, como linha auxiliar de pesquisa, estipulou-se a ampliação do estudo para materiais absorventes como vestes e tapetes.

Para representar esses materiais, utilizou-se, como padrão de amostra, uma camiseta de tecido têxtil feito exclusivamente a partir da fibra natural do algodão (100% algodão), com uma gramatura de 130 g/m^2 , branca sem estampa.

4.2 Processo de queima

Para o processamento da atividade de queima dos materiais empregou-se a modalidade de compatibilidade estreita entre o fenômeno real e o fenômeno reproduzido. Para isso, todos os materiais foram adquiridos em fontes tradicionais.

As amostras de madeira foram seccionadas em partes de 100g e encharcadas com 10ml de acelerante determinado, enquanto o material absorvente fora seccionado em dimensão quadrada com 20 centímetros de lado. Os acelerantes de incêndio utilizados foram a gasolina comum, o diesel S10 e o etanol. O processo de queima, ainda, mantinha-se constantemente alimentado pelo mesmo acelerante até obter-se a isocumbustão.

Não fora empregado nenhum tipo de extinção do fogo nas análises, como água ou qualquer outro agente, tampouco fora utilizado qualquer substância além da interação entre acelerante, ar atmosférico e amostra.

4.3 Coleta e armazenamento das amostras

Após a obtenção completa da isocombustão do material, a coleta fora realizada por completo com o armazenamento em um coletor estéril individual translúcido de 80 ml, com esterilização por radiação ionizante (figura 05).

A abertura do coletor só fora realizada quando iniciada o processo primário de análise da amostra.



Figura 05: Coletor estéril individual translúcido de 80 ml
Fonte: Próprio autor

4.4 Destilação fracionada

Em um balão de destilação, figura 06, fora adicionado 5g da amostra (resíduo produzido pelo processo de isocombustão) e 100 ml de água destilada (solvente). O balão, então é aquecido e o calor quente gerado sobe pela coluna de fracionamento que gera várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo a fração do componente mais volátil da mistura. Vapores sobem continuamente pela coluna e acabam por encontrar-se com o líquido do condensador que escorre para baixo pelo próprio condensador, em direção ao tubo coletor. Essa sequência é um ciclo que ocorre repetidas vezes até o esvaziamento do balão. Essa primeira destilação é realizada até a destilação completa do líquido, em temperatura capaz de evaporar os componentes da água e da amostra.

Através de um funil separador, posteriormente, extrai-se apenas a parcela correspondente ao acelerante obtido no tubo coletor. O processo de destilação é repetido, figura 07, com o líquido resultante através de uma temperatura controlada de 78°C para, assim, extrair apenas uma eventual parcela de Etanol da mistura.

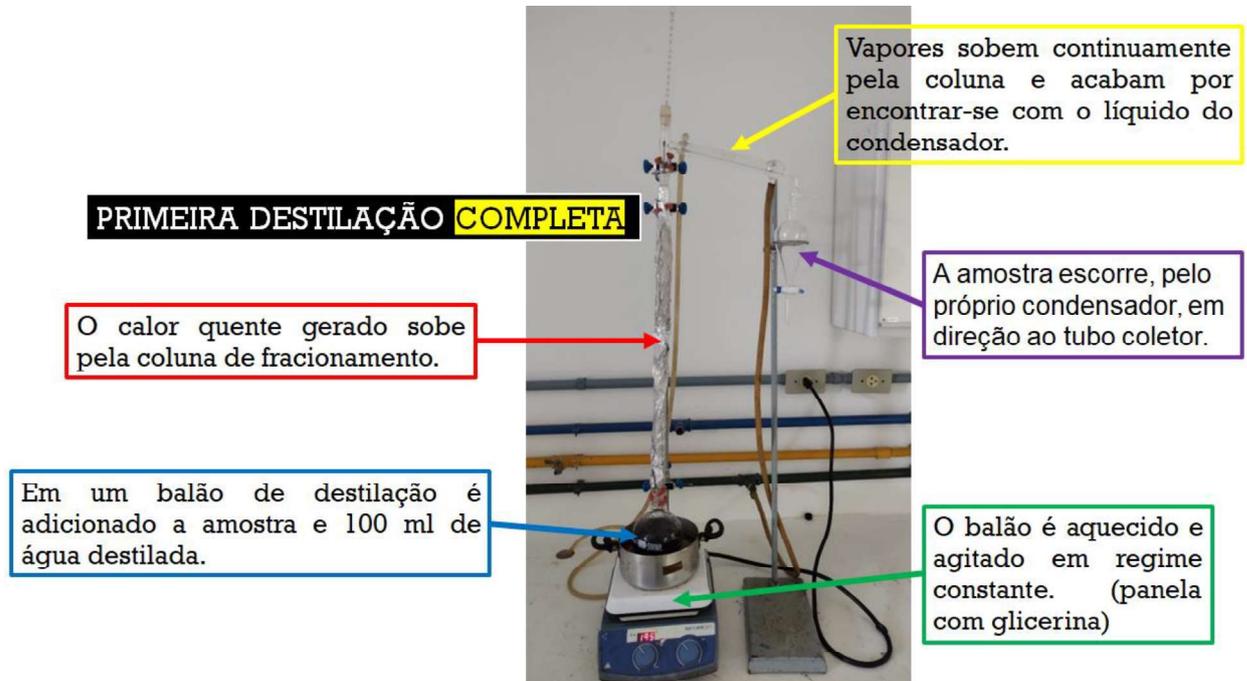


Figura 06: Destilação fracionada (primeira)
Fonte: Próprio autor

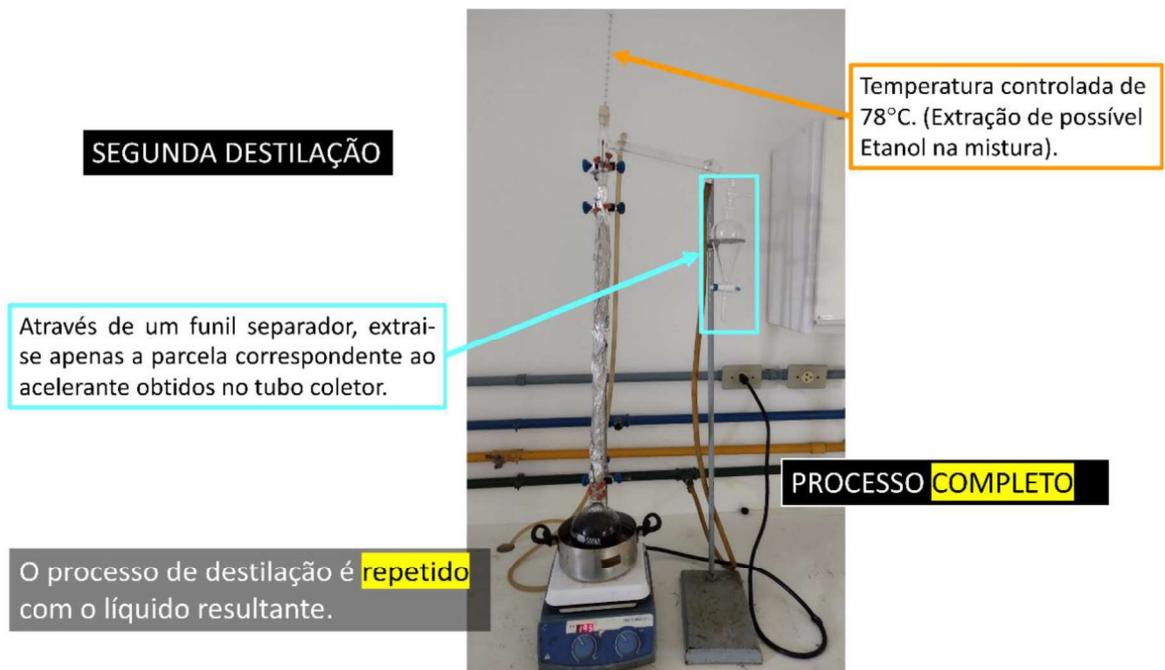


Figura 07: Destilação fracionada (segunda)
Fonte: Próprio autor

4.5 Espectroscopia no infravermelho

Usando um espectrofotômetro na região do infravermelho por transformada de Fourier, modelo Shimadzu Prestige 21 (Shimadzu, Kyoto, Japão) comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 45 *scans*, são estabelecidos, pelo método de reflectância total atenuada, os espectros padrões, como base comparativa, dos acelerantes (gasolina, diesel e etanol). Esses padrões são agrupados em uma biblioteca no *software* do equipamento.

As amostras, após o processo de destilação e separação, são submetidas ao mesmo equipamento para obtenção dos espectros na região do infravermelho. Os espectros obtidos, finalmente, passam pela comparação minuciosa com os espectros padrões. Havendo compatibilidade de espectros é confirmada a presença de acelerantes de incêndio na amostra.

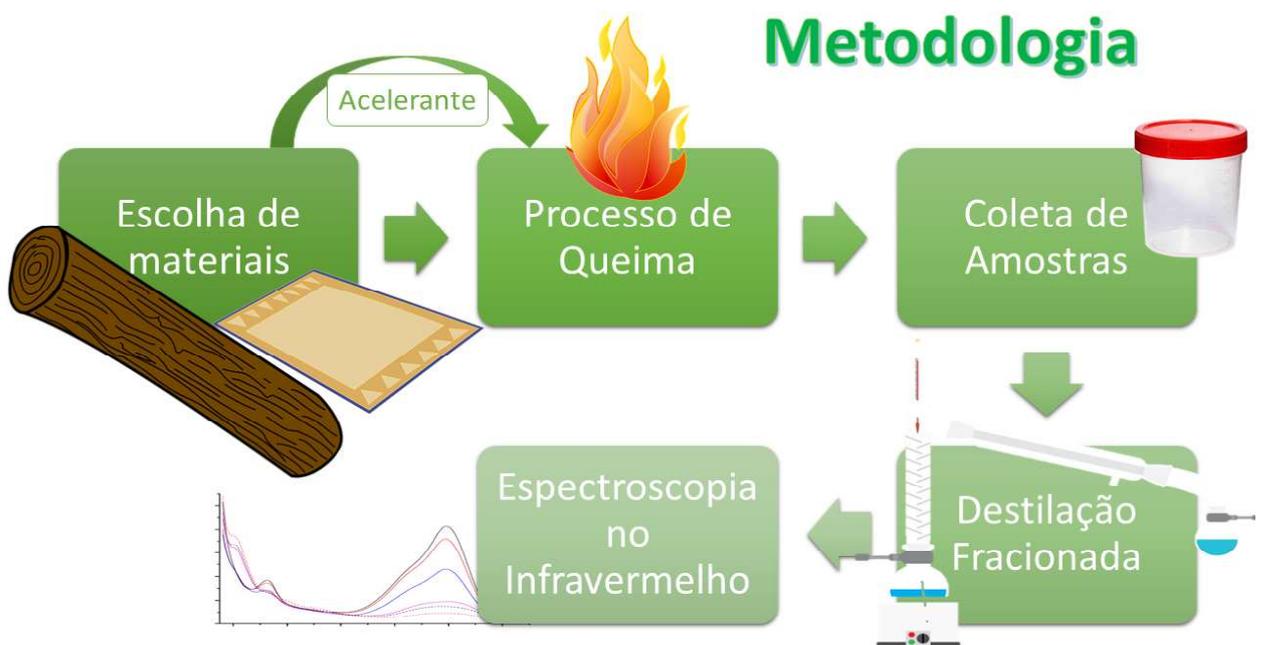


Figura 08: Esquema da metodologia aplicada
Fonte: Próprio autor

5. Resultados e discussão

5.1 Amostras testadas

Nove amostras foram analisadas, a saber:

Amostra 01 – Madeira eucalipto com acelerante gasolina comum;

Amostra 02 – Madeira eucalipto com acelerante diesel s10;

Amostra 03 – Madeira eucalipto com acelerante etanol;

- Amostra 04 – Madeira pinus com acelerante gasolina comum;
Amostra 05 – Madeira pinus com acelerante diesel s10;
Amostra 06 – Madeira pinus com acelerante etanol;
Amostra 07 – Tecido 100% algodão com acelerante gasolina comum;
Amostra 08 – Tecido 100% algodão com acelerante diesel s10;
Amostra 09 – Tecido 100% algodão com acelerante etanol.

5.2 Análise comparativa dos espectros no infravermelho

5.2.1 Espectros padrões

Gasolina – Encontrou-se, conforme figura 09, o estiramento do OH (3650 a 3100 cm^{-1}); estiramentos assimétricos e simétricos de CO (duplete de vibração alta) em 1085 e 1050 cm^{-1} ; nas regiões de estiramento (2980 a 2860 cm^{-1}) e deformação angular (1420 a 1350 cm^{-1}) do CH são encontrados os picos referentes às bandas vibracionais dos hidrocarbonetos presentes na molécula de gasolina. As mesmas características espectrais foram encontradas na gasolina comum e na gasolina aditivada, a diferença elementar entre elas é que devido a maior quantidade percentual de etanol incluída no tipo comum, ele se sobressai no espectro emitindo bandas com maior transmitância.

Diesel – Encontrou-se, entre 2970 e 2820 cm^{-1} , uma banda característica de vibração de estiramento CH, de intensidade de média a forte, correspondente aos alcanos; a região entre 1470 e 1350 cm^{-1} , aparece a vibração de estiramento CC de intensidade de fraca a média; e, em 1750 cm^{-1} um estiramento vibração fraca de estiramento CO, tudo como ilustra a figura 10. As variações da tipologia de diesel (S10 e Comum) não mostraram divergências nos espectros, sendo apenas mais proeminente em percentual de transmitância o Diesel Comum.

Etanol – Identificou-se, no espectro infravermelho (figura 11 a), uma banda larga na região de 3700 a 3020 cm^{-1} referente ao estiramento OH, em 1050 e 1100 cm^{-1} as bandas de vibração fortes são referentes ao grupo CO e a banda CH na região de 2970 cm^{-1} .

Água – Pico em torno de 3300 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento da ligação OH, muitas vezes referido como o pico de estiramento da ligação OH. Aproximadamente em 1600 cm^{-1} há uma banda correspondente às vibrações de deformação angular da molécula de água. Por fim, em torno de 2200 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento da ligação OH de água, conforme vê-se em figura 11 b.

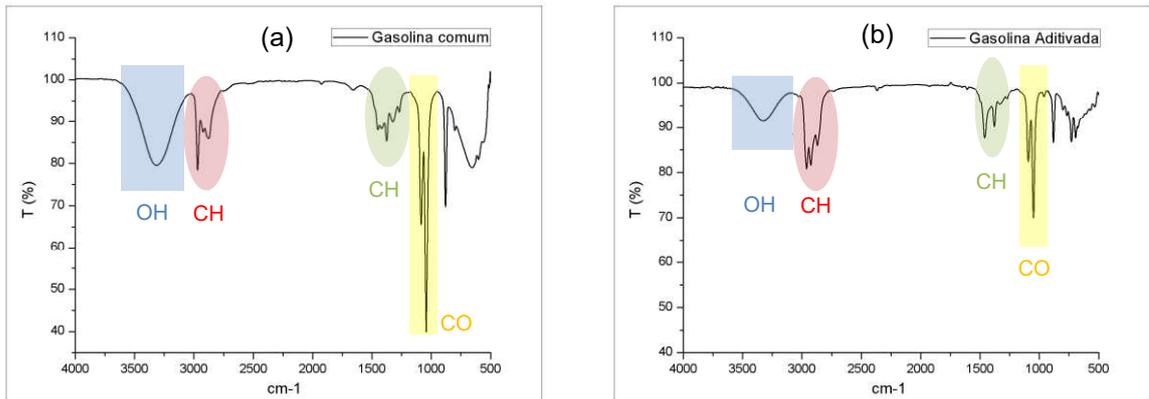


Figura 09: Espectros no infravermelho: (a) gasolina comum, (b) gasolina aditivada.
Fonte: Próprio autor

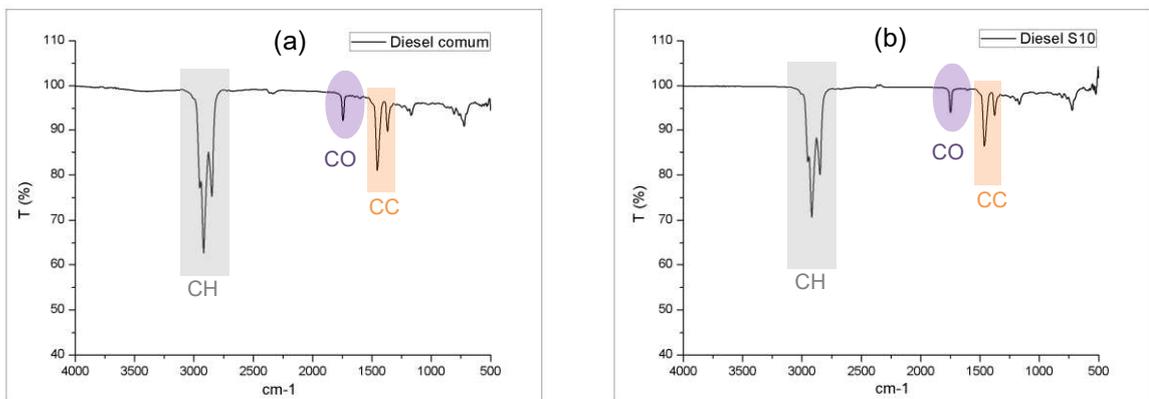


Figura 10: Espectros no infravermelho: (a) diesel comum, (b) diesel S10
Fonte: Próprio autor

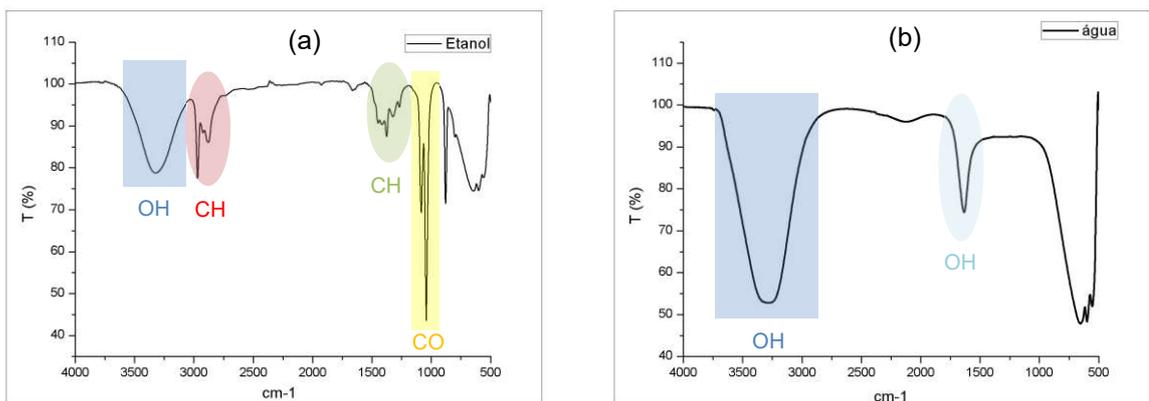


Figura 11: Espectros no infravermelho: (a) etanol, (b) água
Fonte: Próprio autor

5.2.2 Espectros amostrais

Amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação) – Visualizou-se, entre 2980 e 2860 cm^{-1} , uma banda característica de vibração forte de estiramento do grupo CH; entre 1420 e 1350 cm^{-1} , aparece a deformação angular CH de intensidade média. Vide figura 12.

Amostras 01, 04 e 07 (segunda destilação) - No espectro de infravermelho, foram identificadas várias bandas características, visualiza-se em figura 13. Uma banda larga na região de 3700 a 3020 cm^{-1} foi observada, indicando o estiramento da ligação OH. Além disso, foram encontradas bandas de vibração fortes em 1050 e 1100 cm^{-1} , correspondentes ao grupo CO, uma banda na região de 2970 cm^{-1} referente ao grupo CH e um pico em 1600 cm^{-1} indicando a presença de água.

Amostras 02, 05 e 08 – Foi identificada uma banda característica de vibração de estiramento CH entre 2970 e 2820 cm^{-1} , com intensidade de média a forte, correspondente aos alcanos. Na região entre 1470 e 1350 cm^{-1} , foi observada a vibração de estiramento CC com intensidade de fraca a média. Além disso, um estiramento de vibração CO de intensidade fraca foi observado em 1750 cm^{-1} . Vale observar, ainda, que as amostras 02 e 05, na banda 1750 cm^{-1} , apresentaram menor valor de transmitância, como se observa na figura 14.

Amostra 03, 06 e 09 – As bandas mais importantes no espectro de infravermelho observadas foram as seguintes: pico em torno de 3300 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação OH do grupo hidroxila; banda de 2970 cm^{-1} compatível ao estiramento da ligação CH da cadeia carbônica; bandas de vibração fortes em torno de 1050 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação CO da cadeia carbônica e um pico em 1600 cm^{-1} indicando a presença de água, impureza bastante comum no etanol. Ressalta-se que a amostra 03 embora tenha apresentado o mesmo padrão vibracional molecular (figura 15), obteve valores de transmitância menos intensos.

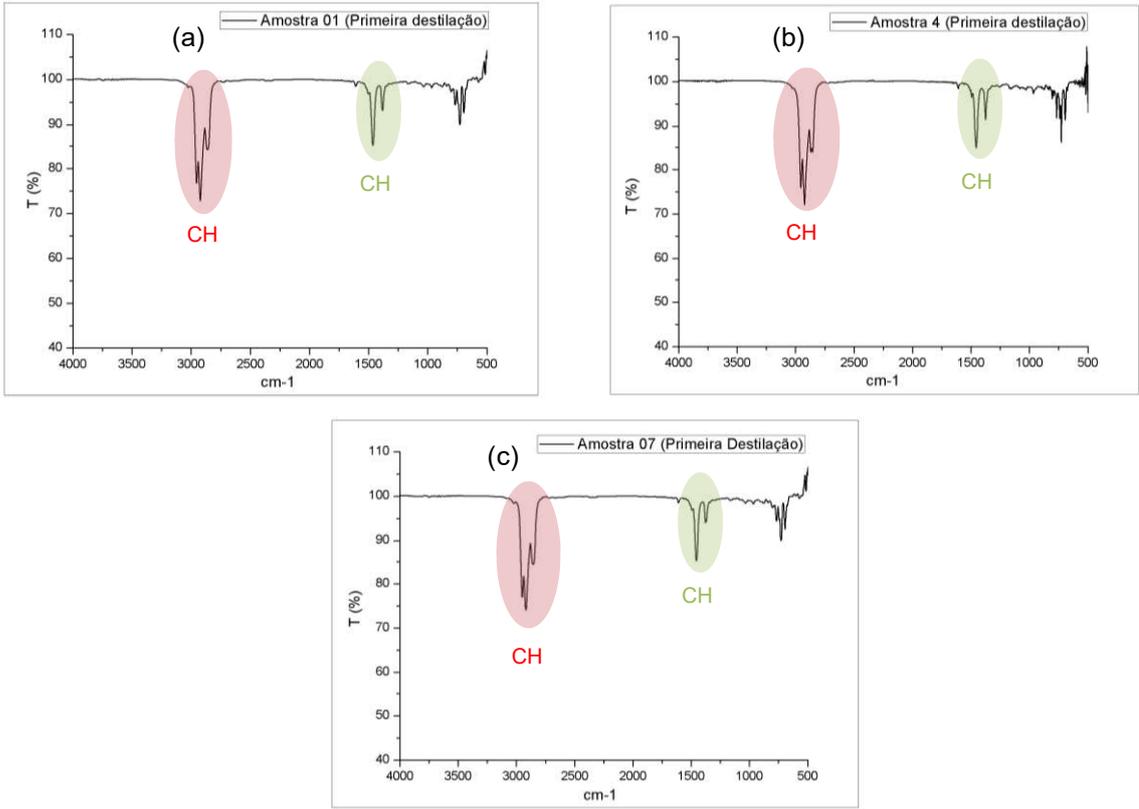


Figura 12: Espectros no infravermelho (primeira destilação): (a) amostra 01, (b) amostra 04 e (c) amostra 07

Fonte: Próprio autor

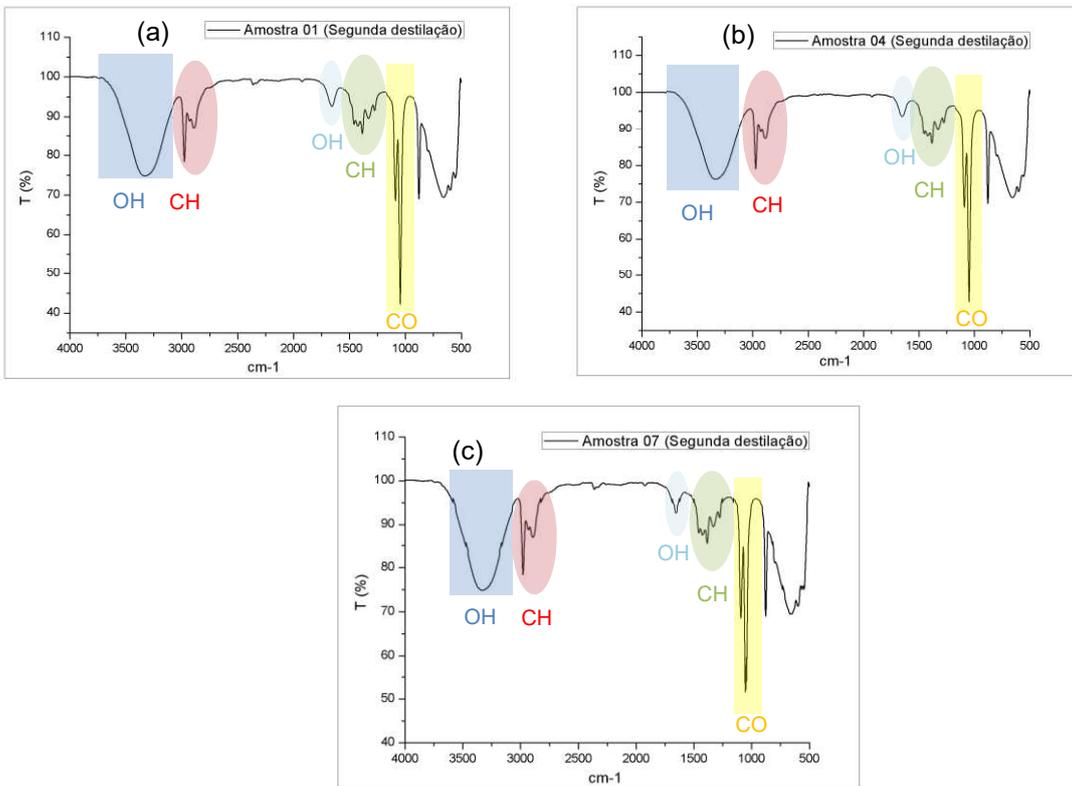


Figura 13: Espectros no infravermelho (segunda destilação): (a) amostra 01, (b) amostra 04 e (c) amostra 07

Fonte: Próprio autor

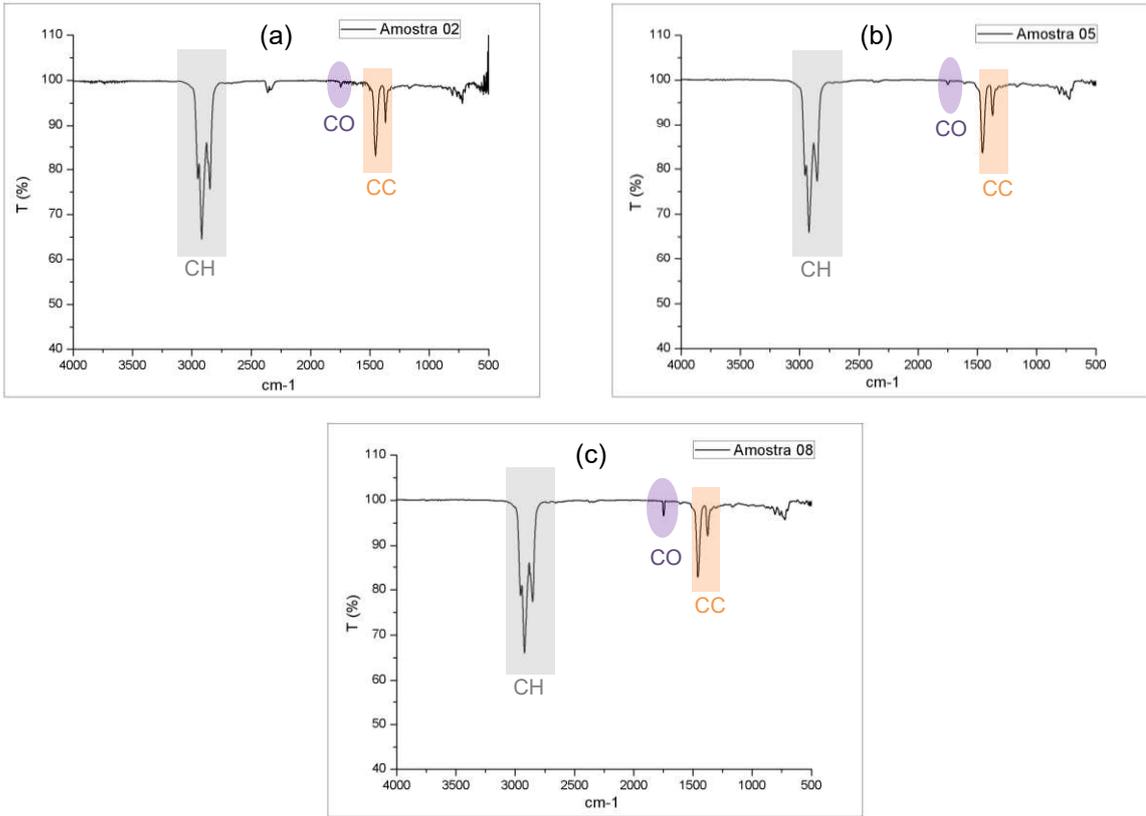


Figura 14: Espectros no infravermelho: (a) amostra 02, (b) amostra 05 e (c) amostra 08
 Fonte: Próprio autor

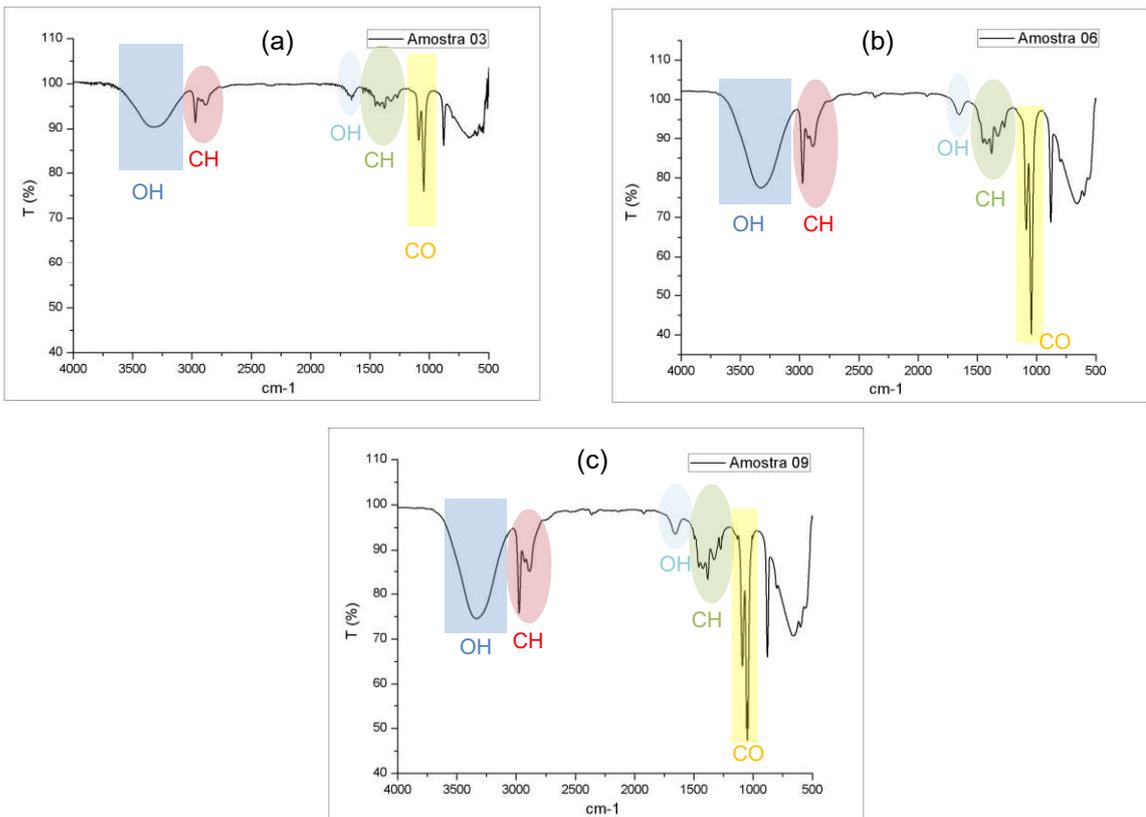


Figura 15: Espectros no infravermelho: (a) amostra 03, (b) amostra 06 e (c) amostra 09
 Fonte: Próprio autor

5.2.3 Análise comparativa

Amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação) / Gasolina – A análise comparativa do espectro no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 com o espectro do acelerante utilizado no processo de queima (gasolina comum) apresentou compatibilidade de estiramentos, figura 16, nas regiões de (2980 a 2860 cm^{-1}) e (1420 a 1350 cm^{-1}). A hidroxila (3650 a 3100 cm^{-1}) e os estiramentos de CO (1085 e 1050 cm^{-1}), por outro lado, provavelmente faziam parte da parcela de etanol adicionado a gasolina e, portanto, foram dissolvidos no processo de destilação, não aparecendo no espectro da amostra em voga.

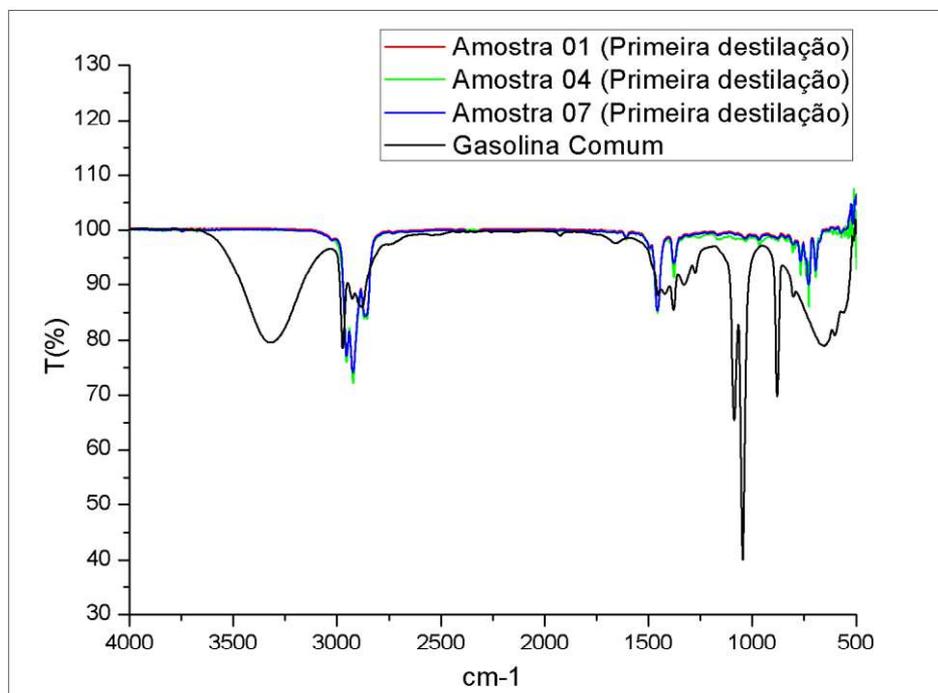


Figura 16: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação) e gasolina comum

Fonte: Próprio autor

Amostras 01, 04 e 07 (segunda destilação) / Gasolina – A análise comparativa do espectro no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 com o espectro da parcela de Etanol do acelerante utilizado no processo de queima (gasolina comum) resultou em compatibilidade ampla e simétrica, figura 17. Isso significa que a porção de Etanol adicionada na Gasolina é recuperável e detectável pelo protocolo desenvolvido, ajudando na detecção do combustível base.

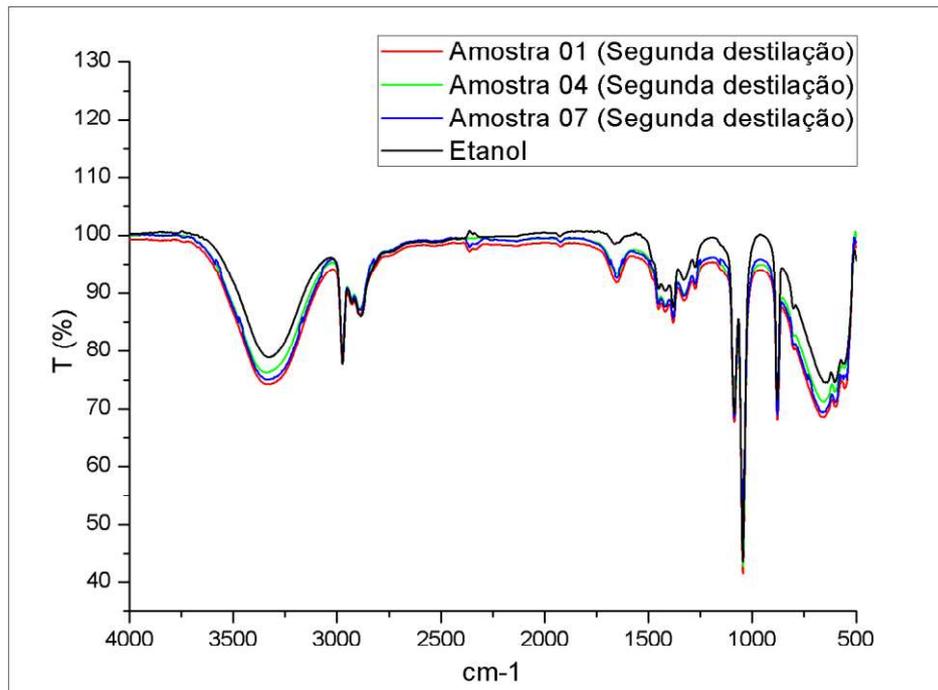


Figura 17: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (segunda destilação) e gasolina comum (parcela etanol)

Fonte: Próprio autor

Amostras 02, 05 e 08 / Diesel S10 – A análise comparativa dos espectros no infravermelho das amostras 02, 05 e 08 com o espectro do acelerante utilizado no processo de queima (diesel s10) apresentou uma compatibilidade completa de regiões espectrais de transmitância / absorvância, conforme ilustra a figura 18. Embora o estiramento na região 1750 cm^{-1} tenha apresentado, nas amostras 02 e 05, uma transmitância menor que o espectro de comparação, ele, ainda assim, manteve-se presente. Bastante seguro, portanto, cunhar um valor lógico positivo na utilização de acelerante de incêndio nessa amostra.

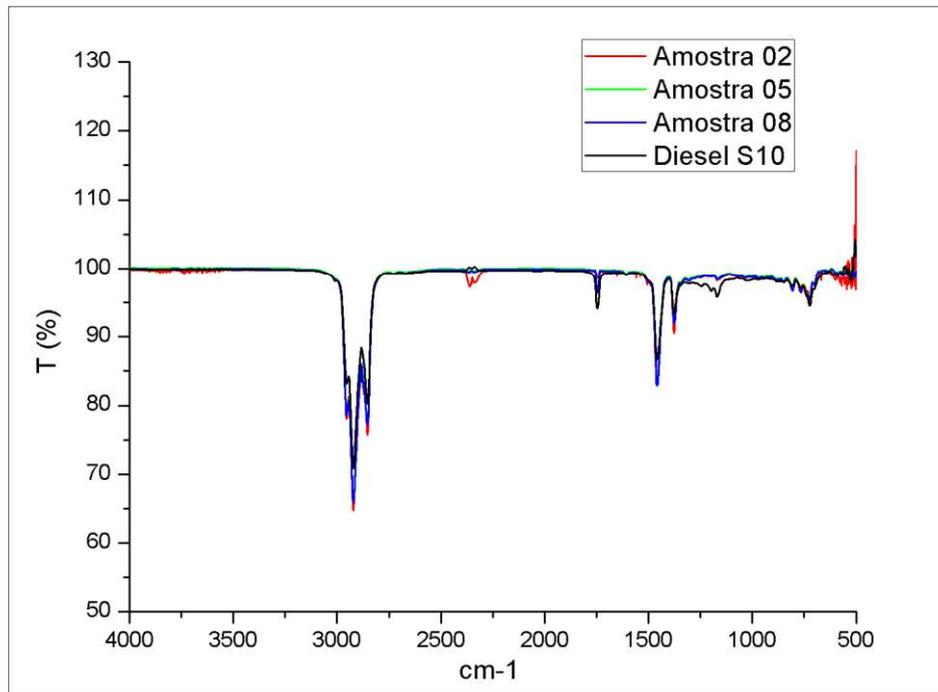


Figura 18: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 02, 05 e 08 e diesel S10
Fonte: Próprio autor

Amostras 03, 06 e 09 / Etanol – A análise comparativa dos espectros no infravermelho das amostras 03, 06 e 09 com o espectro do acelerante utilizado no processo de queima (etanol) mostrou uma compatibilidade inexorável, conforme figura 19. E destilação em duas etapas, utilizada no processo, conseguiu recuperar o acelerante de incêndio de modo satisfatório. Mesmo que o espectro da amostra tenha apresentado picos de transmitância menores que o comparativo, faz-se seguro asseverar a presença desse acelerante na atividade incendiária.

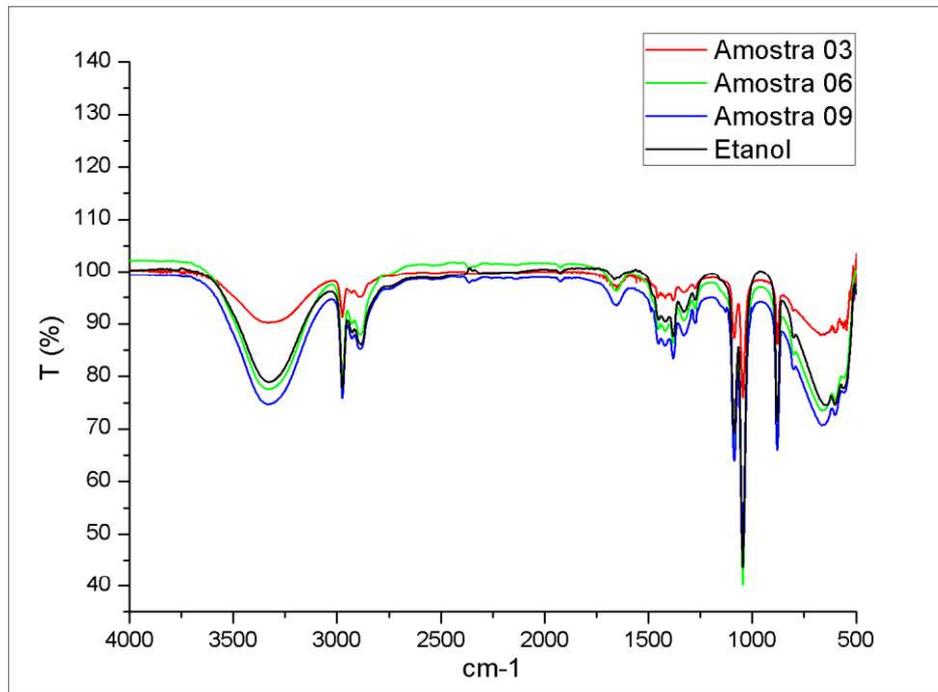


Figura 19: Espectros comparativos no infravermelho das amostras 03, 06 e 09 e etanol
Fonte: Próprio autor

5.3 Análise confirmativa de resultados

5.3.1 Por “*headspace*”

Uma amostra desconhecida fora obtida em uma cena real de incêndio residencial. Essa amostra era composta por um material, com características visuais compatíveis, absorvente, provavelmente tratando-se de parte de uma vestimenta humana. O vestígio, ainda, apresentava sinais de encharcamento por líquido não identificado.

Ressalta-se que a amostra fora coletada em duplicidade através de coletores estéreis individuais translúcidos de 80ml. Uma amostra seguiu a cadeia de custódia natural sendo analisada pelo Departamento de Perícias Laboratoriais do Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul, enquanto a amostra sobressalente passou pelo crivo laboratorial do protocolo desenvolvido neste trabalho acadêmico.

A perscrutação oficial, realizada pelo órgão de perícia estadual, encontrou, conforme figura 20, um perfil cromatográfico e espectros de massa qualitativamente coerentes com o de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis derivados do petróleo. Sendo obtido através da análise em um cromatógrafo a gás com detector de massa, utilizando a técnica de “*headspace*”.

A análise laboratorial acadêmica, por sua vez, utilizando o protocolo desenvolvido, encontrou um espectro compatível com Diesel Comum, figura 21. Ainda, a própria

análise estatística do software do equipamento de infravermelho identificou (figura 22) uma compatibilidade com score de 802/1000.

Sabendo que os derivados do petróleo são produtos obtidos a partir do refino do petróleo bruto – uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos e gasosos – e que o Diesel Comum se enquadra, exatamente, nesses parâmetros, é razoável admitir que os resultados confirmativos foram atingidos.



ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO-GERAL DE PERÍCIAS
DEPARTAMENTO DE PERÍCIAS LABORATORIAIS

PESQUISA DE ACELERANTES EM RESÍDUOS DE INCÊNDIO

[REDACTED]

1) DESCRIÇÃO DO MATERIAL:

Recebemos para exame pericial, fragmentos de tecido de coloração enegrecida, umedecidos e parcialmente carbonizados, acondicionados em um frasco de plástico transparente e incolor, com capacidade para 80 mL, fechado com tampa rosca de plástica de cor vermelha. Conforme o perito responsável pelo local em tela, o material foi coletado do "Box do banheiro", sendo a "provável vestimenta da vítima".

2) DADOS COMPLEMENTARES:

Data do fato: [REDACTED] 2022

Data da coleta: [REDACTED] /2022

Data do recebimento do material: [REDACTED] /2022

Tempo decorrido entre o fato e o recebimento do material: sete dias

3) EXAMES PERICIAIS REALIZADOS E RESULTADOS:

O material recebido foi submetido a exame físico-visual, cujas observações constam no item 1 deste laudo. A seguir, procedemos a sua amostragem para análise em um cromatógrafo a gás com detector de massa, utilizando a técnica de "headspace". O cromatograma obtido foi comparado com aqueles gerados a partir de amostras-padrão dos principais acelerantes de incêndio (gasolinas, querosene, álcool etílico, *thinner*, etc.), de misturas destes e de gasolinas parcialmente evaporadas obtidas em experimentos laboratoriais padronizados, tendo sido revelado um perfil cromatográfico e espectros de massa qualitativamente coerentes com o de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis derivados do petróleo, [REDACTED]

4) CONCLUSÕES:

[REDACTED]



De acordo com os resultados dos exames periciais realizados, foi constatada a presença de uma mistura de substâncias orgânicas voláteis, [REDACTED]

[REDACTED]

Porto Alegre, [REDACTED] de 2023.

[REDACTED]

[REDACTED]

Documento Assinado Digitalmente

[REDACTED]

2

Figura 20: Laudo pericial
Fonte: IGP / RS

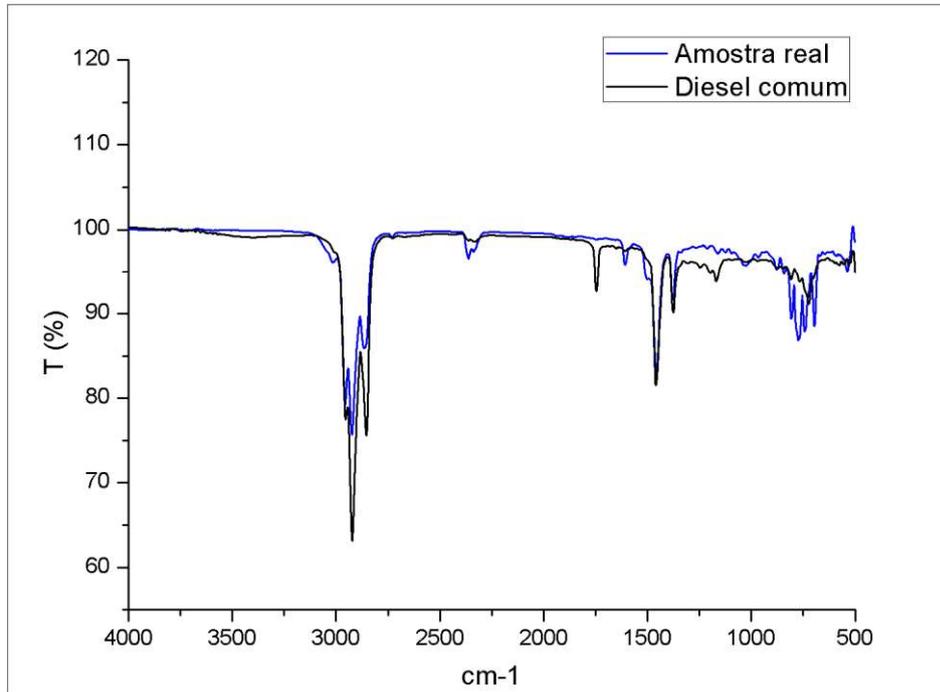


Figura 21: Espectros comparativos no infravermelho das amostras real e diesel
 Fonte: Próprio autor

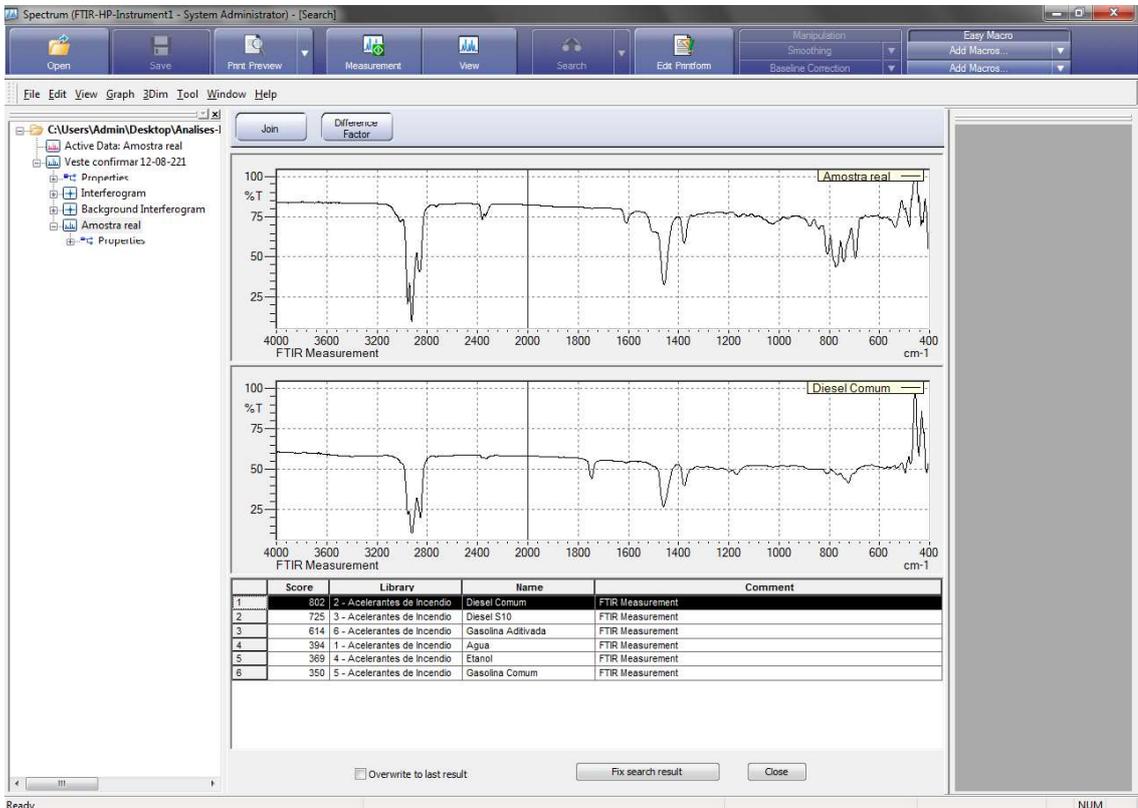


Figura 22: Score dos espectros comparativos no infravermelho das amostras real e diesel
 Fonte: Próprio autor

5.3.2 Por comparação

Identificou-se, na obra científica de CAUDURO (2017), espectros na região do infravermelho de gasolina purificada pela extração do etanol e do etanol anidro, figura 23. Esses espectros mostram compatibilidade, em todas as bandas, com os espectros obtidos nas amostras 01, 04 e 07 (figura 24) quando submetidas ao primeiro processo de destilação.

Isso evidência e confirma, ainda mais, a validade do protocolo desenvolvido, uma vez que o produto obtido através da primeira destilação da Gasolina é, nada menos, que sua condição purificada. Não satisfeito, sua presença pode ser confirmada através da segunda destilação.

Para comparação visual dos espectros, houve por bem fazer a translação dos resultados para “absorbância”, uma vez que a obra referenciada traz essa notação.

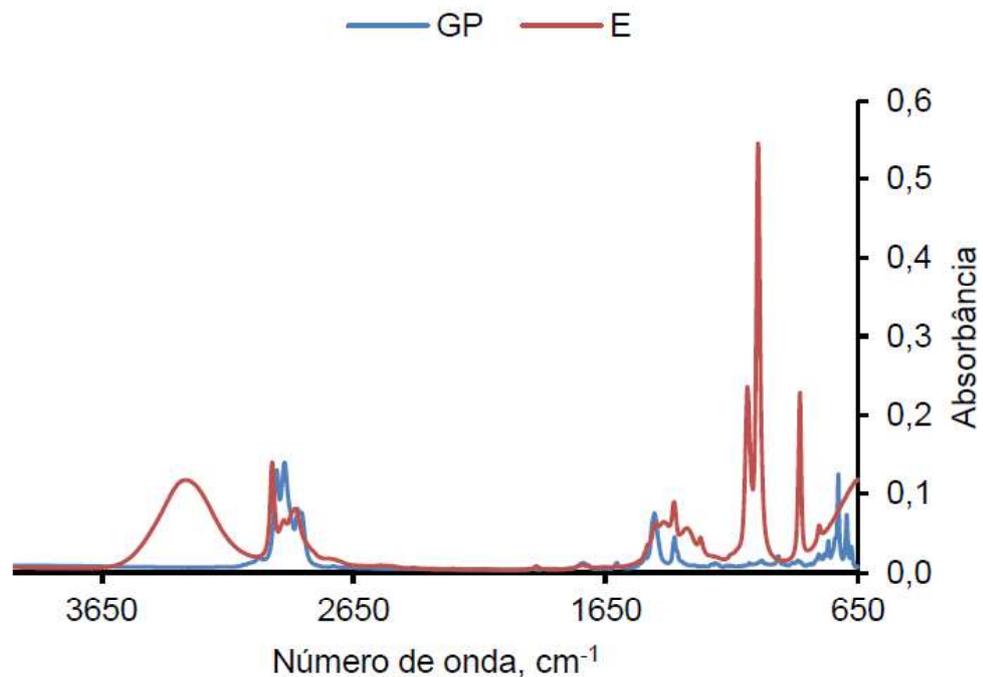


Figura 23: Espectros de infravermelho da gasolina purificada (GP) e etanol anidro (E)
Fonte: CAUDURO (2017)

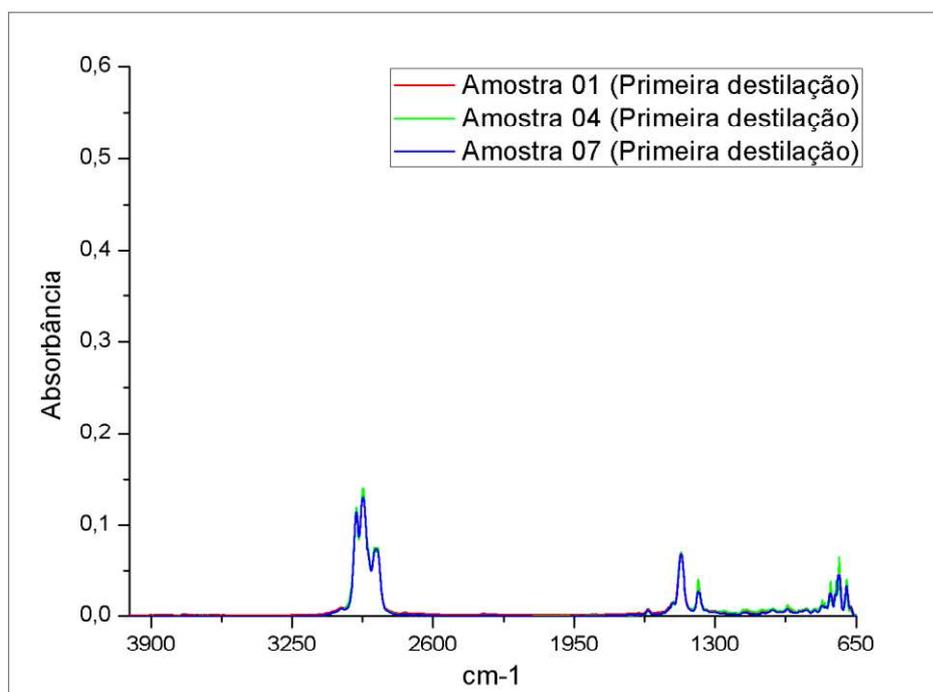


Figura 24: Espectros no infravermelho das amostras 01, 04 e 07 (primeira destilação)
Fonte: Próprio autor

6. Conclusão

A identificação de acelerantes de incêndio é fundamental na investigação forense de incêndios criminosos. Nesse trabalho, foi proposto um protocolo de análise utilizando técnicas simplificadas e menos dispendiosas, em termos financeiros, para identificação de acelerantes de incêndio em amostras coletadas de vestígios combustos, afastando a necessidade, hoje praticamente indispensável, de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

O protocolo desenvolvido foi validado através de estudos comparativos acadêmicos e laboratoriais oficiais, demonstrando resultados satisfatórios em termos de identificação qualitativa dos acelerantes de incêndio. Ademais, foi possível identificar e diferenciar diferentes tipos de acelerantes, como gasolina, diesel e etanol, através da análise dos espectros obtidos.

Os resultados comprovam a eficácia do protocolo desenvolvido para a identificação de acelerantes de incêndio em amostras coletadas tanto em ambiente controlado quanto em cenas reais de incêndio. A utilização deste protocolo pode auxiliar nas investigações forenses de incêndios criminosos, contribuindo para a elucidação de crimes e a responsabilização de seus autores.

A biblioteca em espectroscopia na região do infravermelho fora criada com a inclusão dos seguintes acelerantes de incêndio: gasolina comum, gasolina aditivada, diesel comum, diesel s10, etanol e água. Essa biblioteca trabalha em forma de padrão comparativo e pode ser utilizada em qualquer análise vindoura.

Conclui-se, portanto, que o protocolo em espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta eficiente e confiável para a identificação de acelerantes em vestígios de incêndio, gerando, inclusive, uma solicitação de patente (conforme apêndice A e B e anexo A), e que o protocolo desenvolvido pode ser utilizado como uma importante ferramenta na área de investigação forense de incêndios.

7. Perspectivas futuras

É possível destacar, após exaustivo processo de desenvolvimento, algumas perspectivas futuras para a área, vide.

Ampliação do protocolo de análise: o protocolo desenvolvido neste estudo pode ser aprimorado com a inclusão de novos acelerantes de incêndio e o estudo de suas características químicas. Além disso, novas técnicas de análise podem ser incorporadas para aumentar a precisão e sensibilidade dos resultados.

Validação do protocolo: faz-se necessária a validação em diferentes condições experimentais, para garantir a confiabilidade dos resultados.

Desenvolvimento de novas tecnologias: a identificação de acelerantes de incêndio é uma área com necessidade evolutiva para que se possa diminuir a dependência da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. A continuidade das pesquisas nessa área pode contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias que facilitem a identificação de acelerantes de incêndio em diferentes contextos. Novas tecnologias e metodologias de análise devem ser desenvolvidas, com especial atenção para a utilização de sensores eletroquímicos.

Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP No. 19**, de 15 de abril de 2015. Brasília: ANP, 2015.

ALIAÑO-GONZÁLEZ, María José et al. **Application of headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry for the determination of ignitable liquids from fire debris**. Separations, v. 5, n. 3, p. 41, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E1387-10, **Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

AMIRAV, Aviv; DAGAN, Shai. **A direct sample introduction device for mass spectrometry studies and gas chromatography mass spectrometry analyses**. *European Mass Spectrometry*, v. 3, n. 2, p. 105-111, 1997.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**, volume 1. 6ª ed. Brasília, 2019.

ARAGÃO, R. F. **Incêndios e explosivos: Uma Introdução à Engenharia Forense**. 2ª ed. São Paulo: Millenium, 2020.

BARSHICK, Stacy-Ann. **Analysis of accelerants and fire debris using aroma detection technology**. Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1997.

BENSON, Sarah et al. **Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry—a review**. *Forensic science international*, v. 157, n. 1, p. 1-22, 2006.

BERGER, R.; MCPHERSON, W. **Fractional distillation**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 56, n. 11Part1, p. 743A-744A, 1979.

BERTSCH, W. and REN, Q. **The Chemical analysis of fire debris for potencial accelerants**. **Handbook of Analytical Separations**. volume 2, Forensic Science, p. 617-678. Elsevier, 2007.

BODIG, J; JAYNE, B. A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. 2nd. Malabar: Krieger Publishing Company, 1993.

BRASIL. **Código Penal**. Decreto-Lei 2.848, de 07 de dezembro de 1940. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del2848compilado.htm.

BRASIL, **Código de Processo Penal**. Decreto lei nº 3.689, de 03 de outubro de 1941. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/Decreto-Lei/Del3689.htm>.

CACHO, J. I. et al. **Headspace sorptive extraction for the detection of combustion accelerants in fire debris**. *Forensic science international*, v. 238, p. 26-32, 2014.

CAUDURO, Vitoria Hagemann et al. **Determinação do teor de etanol anidro em gasolina por calibração multivariada utilizando espectroscopia no infravermelho médio**. *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 21, n. 2, p. 125-130, jul./dez. 2017.

CHATTERJEE, Pronoy K.; GUPTA, Bhupender S. **Porous structure and liquid flow models**. In: *Textile Science and Technology*. Elsevier, p. 1-55, 2002.

DA CUNHA, Igor OP; ROMÃO, Wanderson; LACERDA JUNIOR, Valdemar. **APLICAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD) E ANÁLISE DE**

ACELERANTES NA INVESTIGAÇÃO DE INCÊNDIO. Química Nova, v. 43, p. 540-551, 2020.

DE ALMEIDA BARBOSA, Luiz Claudio. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos.** Ed. UFV, 2007.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS - 2020).** Brasil, 2020.
FERNANDES, M. E., "Influência da amostragem e do tempo de armazenamento de resíduos de incêndios sobre a detecção de agentes acelerantes usando SPME-GC-MS" Relatório de Estágio Supervisionado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FERREIRO-GONZÁLEZ, Marta et al. **Determination of ignitable liquids in fire debris: Direct analysis by electronic nose.** Sensors, v. 16, n. 5, p. 695, 2016.

FIGUEROA, Manuel Jesús Manriquez; MORAES, Poliana Dias de. **Comportamento da madeira a temperaturas elevadas.** Ambiente construído, v. 9, p. 157-174, 2021.

FISHER, B. A. J. **Techniques of Crime Scene Investigation.** CRC Press, Boca Raton, 2012.

Forensic Equipment and Supplies Market by Product (Instruments, Reagents and Consumables, Evidence-Drying Cabinets, Low-Temperature Storage Devices), End User, Application, Region Global Industry Analysis, Market Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2019 to 2026. **Fior Markets**, EUA, 2019. Disponível em: <<https://www.fiormarkets.com/report/forensic-equipment-and-supplies-market-by-product-instruments-386003.html>> Acesso em: 07 de junho de 2021.

GLÓRIA, H. L. A. **Análise Química em Resíduos de Incêndios: Validação Pelo Método de Duplo Cego.** Dissertação de mestrado. IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2014.

HEATH, Karen; KOBUS, Hilton; BYARD, Roger W. **Potential dangers of accelerant use in arson.** Journal of forensic and legal medicine, v. 18, n. 2, p. 49-51, 2011.

HEYWOOD, J.B.; **Internal Combustion Engine Fundamentals;** McGraw-Hill Book Co.; New York. 1998.

LEI, Zhigang; LI, Chengyue; CHEN, Biaohua. **Extractive distillation: a review.** Separation & Purification Reviews, v. 32, n. 2, p. 121-213, 2003.

LENTINI JJ. **Fire investigation: Historical perspective and recent developments.** Forensic Sci Rev, p. 31:37. 2019.

LOCARD E. **L'enquête criminelle et les méthodes scientifiques.** Flammarion, Paris, 1920.

MANZANO, Luíz Fernando de Moraes. **Prova Pericial: admissibilidade e assunção da prova científica e técnica no processo brasileiro.** São Paulo: Atlas, 2011.

National Institute of Standards and Technology. **NIST**, EUA, 2021. Disponível em: <www.nist.gov/about-nist> Acesso em: 02 de julho de 2021.

NASCIMENTO, Alexandre Miguel do; OLIVEIRA, José Tarcisio da S.; LUCIA, Ricardo Marius D. **Classificação e propriedades da madeira de pinus e eucalipto**. Floresta e Ambiente, v. 8, n. único, p. 27-35, 2012.

MATOS, Mayara PV; JACKSON, Glen P. **Isotope ratio mass spectrometry in forensic science applications**. Forensic Chemistry, v. 13, p. 100154, 2019.

SOS Pantanal. **O tetraedro do fogo**, 2021. Disponível em: <<https://www.sospantanal.org.br/o-tetraedro-do-fogo/>>. Acesso em: 22 de mar. de 2022.
NG, Lily M.; SIMMONS, Reiko. **Infrared spectroscopy**. Analytical chemistry, v. 71, n. 12, p. 343-350, 1999.

CHU, P. M., GUENTHER F. R. RHODERICK, G. C., and LAFFERTY W. J. **The NIST Quantitative Infrared Database**. J Res Natl Inst Stand Technol. 1999.

RODRIGUES L. N. **Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de canade- açúcar pré-tratados para a produção de etanol celulósico**. Dissertação (Mestrado em física). Universidade Federal de Juiz de Fora. 2012.

SENASP. **Relatório Descritivo – Perfil das Organizações de Segurança Pública**. Secretaria Nacional de Segurança Pública. Brasília: Ministério da Justiça, 2006.

SITHERSINGH, Michael J.; SNOW, Nicholas H. **Headspace gas chromatography**. In: Gas chromatography. Elsevier, p. 251-265, 2021.

SPARKMAN, O. David; PENTON, Zeldá; KITSON, Fulton G. **Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide**. Academic press, 2011.

SPEIGHT, James G. The chemistry and technology of petroleum. CRC press, 2006.

POOLE, Colin (Ed.). **Gas chromatography**. Elsevier, 2021.

STICHLMAIR, Johann G.; KLEIN, Harald; REHFELDT, Sebastian. **Distillation: principles and practice**. John Wiley & Sons, 2021.

STAUFFER, Eric; DOLAN, Julia A.; NEWMAN, Reta. **Fire debris analysis**. Academic Press, 2007.

TOCCHETTO, Domingos. ESPÍNDULA, Alberi. **Criminalística: procedimentos e metodologias**. 2ª Ed. Porto Alegre: Espindula – Consultoria, cursos & perícias, 2013.

THOMPSON, James M. **Infrared spectroscopy**. Jenny Stanford Publishing, 2018.

VANHAECKE, Frank; DEGRYSE, Patrick (Ed.). **Isotopic analysis: fundamentals and applications using ICP-MS**. John Wiley & Sons, 2012.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. **The Chemistry of Wood Strength**. In: ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.

ZARZUELA, José Lopes; MATUNAGA, THOMAZ, Minoru Pedro Lourenço. **Laudo pericial: aspectos técnicos e jurídicos**. Imprensa: São Paulo, Revista dos Tribunais, 2000.

Apêndices

Apêndice A – Reivindicações do processo de solicitação de patente.

1/1

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de identificação química de acelerantes de queima em vestígios de incêndios isocombustos **caracterizado por** utilizar destilação fracionada com temperatura controlada à 78 °C para recuperação dos combustíveis e espectros da região do infravermelho com comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} com 45 scans para caracterização qualitativa.
2. Processo de identificação química de acelerantes de queima em vestígios de incêndios isocombustos conforme reivindicação 1 **caracterizado por** utilizar destilação fracionada primária para recuperação dos combustíveis, gasolina e diesel, e secundária para recuperação do combustível etanol.
3. Processo de identificação química de acelerantes de queima em vestígios de incêndios isocombustos conforme reivindicação 1 **caracterizado por** utilizar espectros na região do infravermelho de maneira comparativa para produzir a resposta qualitativa.
4. Processo de identificação química de acelerantes de queima em vestígios de incêndios isocombustos conforme reivindicações 1 e 2 **caracterizado por** utilizar água destilada como solvente de destilação.
5. Processo de identificação química de acelerantes de queima em vestígios de incêndios isocombustos conforme reivindicações 1 e 3 **caracterizado por** utilizar espectros padrões dos combustíveis (gasolina, diesel e etanol) como base comparativa para as amostras.

Apêndice B – Relatório descritivo do processo de solicitação de patente.

1/6

Protocolo de análise qualitativa de vestígios de acelerantes de incêndio: espectroscopia de infravermelho.

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção pertence ao campo de investigação ou análise de materiais por métodos específicos, consistindo no desenvolvimento de um protocolo simplificado para identificação de combustíveis acelerantes de queima (gasolina, diesel e etanol) em vestígios de materiais provenientes de queima completa.

Antecedentes da Invenção

[0002] Um dos problemas mais complexos enfrentados pelos órgãos oficiais de pericial criminal no país está centrado na área de engenharia forense, especificamente na perícia em locais de explosões e incêndios. Esse tipo de atividade busca explicar os fenômenos produtores da ação, respondendo basicamente a três pontos fulcrais: o ponto originário do processo calorífico, a fonte primária de calor e a causa do incêndio. A pergunta de maior complexidade, em princípio, encarada por peritos dessa área é, na maioria dos casos, referente a causa, respondendo se o incêndio e/ou a explosão são criminosos ou acidentais. Assim, a prática pericial levanta informações tanto in loco como em laboratório para resolver esse enigma.

[0003] Ocorre que, boa parte das vezes, o consumo de materiais é tão impetuoso que a dinâmica do evento e a abordagem lógica racional restam prejudicadas, uma vez que a separação do vestígio real do ilusório mostra-se insuperável. Dito de outra maneira, a estrutura da edificação, ou qualquer que seja o objeto pericial, reduz-se a fragmentos por ação de queima e a análise visual de múltiplos padrões e morfologias de foco de fogo desaparecem.

[0004] Consoante a um relatório publicado em 2006 pela Secretaria Nacional de Segurança Pública (SENASP, 2006, pág. 39), entre as causas

2/6

identificadas de incêndios, aquelas originárias de ação pessoal intencional representavam mais de 30% dos casos. Sabendo, ainda, que a esmagadora maioria dos incêndios criminosos são levados a cabo com a utilização de algum tipo de acelerantes de queima, especialmente os líquidos como a gasolina, diesel e etanol, deduz-se que aí reside uma fonte inesgotável de exploração pericial. A identificação desses componentes nos resíduos de materiais produzidos pela combustão plena, conseqüentemente, pode ser um importante aliado da perícia criminal para construir a convicção do crime doloso. A produção desse conhecimento, entretanto, não é tarefa de execução simplista, tampouco de aplicação prática *in loco* no momento objetivado da análise pericial de local de crime.

[0005] Há, hodiernamente, alguns métodos para a detecção desses líquidos acelerantes em detritos de incêndios utilizados por investigadores forenses. Na cena de crime é comum que se usem marcadores físicos, como o padrão de queima, para estimar-se a possibilidade de utilização de líquidos inflamáveis. Ainda, pode-se valer da capacidade olfativa, tanto humana como canina, para através do odor buscar indícios de acelerantes nos vestígios de incêndio. Ocorre que, ambas, são técnicas subjetivadas e perpassam pela percepção humana momentânea, sendo assim provas técnicas extremamente frágeis na lide probatória.

[0006] Existem, ainda, testes laboratoriais que através de amostras do referido incêndio buscam por marcadores analíticos capazes apontar a presença de líquidos inflamáveis. Tradicionalmente tem-se a extração com solvente, aprovada pelo método ASTM E1386-00, mas a técnica sofre de um alto grau de co-extração de componentes da matriz não relacionada, o que resulta em resultados complexos e com baixa sensibilidade. Ainda, cita-se a técnica de destilação a vapor, ASTM 2001 E1385-00, usada quando grandes quantidades de resíduos líquidos inflamáveis são esperadas em uma amostra. Métodos modernos tentam aprimorar as técnicas tradicionais adotando parâmetros de

3/6

concentração análogos aos usados na amostragem de ar ambiental. Isso, normalmente, envolve uma etapa de adsorção e concentração de elementos voláteis em um substrato e uma segunda etapa subsequente de dessorção e análise. Os métodos preferidos e amplamente difundido nos laboratórios forenses são: *headspace* dinâmico e *headspace* passivo.

[0007] O método dinâmico envolve o uso de um gás inerte, normalmente hélio ou nitrogênio, para depurar continuamente o material aquecido de uma amostra e induzir a remoção completa de todos os componentes voláteis que são retidos em uma armadilha de compostos, denominada trap. Sendo posteriormente liberados por aquecimento e analisados por cromatografia gasosa.

[0008] Já no método estático, a amostra é armazenada e selada em frasco hermético e levada a um aumento gradativo de temperatura. Os analitos voláteis são coletados no espaço vazio do vial através da suspensão de um material adsorvente (polímero poroso ou carbono) ou de método automatizado após equilíbrio de volatilização. Utiliza-se, normalmente, dessorção térmica para posterior análise cromatográfica.

[0009] Uma evolução do método do *headspace* estático e, possivelmente, o mais utilizado na identificação de acelerantes de queima em vestígios de incêndios é a microextração em fase sólida (SPME). A tecnologia SPME, procedimento que segue ASTM E2154-01, utiliza uma fibra revestida com um sorvente dentro de uma seringa hipodérmica. A agulha é inserida no recipiente da amostra e o revestimento da fibra extrai compostos por absorção (revestimentos líquidos) ou adsorção (revestimentos sólidos). A análise, então, pode ser feita por injeção direta na porta aquecida de um cromatógrafo gasoso.

[0010] A característica basilar do *headspace* é possibilitar a determinação direta de componentes voláteis da amostra, pois, visto que a amostra é introduzida no cromatógrafo a gás sem pré-tratamento, a manipulação do vestígio é quase inexistente. Outra característica importante é

4/6

que a técnica não necessita de grande quantitativo de amostragem para extração, produzindo resultado com quantidades diminutas. O equipamento, entretanto, utilizado para o processamento da técnica é de altíssima complexidade técnica e considerável valor econômico, inviabilizando sua utilização universal.

[0011] A busca por patentes relacionadas ao assunto no território nacional apresentou um resultando tendendo a zero, sem nenhuma correlação significativa. Em contrapartida, no além-mar, fora possível localizar uma patente com relação parcial no Reino Unido: GB2116710A - *Detection of arson accelerants*. Nos Estados Unidos da América, além disso, encontrou-se também uma correlação restrita: US6537497 - *Method and composition for detecting ignitable liquids*.

[0012] A patente inglesa, GB2116710A, refere-se a um método onde o vapor dos detritos do fogo é passado através de um purificador contendo um agente oxidante para um detector de ionização de chama. Os acelerantes de incêndio comumente usados, por exemplo a gasolina, são compostos por elementos químicos não reativos e passam para o detector, enquanto a maioria dos componentes do vapor não acelerantes, relativamente reativos, são absorvidos no purificador. Desse modo, entende-se que embora seja uma metodologia para detecção de acelerantes de incêndio, ela em nada se parece com o protocolo pleiteado nesse documento.

[0013] A patente Norte Americana, US6537497, refere-se a um composto químico desenvolvido para a absorção e detecção de acelerantes de incêndio. Basicamente a união de um polímero hidrofóbico, um ácido carboxílico hidrofóbico de cadeia longa e, opcionalmente, um corante indicador de solvente hidrofóbico e um óxido metálico branco hidrofóbico. Esse composto pode ser aplicado sobre uma região suspeita de conter acelerantes de incêndio e, caso positivo, sofrerá uma reação química formando um agregado com o líquido inflamável. Resta claro, portanto, que apesar de

5/6

buscar o mesmo fim da patente solicitada ela não apresenta metodologia similar.

[0014] Destaca-se, por fim, que a invenção proposta adequa dois elementos chave para os dias atuais: simplicidade e economicidade. As técnicas aplicadas nas etapas do protocolo são amplamente difundidas pela comunidade científica e validadas por variadas aplicações, possuem simplicidade de aplicação prática e baixo custo de implantação e manutenção. Características essas não abarcadas pelos métodos expostos nessa revisão de antecedentes.

Descrição da Invenção

[0015] Em um balão de destilação é adicionado 5g da amostra (resíduo de madeira produzida pelo processo de isocombustão) e 100 ml de água destilada (solvente). A amostra, então, é aquecida e agitada constantemente, o calor quente gerado sobe pela coluna de fracionamento que gera várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo a fração do componente mais volátil da mistura. Vapores sobem continuamente pela coluna e acabam por encontrar-se com o líquido do condensador que escorre para baixo pelo próprio condensador, em direção ao tubo coletor (Figura 1). Essa sequência é um ciclo que ocorre repetidas vezes até o esvaziamento do balão.

[0016] Através de um funil separador, posteriormente, extrai-se apenas a parcela correspondente ao acelerante obtidos no tubo coletor. O processo de destilação é repetido com o líquido resultante através de uma temperatura controlada de 78°C para, assim, extrair uma eventual parcela de Etanol da mistura (Figura 2).

[0017] Usando um espectrofotômetro na região do infravermelho por transformada de Fourier, modelo Shimadzu Prestige 21 (Shimadzu, Kyoto, Japão) comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 45 scans, são estabelecidos, pelo método de reflectância total atenuada, os espectros padrões, como base comparativa, dos acelerantes (gasolina comum,

6/6

diesel s-10 e etanol). Esses padrões são agrupados em uma biblioteca no software do equipamento.

[0018] As amostras, após o processo de destilação e separação, são submetidas ao mesmo equipamento para obtenção dos espectros na região do infravermelho. Os espectros obtidos, finalmente, passam pela comparação minuciosa com os espectros padrões. Havendo compatibilidade de espectros é confirmada a presença de acelerantes de incêndio na amostra (Figuras 3, 4 ,5).

Anexos

Anexo A – Relatório de avaliação da solicitação de patente

16/05/2023, 15:28

SEI/UFPEL - 2159772 - PRPPG Relatório Detalhado SDAP



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Reitoria
Gabinete da Reitoria
Superintendência de Inovação e Desenvolvimento Interinstitucional

RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO

I - Prioridade

Em relação à Busca de Anterioridade:

Não foi realizada nova busca.

Foram encontrados documentos adicionais relevantes em relação as reivindicações de N°:

Não foram encontrados novos documentos relevantes.

II - Unidade de Invenção

Em relação à Unidade de Invenção:

A notificação atende ao requisito.

O requerente deve restringir as reivindicações de N° XX OU apresentar outra notificação.

III - Novidade, Atividade Inventiva e Aplicação Industrial

Novidade	Reivindicações: X SIM
	Reivindicações: NÃO
Atividade Inventiva	Reivindicações: X SIM
	Reivindicações: NÃO
Aplicação Industrial	Reivindicações: X SIM
	Reivindicações: NÃO

IV - Regularidade Formal - analisada previamente pela equipe técnica da CIT

- Formato dos documentos: margens, n° de linhas por página, tamanho de letra e espaçamento;
- Título: conciso, claro e preciso;
- Resumo: parágrafo único, sucinto e claro;
- Relatório Descritivo: parágrafos numerados;
- Reivindicações: em ordem numérica, uso da expressão “caracterizado por”;
- Figuras: corretamente apresentados, indicação da figura a ser publicada com o resumo;
- Sequência Biológica: em meio eletrônico e formato adequado.

V - Recomendações

16/05/2023, 15:28

SEI/UFPeI - 2159772 - PRPPG Relatório Detalhado SDAP

"P" - documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada;



Documento assinado eletronicamente por **VINICIUS FARIAS CAMPOS, Superintendente, Superintendência de Inovação e Desenvolvimento Interinstitucional**, em 05/05/2023, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufpel.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2159772** e o código CRC **CD404FC8**.

Referência: Processo nº 23110.051007/2022-61

SEI nº 2159772